

UNIVERSITÉ DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES DU NUMÉRIQUE ET DE L'INGÉNIEUR

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE

Discipline : CHIMIE

Spécialité : Sciences et Génie des Matériaux

Présentée et soutenue publiquement par

GEOFFREY GINOUX

Le 22 octobre 2018

Impression 3D et nanocomposites : Étude du comportement de mélanges PLA/argile appliquée à la fabrication additive par extrusion de matériaux

Thèse dirigée par **ISABELLE VROMAN**

JURY

Mme Marie-France LACRAMPE	Professeur, IMT Lille Douai	Président du jury
M. Stéphane MARAIS	Professeur, Université de Rouen	Rapporteur
M. Fabien SALAÜN	Professeur, ENSAIT	Rapporteur
M. Grégory STOCLET	Maître de conférences, Université de Lille	Examinateur
Mme Isabelle VROMAN	Professeur, ESIReims	Directeur de thèse
M. Sébastien ALIX	Maître de conférences, IFTS	Encadrant

À la mémoire de Renée,

Une grand-mère aimante et aimée.

Remerciements

La thèse est un chemin long, sinueux et semé d'embûches, empli de doutes et parfois de (mauvaises) surprises, mais elle est aussi un voyage dont la finalité – le Saint Graal – ne peut aucunement égaler le parcours, passionnant et riche, à la fois scientifiquement et humainement. Oui, le doctorat, c'est acquérir du savoir, une expertise scientifique, mais avant tout c'est rencontrer et collaborer avec des hommes et des femmes d'exception. Je tiens ici à les remercier.

Mes remerciements vont tout d'abord à l'Union Européenne et à la région Champagne-Ardenne pour avoir intégralement financé ce projet qui s'est déroulé au sein du Laboratoire d'Ingénierie et Sciences des Matériaux.

Je remercie ensuite Prof. Isabelle Vroman et Dr Sébastien Alix pour leur encadrement, leur disponibilité et leur confiance. Ils m'ont permis une certaine liberté scientifique qui a été source d'enrichissement personnel. Leurs conseils avisés ont été précieux et je ne peux que les remercier pour leur savoir et leur qualité humaine. Je n'aurais pu que difficilement espérer meilleurs directeurs de thèse pour accomplir pleinement ce projet.

Mes remerciements vont également à Prof. Stéphane Marais et Prof. Fabien Salaün pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce manuscrit et de m'avoir permis de défendre mes travaux. Je remercie aussi Prof. Marie-France Lacrampe et Dr Grégory Stoclet d'avoir accepté d'être membres du jury. Cette soutenance a été un moment inestimable ; la discussion qui a eu lieu avec les membres du jury m'a permis d'ajouter de la profondeur à ces travaux et je tiens à les remercier à nouveau pour cet échange.

Pour leur collaboration et leur support technique de grande qualité, je n'oublie pas ceux qui ont participé de près ou de loin à ce projet : Stéphane, Laurine, Vincent, Alain, et Florica, un grand merci. J'exprime un remerciement spécial pour Erwin que j'ai eu le plaisir d'encadrer et qui m'a grandement aidé dans ce projet. À Philippe, en qualité de technicien mais aussi de doctorant et colocataire de bureau, qu'il trouve ici toute ma sympathie et mes remerciements pour les moments passés, son savoir technique qu'il a su me transmettre, et les intenses et passionnantes discussions autour du café et du tableau blanc. Nous retiendrons qu'éternuer en se bouchant le nez et la bouche, ainsi que les calculs matriciels, c'est mal.

J'ai une pensée toute particulière pour les membres de l'ESIReims, pour leur bienveillance et leur accueil, ainsi qu'aux autres doctorants et stagiaires qui ont été passage pour avoir contribué à la bonne ambiance. Je remercie principalement : Florence, Nathalie, Catherine, Mikaêl, Philippe (bis), Olivier, Jean-Charles, Mouhja, Victor, Nathan, Yempab, Coralie, Adrian, Josiane, etc. Je voudrais notamment remercier Stéphane (bis) et particulièrement Marie qui m'ont préparé à l'enseignement. Ça a été une expérience fantastique, j'ai eu grand plaisir à enseigner, et je tiens à les remercier pour cette opportunité.

Il me reste à remercier ma famille, dont mes parents, ma grande sœur et mon Papet pour leur soutien, ainsi que mes amis, Marius (Charleville aurait été moins drôle), Alex, Morgane (désormais habituée des remerciements dans mes écrits), Dr Guillaume, Laurine, Alex (bis), JB, Madi, Lucinda, Guilhem, Henrik, Riccardo, M. Dino et M. Ping-Gu, Marc, Cathy, Sophie, Eden (même s'il a attenté à mon manuscrit en s'asseyant sur le clavier, deux fois), Amandine, Valentin, Dorine, Paul et j'en passe (trop nombreux, désolé). Je terminerais en remerciant avec beaucoup d'affection Julien pour m'avoir apporté un soutien sans faille durant trois. Il a su être une oreille attentive à toutes mes pensées, et, finalement, pourrait sans doute aussi bien présenter mes travaux que moi. Ces années de thèse n'auraient pas été aussi simples à passer sans la présence de mes amis au quotidien ; elle m'a apporté beaucoup de joie et de force (et de bières).

À vous tous, et à ceux que je n'ai pas cités mais que je n'oublie pas, merci !

Table des matières

Table des abréviations	
Table des notations	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale	
Chapitre I : Synthèse bibliographique	
I.1. Introduction à la bibliographie	
I.2. Nanocomposites à charges lamellaires argileuses	
I.2.1. Matrice et nanocharges	
I.2.1.1. Acide polylactique et isomères	
I.2.1.2. Silicate lamellaire organo-modifié	
I.2.2. Méthode d'élaboration des nanocomposites	
I.2.2.1. Différentes voies d'élaboration	
I.2.2.2. Extrusion et élaboration par voie fondue	
I.2.3. Structure et propriétés thermomécaniques	
I.2.3.1. Caractérisation de la morphologie des nanofeuillets	
I.2.3.2. Structure cristalline de la matrice et phase amorphe	
I.2.3.3. Renfort mécanique	
I.2.3.4. Tenue à la dégradation thermique	
I.2.4. Rhéologie à l'état fondu des nanocomposites	
I.2.4.1. Comportement rhéologique général	
I.2.4.2. Modèles rhéologiques classiques	50
I.2.4.3. Principe d'équivalence temps-température	
I.2.4.4. Dépendance avec la masse molaire	
I.2.4.5. Lois de suspension classiques	
I.3. Fabrication par filament fondu	
I.3.1. Procédés de fabrication additive	
I.3.1.1. Les différentes technologies : avantages et limites individuels	
I.3.1.2. Focus sur la fabrication par filament fondu	55
I.3.2. Matériaux utilisés pour la fabrication par filament fondu	57

I.3.2.2. Composites.57I.3.3. Paramètres de procédé58I.3.3.1. Paramètres géométriques58I.3.3.2. Paramètres thermocinétiques59I.3.4. Propriétés mécaniques des matériaux imprimés.60I.3.4. Propriétés mécaniques des matériaux imprimés.60I.3.4.2. Orientation61I.3.4.3. Hauteur de couche61I.3.4.4. Vitesse de déplacement de la buse d'impression62I.3.4.5. Température d'extrusion62I.3.4.6. Synergie thermocinétique63I.4. Plans d'expériences64I.4.1. Généralités sur les plans d'expériences64I.4.1.2. Méthodologie des surfaces de réponse68I.4.2. Tables de Taguchi70I.4.3. Réseaux de Doehlert72I.4.4. Méthodes statistiques appliquées74I.4.4.1. Écart-type et intervalle de confiance74I.4.4.2. Coefficients de détermination75I.4.4.3. Analyse de la variance76
I.3.3. Paramètres de procédé58I.3.3.1. Paramètres géométriques58I.3.3.2. Paramètres thermocinétiques59I.3.4. Propriétés mécaniques des matériaux imprimés60I.3.4. Propriétés mécaniques des matériaux imprimés60I.3.4.1. Espacement entre filaments déposés voisins60I.3.4.2. Orientation61I.3.4.3. Hauteur de couche61I.3.4.4. Vitesse de déplacement de la buse d'impression62I.3.4.5. Température d'extrusion62I.3.4.6. Synergie thermocinétique63I.4. Plans d'expériences64I.4.1. Généralités sur les plans d'expériences64I.4.2. Méthodologie des surfaces de réponse68I.4.2. Tables de Taguchi70I.4.3. Réseaux de Doehlert72I.4.4. Méthodes statistiques appliquées74I.4.4.2. Coefficients de détermination75I.4.4.3. Analyse de la variance76
I.3.3.1. Paramètres géométriques58I.3.3.2. Paramètres thermocinétiques59I.3.4. Propriétés mécaniques des matériaux imprimés.60I.3.4.1. Espacement entre filaments déposés voisins.60I.3.4.2. Orientation61I.3.4.3. Hauteur de couche61I.3.4.4. Vitesse de déplacement de la buse d'impression62I.3.4.5. Température d'extrusion62I.3.4.6. Synergie thermocinétique63I.4. Plans d'expériences64I.4.1. Généralités sur les plans d'expériences64I.4.1.2. Méthodologie des surfaces de réponse68I.4.2. Tables de Taguchi70I.4.3. Réseaux de Doehlert72I.4.4. Méthodes statistiques appliquées74I.4.4.2. Coefficients de détermination75I.4.4.3. Analyse de la variance76
I.3.3.2. Paramètres thermocinétiques59I.3.4. Propriétés mécaniques des matériaux imprimés.60I.3.4.1. Espacement entre filaments déposés voisins.60I.3.4.2. Orientation61I.3.4.3. Hauteur de couche.61I.3.4.4. Vitesse de déplacement de la buse d'impression62I.3.4.5. Température d'extrusion62I.3.4.6. Synergie thermocinétique63I.4. Plans d'expériences64I.4.1.1. Méthodes de criblage64I.4.2. Tables de Taguchi70I.4.3. Réseaux de Doehlert.72I.4.4. Méthodes statistiques appliquées74I.4.4.1. Écart-type et intervalle de confiance74I.4.4.3. Analyse de la variance76
I.3.4. Propriétés mécaniques des matériaux imprimés.60I.3.4.1. Espacement entre filaments déposés voisins.60I.3.4.2. Orientation61I.3.4.3. Hauteur de couche.61I.3.4.4. Vitesse de déplacement de la buse d'impression62I.3.4.5. Température d'extrusion62I.3.4.6. Synergie thermocinétique63I.4. Plans d'expériences64I.4.1.1. Méthodes de criblage64I.4.2. Tables de Taguchi70I.4.3. Réseaux de Doehlert72I.4.4. Méthodes statistiques appliquées74I.4.4.1. Écart-type et intervalle de confiance74I.4.4.3. Analyse de la variance76
I.3.4.1. Espacement entre filaments déposés voisins.60I.3.4.2. Orientation61I.3.4.2. Orientation61I.3.4.3. Hauteur de couche61I.3.4.4. Vitesse de déplacement de la buse d'impression62I.3.4.5. Température d'extrusion62I.3.4.6. Synergie thermocinétique63I.4. Plans d'expériences64I.4.1. Généralités sur les plans d'expériences64I.4.1.2. Méthodologie des surfaces de réponse68I.4.2. Tables de Taguchi70I.4.3. Réseaux de Doehlert.72I.4.4. Méthodes statistiques appliquées74I.4.4.1. Écart-type et intervalle de confiance74I.4.3. Analyse de la variance76
I.3.4.2. Orientation61I.3.4.3. Hauteur de couche61I.3.4.3. Hauteur de couche61I.3.4.4. Vitesse de déplacement de la buse d'impression62I.3.4.5. Température d'extrusion62I.3.4.6. Synergie thermocinétique63I.4. Plans d'expériences64I.4.1. Généralités sur les plans d'expériences64I.4.1.1. Méthodes de criblage64I.4.2. Méthodologie des surfaces de réponse68I.4.2. Tables de Taguchi70I.4.3. Réseaux de Doehlert72I.4.4. Méthodes statistiques appliquées74I.4.4.1. Écart-type et intervalle de confiance74I.4.4.3. Analyse de la variance76
I.3.4.3. Hauteur de couche.61I.3.4.4. Vitesse de déplacement de la buse d'impression62I.3.4.5. Température d'extrusion62I.3.4.6. Synergie thermocinétique63I.4. Plans d'expériences64I.4.1. Généralités sur les plans d'expériences64I.4.1.1. Méthodes de criblage64I.4.2. Tables de Taguchi70I.4.3. Réseaux de Doehlert.72I.4.4. Méthodes statistiques appliquées74I.4.4.1. Écart-type et intervalle de confiance74I.4.4.3. Analyse de la variance76
I.3.4.4. Vitesse de déplacement de la buse d'impression62I.3.4.5. Température d'extrusion62I.3.4.6. Synergie thermocinétique63I.4. Plans d'expériences64I.4.1. Généralités sur les plans d'expériences64I.4.1.1. Méthodes de criblage64I.4.1.2. Méthodologie des surfaces de réponse68I.4.2. Tables de Taguchi70I.4.3. Réseaux de Doehlert72I.4.4. Méthodes statistiques appliquées74I.4.4.1. Écart-type et intervalle de confiance74I.4.4.3. Analyse de la variance76
1.3.4.5. Température d'extrusion621.3.4.6. Synergie thermocinétique631.4. Plans d'expériences641.4.1. Généralités sur les plans d'expériences641.4.1.1. Méthodes de criblage641.4.1.2. Méthodologie des surfaces de réponse681.4.2. Tables de Taguchi701.4.3. Réseaux de Doehlert721.4.4. Méthodes statistiques appliquées741.4.4.1. Écart-type et intervalle de confiance741.4.4.2. Coefficients de détermination751.4.4.3. Analyse de la variance76
I.3.4.6. Synergie thermocinétique63I.4. Plans d'expériences64I.4.1. Généralités sur les plans d'expériences64I.4.1.1. Méthodes de criblage64I.4.1.2. Méthodologie des surfaces de réponse68I.4.2. Tables de Taguchi70I.4.3. Réseaux de Doehlert72I.4.4. Méthodes statistiques appliquées74I.4.4.1. Écart-type et intervalle de confiance74I.4.4.2. Coefficients de détermination75I.4.4.3. Analyse de la variance76
I.4. Plans d'expériences64I.4.1. Généralités sur les plans d'expériences64I.4.1.1. Méthodes de criblage64I.4.1.2. Méthodologie des surfaces de réponse68I.4.2. Tables de Taguchi70I.4.3. Réseaux de Doehlert72I.4.4. Méthodes statistiques appliquées74I.4.4.1. Écart-type et intervalle de confiance74I.4.4.2. Coefficients de détermination75I.4.4.3. Analyse de la variance76
I.4.1. Généralités sur les plans d'expériences64I.4.1.1. Méthodes de criblage64I.4.1.2. Méthodologie des surfaces de réponse68I.4.2. Tables de Taguchi70I.4.3. Réseaux de Doehlert72I.4.4. Méthodes statistiques appliquées74I.4.4.1. Écart-type et intervalle de confiance74I.4.4.2. Coefficients de détermination75I.4.4.3. Analyse de la variance76
I.4.1.1. Méthodes de criblage64I.4.1.2. Méthodologie des surfaces de réponse68I.4.2. Tables de Taguchi70I.4.3. Réseaux de Doehlert72I.4.4. Méthodes statistiques appliquées74I.4.4.1. Écart-type et intervalle de confiance74I.4.4.2. Coefficients de détermination75I.4.4.3. Analyse de la variance76
I.4.1.2. Méthodologie des surfaces de réponse
I.4.2. Tables de Taguchi70I.4.3. Réseaux de Doehlert72I.4.4. Méthodes statistiques appliquées74I.4.4.1. Écart-type et intervalle de confiance74I.4.4.2. Coefficients de détermination75I.4.4.3. Analyse de la variance76
I.4.3. Réseaux de Doehlert
I.4.4. Méthodes statistiques appliquées74I.4.4.1. Écart-type et intervalle de confiance74I.4.4.2. Coefficients de détermination75I.4.4.3. Analyse de la variance76
I.4.4.1. Écart-type et intervalle de confiance
I.4.4.2. Coefficients de détermination75I.4.4.3. Analyse de la variance76
I.4.4.3. Analyse de la variance
I.5. Conclusions sur l'état de l'art
[°] hanitre II • Matériaux et méthodes 80
II 1 Matériaux utilisés 80
II 1 1 Matrice polymère 80
II.1.2. Nanocharge lamellaire argileuse
II.2. Mise en œuvre des matériaux
II.2.1. Élaboration des nanocomposites par extrusion bivis
II.2.2. Mise en forme des filaments par extrusion monovis
II.2.3. Fabrication par filament fondu
II.2.3.1. Conception, format et imprimante
II.2.3.2. Paramètres pour la caractérisation
II.2.3.3. Paramètres pour les plans de Taguchi
II.2.3.4. Paramètres pour les plans de Doehlert

II.3. Caractérisation des matériaux	89
II.3.1. Mise en forme des échantillons	
II.3.1.1. Moulage par compression	
II.3.1.2. Moulage par injection	89
II.3.2. Techniques d'analyse	
II.3.2.1. Diffraction des rayons X	
II.3.2.2. Microscopie électronique en transmission	
II.3.2.3. Analyse thermogravimétrique	
II.3.2.4. Analyse enthalpique différentielle	
II.3.2.5. Analyse mécanique dynamique	
II.3.2.6. Chromatographie par perméation de gel	
II.3.2.7. Rhéologie linéaire en oscillation plan-plan	
II.3.2.8. Rhéologie non linéaire en capillaire	
II.3.2.9. Mécanique continue en traction	
II.3.2.10. Micro-tomographie à rayon X assistée par ordinateur	
Chapitre III : Caractérisation et évolution des matériaux pré- et post-procédés	
III.1. Introduction à l'étude de la caractérisation des matériaux	
III.2. Morphologie des nanocharges	
III.2.1. Structure cristallographique	
III.2.1.1. État de la morphologie selon le taux de charge	
III.2.1.2. Évolution des diffractogrammes avec les procédés	
III.2.2. Observations microscopiques	100
III.2.2.1. Distribution et dispersion des argiles lamellaires selon la formulation	100
III.2.2.2. Évolution de la morphologie au cours des procédés	103
III.3. Propriétés thermomécaniques	106
III.3.1. Dégradation thermique et maintien de la formulation	106
III.3.1.1. Effet de la nanocharge sur la dégradation thermique de la matrice	106
III.3.1.2. Évolution de la composition et des propriétés thermiques	109
III.3.2. Phénomènes de transitions de phase	111
III.3.2.1. Effet de la nanocharge lamellaire sur les transitions de phase	111
III.3.2.2. Évolution des propriétés thermiques et cristallines au cours des procédés	117
III.3.2.3. État cristallin des matériaux en fabrication par filament fondu	119
III.3.3. Tenue mécanique à la variation thermique	124
III.3.3.1. Effet de la nanocharge sur les propriétés viscoélastiques à l'état solide	124
III.3.3.2. Propriétés viscoélastiques à l'état solide des imprimés	128

III.4. Conclusions sur l'évolution des nanocomposites à travers les procédés	133
Chapitre IV : Modélisation du comportement rhéologique des nanocomposites à l'état fon	du 136
IV.1. Introduction à l'étude rhéologique des nanocomposites	136
IV.2. Élaboration des matériaux : hypothèses et état	137
IV.2.1. Hypothèses suite à l'élaboration des matériaux	137
IV.2.2. État des matériaux après élaboration	137
IV.2.2.1. Résumé de la morphologie des feuillets d'argile dans les nanocomposites	138
IV.2.2.2. Conversion en fraction volumique en montmorillonite	138
IV.2.2.3. Dégradation de la masse molaire avec le taux d'argile	139
IV.3. Choix des modèles rhéologiques et suppositions	140
IV.3.1. Modèles de base	140
IV.3.1.1. Modèle de base en rhéologie linéaire	140
IV.3.1.2. Modèles de base en rhéologie non linéaire	142
IV.3.2. Superposition temps-température	143
IV.3.2.1. Choix du mode d'équivalence	143
IV.3.2.2. Application du principe aux différents modèles	144
IV.3.3. Masse molaire et dépendances	146
IV.3.4. Suspensions des particules solides	146
IV.4. Rhéologie linéaire	147
IV.4.1. Description du comportement viscoélastique	147
IV.4.2. Modélisation du module de viscosité complexe	151
IV.4.2.1. Modélisation par le modèle de Carreau-Yasuda à seuil	151
IV.4.2.2. Dépendance avec la fraction volumique en charge	152
IV.4.2.3. Modèle de viscosité à trois variables en rhéologie linéaire	155
IV.5. Rhéologie non linéaire	158
IV.5.1. Loi de puissance d'Ostwald-de Waele	158
IV.5.1.1. Observations et analyses des régressions	158
IV.5.1.2. Sens physique du modèle en lois de puissance	161
IV.5.2. Modèle de Cross	163
IV.5.3. Modèle de Carreau-Yasuda	166
IV.5.3.1. Intérêt et méthode de régression semi-contrainte	166
IV.5.3.2. Équivalence temps-température et interaction charge	167
IV.5.3.3. Effet de la montmorillonite	169
IV.5.3.4. Modèle de viscosité à quatre variables en rhéologie non linéaire	170
IV.6. Conclusions sur le comportement rhéologique des nanocomposites et validité des modè	les 171

Chapitre V : Étude du	procédé de fabrication par filament fondu <i>via</i> les plans d'expérienc	es. 174
V.1. Introduction à l'é	tude de la fabrication par filament fondu appliquée aux nanocomposite	s 174
V.2. Criblage via la ta	ble de Taguchi	175
V.2.1. Réponses me	écaniques	175
V.2.1.1. Sélectio	n des résultats en traction comme réponses des plans d'expériences	175
V.2.1.2. Effet glo	bal de la formulation : le facteur indirect	175
V.2.2. Interprétatio	ns des modèles mathématiques	177
V.2.2.1. Effets d	es facteurs d'impression	177
V.2.2.2. Effets d	es interactions entre facteurs d'impression	182
V.2.2.3. Capacito	é de déposition et porosité	185
V.2.3. Recherche d	u maximum de propriétés mécaniques	187
V.3. Méthodologie de	s surfaces de réponse <i>via</i> les réseaux de Doehlert	189
V.3.1. Modèles, str	atégies et statistiques	189
V.3.1.1. Plan ini	tial et stratégie de glissement	189
V.3.1.2. Plan gli	ssé et maximum de réponse	193
V.3.1.3. Statistic	ues et analyse critique	196
V.3.1.4. Signific	ativité des coefficients et des modèles de Doehlert	198
V.3.2. Interprétation	n des modèles et phénoménologie	200
V.3.3. Optimisation	n par le procédé et la formulation	207
V.3.3.1. Optimis	ation des propriétés mécaniques	207
V.3.3.2. Prédicti	on par les modèles rhéologiques	209
V.3.3.3. Comper	sation des propriétés mécaniques	211
V.4. Conclusions sur l	e procédé de fabrication par filament fondu avec les nanocomposites	214
Conclusion générale et	perspectives	218
Références bibliograph	iques	224
Annexes		234
Annexes A.	Choix du grade de PLA	234
Annexes B.	Données en diffraction des rayons X	238
Annexes C.	Mise en œuvre des matériaux	240
Annexes D.	Réponses mécaniques	244
Annexes E.	Modèles mathématiques	249
Annexes F.	Analyse de la variance	259

Table des abréviations

ABS :	Acrylonitrile butadiène styrène
AMD :	Analyse mécanique dynamique
ANOVA :	Analyse de la variance
ATG :	Analyse thermogravimétrique
C30B :	Cloisite [®] 30B
CEC :	Capacité d'échange cationique
ddl :	Degré de liberté
DRX :	Diffraction des rayons X
DSC :	Analyse enthalpique différentielle
DVEL :	Domaine viscoélastique linéaire
FA:	Fabrication additive
FFF:	Fabrication par filament fondu
GPC :	Chromatographie par perméation de gel
MET :	Microscopie électronique en transmission
MM :	Mélange maître
MMT :	Montmorillonite
MPE :	Méthodologie des plans d'expériences
MSR :	Méthodologie des surfaces de réponse
NC :	Nanocomposite
OMMT :	Montmorillonite organo-modifiée
PA:	Polyamide
PCL:	Polycaprolactone
PDLA:	Acide poly-D-lactique
PDLLA:	Acide poly-D,L-lactique
PLA:	Acide polylactique ou polylactide
PLLA:	Acide poly-L-lactique
PP:	Polypropylène
TTS :	Superposition temps-température
μCT :	Micro-tomographie à rayon X assistée par ordinateur

Table des notations

<i>A</i> :	Matrice des réponses
<i>a</i> :	Paramètre de Yasuda
<i>a</i> ₀ :	Réponse centrale
<i>a</i> _{<i>i</i>} :	Coefficient de premier ordre du facteur i
<i>a_{ii}</i> :	Coefficient de second ordre du facteur <i>i</i>
<i>a_{ij}</i> :	Coefficient de second ordre de l'interaction entre les facteurs i et j
a_{ijk} :	Coefficient de troisième ordre de l'interaction entre les facteurs i, j et k
a_T :	Facteur de glissement horizontal à une température donnée
a'_T :	Facteur de glissement horizontal confondu à une température donnée
b_T :	Facteur de glissement vertical à une température donnée
<i>CM</i> :	Carré moyen
CM_r :	Carré moyen des écarts
CM_m :	Carré moyen du modèle corrigé de la moyenne
CM_{mes} :	Carré moyen des réponses mesurées corrigées de la moyenne
C_p :	Capacité calorifique à pression constante (J.g ⁻¹ .K ⁻¹)
<i>D</i> :	Diamètre (cm)
<i>d</i> :	(cristallographie) Distance interréticulaire (nm)
<i>d</i> :	(matériau) Densité
$d_{001}:$	Espacement basal (nm)
ddl_r :	Degré de liberté des résidus
ddl_m :	Degré de liberté du modèle corrigé de la moyenne
ddl_{mes} :	Degré de liberté des réponses mesurées corrigées de la moyenne
d_{MMT} :	Densité de la montmorillonite native
d_{PLA} :	Densité du polylactide
<i>E</i> :	Module de Young (MPa)
E_a :	Énergie d'activation (kJ.mol ⁻¹)
E'_a :	Énergie d'activation mixte (kJ.mol ⁻¹)
E_{aH} :	Énergie d'activation horizontale (kJ.mol ⁻¹)
E_{aV} :	Énergie d'activation verticale (kJ.mol ⁻¹)
E_X :	Effet du facteur X
f:	(MPE) Nombre de facteurs
f:	(rhéologie) Fréquence (Hz ou s ⁻¹)
G^* :	Module complexe (Pa)

<i>G'</i> :	Module élastique ou module de conservation (Pa)
<i>G</i> " :	Module visqueux ou module de perte (Pa)
<i>h</i> :	Facteur de croissance de la viscosité à cisaillement nul avec la fraction volumique
I_P :	Indice de polymolécularité
I_{XY} :	Effet de l'interaction entre les facteurs X et Y
<i>K</i> :	Facteur de consistance (Pa.s ⁿ)
K_T :	Facteur de consistance à une température donnée (Pa.s ⁿ)
$K_{\bar{M}_{w_0}}$:	Facteur de consistance à une masse molaire de référence (Pa.s ⁿ)
$K_{\bar{M}_{w_0}, \varPhi_{v \to 1}}$:	Facteur de consistance à une masse molaire de référence et à une fraction volumique en charge théorique tendant vers 100 % (Pa.s ^{$n(\Phi v)$})
K_{T_0} :	Facteur de consistance à une température de référence (Pa.s ⁿ)
<i>k</i> :	Indice de décroissance du facteur de consistance avec la fraction volumique
k' :	Indice d'approximation de décroissance du facteur de consistance avec la fraction volumique
L:	Longueur (cm)
$l_{i,\overline{M}_{w_0}}$:	Terme empirique de degré <i>i</i> modélisant le temps de relaxation à une masse molaire de référence avec la fraction volumique (s)
<i>M</i> :	Moyenne des réponses
\overline{M}_w :	Masse molaire moyenne en masse (g.mol ⁻¹)
\overline{M}_{w_0} :	Masse molaire moyenne en masse de référence (g.mol ⁻¹)
<i>n</i> :	(cristallographie) Ordre de diffraction
<i>n</i> :	(rhéologie) Indice de pseudoplasticité
<i>n</i> _{<i>i</i>} :	Terme empirique de degré i modélisant l'indice de pseudoplasticité avec la fraction volumique
n_p :	Nombre moyen de particules dans un empilement
<i>P</i> :	Porosité (%)
<i>p</i> :	(plans d'expérience) Facteur de réduction
<i>p</i> :	(rhéologie) Rapport d'aspect
Q_{v} :	Débit volumique (mm ³ .s ⁻¹)
<i>R</i> :	(géométrie) Rayon
R :	(physique) Constante des gaz parfaits (8,314 J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
R^{2} :	Coefficient de détermination
R_{aj}^{2} :	Coefficient de détermination ajusté
<i>s</i> :	Indice de croissance de la contrainte seuil avec la fraction volumique
<i>SC</i> :	Somme des carrés
SC_r :	Somme des carrés des erreurs
SC_m :	Somme des carrés des réponses calculées corrigées de la moyenne

SC_{mes} :	Somme des carrés des réponses mesurées corrigées de la moyenne
T:	Température (°C ou K)
<i>t</i> :	Temps (s)
T_0 :	Température de référence (°C ou K)
$T_{5\%}:$	Température à 5 %m de dégradation (°C)
$T_{\alpha' ightarrow lpha}$:	Température de réarrangement cristallin de la forme α ' à α (°C)
T_{cf} :	Température de cristallisation froide (°C)
T_f :	Température de fusion (°C)
T_g :	Température de transition vitreuse (°C)
T_{max} :	Température maximale (°C)
T_{MMT} :	Épaisseur d'un feuillet de MMT (nm)
TR:	Taux de remplissage (%)
valeur - F:	Valeur du test de Fisher
valeur – p :	Valeur du test de probabilité
valeur – t :	Valeur du test de Student
<i>X</i> :	Matrice du modèle
<i>xi</i> :	Niveau du facteur <i>i</i>
x_j :	Niveau du facteur j
x_k :	Niveau du facteur k
<i>Y</i> :	Matrice des réponses
y_i :	Valeur expérimentale au point i
$ar{y}$:	Moyenne des réponses
y_{th} :	Réponse théorique
$y_{th,i}$:	Réponse calculée au point <i>i</i>
α:	Constante de matériau
β:	Largeur de pic à mi-hauteur (nm)
γ :	Taux de cisaillement (s ⁻¹)
$\dot{\gamma}_{app}$:	Taux de cisaillement apparent (s ⁻¹)
δ :	Angle de perte (°)
ΔC_p :	Capacité calorique différentielle à pression constante (J.K ⁻¹)
ΔH :	Enthalpie différentielle (J.g ⁻¹)
$\Delta H_{\alpha' ightarrow lpha}$:	Enthalpie de réarrangement cristallin de la forme α ' à α (J.g ⁻¹)
ΔH_c :	Enthalpie de cristallisation (J.g ⁻¹)
ΔH_{cf} :	Enthalpie de cristallisation froide (J.g ⁻¹)
ΔH_f :	Enthalpie de fusion (J.g ⁻¹)

ΔH_f^0 :	Enthalpie de fusion pour un matériau 100 % cristallin (J.g ⁻¹)	
ε:	(mécanique) Allongement (%)	
<i>E</i> :	(MPE) Résidu	
<i>ɛ_M</i> :	Allongement à maximum de contrainte (%)	
\mathcal{E}_r :	Allongement à la rupture (%)	
η:	Viscosité (Pa.s)	
$[\eta]$:	Viscosité intrinsèque	
η_0 :	Viscosité à cisaillement nul (Pa.s)	
$\eta_{0,\overline{M}_{W_0}}$:	Viscosité à cisaillement nul à une masse molaire de référence (Pa.s)	
$\eta_{0,\bar{M}_{w_0},T_0}:$	Viscosité à cisaillement nul à une masse molaire de référence et une température de référence (Pa.s)	
$\eta_{0,\overline{M}_{w_0},\Phi_{v\to 0}}:$	Viscosité à cisaillement nul à une masse molaire de référence et à une fraction volumique en charge tendant vers 0 % (Pa.s)	
$\eta_{0,T}$:	Viscosité à cisaillement nul à une température donnée (Pa.s)	
η_{0,T_0} :	Viscosité à cisaillement nul à une température de référence (Pa.s)	
η_a :	Viscosité apparente (Pa.s)	
η_r :	Viscosité réduite (Pa.s)	
η_T :	Viscosité à une température donnée (Pa.s)	
η_{T_0} :	Viscosité à la température référence (Pa.s)	
η_∞ :	Viscosité à cisaillement infini (Pa.s)	
η^* :	Viscosité complexe (Pa.s)	
η' :	Composante élastique de la viscosité complexe (Pa.s)	
η" :	Composante visqueuse de la viscosité complexe (Pa.s)	
Θ:	Angle de Bragg ou demi-angle de déviation (°)	
λ:	(rhéologie) Temps de relaxation (s)	
λ:	(spectroscopie) Longueur d'onde (nm)	
$\lambda_{\overline{M}_{w_0}}$:	Temps de relaxation à une masse molaire de référence (s)	
$\lambda_{\overline{M}_{w_0},T_0}$:	Temps de relaxation à une masse molaire de référence et une température de référence (s)	
λ_T :	Temps de relaxation à une température donnée (s)	
λ_{T_0} :	Temps de relaxation à une température de référence (s)	
ρ:	Masse volumique (g.cm ⁻³)	
σ:	(mécanique) Contrainte (Pa)	
σ :	(statistiques) Écart-type	
σ_0 :	Contrainte seuil (Pa)	
$\sigma_{0,\phi_{v ightarrow 1}}$:	Contrainte seuil à une fraction volumique en charge théorique tendant vers 100 % (Pa)	

σ_a :	Écart-type des coefficients du modèle
σ_M :	Contrainte maximale (Pa)
τ:	(cristallographie) Taille de cristallite (nm)
τ:	(rhéologie) Contrainte de cisaillement (Pa)
Φ_M :	Fraction volumique de compactage effectif maximum (%v)
Φ_m :	Fraction massique (%m)
$arPhi_p$:	Seuil de percolation (%v)
$arPsi_{v}$:	Fraction volumique (%v)
χ_c :	Taux de cristallinité (%)
ω:	Fréquence angulaire (rad.s ⁻¹)

Liste des figures

Figure 1 : Schéma d'une machine d'impression sur la base de la technologie FFF (issu de [118])..... 56 Figure 2 : Différents cas de choix des valeurs de niveaux sur l'effet d'un facteur à deux niveaux 67 Figure 3 : Exemples de glissement de plans de Doehlert à deux facteurs [162]74 Figure 4 : Dimensions d'une éprouvette de traction de type 5A de la norme ISO 527-2 (en mm)...... 84 Figure 6 : Comparaison des spectres de diffraction des rayons X pour 2 Θ compris entre 2 et 10° de la Cloisite[®] 30B, de l'acide polylactique (PLE-005), et des différentes formulations de nanocomposites Figure 7 : Comparaison des spectres de diffraction des rayons X pour 2Θ compris entre 2 et 10° du Figure 8 : Micrographie MET du PLA05 (x35000) (a), PLA1 (x32000) (b), PLA3 (x32000) (c) et PLA5 Figure 9 : Micrographie MET du PLA05 (x150000) (a), PLA1 (x180000) (b), PLA3 (x180000) (c) et Figure 10: Micrographie MET du PLA05 (a,c) et du PLA1 (b,d) après élaboration (a,b) et après fabrication par filament fondu (c,d) (x60000)......104 Figure 11 : Micrographie MET du PLA3 (a,c,e) et du PLA5 (b,d,f) après élaboration (a,b), après mise en forme sous forme de filament (c,d) et après fabrication par filament fondu (e,f) (x60000)...... 105 Figure 12 : Comparaison des thermogrammes ATG du PLE-005, du PLA0 et des PLA chargés entre 0,5 et 7 %m en MMT après élaboration pour une vitesse de chauffe de 10 K/min sous flux d'air 107 Figure 13 : Photographie d'un granulé de mélange maître après élaboration et après analyse thermogravimétrique puis découpé en deux avec vue intérieure (a) et vue extérieure (b) (x100) 109 Figure 14 : Thermogrammes DSC lors du refroidissement à 10 K/min du PLE-005 (violet), PLA0 (vert), PLA05 (bleu), PLA1 (magenta), PLA3 (rouge), PLA5 (noir), et PLA7 (cyan) après élaboration 111 Figure 15 : Thermogrammes DSC lors de la seconde montée en température à 10 K/min du PLE-005 Figure 16 : Thermogramme DSC du PLE-005 lors de la seconde montée en température à 10 K/min (trait plein) et courbe de dérivée première associée (pointillés) après élaboration 114 Figure 17 : Thermogrammes DSC du PLA0 (a), du PLA05 (b), du PLA1 (c), du PLA3 (d), du PLA5 (e) et du PLA7 (f) après élaboration lors de la seconde montée en température à 10 K/min (trait plein) et Figure 18 : Thermogrammes DSC lors de la première montée en température à 10 K/min du PLA0 (rouge), du PLA05 (vert), du PLA1 (bleu), du PLA3 (noir), et du PLA5 (violet) après mise en forme Figure 19 : Thermogrammes DSC lors de la première montée en température à 10 K/min du PLA3 après fabrication par filament fondu sur la partie basse de l'échantillon (rouge) et la partie haute (noir) ... 122 Figure 20 : Courbes AMD des modules élastiques du PLE-005 (bleu foncé), PLA0 (bleu), PLA05 (vert), PLA1 (marron), PLA3 (rose), PLA5 (turquoise) et PLA7 (violet) après élaboration 124 Figure 21 : Courbes AMD des modules visqueux du PLE-005 (bleu foncé), PLA0 (bleu), PLA05 (vert), PLA1 (marron), PLA3 (rose), PLA5 (turquoise) et PLA7 (violet) après élaboration 125 Figure 22 : Courbes AMD de tan δ du PLE-005 (bleu foncé), PLA0 (bleu), PLA05 (vert), PLA1 (marron), PLA3 (rose), PLA5 (turquoise) et PLA7 (violet) après élaboration 125

Figure 23 : Évolution des températures en fonction du taux de charge de l'onset du module élastique (violet), de l'inflexion du module élastique (marron), de l'endset du module élastique (rouge), du signal maximum du module visqueux (bleu) et du signal maximum de l'angle de perte (vert) après élaboration, Figure 24 : Courbes AMD de modules élastiques (noir), de modules visqueux (rouge) et de tan δ (bleu) du PLA témoin et des nanocomposites PLA/MMT à différentes fractions massiques en MMT après Figure 25 : Courbes AMD de modules élastiques (noir), de modules visqueux (rouge) et de tan δ (bleu) du PLA3 après fabrication par filament fondu sans traitement thermique (trait plein) et avec recuit en Figure 26 : Évolution des températures en fonction du taux de charge de l'onset du module élastique (violet), de l'inflexion du module élastique (marron), de l'endset du module élastique (rouge), du signal maximum du module visqueux (bleu) et du signal maximum de l'angle de perte (vert) après fabrication Figure 27 : Décroissance linéaire de la masse molaire moyenne en masse du PLA avec l'ajout de MMT Figure 28 : Rhéogramme en échelle double logarithmique du PLAO à 190 °C en rhéologie linéaire planplan à oscillation et en rhéologie capillaire non linéaire traçant respectivement les viscosités en fonction Figure 29 : Rhéogramme à 175 °C et 1 % de déformation issu de la rhéologie oscillatoire à plans parallèles traçant les modules élastiques en fonction de la fréquence angulaire pour le PLE-005, le PLA Figure 30 : Rhéogramme à 175 °C et 1 % de déformation issu de la rhéologie oscillatoire à plans parallèles traçant les modules visqueux en fonction de la fréquence angulaire pour le PLE-005, le PLA Figure 31 : Rhéogramme à 175 °C et 1 % de déformation issu de la rhéologie oscillatoire à plans parallèles tracant les angles de perte en fonction de la fréquence angulaire pour le PLE-005, le PLA témoin et les nanocomposites à différents taux de MMT dans le PLA......150 Figure 32 : Rhéogramme à 175 °C et 1 % de déformation issu de la rhéologie oscillatoire à plans parallèles traçant les modules de viscosité complexe en fonction de la fréquence angulaire pour le PLE-Figure 33 : Analyses des régressions de (a) la contrainte seuil, (b) la viscosité à cisaillement nul corrigé par la masse molaire, (c) le temps de relaxation corrigé par la masse molaire et (d) l'indice de pseudoplasticité en fonction de la fraction volumique en MMT tels que déterminés par le modèle de Carreau-Yasuda à seuil en rhéologie à oscillation à 175 °C et par mesure de masses molaires en GPC 153 Figure 34 : Détermination de la fraction volumique de percolation par la méthode de croisement des régressions linéaires de la contrainte seuil obtenue par régression du modèle de Carreau-Yasuda à seuil en fonction de la fraction volumique en MMT dans le PLA en échelle non logarithmique 155 Figure 35 : Rhéogrammes à 180 °C issus de la rhéologie capillaire non linéaire traçant la viscosité en fonction du taux de cisaillement corrigé pour le PLA témoin et les nanocomposites à différentes teneurs Figure 36 : Analyses des régressions (a) du facteur de consistance et (b) du facteur de consistance corrigé par la masse molaire du PLA en fonction de la fraction volumique en MMT tels que déterminés par le modèle d'Ostwald-de Waele en rhéologie capillaire à 180 °C et par mesure de masses molaires en GPC

Figure 37 : Rhéogrammes issus de la rhéologie capillaire non linéaire traçant la viscosité en fonction du taux de cisaillement corrigé sur une échelle double logarithmique pour (a) le PLA témoin et les nanocomposites à différentes teneurs en MMT à 195 °C et (b) le PLA1 à différentes températures . 164 Figure 38 : Énergies d'activation verticale et horizontale en fonction de la fraction volumique en MMT telles que déterminées du principe de TTS en utilisant le modèle de Carreau-Yasuda en rhéologie Figure 39 : (a) Viscosité à cisaillement nul non corrigée et (b) corrigée par la masse molaire du PLA en fonction de la fraction volumique en MMT telles que déterminées par le modèle de Carreau-Yasuda en rhéologie capillaire à différentes températures et par mesure de masses molaires en GPC 170 Figure 40 : Comparaison des valeurs moyennes des réponses (a) du module de Young, (b) de la contrainte maximale, (c) de l'allongement à maximum de contrainte et (d) de l'allongement à la rupture entre les différentes formulations imprimées issues des plans d'expériences de type Taguchi 176 Figure 41 : Effets de la vitesse de déplacement de la buse d'impression (EA), de la température d'extrusion (EB), de l'épaisseur de couche (EC) et de l'angle de déposition croisée (ED) au niveau 1 pour (a) le module de Young et (b) la contrainte maximale pour chaque formulation selon le plan Figure 42 : Effets des interactions entre la vitesse de déplacement de la buse d'impression et la température d'extrusion (IAB), entre la vitesse et l'épaisseur de couche (IAC) et entre la température et l'épaisseur (IBC) au niveau 1 pour (a) le module de Young et (b) la contrainte maximale pour chaque Figure 43 : Tracés des interactions (a) entre la vitesse et la température (AB), (b) entre la vitesse et l'épaisseur (AC) et (c) entre la température et l'épaisseur (BC) sur le module de Young (MPa) selon le Figure 44 : Tracés des interactions (a) entre la vitesse et la température (AB), (b) entre la vitesse et l'épaisseur (AC) et (c) entre la température et l'épaisseur (BC) sur le module de Young (MPa) selon le Figure 45 : Régression linéaire du module de Young et de la contrainte maximale en fonction du taux de remplissage selon les différentes configurations du plan d'expériences Taguchi avec le PLA0 ... 186 Figure 46 : Comparaison des valeurs des constantes des modèles mathématiques théoriques issus du premier plan de Doehlert entre chaque formulation avec (a) le module de Young et (b) la contrainte Figure 47 : Comparaison des valeurs des coefficients en unités codées et des résidus des modèles mathématiques théoriques issus du premier plan de Doehlert entre chaque formulation avec (a) le Figure 48 : Comparaison des valeurs des constantes a_0 des modèles mathématiques théoriques issus du second plan de Doehlert entre chaque formulation avec (a) le module de Young et (b) la contrainte Figure 49 : Comparaison des valeurs des coefficients en unités codées et des résidus des modèles mathématiques théoriques issus du second plan de Doehlert entre chaque formulation avec (a) le module Figure 50 : Graphiques de parité de la distribution des valeurs prédites contre les valeurs expérimentales du module de Young avec le PLA0 pour (a) le premier plan et (b) le second plan de Doehlert avec les Figure 51 : Imagerie par micro-tomographie à rayon X assistée par ordinateur de mors des éprouvettes 5A de PLA3 avec vue en coupe selon (a,b) l'axe z, (c,d) l'axe x et (e,f) l'axe y à la configuration N°1 (a,c,e : 75 mm/s et 215 °C) et N°4 (b,d,f : 15 mm/s et 215 °C)...... 201

Figure 52 : Comparaison d'imageries par micro-tomographie à rayon X assistée par ordinateur de zones de fracture avec vue en coupe selon l'axe y des éprouvettes 5A de PLA3 imprimées à 215 °C et (a) 15 Figure 53 : Surface de réponse pour chacun des modèles mathématiques théoriques issus (a) du premier plan d'expériences et (b) du second plan d'expériences de Doehlert avec le PLA3 et avec le taux de remplissage en tant que réponse en fonction de la vitesse et de la température d'impression en unités Figure 54 : Surface de réponse pour chacun des modèles mathématiques théoriques issus (a) du premier plan d'expériences et (b) du second plan d'expériences de Doehlert avec le PLA3 et avec le taux de cristallinité en tant que réponse en fonction de la vitesse et de la température d'impression en unités Figure 55 : Comparaison des allongements à la rupture des éprouvettes de traction de type 5A entre les Figure 56 : Comparaison (a) des modules de Young et (b) des contraintes maximales en fonction du taux de charge en MMT dans le PLA mesurés en traction avec des éprouvettes injectées et des éprouvettes Figure 57 : Comparaison des modules de viscosité complexe en fonction de la fréquence angulaire entre Figure 58 : Comparaison des thermogrammes DSC des différents grades de PLA chargés avec 5 % m de MMT pour un refroidissement suivi d'une chauffe à 20 K/min: PLI/MMT (rouge), PLE/MMT (bleu) et Figure 59 : Courbes de traction sur les éprouvettes 5A imprimées des différents grades de PLA chargés avec 5 %m de MMT : (a) PLI/MMT, (b) PLE/MMT, et (c) PLE-1/MMT......237 Figure 60 : Photographie de la zone de rupture d'une éprouvette de type 5A imprimée à base de PLI Figure 61 : Surface de réponse pour chacun des modèles mathématiques théoriques issus des plans d'expériences de Doehlert avec le PLA0 et avec le module de Young et la contrainte maximale en tant Figure 62 : Surface de réponse pour chacun des modèles mathématiques théoriques issus des plans d'expériences de Doehlert avec le PLA05 et avec le module de Young et la contrainte maximale en tant Figure 63 : Surface de réponse pour chacun des modèles mathématiques théoriques issus des plans d'expériences de Doehlert avec le PLA1 et avec le module de Young et la contrainte maximale en tant Figure 64 : Surface de réponse pour chacun des modèles mathématiques théoriques issus des plans d'expériences de Doehlert avec le PLA3 et avec le module de Young et la contrainte maximale en tant Figure 65 : Surface de réponse pour chacun des modèles mathématiques théoriques issus des plans d'expériences de Doehlert avec le PLA5 et avec le module de Young et la contrainte maximale en tant

Liste des tableaux

Tableau 1 : Liste de quelques techniques de fabrication additive et de leurs dates de développement
(traduite de [117])
Tableau 2 : Table triangulaire des interactions pour le plan Taguchi L827
Tableau 3 : Récapitulatif des plans de Taguchi permettant ou non l'étude des interactions
Tableau 4 : Propriétés générales du PLE-005
Tableau 5 : Profil de vis pour la formulation des nanocomposites
Tableau 6 : Notations des facteurs dans le plan de Taguchi avec les valeurs des niveaux associées 86
Tableau 7 : Table de Taguchi $L_8(2^7)$
Tableau 8 : Paramètres de procédé avec les niveaux correspondants pour chaque plan d'expériences 87
Tableau 9 : Coordonnées des points des deux plans d'expériences de type Doehlert selon les niveaux des
facteurs « vitesse d'impression » (A) et « température d'extrusion » (B)
Tableau 10 : Données numériques obtenues avec les écarts-types à partir des thermogrammes ATG à
une montée en température de 10 K/min pour le PLE-005, le PLA0 et les nanocomposites PLA/MMT à
différentes concentrations après élaboration par extrusion bivis
Tableau 11 : Données numériques obtenues avec les écarts-types à partir des thermogrammes ATG à
une montée en température de 10 K/min pour le PLA0 et les nanocomposites PLA/MMT à différentes
concentrations après fabrication par filament fondu
Tableau 12 : Données numériques obtenues avec les écarts-types à partir des thermogrammes ATG à
une montée en température de 10 K/min pour le PLA3 et le PLA5 après mise en forme sous forme de
filament
Tableau 13 : Données numériques obtenues avec les écarts-types à partir des thermogrammes DSC lors
du refroidissement à 10 K/min et lors de la seconde montée en température à 10 K/min pour le PLE-
005, le PLA0 et les nanocomposites PLA/MMT à différentes concentrations après élaboration par
extrusion bivis
Tableau 14 : Données numériques obtenues avec les écarts-types à partir des thermogrammes DSC lors
du refroidissement à 10 K/min et lors de la seconde montée en température à 10 K/min pour le PLA0 et
les nanocomposites PLA/MMT à différentes concentrations après mise en forme sous forme de filament
Tableau 15 : Données numériques obtenues avec les écarts-types à partir des thermogrammes DSC lors
du refroidissement à 10 K/min et lors de la seconde montée en température à 10 K/min pour le PLA0 et
les nanocomposites PLA/MMT à différentes concentrations après fabrication par filament fondu 118
Tableau 16 : Données numériques obtenues avec les écarts-types à partir des thermogrammes DSC lors
de la première montée en température à 10 K/min pour le PLA0 et les nanocomposites PLA/MMT à
différentes concentrations après mise en forme sous forme de filament121
Tableau 17 : Données numériques obtenues avec les écarts-types à partir des thermogrammes DSC lors
de la première montée en température à 10 K/min pour le PLA0 et les nanocomposites PLA/MMT à
différentes concentrations après fabrication par filament fondu, avec distinction entre le haut et le bas
de l'échantillon pour le PLA3
Tableau 18 : Données numériques obtenues avec les écarts-types à partir des courbes AMD pour le PLE-
005, le PLA0 et les nanocomposites PLA/MMT à différentes concentrations après élaboration 126
Tableau 19 : Données numériques obtenues avec les écarts-types à partir des courbes AMD pour le
PLA0 et les nanocomposites PLA/MMT à différentes concentrations après fabrication par filament
fondu

Tableau 20 : Fractions volumiques en montmorillonite native calculées pour les différentes formulations Tableau 21 : Masse molaire moyenne en masse de la matrice PLA pour les différentes formulations Tableau 22 : Paramètres du modèle de Carreau-Yasuda à seuil pour le PLA témoin et les nanocomposites à différentes teneurs en MMT tels que déterminés par régression avec ce modèle des courbes de module de viscosité complexe en fonction de la fréquence en rhéologie linéaire à 175 °C, avec les coefficients Tableau 23 : Paramètres de la loi de puissance d'Ostwald-de Waele pour le PLA témoin et les nanocomposites à différentes teneurs en MMT dans le PLA tels que déterminés par régression des rhéogrammes de viscosité en fonction du taux de cisaillement corrigé à 180 °C, avec les coefficients de Tableau 24 : Paramètres du modèle de Cross pour le PLA témoin et les nanocomposites à différentes teneurs en MMT dans le PLA tels que déterminés par régression des rhéogrammes de viscosité en fonction du taux de cisaillement corrigé à différentes températures ($R^2 > 0.99$ pour chaque régression) Tableau 25 : Paramètres du modèle de Carreau-Yasuda pour le PLA témoin et les nanocomposites à différentes teneurs en MMT dans le PLA tels que déterminés par régression des rhéogrammes de viscosité en fonction du taux de cisaillement corrigé pour un paramètre de Yasuda a fixé à 0,69 et à Tableau 26 : Comparaison des valeurs favorables pour la vitesse de déplacement de la buse d'impression, de la température d'extrusion, de l'épaisseur de couche et de l'angle de déposition croisée en FFF par formulation pour obtenir les plus hautes valeurs de module de Young et de contrainte maximale d'après les modèles mathématiques théoriques issus du plan d'expériences Taguchi 187 Tableau 27 : Récapitulatif des réponses maximales prédites par les modèles mathématiques théoriques des plans d'expériences de Doehlert avec le module de Young et la contrainte maximale pour chaque formulation avec les valeurs de vitesse de déplacement de buse et de température d'extrusion associées Tableau 28 : Prédiction des viscosités en fonction de la formulation, de la vitesse de déplacement de la Tableau 29 : Récapitulatif des modules de Young, des contraintes maximales, des allongements à maximum de contrainte, des contraintes à la rupture et des allongements à la rupture obtenus en traction sur des éprouvettes 5A imprimées avec les différents grades de PLA avec 5 % m de MMT 236 Tableau 30 : Comparaison des distances interfoliaires et des nombres moyens de particules dans un empilement de feuillets de MMT pour la Cloisite[®] 30B et les différents nanocomposites de 0,5 à 7 % m Tableau 31 : Comparaison des pics de diffraction en DRX, pour 20 compris entre 10 et 60°, associés au plan (hkl) et des tailles de cristallites pour le PLA chargé entre 0 à 5 %m en charge lamellaire après Tableau 32 : Couple, énergie mécanique spécifique, pression et température en sortie de filière lors de Tableau 33 : Valeurs moyennes du module de Young, de la contrainte maximale, de l'allongement à maximum de contrainte et de l'allongement à la rupture obtenues en traction avec les écarts-types correspondants pour chacune des configurations du plan d'expériences Taguchi avec le PLA0 244 Tableau 34 : Valeurs moyennes du module de Young, de la contrainte maximale, de l'allongement à maximum de contrainte et de l'allongement à la rupture obtenues en traction avec les écarts-types correspondants pour chacune des configurations du plan d'expériences Taguchi avec le PLA05 244

Tableau 35 : Valeurs moyennes du module de Young, de la contrainte maximale, de l'allongement à maximum de contrainte et de l'allongement à la rupture obtenues en traction avec les écarts-types correspondants pour chacune des configurations du plan d'expériences Taguchi avec le PLA1 245 Tableau 36 : Valeurs moyennes du module de Young, de la contrainte maximale, de l'allongement à maximum de contrainte et de l'allongement à la rupture obtenues en traction avec les écarts-types correspondants pour chacune des configurations du plan d'expériences Taguchi avec le PLA3 245 Tableau 37 : Valeurs moyennes du module de Young, de la contrainte maximale, de l'allongement à maximum de contrainte et de l'allongement à la rupture obtenues en traction avec les écarts-types correspondants pour chacune des configurations du plan d'expériences Taguchi avec le PLA5 246 Tableau 38 : Valeurs moyennes du module de Young et de la contrainte maximale obtenues en traction avec les écarts-types correspondants pour chacune des configurations des deux plans d'expériences de Tableau 39 : Valeurs moyennes du module de Young et de la contrainte maximale obtenues en traction avec les écarts-types correspondants pour chacune des configurations des deux plans d'expériences de Tableau 40 : Valeurs moyennes du module de Young et de la contrainte maximale obtenues en traction avec les écarts-types correspondants pour chacune des configurations des deux plans d'expériences de Tableau 41 : Valeurs moyennes du module de Young et de la contrainte maximale obtenues en traction avec les écarts-types correspondants pour chacune des configurations des deux plans d'expériences de Tableau 42 : Valeurs moyennes du module de Young et de la contrainte maximale obtenues en traction avec les écarts-types correspondants pour chacune des configurations des deux plans d'expériences de Tableau 43 : Valeur moyenne de l'ensemble des expériences, et effets des facteurs et des interactions du modèle mathématique théorique issu du plan d'expériences Taguchi avec le PLA0 et avec le module Tableau 44 : Valeur moyenne de l'ensemble des expériences, et effets des facteurs et des interactions du modèle mathématique théorique issu du plan d'expériences Taguchi avec le PLA05 et avec le module Tableau 45 : Valeur moyenne de l'ensemble des expériences, et effets des facteurs et des interactions du modèle mathématique théorique issu du plan d'expériences Taguchi avec le PLA1 et avec le module Tableau 46 : Valeur moyenne de l'ensemble des expériences, et effets des facteurs et des interactions du modèle mathématique théorique issu du plan d'expériences Taguchi avec le PLA3 et avec le module Tableau 47 : Valeur moyenne de l'ensemble des expériences, et effets des facteurs et des interactions du modèle mathématique théorique issu du plan d'expériences Taguchi avec le PLA5 et avec le module Tableau 48 : Coefficients et résidu du modèle mathématique théorique issu de chacun des plans d'expériences de Doehlert avec le PLA0 et avec le module de Young et la contrainte maximale en tant Tableau 49: Coefficients et résidu du modèle mathématique théorique issu de chacun des plans d'expériences de Doehlert avec le PLA05 et avec le module de Young et la contrainte maximale en tant Tableau 50: Coefficients et résidu du modèle mathématique théorique issu de chacun des plans d'expériences de Doehlert avec le PLA1 et avec le module de Young et la contrainte maximale en tant

Tableau 51 : Coefficients et résidu du modèle mathématique théorique issu de chacun des plans d'expériences de Doehlert avec le PLA3 et avec le module de Young et la contrainte maximale en tant Tableau 52: Coefficients et résidu du modèle mathématique théorique issu de chacun des plans d'expériences de Doehlert avec le PLA5 et avec le module de Young et la contrainte maximale en tant Tableau 53 : Analyses statistiques de l'importance des coefficients des modèles mathématiques issus du premier plan d'expériences de Doehlert avec le PLA0 en utilisant comme réponses les valeurs moyennes Tableau 54 : Analyses statistiques de l'importance des coefficients des modèles mathématiques issus du premier plan d'expériences de Doehlert avec le PLA05 en utilisant comme réponses les valeurs Tableau 55 : Analyses statistiques de l'importance des coefficients des modèles mathématiques issus du premier plan d'expériences de Doehlert avec le PLA1 en utilisant comme réponses les valeurs moyennes Tableau 56 : Analyses statistiques de l'importance des coefficients des modèles mathématiques issus du premier plan d'expériences de Doehlert avec le PLA3 en utilisant comme réponses les valeurs moyennes Tableau 57 : Analyses statistiques de l'importance des coefficients des modèles mathématiques issus du premier plan d'expériences de Doehlert avec le PLA5 en utilisant comme réponses les valeurs moyennes Tableau 58 : Analyses statistiques de l'importance des coefficients des modèles mathématiques issus du premier plan d'expériences de Doehlert avec le PLA0 en utilisant comme réponses chacune des valeurs Tableau 59 : Analyses statistiques de l'importance des coefficients des modèles mathématiques issus du premier plan d'expériences de Doehlert avec le PLA05 en utilisant comme réponses chacune des valeurs Tableau 60 : Analyses statistiques de l'importance des coefficients des modèles mathématiques issus du premier plan d'expériences de Doehlert avec le PLA1 en utilisant comme réponses chacune des valeurs Tableau 61 : Analyses statistiques de l'importance des coefficients des modèles mathématiques issus du premier plan d'expériences de Doehlert avec le PLA3 en utilisant comme réponses chacune des valeurs Tableau 62 : Analyses statistiques de l'importance des coefficients des modèles mathématiques issus du premier plan d'expériences de Doehlert avec le PLA5 en utilisant comme réponses chacune des valeurs Tableau 63 : Analyses de variance des modèles mathématiques issus du premier plan d'expériences de Doehlert avec le PLA0 en utilisant comme réponses les valeurs moyennes du module de Young et de la Tableau 64 : Analyses de variance des modèles mathématiques issus du premier plan d'expériences de Doehlert avec le PLA05 en utilisant comme réponses les valeurs moyennes du module de Young et de Tableau 65 : Analyses de variance des modèles mathématiques issus du premier plan d'expériences de Doehlert avec le PLA1 en utilisant comme réponses les valeurs moyennes du module de Young et de la Tableau 66 : Analyses de variance des modèles mathématiques issus du premier plan d'expériences de Doehlert avec le PLA3 en utilisant comme réponses les valeurs moyennes du module de Young et de la

Tableau 67 : Analyses de variance des modèles mathématiques issus du premier plan d'expériences de Doehlert avec le PLA5 en utilisant comme réponses les valeurs moyennes du module de Young et de la Tableau 68 : Analyses de variance des modèles mathématiques issus du premier plan d'expériences de Doehlert avec le PLA0 en utilisant comme réponses chacune des valeurs de module de Young et de Tableau 69 : Analyses de variance des modèles mathématiques issus du premier plan d'expériences de Doehlert avec le PLA05 en utilisant comme réponses chacune des valeurs de module de Young et de Tableau 70 : Analyses de variance des modèles mathématiques issus du premier plan d'expériences de Doehlert avec le PLA1 en utilisant comme réponses chacune des valeurs de module de Young et de Tableau 71 : Analyses de variance des modèles mathématiques issus du premier plan d'expériences de Doehlert avec le PLA3 en utilisant comme réponses chacune des valeurs de module de Young et de Tableau 72 : Analyses de variance des modèles mathématiques issus du premier plan d'expériences de Doehlert avec le PLA5 en utilisant comme réponses chacune des valeurs de module de Young et de Tableau 73 : Analyses statistiques de l'importance des coefficients des modèles mathématiques issus du second plan d'expériences de Doehlert avec le PLA0 en utilisant comme réponses les valeurs moyennes Tableau 74 : Analyses statistiques de l'importance des coefficients des modèles mathématiques issus du second plan d'expériences de Doehlert avec le PLA05 en utilisant comme réponses les valeurs moyennes Tableau 75 : Analyses statistiques de l'importance des coefficients des modèles mathématiques issus du second plan d'expériences de Doehlert avec le PLA1 en utilisant comme réponses les valeurs moyennes Tableau 76 : Analyses statistiques de l'importance des coefficients des modèles mathématiques issus du second plan d'expériences de Doehlert avec le PLA3 en utilisant comme réponses les valeurs moyennes Tableau 77 : Analyses statistiques de l'importance des coefficients des modèles mathématiques issus du second plan d'expériences de Doehlert avec le PLA5 en utilisant comme réponses les valeurs moyennes Tableau 78 : Analyses statistiques de l'importance des coefficients des modèles mathématiques issus du second plan d'expériences de Doehlert avec le PLA0 en utilisant comme réponses chacune des valeurs Tableau 79 : Analyses statistiques de l'importance des coefficients des modèles mathématiques issus du second plan d'expériences de Doehlert avec le PLA05 en utilisant comme réponses chacune des valeurs Tableau 80 : Analyses statistiques de l'importance des coefficients des modèles mathématiques issus du second plan d'expériences de Doehlert avec le PLA1 en utilisant comme réponses chacune des valeurs Tableau 81 : Analyses statistiques de l'importance des coefficients des modèles mathématiques issus du second plan d'expériences de Doehlert avec le PLA3 en utilisant comme réponses chacune des valeurs Tableau 82 : Analyses statistiques de l'importance des coefficients des modèles mathématiques issus du second plan d'expériences de Doehlert avec le PLA5 en utilisant comme réponses chacune des valeurs

Tableau 83 : Analyses de variance des modèles mathématiques issus du second plan d'expériences de
Doehlert avec le PLA0 en utilisant comme réponses les valeurs moyennes du module de Young et de la
contrainte maximale de chaque configuration
Tableau 84 : Analyses de variance des modèles mathématiques issus du second plan d'expériences de
Doehlert avec le PLA05 en utilisant comme réponses les valeurs moyennes du module de Young et de
la contrainte maximale de chaque configuration
Tableau 85 : Analyses de variance des modèles mathématiques issus du second plan d'expériences de
Doehlert avec le PLA1 en utilisant comme réponses les valeurs moyennes du module de Young et de la
contrainte maximale de chaque configuration
Tableau 86 : Analyses de variance des modèles mathématiques issus du second plan d'expériences de
Doehlert avec le PLA3 en utilisant comme réponses les valeurs moyennes du module de Young et de la
contrainte maximale de chaque configuration
Tableau 87 : Analyses de variance des modèles mathématiques issus du second plan d'expériences de
Doehlert avec le PLA5 en utilisant comme réponses les valeurs moyennes du module de Young et de la
contrainte maximale de chaque configuration
Tableau 88 : Analyses de variance des modèles mathématiques issus du second plan d'expériences de
Doehlert avec le PLA0 en utilisant comme réponses chacune des valeurs de module de Young et de
contrainte maximale à chaque configuration
Tableau 89 : Analyses de variance des modèles mathématiques issus du second plan d'expériences de
Doehlert avec le PLA05 en utilisant comme réponses chacune des valeurs de module de Young et de
contrainte maximale à chaque configuration
Tableau 90 : Analyses de variance des modèles mathématiques issus du second plan d'expériences de
Doehlert avec le PLA1 en utilisant comme réponses chacune des valeurs de module de Young et de
contrainte maximale à chaque configuration
Tableau 91 : Analyses de variance des modèles mathématiques issus du second plan d'expériences de
Doehlert avec le PLA3 en utilisant comme réponses chacune des valeurs de module de Young et de
contrainte maximale à chaque configuration
Tableau 92 : Analyses de variance des modèles mathématiques issus du second plan d'expériences de
Doehlert avec le PLA5 en utilisant comme réponses chacune des valeurs de module de Young et de
contrainte maximale à chaque configuration

Introduction générale

Introduction générale

La fabrication additive est un procédé d'élaboration permettant la mise en forme d'une pièce par ajout de matière, par empilement de couches successives. Le terme de fabrication additive est souvent associé, par abus de langage, à la technologie d'impression 3D. Il regroupe néanmoins tout un ensemble de techniques permettant la mise en œuvre avec divers matériaux, notamment les polymères et les métaux. Dès leur origine, ces technologies ont progressé constamment et de façon assez fulgurante suivant trois axes principaux : choix des matériaux, qualité des pièces produites, coûts. Ces progrès, et notamment la baisse considérable du prix des machines d'impression avec des polymères, permettent l'accès de ces technologies aux PME et leur offre un champ de possibilités inédit [1]. Selon le rapport de Wohlers [2], le marché global de la fabrication additive est estimé atteindre 21 milliards de dollars d'ici 2021. Avec de tels enjeux économiques, plusieurs nations mènent des politiques d'investissement, notamment les États-Unis qui mettent en place quinze centres d'innovations dotés de moyens importants pour développer ces technologies. En France, la fabrication additive est une des technologies clés recensées par la Direction Générale des Entreprises. Son développement est parfaitement cohérent avec le plan « Usine du Futur » figurant parmi les 34 plans industriels de reconquête présentés fin 2013 par le Ministère du Redressement Productif.

La plupart des technologies de fabrication additive a été développée depuis plusieurs décennies, mais leur utilisation est jusqu'à récemment restée confinée à un nombre restreint de secteurs applicatifs, principalement pour la réalisation de prototypes ou de démonstrateurs. En effet, un gain de temps non négligeable caractérise la technique pour le prototypage¹ mais aussi la production de faibles séries puisqu'elle ne nécessite pas de moule². Cependant, la faible précision et répétabilité des pièces fabriquées ainsi que les faibles propriétés mécaniques inhérentes à ce type de procédés et aux matériaux utilisables sont un frein à une utilisation fonctionnelle des produits finis. Or, depuis peu, la démocratisation de l'usage des moyens informatiques de conception 3D, l'arrivée sur le marché de machines à bas coûts et la volonté de personnalisation aisée des produits industriels ont suscité l'intérêt d'un large public, autant d'industriels que de particuliers, pour ces technologies et leur potentiel. Ainsi, la fabrication additive est considérée aujourd'hui comme une des technologies de rupture pouvant significativement favoriser l'innovation et contribuer efficacement aux transitions numériques et industrielles en cours [3]. En effet, la possibilité de fabriquer des pièces complexes grâce au mode

¹ Il est possible de parler de « prototypage rapide » quand il s'agit de fabriquer rapidement par fabrication additive un prototype ou un moule qui servira à développer le prototype.

² Sa fabrication est une étape chronophage et coûteuse dans le développement et la production de produits *via* les procédés traditionnels (soustractifs ou formatifs)

d'assemblage couche par couche permet la production de faibles séries moins onéreuse, voire impossible à réaliser par d'autres moyens de fabrication. Par exemple, en ingénierie des tissus osseux, l'impression d'implants osseux fonctionnels, résorbables et personnalisables pour un patient est possible, avec la possibilité de créer des pores interconnectés avec un fort contrôle sur le nombre et la taille pour faciliter le développement des matrices extra-cellulaires, contrairement à d'autres techniques de fabrication comme la lixiviation de sels.

Récemment, le développement des matériaux et des procédés pour concevoir des produits pleinement fonctionnels par fabrication additive est un enjeu majeur [4]. Les applications se trouvent en médecine avec la bio-fabrication, en aéronautique et en automobile qui peuvent nécessiter de faibles séries et la fabrication de moules complexes, ou encore dans le spatial pour la fabrication d'outils (« outillage rapide ») ou de pièces de rechange en orbite [5–7]. Les perspectives de développement vont de la compréhension des mécanismes de physico-chimie lors des procédés à la recherche de nouveaux matériaux (plus performants, plus « verts », etc.) [5]. L'un des points clés du développement de la fabrication additive dans l'industrie est justement la variété de choix des matériaux utilisables par ce procédé. Or, bien que de plus en plus de polymères puissent être mis en œuvre par fabrication additive, les polymères chargés y sont peu présents, alors qu'ils sont largement utilisés dans les autres types de mise en forme. Par ailleurs, les polymères ont été identifiés comme matériaux clés pour ces technologies, avec un fort potentiel d'innovation pour l'ensemble des secteurs industriels (automobile, bien de consommation, emballage, etc.) sous réserve d'en adapter les propriétés rhéologiques et fonctionnelles (thermomécaniques, barrières, conductrices, etc.) dans le but d'élargir leurs usages potentiels [7]. Ces propriétés encadrent à la fois le champ d'applications des matériaux et leur capacité à être mis en forme, ce qui rend nécessaire la compréhension des différences de propriétés entre la matrice pure et ses composites. À cela, la technique par extrusion de matériaux (ou fabrication par filament fondu) a l'avantage parmi toutes les techniques d'être simple d'utilisation, ce qui lui a permis de se répandre très rapidement [8]. Cependant, la faible performance mécanique des pièces imprimées par rapport aux pièces fabriquées par procédé soustractif ou formatif [9,10] nécessite de développer de nouveaux matériaux et d'optimiser les procédés de fabrication additive pour combler cette perte de propriétés mécaniques [5]. Par conséquent, tous ces points mènent à l'ajout de charges dans une matrice polymère comme l'une des voies de développement des matériaux pour la fabrication par filament fondu. Cependant, cet ajout peut conduire le polymère chargé à colmater la buse d'impression de faible diamètre (0,1 à 0,4 mm) à cause de la taille et du nombre de particules [11]. Pour contourner ce problème, les charges de taille nanométrique³ présentent un avantage évident. De plus, l'incorporation à de plus faibles taux grâce à leur haute surface spécifique limite l'agglomération et le colmatage. Ainsi, les nanocomposites⁴ ont été désignés prometteurs [12]. Toutefois, l'effet épaississant causé par les

³ Une charge est dite « nanocharge » si au moins une de ses dimensions mesure entre 1 et 100 nm.

⁴ L'ajout de nanocharges dans une matrice, pouvant être un polymère, forme un « nanocomposite ».

charges [13] peut conduire à une faible cohésion des pièces imprimées [14] et nécessiter davantage d'efforts pour mettre au point un matériau adapté à la fabrication par filament fondu au regard des potentielles applications citées précédemment.

Dans un contexte où l'environnement est un enjeu majeur, les alternatives aux polymères issus du pétrole (parfois appelés « pétro-polymères ») s'orientent vers les polymères biosourcés, issus de ressources renouvelables, dont fait partie l'acide polylactique (PLA), un polyester thermoplastique linéaire aliphatique. Celui-ci a la particularité, parmi d'autres, de montrer des propriétés biodégradables en condition de compost et une biocompatibilité⁵ qui le rendent intéressant à la fois pour des applications en emballage et en médecine [15]. Concernant la nanocharge, la haute surface spécifique permet l'ajout sur de faibles fractions, moins de 10 %m contre 40 à 60 %m pour les charges de taille microscopique ou plus, tout en procurant des propriétés intéressantes [16]. Dans cette optique, les nanofeuillets sont plus intéressants dont certains en particulier : les silicates lamellaires (ou argiles, essentiellement des phyllosilicates) qui sont disponibles et adaptables. Avec une épaisseur d'environ 1 nm pour une largeur et une longueur de l'ordre de 100 à 1000 nm, les nanocharges d'argile approchent une surface spécifique comprise entre 700 et 800 m².g⁻¹ [17]. À titre de comparaison, tout type de nanocharge confondu, la surface spécifique des nanocharges est comprise entre 10 à 1000 m².g⁻¹. À cela, les argiles peuvent être utilisées dans de nombreux polymères comme le polycaprolactone, l'acide polylactique, le polyhydroxyalcanoate et d'autres polymères biosourcés comme l'amidon ou le chitosane en générant des interactions favorables avec la matrice [17]. Elles offrent une meilleure résistance à la déformation et des propriétés barrières intéressantes autant pour rendre des emballages imperméables que permettre la libération contrôlée de principes actifs pour des applications en médecine.

Dans ce contexte, les objectifs principaux de la thèse concernent (1) le développement de formulations à base de polymère biosourcé adaptées à la technologie par extrusion de matériaux et apportant une multifonctionnalité, et (2) une meilleure compréhension du comportement des nanocomposites pour la fabrication par filament fondu.

La recherche a débuté par une étude bibliographique au Chapitre I qui présente les propriétés thermiques, mécaniques et rhéologiques de la matrice PLA et des nanocomposites associés à charges lamellaires, leur méthode d'élaboration, la technologie d'extrusion de matériaux et la méthodologie des plans d'expériences. Cet état de l'art a servi de base pour définir le sujet et les besoins de la recherche en matière de développement de matériaux et de procédés.

Les matériaux, les techniques et les méthodes utilisés pour mener à bien ce projet de recherche sont présentés dans le Chapitre II.

⁵ Ces propriétés ne sont pas généralisables à tous les polymères biosourcés.

Le Chapitre III est centré sur la caractérisation des nanocomposites au cours des différentes étapes du processus, à savoir l'élaboration des matériaux, leur mise en forme sous forme de filament, nécessaire pour la fabrication additive, et la fabrication par filament fondu. En plus d'évaluer les propriétés structurelles, thermiques et mécaniques des différentes formulations, l'évolution des propriétés à chaque étape est présentée. L'analyse des relations entre la nature des matériaux initiaux, la structure induite par la mise en forme et les propriétés d'usage est réalisée dans cette partie.

L'étude du comportement rhéologique des nanocomposites fait l'objet du Chapitre IV. Les propriétés rhéologiques des polymères fondus décrivent les comportements des matériaux lors de leur utilisation dans les procédés de mise en forme. Ils peuvent cantonner le matériau à certaines conditions opératoires, voire à certains procédés. Afin de mieux comprendre le comportement en situation d'extrusion, la modélisation de la viscosité en fonction des principaux paramètres de fabrication par filament fondu et de la formulation a été réalisée.

Le Chapitre V est consacré au procédé de fabrication par filament fondu et à l'aptitude des nanocomposites à être imprimés avec cette technologie. La méthodologie des plans d'expériences a été employée à la fois pour optimiser les propriétés mécaniques des pièces imprimées et pour déterminer le comportement des matériaux en fonction des paramètres d'impression et de leurs propriétés (structurelles, rhéologiques, etc.). Cette étude s'appuie sur les deux chapitres précédents pour évaluer les phénomènes en jeu et optimiser les propriétés mécaniques par le procédé et la formulation.

Chapitre I :

Synthèse bibliographique

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1. Introduction à la bibliographie

Un état de l'art général concernant les matériaux de l'étude, les procédés employés et les outils de caractérisation et de traitement des données est décrit dans ce premier chapitre. Le premier objectif est de définir et présenter les nanocomposites à base d'acide polylactique et de charges lamellaires argileuses, leurs méthodes d'élaboration et la problématique de développement de la morphologie de ce type de nanocharges incorporées dans une matrice polymère. La compréhension de cette problématique est la condition sine qua non pour comprendre la relation entre la structure des matériaux et le développement des propriétés thermomécaniques et rhéologiques. Le second objectif concerne la compréhension des techniques de fabrication additive, en particulier la fabrication par filament fondu. Ainsi, un détail des connaissances actuelles sur ces procédés est présenté. L'étude bibliographique sur la fabrication additive passe en revue les différents procédés, les matériaux déjà utilisés avec la fabrication par filament fondu et l'impact du paramétrage de ce procédé sur les propriétés des pièces finales. La compréhension des phénomènes et l'optimisation du procédé de fabrication par filament fondu ainsi que les choix adoptés pour cette étude nécessitent une appropriation de la culture des plans d'expériences et des outils associés. Le concept et l'intérêt de la méthodologie des plans d'expériences sont ainsi présentés à la fin de ce chapitre. En effet, la méthodologie des plans d'expériences est régie par une philosophie expérimentale où l'organisation des expériences et l'interprétation des résultats ne répondent pas systématiquement à une méthode mathématique rigoureuse mais parfois à une appréciation de l'expérimentateur qui se doit d'être alerté sur les tenants et aboutissants de ses choix.

I.2. Nanocomposites à charges lamellaires argileuses

I.2.1. Matrice et nanocharges

I.2.1.1. Acide polylactique et isomères

L'acide polylactique a été l'objet de plusieurs ouvrages qui lui sont entièrement consacrés [15,18] et n'est donc pas à présenter en détails pour cette étude. Synthétisé pour la première fois en 1845 par polycondensation, il est produit depuis 2001 par ouverture de cycle (ROP) *via* la forme dimérique lactide. Les termes « acide polylactique » et « polylactide » peuvent alors être utilisés indifféremment et abrégés sous l'acronyme PLA.
L'acide lactique a deux formes optiquement actives : les énantiomères L et D. Ainsi, le PLA peut se présenter sous différents stéréoisomères : les homopolymères appelés PLLA et PDLA pour, respectivement, acide poly(L-lactique) et acide poly(D-lactique), ou les polymères dénommés PDLLA pour acide poly(D,L-lactique) [15]. Le PLA commercial est généralement un mélange majoritaire de PLLA⁶ avec un peu de PDLA et/ou de PDLLA. Indifféremment, les PLLA et PDLA purs ont les mêmes comportements mécaniques et cristallographiques [19]. Cependant, avec une part de différents stéréoisomères, la forme minoritaire joue le rôle de défaut dans la matrice de forme majoritaire, et donc réduit le taux de cristallinité en plus de modifier les propriétés mécaniques [20]. L'isomérie du PLA peut ainsi être adaptée aux propriétés mécaniques recherchées.

Le module de Young du PLLA est ainsi supérieur à celui du PDLLA, respectivement de 2,7-4,1 GPa à 1-3,5 GPa⁷. La résistance maximale a indiqué une fourchette plus faible de valeur pour le PDLLA, mais le PLLA montrerait encore des valeurs plus élevées avec une résistance maximale entre 15,5 et 150 MPa contre 27,6 à 50 MPa pour le PDLLA. Non seulement la pureté optique peut avoir un impact direct, mais le taux de cristallinité, pouvant être différent de 0 % pour le PLLA, permet une augmentation des propriétés en traction [22]. Cette augmentation de résistance et de rigidité se fait cependant au détriment de l'allongement [23]. Son allongement à la rupture est d'ailleurs faible. Il est environ de 2 à 10 % quand d'autres polyesters linéaires comme le polycaprolactone (PCL) peut atteindre 300 à 1000 %.

I.2.1.2. Silicate lamellaire organo-modifié

Dans la famille des argiles, la MMT se détache le plus des autres puisqu'elle possède les meilleures propriétés de gonflement [17]. La particule primaire, composée de plusieurs feuillets, fait dans les 8 à 10 nm d'épaisseur et l'agrégat ou tactoïde mesure dans les 0,1 à 10 µm de diamètre. Ainsi, sous la forme d'agrégat, la MMT n'est pas considérée comme étant une nanocharge. Sa capacité à gonfler est donc primordiale pour permettre la délamination de l'agrégat en feuillets ou groupement de feuillets. Cette délamination est alors appelée « exfoliation » quand les feuillets sont totalement dissociés les uns des autres, ou « intercalée » quand les feuillets cloisonnent des chaînes polymères entre eux tout en gardant une certaine cristallinité. La distance interréticulaire⁸ d_{001} (ou espacement basal) est d'environ 0,9 à 2 nm et peut varier au-delà en fonction du niveau d'hydratation ($d_{001} = 0,95$ nm pour l'argile déshydratée, 2 nm si présence de quatre couches d'hydratation [24,25]) et/ou du cation.

 $^{^{6}}$ > 95 %, isomère issu de la réaction enzymatique bactérienne lors de la fermentation de sucres en acide lactique. ⁷ La gamme large de valeurs provient de l'effet de la masse molaire. Par exemple, un PLLA dont la masse molaire a été divisée par deux voit son module de Young réduit de moitié. De même, sa résistance maximale passe de 150 MPa à 15,5 MPa pour une masse molaire passant de 200 à 50 kg.mol⁻¹ [21].

⁸ La distance interréticulaire d_{hkl} est la plus courte distance entre deux plans de la famille {hkl}. Ici, l'espacement basal qui est la distance interréticulaire entre deux plans (001) correspond à la distance entre deux feuillets. Cette distance est alors également dénommée « distance interfoliaire ».

Une méthode pour augmenter l'espace interfoliaire consiste à modifier le cation entre les feuillets par un autre cation plus encombrant [17]. Il s'agit généralement d'un contre-ion organique avec une ou plusieurs chaînes longues aliphatiques (type suif). Le contre-ion est alors appelé un « onium » et l'argile résultante est ensuite dite « organo-modifiée » (OMMT dans le cas de la montmorillonite organomodifiée). Le but est de permettre une meilleure exfoliation des feuillets lors de l'élaboration des nanocomposites pour développer la surface spécifique et éviter la présence d'agrégats qui pourraient jouer le rôle de défauts. La MMT étant bien plus hydrophile que le PLA, il est préférable de jouer sur cet espace pour faciliter l'insertion des chaînes étant donné la relativement faible propension du PLA à le faire de lui-même. L'avantage d'un onium est qu'il rend l'espace interfoliaire plus hydrophobe pour faciliter la pénétration des matrices polymères. Les alkylammoniums de chlorure sont de bons candidats car ils permettent facilement l'échange d'ions et sont largement modulables (longueurs de chaînes, fonctions chimiques, etc.) pour optimiser leur capacité à s'exfolier lors de l'incorporation dans la matrice polymère [26–29]. Quel que soit l'onium choisi pour l'échange cationique, la capacité d'échange cationique (CEC, en mEq/100 g) mesure la capacité qu'a 100 g d'argile à échanger ses cations alcalins ou alcalino-terreux contre des oniums à pH 7. L'équivalence entre la CEC et la masse d'onium est donnée par :

$$CEC = \frac{masse \ d'onium \ pour \ 100 \ g \ d'argile}{masse \ molaire \ de \ l'onium \times valence \ de \ l'onium}$$
I-1

Parmi toutes les OMMT, la Cloisite[®] 30B (C30B) semble être le meilleur choix pour le PLA [27,30– 32]. En effet, son onium est le méthyl-dihydroxyéthyl-n-alkylammonium où la chaîne alkyle est issue du suif hydrogéné et est une longue chaîne carbonée linéaire et saturée avec comme proportion 65 % de C_{18} , 30 % de C_{16} et 5 % de C_{14} . La présence de deux fonctions hydrophiles pour lier la MMT au PLA, couplées à une chaîne aliphatique longue pour rendre la OMMT plus hydrophobe, facilite les interactions PLA/MMT et permet l'insertion de la matrice entre les couches d'argile pour gonfler l'espace interfoliaire [33,34].

Augmenter la fraction volumique d'argile augmente les propriétés mécaniques jusqu'à ce que la concentration cause l'agrégation des feuillets (appelée « seuil de percolation ») qui tend à diminuer les propriétés mécaniques [35]. Ainsi, une concentration optimale de C30B semble être comprise entre 2 % m et 4 % m [30,33,36–40]. En exemple, 3-4 % m serait la concentration optimale pour optimiser les propriétés mécaniques [38,39], tandis que 2-3 % m serait la concentration pour optimiser la température de transition vitreuse du fait de la bonne exfoliation/intercalation de la OMMT [40].

I.2.2. Méthode d'élaboration des nanocomposites

I.2.2.1. Différentes voies d'élaboration

Plusieurs procédés existent pour préparer les nanocomposites (NC) à partir de nanofeuillets et d'une matrice polymère dont les trois principales sont [17,35] :

- En solution-adsorption
- Par polymérisation in situ
- Par intercalation à l'état fondu

Le premier procédé, en solution-adsorption, se fait par voie solvant. Il consiste à solubiliser la matrice et à disperser la charge séparément dans un solvant commun puis de les mettre en présence l'un de l'autre pour faire adsorber le polymère à la surface des feuillets délaminés. L'évaporation du solvant est alors procédée pour ne laisser que les charges interpénétrées par la matrice polymère. La méthode est cependant plus adaptée pour les matrices solubles dans l'eau comme l'alcool polyvinylique étant donné l'hydrophilie des argiles [41]. Le PLA étant peu soluble dans l'eau, l'utilisation d'un solvant organique est nécessaire mais a le désavantage de laisser des traces de solvant toxique malgré l'évaporation. Les NC résultants seraient alors proscrits pour des applications dans l'emballage alimentaire ou le médical.

Le second procédé, par polymérisation *in situ*, emploie le monomère de la matrice polymère voulue pour le NC. Les feuillets sont incorporés dans un milieu monomérique liquide ou en solution qui a plus de facilité à s'intercaler entre les nanocharges. La polymérisation est ensuite opérée directement à l'intérieur des feuillets à l'aide de catalyseur et/ou par chauffage pour obtenir la matrice désirée toujours intercalée dans les feuillets. La méthode est faisable pour les systèmes PLA/MMT [42].

La troisième technique, par intercalation à l'état fondu, consiste à mélanger directement les nanocharges dans la matrice à l'état fondu et a l'avantage de ne pas utiliser de solvant. Cependant, l'intercalation est plus difficile ; bien qu'elle soit thermodynamiquement favorable avec de hautes masses molaires, l'intercalation est cinétiquement plus lente [43]. Cette méthode réalise alors le mélange à chaud et sous cisaillement (malaxage ou extrusion) pour permettre l'intercalation/exfoliation à condition que le polymère ait suffisamment d'affinité avec la surface des feuillets d'argile. Cette méthode présente l'autre avantage d'être facile à mettre en place quand le polymère est fourni. En effet, il est souvent plus simple de mélanger le polymère fondu avec l'argile, bien que ce procédé soit moins efficace qualitativement pour permettre l'exfoliation [44].

I.2.2.2. Extrusion et élaboration par voie fondue

Le compoundage par voie fondue des nanofeuillets dans la matrice PLA peut se faire *via* plusieurs procédés comme le mélange en *batch* ou l'extrusion. Le meilleur procédé reste l'extrusion avec une

bivis en corotation, à une température avoisinant les 190 °C, les autres procédés ne permettant pas la mise en œuvre sur de gros volumes (malaxeur interne) ou n'apportant pas un cisaillement suffisant et homogène pour améliorer l'exfoliation et la dispersion (extrusion monovis) [26,27,32,40,45].

L'élaboration apporte obligatoirement une réduction de la masse molaire, de 14 à 32 % selon le temps de cisaillement entre 6 et 30 min à 50 rpm en contre-rotation, même sous atmosphère inerte et après séchage [46,47]. L'incorporation de MMT dans la matrice polymère a également été reportée conduire à une déstabilisation thermique qui peut réduire la masse molaire du PLA durant le procédé d'extrusion et impacter les propriétés du NC [48,49]. Le passage par plusieurs extrusions a ainsi un impact sur les propriétés du PLA. Après dix passages, *e.g.*, sa résistance à la rupture peut perdre environ 10 % de sa valeur d'origine. De plus, sa température de cristallisation à froid perd environ 10 °C, sa stabilité thermique diminue avec une perte sur la température maximale de 7 °C, et ses propriétés barrières diminuent [50,51]. Le nombre d'extrusion est à prendre en compte avant toute analyse comparative et un PLA témoin passant par les procédés d'extrusion sans incorporation de charge est nécessaire.

Il est possible d'ajouter de la montmorillonite native (non organo-modifiée) dans du poly(butylène succinate) (un polyester aliphatique linéaire) en réalisant le compoundage par extrusion assistée par eau. Le procédé consiste à injecter de l'eau dans le mélange polymère/argile en extrusion pour améliorer la dispersion et l'exfoliation de la MMT [52]. L'eau est retirée avant la fin de l'extrusion par évaporation de celle-ci *via* un évent. Les auteurs ont reporté une faible variation de la masse molaire par rapport à une extrusion sans eau. Les essais ont également été l'objet d'une vérification de l'apport de l'onium d'une OMMT par rapport à la MMT native. Il s'est avéré que le procédé assisté par eau permettait de se passer de la modification de l'argile, les propriétés étant très similaires. Le coût du NC se verrait moins impacter par le prix de la charge organo-modifiée. Bien qu'intéressante, la technique pourrait cependant ne pas être envisageable avec le PLA, ce polyester étant plus hydrophile, il se dégraderait plus facilement que le poly(butylène succinate) en présence d'eau. En effet, un taux d'humidité inférieur à 0,025 % lors du procédé d'extrusion limite la dégradation par hydrolyse [26].

Dans un premier temps, le niveau d'intercalation/exfoliation dépend de la chimie entre le polymère et l'argile *via* une approche thermodynamique. Vaia et Giannelis ont mené de nombreux travaux sur cet aspect [43,53,54]. Les auteurs énoncent trois phénomènes sur le système thermodynamique : 1) une diminution de l'entropie du polymère lorsqu'il devient confiné dans le silicate, 2) une augmentation de l'entropie du contre-ion organique lorsque le système s'expanse à l'insertion du polymère, et 3) un gain énergétique associé à une interaction favorable du polymère avec le silicate modifié par rapport au silicate non intercalé. Ces phénomènes ne vont pas tous dans le sens de la formation de l'intercalation et il est reporté un mécanisme réversible conduisant à un équilibre du système. En effet, le confinement des chaînes polymères diminue l'entropie quand le polymère est inséré dans la galerie de la MMT, mais cela augmente aussi la distance d_{001} et donc augmente l'entropie. Une affinité entre le polymère et l'argile est donc primordiale (cas PLA/MMT : interactions polaires hydroxyles et carbonyles) [25].

Inversement, un contre-ion organique possédant une chaîne aliphatique plus longue améliore l'exfoliation en créant au départ un espacement basal moins étroit [25].

Dans un second temps, le niveau d'intercalation des nanofeuillets par la matrice dépend de sa cinétique. Un système thermodynamiquement favorable à l'intercalation (énergie libre négative) peut voir les feuillets rester à l'état d'agrégats si la matrice polymère n'a pas le temps de s'intercaler entre les feuillets. Pour cela, le processus peut être accéléré en augmentant la température ou en diminuant la masse molaire puisque la chaîne aura plus de facilité (moins de gêne stérique) pour s'insérer [25,35]. Il est également reporté dans la littérature qu'une meilleure dispersion de la MMT est réalisée quand les tactoïdes mesurent moins de 100 nm d'épaisseur lors de l'insertion dans le mélange, bien qu'une compatibilité chimique reste primordiale ; la thermodynamique doit permettre l'exfoliation pour que la diffusion du polymère entre les feuillets puissent se faire (cas du polyamide 6 (PA6), du PLA, et d'autres polymères) [29,32]. Les auteurs énoncent en supplément qu'augmenter le taux de cisaillement impacte essentiellement la dispersion plutôt que l'intercalation ; c'est le temps de séjour qui laissera le temps au système de s'intercaler [29,43]. En effet, la différence de pressions entre l'état d'agrégat et intercalé est aux alentours de 24 MPa alors que le cisaillement a un ordre de grandeur d'environ 0,1 MPa [55], ce qui indiquerait que le cisaillement ne permet pas à lui tout seul de créer l'intercalation de l'argile en cours de procédé. Pour confirmer ces propos, des travaux d'une thèse concernant l'ajout de MMT dans du polypropylène (PP) ont prouvé que diminuer le débit et augmenter la vitesse de rotation (temps de séjour et taux de cisaillement plus importants) ont permis d'avoir une meilleure exfoliation [56]. Cependant, la température, le temps de séjour et le cisaillement ne doivent pas être exagérés pour éviter la dégradation du polymère [17,27].

I.2.3. Structure et propriétés thermomécaniques

Le groupe Toyota a été le premier à développer des NC à base de polyamide 6 ou de polyimide chargés avec de la montmorillonite (MMT) dans le début des années 90 [57–59]. De tels systèmes matrice polymère/MMT ont ensuite suscité de l'intérêt comme en témoignent Ray et Okamoto qui ont passé en revue la littérature qui décrit les propriétés des NC, de la stabilité thermique aux propriétés barrières tout en passant par les diverses propriétés mécaniques [47]. Les études se sont également concentrées sur la thermodynamique d'intercalation des feuillets par la matrice polymère [53], la relation structure-propriétés [60] ou encore la rhéologie des NC à l'état fondu [61].

1.2.3.1. Caractérisation de la morphologie des nanofeuillets

Les propriétés des NC à base de nanofeuillets sont étroitement liées à la morphologie des nanocharges, aussi bien avec leur niveau d'exfoliation/intercalation (dispersion), leur distribution dans la matrice ou leur orientation. Le niveau d'exfoliation/intercalation est le sujet principal d'étude puisqu'il est difficile d'obtenir un bon niveau alors qu'il permet de développer la surface de contact entre la matrice et la charge, et donc l'apport de la charge sur les propriétés du matériau [35]. Les nanocharges peuvent être ajoutées à hauteur de 2 à 8 %m dans le PLA pour améliorer les propriétés du matériau, comme il a été passé en revue par Lim *et al.* [26]. Au-delà de ces concentrations, la proportion d'agrégats augmente. Ces agrégats forment alors des défauts dans le matériau de matrice polymère, infligeant l'inverse de l'effet désiré. Ce phénomène lorsque de la charge est ajoutée au-delà d'une concentration critique est dû à une augmentation de l'interaction charge/charge au lieu de celle entre la matrice et la charge [40]. Diminuer la fraction massique de MMT améliore l'exfoliation, surtout sous 3 %m, ce qui améliore les propriétés générales [35,38,49]. La caractérisation de la morphologie des NC doit par conséquent être associée aux propriétés finales du matériau. Diverses techniques permettent d'arriver à cette fin : la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique en transmission (MET), l'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et la rhéologie.

La DRX permet la mesure des distances interfoliaires *via* la loi de Bragg (voir l'Équation I-2). En comparant la distance basale de la OMMT seule à celles des NC, il est possible d'obtenir une indication du niveau d'intercalation. Plus l'angle devient faible, plus les feuillets sont considérés éloignés les uns des autres [31]. Dans le cas d'une exfoliation, la structure cristalline disparait pour le plan (001), seuls les pics au-delà de $2\Theta = 10^{\circ}$ traduisent la présence de l'argile puisque la cristallinité de distance interréticulaire très faible dans le feuillet reste inchangée. Les acquisitions de spectres en DRX permettent également de déduire le nombre moyen de feuillets dans un empilement de feuillets intercalés ou agrégés (voir l'Équation I-3 [38]).

$$2d\sin\Theta = n\lambda$$
 I-2

Avec *d* la distance interréticulaire, Θ l'angle de Bragg (ou angle d'incidence), *n* l'ordre de diffraction, et λ la longueur d'onde du rayonnement X (égale à 0,15406 nm dans le cas d'une source de Cu K_a).

$$n_p = \frac{\tau - t_{MMT} + d_{001}}{d_{001}}$$
 I-3

Avec n_p le nombre moyen de particules dans un empilement, τ la taille de cristallite d'un empilement issu de l'équation de Scherrer (voir l'Équation I-4) et t_{MMT} l'épaisseur d'un feuillet de MMT.

$$\tau = \frac{k\lambda}{\beta\cos\Theta}$$
 I-4

Avec k une constante supposée égale à 0,9 et β la largeur du pic à mi-hauteur et situé à 2 θ .

La MET sert à visualiser le niveau d'exfoliation de la MMT qui n'est pas visible en DRX du fait de l'absence de cristallinité du plan (001). Cependant, d'après Eng *et al.* [62], l'observation de

l'intercalation de la MMT avec un polyester se verrait peu en MET, mais serait mieux aperçue par DRX et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en visualisant le gonflement des feuillets et les interactions intermoléculaires. La microscopie, bien qu'elle semble à première vue bien apprécier ce taux d'intercalation/exfoliation, est en réalité peu fiable, la résolution et la représentativité du cliché ne permettant souvent pas d'être certain des observations. Il est préférable de se tourner vers des techniques quantitatives telles que la DRX ou la rhéologie en complément (voir I.2.4.2.).

I.2.3.2. Structure cristalline de la matrice et phase amorphe

Le PLA est un polymère semi-cristallin dans le cas où il est constitué d'au moins 90 à 93 % d'un même homopolymère [17]. De plus, il est dit polymorphe puisqu'il possède plusieurs formes cristallines : α , β , et γ [26]. La phase α a la structure cristalline la plus stable et est pseudo-orthorhombique à conformation de chaîne hélice 10/3 et la β orthorhombique à conformation de chaîne hélice 3/1 [63]. Cette forme β apparaît lorsque la forme α est contrainte en élongation à haute température [64]. La forme γ s'obtient par cristallisation épitaxique sur un substrat d'hexaméthylbenzène et est aussi orthorhombique [65]. Une forme métastable α ' (aussi dénommée forme δ [66]) a été découverte plus tard et se formerait exclusivement sous 100 °C, alors que la forme α cristalliserait au-delà de 120 °C, avec une coexistence des deux phases à des températures de cristallisation intermédiaires [67].

Étant un polymère semi-cristallin, le PLA passe par plusieurs transitions de phase avec une variation thermique qui comprennent la transition vitreuse, la cristallisation, la fusion et la cristallisation à froid :

- La température de transition vitreuse T_g se situe dans les alentours de 60 °C. Elle peut cependant varier en fonction de la masse molaire [68] et dans une moindre mesure avec la pureté optique [69]. En analyse mécanique dynamique (AMD), Cock *et al.* [70] ont visualisé un pic de la tangente de l'angle de perte⁹ vers 90 °C qu'ils ont désigné comme étant une modulation de la densité précédant la formation d'une phase cristalline (pré-cristallisation).
- La cristallisation et la cristallisation à froid répondent à des phénomènes cinétiques qui dépendent de plusieurs paramètres dont la vitesse de variation de la température ou la masse molaire du polymère, ce qui peut modifier la taille des cristallites ou le taux de cristallinité par exemple. Le taux de croissance du rayon des cristaux peut ainsi décroître quand la masse molaire du polymère augmente [71]. Cependant, le taux de cristallinité du PLA ne dépasserait pas les 37 % [16].
- La température de fusion du PLA se situe environ entre 160 et 185 °C. Une fois encore, plusieurs paramètres modifient ces valeurs. Par exemple, la structure α a une température de fusion proche de 185 °C, tandis que la forme β a une température de fusion vers 175 °C. Le cas de la transition

⁹ tan δ , définie comme le rapport du module visqueux sur le module élastique.

d'une structure cristalline désordonnée à ordonnée se traduit en analyse enthalpique différentielle (DSC) soit par un pic exothermique à l'état solide de la forme α ' à α avant la fusion [67], soit par une fusion des différentes formes cristallines ou fusion/recristallisation de cristaux imparfaits en une phase plus stable suivie de sa fusion. Ces derniers phénomènes pouvant être proches en température, ils se traduisent par un pic complexe multiple voire par un épaulement des pics endothermiques de fusion en DSC [72,73].

Incorporées dans une matrice, les charges sont connues pour modifier la structure cristalline et les transitions de phase puisqu'elles font obstacles à la mobilité des chaînes polymères en étant une gêne stérique. La modification de ces propriétés est impactée par la nature de la charge, la fraction volumique et la morphologie. Le cas des argiles a été reporté dans la littérature comme étant un agent nucléant dans divers polymères (PLA, PE, etc.) qui influe sur les mécanismes de nucléation et la taille des cristallites, avec ou sans modification de la structure cristalline. Le taux de cristallinité peut alors varier entre la matrice pure et les NC et modifier les propriétés mécaniques et rhéologiques [74].

Chu et Wu [75] ont étudié la cristallisation isotherme avec l'équation d'Avrami et ont montré que l'énergie d'activation change de signe après 105-110 °C avec une augmentation de cette énergie dans les deux domaines de température avec l'ajout de 3 %m de MMT dans du PLA. Cette augmentation de l'énergie d'activation traduirait la gêne stérique engendrée par l'incorporation de charge et pourrait retarder la cristallisation vers les plus basses températures lors d'une analyse DSC. Cette modification du mécanisme de cristallisation du PLA par la MMT entraîne également de plus petites sphérulites¹⁰ au profit d'une plus forte densité de nuclei [76]. Krikorian et Pochan [63] ont révélé l'impact de la morphologie sur ces cinétiques et mécanismes de cristallisation pour un système PLA/OMMT. Ainsi, comparée à une morphologie intercalée, une morphologie exfoliée diminue la cinétique de nucléation des sphérulites. La morphologie intercalée a ainsi montré un taux de cristallinité plus important et une température de fusion plus élevée que celle pour la morphologie exfoliée.

D'autres études ont complété l'impact de la MMT sur les transitions en étudiant la température de cristallisation froide et la température de fusion en fonction de différentes concentrations en MMT dans du PLA [77]. La température de cristallisation froide a alors atteint un minimum vers 5 %m avec une diminution d'environ 10 à 12 °C par rapport au polymère nu qui s'expliquerait par le rôle d'agent nucléant de l'argile qui accélérerait le mécanisme de cristallisation froide. Lee *et al.* [78] ont étudié le PLLA chargé avec de la MMT et ont observé de même une diminution des températures de cristallisation froide et de fusion d'environ, respectivement, 20 °C et 9 °C entre le PLLA pur et le PLLA chargé avec 5,8 %m de MMT. L'augmentation de la température de cristallisation froide surviendrait à plus hautes concentrations à cause de la bonne affinité de la MMT avec le PLA qui, cette fois-ci, jouerait le rôle d'obstacle à la mobilité et à l'arrangement des chaînes polymères avec une diminution du taux de

¹⁰ Pour rappel, la taille des cristallites est calculable *via* l'équation de Scherrer (voir l'Équation I-4) au même titre que pour les nanocharges.

cristallinité. Di *et al.* [77] ont également reporté une structure cristalline différente du PLA en présence de la charge et Saiter *et al.* [79] ont observé deux pics de fusion qu'ils ont attribué au passage d'une structure métastable α ' à une structure plus stable α . Cette multi-fusion est d'autant plus visible que la MMT est ajoutée puisque celle-ci augmente le désordre dans la structure cristalline. Cette transition n'était apparue que sous la forme d'un épaulement lorsque le polymère n'était pas chargé.

De façon similaire à la cristallisation, les nanofeuillets diminuent la mobilité des chaînes polymères qui ont alors également un impact sur la température de transition vitreuse. Ainsi, d'après les travaux de Krishnamachari *et al.* [40], de 0 jusqu'à 2-3 %m dans du PLA, cette température a été notée supérieure de 8 °C du fait de la bonne exfoliation/intercalation des feuillets et de la cohésion des chaînes *via* les interactions hydrogènes entre la charge et la matrice. Au-delà de ces fractions, la température de transition vitreuse a diminué. Lai *et al.* [80] ont cependant observé une continuelle diminution de cette même température de 0 à 5 %m. Une compétition serait alors à l'origine de ces différentes observations avec une augmentation de la température de transition vitreuse causée par la baisse de mobilité de chaînes polymères et une diminution causée par la réduction de la masse molaire de la matrice avec l'incorporation des nanocharges. D'autres auteurs ont également attribué la diminution de la température de transition vitreuse à un possible effet plastifiant causé par l'onium [38,40].

I.2.3.3. Renfort mécanique

L'ajout de charge dans une matrice polymère permet de renforcer mécaniquement le matériau obtenu. De nombreuses études montrent la modification des propriétés mécaniques avec l'ajout d'argiles comme en témoignent Alexandre et Dubois en passant en revue la littérature [35]. Le test de traction en mécanique continue est un essai classique permettant d'obtenir facilement le comportement élastique d'un matériau et sa résistance jusqu'à la rupture. Le module de Young (ou module élastique) d'un matériau, ses résistances élastique, maximale et à la rupture, et ses déformations correspondantes sont mesurés à partir de cet essai. Les propriétés en flexion sont corrélées aux propriétés en traction [81]. Ainsi, à partir des modifications des propriétés en traction *via* l'ajout de charge sont déduites les modifications des propriétés en flexion. Un essai complémentaire classique pour étudier le comportement mécanique des matériaux est le test de compression. Ce test est d'ailleurs parfois utilisé pour les applications en ingénierie des tissus osseux avec les implants osseux utilisant le PLA ou le PCL et renforcé avec de la MMT et/ou de l'hydroxyapatite et dont les matériaux sont généralement soumis à des efforts en flexion et en compression [82]. L'essai de compression est cependant plus adapté pour l'étude de NC fortement poreux, voire sous la forme de mousse.

L'ajout de 1 à 5,8 %m de MMT dans le PLA augmente le module d'Young de 15 à 40 %, mais ce renforcement se fait au détriment de la ductilité dont la diminution peut atteindre jusqu'à 50 %, et 83 % pour l'allongement à la rupture [37,78]. La morphologie est importante pour obtenir le renforcement

mécanique. Rhim et al. [83] ont ainsi attribué la diminution de la résistance maximale et de l'allongement à la rupture avec 5 %m de MMT à une mauvaise distribution des charges qui ont agi comme des défauts. Une faible interaction charge/matrice créerait aussi des cavités et une rupture prématurée du matériau sollicité en traction. Une particularité survient toutefois pour des faibles concentrations. Une augmentation de l'allongement a été observé pour des concentrations inférieures à 2-4 %m pour différents systèmes PLA/OMMT par Chang et al. [36] ; au-delà de ces concentrations, les argiles s'agglomèreraient en tactoïdes (mauvaise dispersion) et créeraient des défauts qui diminuent la résistance maximale et l'allongement à la rupture. D'après Lai et al. [80], sous 1 %m, le module de Young chute et l'allongement à la rupture augmente drastiquement (atteignant les 200 % au lieu de 5 %) pour un système PLA/C30B. Sous cette concentration, les feuillets se présentent essentiellement sous la forme exfoliée et l'ajout d'argile tend à inverser la variation des propriétés par rapport aux plus fortes concentrations. Ce phénomène est supposé causé par les feuillets qui, lorsqu'ils sont exfoliés, ne vont plus avoir un rôle d'agent nucléant (rayon critique trop faible pour induire une germination [20]) et vont plutôt s'insérer entre les chaînes du polymère et créer une interphase plastifiée non négligeable avec des charges à hautes surfaces spécifiques. Similaire à la variation de transition vitreuse, un effet plastifiant induit par l'onium est envisagé [38] et serait amplifié lorsque les nanofeuillets libèrent l'onium en étant exfoliés [80].

Il a été montré *via* un modèle moléculaire [84] que la zone faisant l'interface entre une particule de taille effective inférieure à 100 nm (cas des nanofeuillets exfoliés) et la matrice polymère avait des propriétés micromécaniques particulières en prenant en compte la taille des particules, la structure moléculaire et les interactions. Cette interphase posséderait une densité plus faible, dans le cas d'une interaction charge/matrice limitée, qui causerait à la fois un module de Young et un module de cisaillement plus faibles quand la structure moléculaire interfaciale est, en volume, de l'ordre de grandeur des particules. Pour des particules dont les dimensions sont supérieures à 100 nm (cas des tactoïdes), des modèles à plus grande échelle sont donnés avec le modèle de Halpin-Tsai et celui de Mori-Tanaka. Ils ont été comparés par Lai *et al.* [80]. Le modèle de Mori-Tanaka s'est avéré plus représentatif de l'expérience pour les concentrations supérieures à 1 %m puisque ce modèle s'applique préférentiellement aux charges sous forme de disque sans considérer d'interphase, tandis que le modèle de Halpin-Tsai considère plutôt les charges sous forme de fibres ou de tubes, également sans interphase. Ces modèles permettent de modéliser l'augmentation des modules avec l'ajout de nanocharges tant que les teneurs restent suffisamment élevées et que l'effet d'une interphase sur les propriétés du NC avec des feuillets exfoliés est écarté.

I.2.3.4. Tenue à la dégradation thermique

Le PLA est sujet à différentes voies de dégradation thermique selon les conditions de dégradation dont les principales sont [85] :

- hydrolyse en présence de trace d'eau,
- oxydation par voie radicalaire des groupements esters,
- transestérification intermoléculaire ou intramoléculaire, non radicalaire ou radicalaire.

La dégradation par hydrolyse, quelle que soit la température, est contrôlable lors des procédés de compoundage et de mise en forme à l'état fondu avec un séchage approprié. Il convient alors de diminuer la teneur en eau à une valeur inférieure à 0,025 % [26]. Plus généralement, une température au-delà de 200 °C est déconseillée pour limiter les phénomènes de dégradation par échange intra et intermoléculaire, cis-élimination, et réactions radicalaires et non radicalaires concertées [86].

La MMT est utilisée comme agent retardateur de flamme dans le PLA grâce à sa géométrie particulière en nanofeuillet [87]. En effet, l'ajout de particules dans une matrice polymère abaisse la mobilité des chaînes polymères en plus d'augmenter le taux de cristallinité en fonction de l'affinité argile/polymère. De ce fait, l'ajout d'argile retarderait et ralentirait la dégradation thermique en diminuant la diffusion des produits de dégradation vers l'extérieur du système et en empêchant la rencontre des réactifs pour la dégradation thermique du PLA. Ces phénomènes tendraient à augmenter la température maximale d'utilisation du NC par rapport au polymère seul d'environ 9 °C avec l'ajout de 5 %m de MMT [37]. Un phénomène de migration des argiles vers la surface du matériau en cours de dégradation a aussi été reporté dans la littérature [40] et formerait une barrière protectrice qui, une fois encore, retarderait la dégradation thermique du PLA. Un autre article donne une valeur de l'augmentation de la température de dégradation grâce à 2,5 %m de OMMT : 10 °C supplémentaire à l'onset¹¹ [88].

Cependant, d'autres études rapportent une diminution de la température maximale. Saiter *et al.* [79] ont étudié en analyse thermogravimétrique (ATG) l'impact de l'ajout de la OMMT sur la dégradation du PLA. Ils ont observé une diminution de la température à l'onset qu'ils expliquent comme étant causée par la diminution de la longueur des chaînes polymères par le procédé d'élaboration (mélangeur interne) avec l'instabilité thermique inhérente à cette diminution de masse molaire. Ils ont donné comme explication l'apport d'eau résiduelle dans la MMT qui facilite la dégradation des chaînes polymères. En effet, les argiles ont un caractère hygroscopique qui leur donne une tendance à adsorber/absorber aisément l'humidité ambiante et faciliter la dégradation du PLA [49,89]. Chang *et al.* [36] ont également observé une diminution de l'onset et de l'endset de dégradation du système PLA/MMT par rapport au PLA non chargé, sans avancer d'explication mais qui pourrait aussi être due à la présence d'eau.

¹¹ L'onset correspond au début du phénomène thermique. De façon similaire, l'endset correspond à la fin du phénomène thermique.

La OMMT possède également une certaine stabilité thermique qui peut être prise en compte dans l'étude de la stabilité du NC, bien que sa proportion soit faible par rapport à celle de la matrice. Il est cependant nécessaire d'en tenir compte pour la mesure de la teneur en MMT. La décomposition de la OMMT suit quatre étapes différentes au cours d'une ATG [90]. La première étape sous 100 °C est attribuée à la perte d'eau entre les cristallites. La deuxième étape et la troisième sont quasiment simultanées. Le départ des molécules d'eau dans les espaces interfoliaires se situe dans les alentours de 270 °C et la dégradation de l'onium se déroule entre 180 et 500 °C. Finalement, au-delà de 500 °C la quatrième et dernière étape est assignée à la décomposition des feuillets d'argile *via* une déshydroxylation avec départ d'eau des fonctions hydroxyles.

I.2.4. Rhéologie à l'état fondu des nanocomposites

La capacité qu'a un NC à être manipulé dans un procédé est impacté par son comportement rhéologique. Le taux de cisaillement, la température et la masse molaire de la matrice ont été reportés comme étant trois variables majeures ayant un rôle dans le comportement rhéologique du polymère dans un procédé d'extrusion [26]. L'ajout de charge dans une matrice polymère modifie nécessairement ce comportement en changeant la manière dont la matrice s'écoule. Les interactions sont multiples et comprennent les interactions matrice/matrice, matrice/charge et charge/charge. En considérant les NC à l'état fondu, les lois de suspension permettent de prédire l'augmentation de la viscosité relative apparente¹² avec l'ajout de charges. Ainsi, plus la matrice est chargée, plus la viscosité augmente. En conséquence, la capacité des NC à être utilisés en procédé pourrait fortement se détériorer et leur comportement rhéologique a été le sujet de nombreuses études. Du fait de la surface spécifique développée par les nanocharges, des phénomènes particuliers ont été observés pour des fractions volumiques très basses.

I.2.4.1. Comportement rhéologique général

Le comportement du PLA a été étudié dans de nombreuses études qui ont révélé un comportement Newtonien à bas cisaillement suivi d'un comportement pseudoplastique (ou rhéofluidifiant) à plus haut cisaillement. Ce type de comportement est fréquent avec les polymères et de nombreux modèles permettent de le prédire. Dans le cas des polymères linéaires, la règle de Cox-Merz est applicable (voir l'Équation I-5) et permet de confondre la viscosité complexe en rhéologie dynamique avec la viscosité en rhéologie à flux constant pour relier les modèles linéaires et non linéaires [91]. Cette supposition permet de relier le comportement rhéologique sur des plages de cisaillement plus importantes et

¹² La viscosité relative apparente est définie pour les suspensions comme étant le rapport de la viscosité apparente du système chargé sur la viscosité du milieu de suspension pur.

d'étudier ce comportement avec des données expérimentales malgré la différence de conditions entre l'expérience et le procédé. Cependant, cette règle n'est plus vraie dans le cas des NC [47,92].

$$|\eta^*|(\omega) = \eta(\dot{\gamma})$$
 I-5

Avec $|\eta^*|(\omega)$ le module de la viscosité complexe en fonction de la fréquence angulaire et $\eta(\dot{\gamma})$ la viscosité en fonction du taux de cisaillement.

L'ajout d'argile dans une matrice polymère impacte aussi le domaine viscoélastique linéaire (DVEL¹³). Plus la fraction volumique en argile est importante, plus le DVEL se réduit [93]. Ainsi, lors d'une campagne d'essais en rhéologie linéaire, il est important de vérifier le DVEL de la formulation la plus concentrée pour connaître la déformation critique à ne pas dépasser pour conserver les mêmes conditions. Il a également été montré par Lertwimolnun et Vergnes avec un système PP/MMT une dépendance du DVEL vis-à-vis de la morphologie des nanocharges [94]. Plus la MMT est exfoliée, plus le DVEL se réduit. En fixant cette fois la déformation à un niveau élevé mais toujours dans le DVEL, le module viscoélastique a été reporté diminuant avec le temps jusqu'à l'élimination du comportement quasi solide du NC [61]. Cette diminution du module élastique serait due à l'orientation des feuillets dans le sens d'écoulement. De ce fait, la structure des NC à l'état fondu peut dépendre du temps d'observation et des conditions opératoires. En effet, Lertwimolnun a également observé lors d'un balayage en temps à faible fréquence et à faible déformation une augmentation du module élastique pour des systèmes PP/OMMT qui pourrait être dû à une réorganisation de la structure du NC [95].

Les propriétés rhéologiques sont modifiées par l'ajout d'argile et le sont d'autant que la charge a des affinités avec la matrice pour bloquer la mobilité des chaînes polymères [49,93]. Des auteurs ont ainsi montré une augmentation des modules élastiques et visqueux avec l'augmentation de la fraction de OMMT dans le PLA [96]. Les propriétés rhéologiques sont essentiellement impactées par les argiles sur de faibles contraintes/taux de cisaillement. À plus haut cisaillement, le comportement rhéologique avec ou sans argile semble se confondre. Dans une matrice PA6 ou PP, Krishnamoorti et Yurekli l'expliquent et le généralisent aux NC *via* l'orientation des charges sous un certain seuil de cisaillement et par la faible importance d'un faible taux de silicate à haut cisaillement [61]. Ces mêmes auteurs expliquent qu'en dessous d'un certain seuil de cisaillement en oscillation, le NC passe d'un comportement quasi liquide à un comportement quasi solide à cause d'une augmentation du module élastique à faible cisaillement jusqu'à l'obtention d'un seuil. Hoffmann *et al.* ont suggéré la formation d'un réseau de percolation tridimensionnel des argiles dans une matrice PS et PA12 [97,98]. Étant donné la polarité négative des fonctions hydroxyles à la surface des feuillets et la charge positive sur le tranchant des feuillets, les argiles lamellaires formeraient une structure « en château de cartes » dans le cas d'une forte

¹³ Le DVEL s'obtient en observant la plage de déformation à une fréquence donnée qui correspond à un module élastique constant. À partir d'une certaine déformation, le module varie et la rhéologie est considérée dans son domaine non linéaire.

exfoliation et d'une concentration en argile suffisante pour permettre les interactions particule/particule. Cependant, les NC ne montrant ni exfoliation ni intercalation se comportent de façon similaire à la matrice pure [98,99]. Le phénomène de percolation peut aussi apparaître à partir d'une certaine concentration en charges. Ainsi, en fixant la fréquence en rhéologie linéaire à une fréquence suffisamment basse pour observer le phénomène puis en reportant le module élastique en fonction de la fraction volumique, il est possible d'obtenir une courbe dont la rupture correspond au seuil de percolation noté Φ_p [100,101]. Ce seuil de percolation a été déterminé dans les alentours de 1 % v.

Stepien et Figiel [38] ont étudié l'impact rhéologique de la MMT sur le PLA en rhéologie non linéaire et ont observé que le matériau non chargé passait d'un écoulement Newtonien à non-Newtonien à une fréquence plus élevée que le matériau chargé avec 3 et 5 % m de MMT. De plus, ces mêmes auteurs ont remarqué que les NC montraient une rhéofluidification plus prononcée que le PLA non chargé allant jusqu'à présenter une viscosité plus faible que la matrice pure. Le phénomène a été suggéré causé par une déformation cisaillante locale plus prononcée dans les alentours des particules qui pourrait changer localement la viscosité de la matrice avec une rhéofluidification plus prononcée. Une observation similaire a été reportée avec un système PA6/OMMT et d'autres systèmes PLA/OMMT [102–104]. Ces auteurs ont avancé un éventuel glissement entre les chaînes polymères de la matrice et les feuillets d'argile ou une diminution de la masse molaire avec l'ajout de la charge lors du procédé de formulation.

I.2.4.2. Modèles rhéologiques classiques

Plusieurs équations ont été développées pour modéliser la viscosité avec le taux de cisaillement. Les plus connues dans la littérature sont les équations quadratiques, le modèle de Cross, le modèle de Carreau-Yasuda et la loi en puissance d'Ostwald-de Waele. Avec le PLA, Ortega *et al.* [105] ont comparé différents modèles en prenant en compte la température et la vitesse de cisaillement : un modèle exponentiel, un modèle de Cross, et un modèle quadratique. Ils ont alors trouvé la meilleure approximation avec l'équation quadratique. Cependant, les modèles quadratiques ont le désavantage de ne pas avoir de significations physiques sur le comportement rhéologique et ne peuvent trouver des applications que dans les limites des conditions expérimentales (matériaux, plage de valeurs des paramètres, etc.). Le modèle de Cross (voir l'Équation I-6) est un meilleur choix pour modéliser le plateau Newtonien (modélisé par η_0) suivi de la rhéofluidification (de pente (n - 1) en échelle double logarithmique) après un taux de cisaillement critique $(1/\lambda)$ [106].

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{1 + (\lambda \dot{\gamma})^{1-n}}$$
 I-6

Avec η la viscosité, η_{∞} la viscosité à taux de cisaillement infini, η_0 la viscosité à taux de cisaillement nul, λ le temps de relaxation, $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement et *n* l'indice de pseudo-plasticité.

En revanche, le modèle de Cross ne permet pas de modéliser parfaitement la transition entre le comportement Newtonien et celui rhéofluidifiant. Il devient alors judicieux de modéliser la viscosité du PLA avec un modèle de Carreau-Yasuda [107] dont le paramètre de Yasuda *a* donne une meilleure approximation de la courbure de transition (voir l'Équation I-7), bien que l'ajout d'un degré de liberté puisse rendre la modélisation délicate avec plusieurs solutions possibles.

$$\eta = \eta_{\infty} + (\eta_0 - \eta_{\infty})(1 + (\lambda \dot{\gamma})^a)^{\frac{n-1}{a}}$$
 I-7

Dans le cas de cisaillement moyen, la loi en puissance d'Ostwald-de Waele est plus appropriée pour seulement approximer la rhéofluidification. Le modèle a du coup l'avantage d'être simple à modéliser avec seulement deux paramètres : le facteur de consistance K et l'indice de pseudoplasticité n :

$$\eta = K \dot{\gamma}^{n-1}$$
 I-8

La percolation des charges argileuses à basses fréquences en rhéologie linéaire à oscillation a été décrite avec le modèle de Carreau-Yasuda en ajoutant un nouveau paramètre (voir l'Équation I-7) : la contrainte seuil σ_0 [95]. L'équation est alors dite « modèle de Carreau-Yasuda à seuil » et devient alors :

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\sigma_0}{\dot{\gamma}} + \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty)(1 + (\lambda \dot{\gamma})^a)^{\frac{n-1}{a}}$$
 I-9

Wagener et Reisinger [108] ont utilisé la pente aux basses fréquences pour semi-quantifier l'exfoliation en modélisant non pas la contrainte seuil comme dans le modèle de Carreau-Yasuda mais plutôt un indice de pseudoplasticité comme dans une loi de puissance. Ils ont alors relié la pente de rhéofluidification aux basses fréquences à un niveau d'exfoliation. Ainsi, pour une même formulation, un niveau d'exfoliation plus élevé diminue *n*, de la même manière qu'une morphologie exfoliée plus développée augmente la contrainte seuil dans le modèle de Carreau-Yasuda à seuil.

I.2.4.3. Principe d'équivalence temps-température

La dépendance de la viscosité en fonction de la température est bien décrite dans la littérature. Dans le cas d'une température bien supérieure à la température de transition vitreuse ($T > T_g + 100$ °C), la loi d'Arrhenius permet la superposition temps-température (TTS) et est plus simple à traiter que la méthode de Williams-Landel-Ferry. Quelle que soit la méthode utilisée, le principe permet de confondre des courbes isothermes grâce à des translations verticaux et/ou horizontaux. La méthode sert à construire une courbe maîtresse pour compléter le comportement rhéologique sur de plus grandes plages de cisaillement ou de fréquence angulaire. Dans le cas des simulations numériques, elle permet également de connaître les propriétés viscoélastiques en fonction du taux de cisaillement et de la température. La TTS s'applique alors sur les modules de perte et de conservation selon les Équations I-10 et I-11.

$$G'(\dot{\gamma}, T) = b_T \cdot G'(a_T \dot{\gamma}, T_0)$$
 I-10

$$G''(\dot{\gamma}, T) = b_T \cdot G''(a_T \dot{\gamma}, T_0)$$
 I-11

Avec G' et G" les modules élastique et visqueux, et a_T et b_T les facteurs de déplacement horizontal et vertical à la température T par rapport à une température de référence T_0 tels que :

$$a_T = \exp\left(\frac{E_{aH}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right)$$
 I-12

$$b_T = \exp\left(\frac{E_{aV}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right)$$
 I-13

Avec E_{aH} et E_{aV} respectivement les énergies d'activation horizontale et verticale, et R la constante des gaz parfaits prise égale à 8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹.

En rhéologie linéaire, le principe de TTS est applicable à la condition que la même nanostructure soit atteinte comme démontré par Zouari *et al.* [109], mais cette condition ne serait pas requise en rhéologie non linéaire et à haut taux de cisaillement puisque les interactions matrice/matrice domineraient les interactions particule/matrice et particule/particule. L'énergie d'activation a été observée croissante avec le taux de charge pour des systèmes PP/MMT [110] et PLA/MMT [104]. Ray et Okamoto ont également observé une augmentation de l'énergie d'activation avec l'ajout de 3 à 7 %m de MMT dans le PLA mais qui restait sensiblement constante entre les différentes formulations de NC [60].

I.2.4.4. Dépendance avec la masse molaire

La viscosité du PLA se situe environ entre 500 à 1000 Pa.s pour un taux de cisaillement allant de 10 à 50 s⁻¹ dans le cas des PLA à fortes masses molaires [26,74]. Le PLA a un comportement pseudoplastique, non-Newtonien, à haut \overline{M}_w ; à plus bas \overline{M}_w (< 40 kg.mol⁻¹), le polymère fondu suit un comportement Newtonien en situation d'extrusion [111]. Le Marec *et al.* [48] ont reporté la dépendance de la viscosité par rapport à la masse molaire sur la viscosité à cisaillement nul et le temps de relaxation pour un modèle de Carreau-Yasuda, et sur le facteur de consistance pour la loi en puissance comme suit :

$$\eta_0 = \eta_{0,\bar{M}_{w_0}} \left(\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_{w_0}}\right)^{\alpha}$$
 I-14

$$\lambda = \lambda_{\overline{M}_{w_0}} \left(\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_{w_0}}\right)^{\alpha}$$
 I-15

$$K = K_{\overline{M}_{w_0}} \left(\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_{w_0}}\right)^{\alpha}$$
 I-16

Avec \overline{M}_w la masse molaire moyenne en masse, $\eta_{0,\overline{M}_{w_0}}$ la viscosité à cisaillement nul et à une masse molaire moyenne en masse de référence \overline{M}_{w_0} , $\lambda_{\overline{M}_{w_0}}$ le temps de relaxation à \overline{M}_{w_0} , $K_{\overline{M}_{w_0}}$ le facteur de consistance à \overline{M}_{w_0} et α une constante de matériau dépendant de la masse molaire.

Sous une masse critique d'environ 16 kg.mol⁻¹ [111], la constante de matériau varie entre 1 et 1,2 ; audelà, elle varie entre 3,4 et 4,2 [112]. Ainsi, par exemple, en passant de 111 kg.mol⁻¹ à 54 kg.mol⁻¹, la viscosité à un taux de cisaillement de 1 s⁻¹ diminue de 3000 Pa.s à 200 Pa.s [48].

I.2.4.5. Lois de suspension classiques

À bas taux de cisaillement, la viscosité relative apparente, η_r , a été décrite en fonction de la fraction volumique de particules solides comme examiné par Mueller *et al.* [13] : tout d'abord avec l'équation d'Einstein [113] au premier ordre pour les systèmes dilués (voir l'Équation I-17) et au second ordre pour les systèmes semi-dilués qui considèrent les interactions particule/particule (voir l'Équation I-18), ensuite avec l'équation de Krieger et Dougherty [114] (voir l'Équation I-19) – et autres équations dérivées comme celle de Maron-Pierce (voir l'Équation I-20) – jusqu'à une fraction volumique de compactage effectif maximum, Φ_M . Jeon *et al.* [115] puis Aubry *et al.* [93] ont modifié l'équation de Krieger pour confondre la fraction volumique de compactage effectif maximum avec le seuil de percolation (voir l'Équation I-21). La connaissance de la viscosité intrinsèque permet alors de retrouver le rapport d'aspect¹⁴ p définit d'après l'Équation I-22 [116]. Aubry *et al.* [93] ont déterminé de cette manière que le rapport d'aspect était plus faible que prévu et qu'une exfoliation complète n'était pas atteinte pour leurs systèmes. Basé sur ce rapport d'aspect, ils ont pu montrer en assumant une rotation libre des particules que la fraction volumique de percolation devrait se situer vers 0,2 %v mais qu'une fraction plus élevée pourrait s' expliquer par la présence d'agrégats qui réduiraient le rapport d'aspect et donc augmenteraient la fraction volumique de percolation.

$$\eta_r = 1 + [\eta] \Phi_v \qquad \qquad \text{I-17}$$

$$\eta_r = 1 + [\eta] \Phi_v + k([\eta] \Phi_v)^2$$
 I-18

Avec $[\eta]$ la viscosité intrinsèque et k une constante d'interaction.

¹⁴ Le rapport d'aspect d'une particule de la forme d'un disque est défini comme le rapport de son diamètre sur son épaisseur.

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\Phi_v}{\Phi_M}\right)^{-[\eta]\Phi_M}$$
 I-19

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi_v}{\phi_M}\right)^{-2}$$
 I-20

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi_v}{\phi_p}\right)^{-[\eta]\phi_p}$$
 I-21

$$[\eta] = 2,5 + 0,025(1 + p^{1,47})$$
 I-22

I.3. Fabrication par filament fondu

I.3.1. Procédés de fabrication additive

I.3.1.1. Les différentes technologies : avantages et limites individuels

La fabrication additive (FA) a ses origines dans la topographie et la photosculpture il y a plus de 160 ans mais ne se développe que depuis une quarantaine d'années. La première technique est née en 1972 par Ciraud qui proposa la méthode par dépôt de poudre et frittage au laser [5]. De nombreuses autres techniques ont vu le jour dans les années 80 (voir Tableau 1).

Nom	Acronyme	Années de développement
Stéréolithographie	SLA	1986 - 1988
Durcissement de sol solide	SGC	1986 - 1988
Fabrication d'objets laminés	LOM	1985 - 1991
Dépôt de fil fondu	FDM	1988 - 1991
Frittage sélectif par laser	SLS	1987 – 1992
Impression 3D (dépôt sur lit de poudre)	3DP	1985 – 1997

Tableau 1 : Liste de quelques techniques de fabrication additive et de leurs dates de développement (traduite de [117])

Aujourd'hui, la FA inclut toute une gamme de procédés permettant la fabrication par ajout successif de matières dont les trois principaux groupes sont classés selon le type de matériaux utilisés : liquide, solide ou poudre. Tout groupe confondu, les technologies les plus couramment employées sont [4,7] :

- La stéréolithographie (SLA) : Une résine liquide est photopolymérisée couche par couche grâce à un rayonnement. Le procédé est rapide par rapport aux autres technologies avec une très haute résolution de l'ordre du micron. La SLA est en revanche coûteuse et peut emprisonner de la résine non polymérisée dans des cavités fermées. Le post-traitement est nécessaire et peut être fastidieux pour nettoyer la pièce fabriquée.
- Le frittage sélectif par laser (SLS) : Un rayonnement laser permet le frittage d'une poudre qui se solidifie par la suite en refroidissant. La technique permet l'impression de pièces à hautes résistance spécifique et rigidité sans l'utilisation d'un support. Bien qu'elle soit bien détaillée, la pièce reste globalement poreuse. La fusion sélective par laser (SLM) est un procédé similaire où la poudre n'est pas frittée mais fondue.
- La fabrication par filament fondu (FFF) : Un filament est fondu puis extrudé par une buse.
 La technologie est facile à prendre en main, peu coûteuse et permet l'impression de plusieurs matériaux pour une même pièce. La résolution est en générale inférieure à celle des autres technologies en FA. La FFF est aussi connue sous le nom de marque déposée FDM[®] (*Fused Deposition Modeling*, Dépôt de Filament Fondu) ou l'acronyme MEAM (*Material Extrusion Additive Manufacturing*, Fabrication Additive par Extrusion de Matériau). Cette technologie est détaillée dans la partie suivante (voir I.3.1.2.).
- La stratification de couches (LOM) : Un film de polymère ou une feuille de papier est découpé au laser puis assemblé grâce à un adhésif. Le procédé est à la fois peu coûteux et rapide avec une bonne finition de la pièce fabriquée. Le post-traitement consistant à retirer les supports est cependant difficile et peut causer des dommages de la pièce.
- L'impression tridimensionnelle ou impression 3D (3DP) : Un liant est déposé sur un lit de poudre. Le choix des matériaux est large pour un temps d'impression court. La pièce fabriquée peut être toute en couleur mais est fortement poreuse. Le post-traitement nécessite une infiltration et/ou un étuvage pour consolider la pièce finale. Le terme d'impression 3D peut abusivement être employé pour parler de la FA, mais n'est que l'une des technologies parmi d'autres en FA.

I.3.1.2. Focus sur la fabrication par filament fondu

La fabrication par filament fondu est un procédé peu coûteux, sans solvant et facile à mettre en place. La technique FFF est la plus populaire car elle est facile à utiliser [8]. Elle a été développée dans les années 80 [7] et consiste à prendre un filament de polymère, de le tirer grâce à une ou deux roues dentées jusqu'à une tête d'impression, de faire fondre le polymère juste au-dessus de sa température de fusion ou de fluidification dans la tête d'impression de la machine, puis à extruder grâce à la pression exercée par l'entrée de matière *via* une buse le matériau sous la forme d'un dépôt sur un plateau (ou substrat) selon les axes *x* et *y*. Le filament déposé se soude aux filaments voisins précédemment déposés, tant que la température est au-dessus de la température de transition vitreuse, en quatre étapes [14] :

- Mise en contact des surfaces.
- Développement de la surface de contact.
- Diffusion des chaînes polymères à l'interface.
- Randomisation des chaînes.

Une fois la première couche déposée, le plateau se déplace selon l'axe *z* pour laisser place à l'impression de la seconde couche, et ainsi de suite. La pièce est alors fabriquée couche par couche et se solidifie/vitrifie en refroidissant. Les couches sont habituellement déposées en commençant par le contour puis en remplissant l'intérieur. Une deuxième tête peut déposer un deuxième matériau qui sert de support pour consolider la pièce le temps de sa fabrication et de solidification/vitrification (voir Figure 1). Le support est ensuite retiré, souvent par solubilisation dans un solvant pouvant être de l'eau dans le cas d'un support en alcool polyvinylique (PVA).



Figure 1 : Schéma d'une machine d'impression sur la base de la technologie FFF (issu de [118])

I.3.2. Matériaux utilisés pour la fabrication par filament fondu

I.3.2.1. Matrices pures

Plusieurs polymères thermoplastiques sont utilisables avec la FFF. Parmi tous, les plus courants sont l'acrylonitrile butadiène styrène (ABS), le polycarbonate (PC), les mélanges ABS-PC et l'acide polylactique (PLA) [119]. Cependant, le polyéthylène téréphtalate (PET), le polycaprolactone (PCL), les polyaryléthercétones (PAEK) dont le polyétheréthercétone (PEEK), le polypropylène (PP), le polyvinylalcool (PVA, surtout pour les supports), les polyamides (PA), et le polystyrène (PS) sont également utilisés et étudiés dans la littérature avec la technologie FFF. Ces matériaux sont essentiellement choisis pour leur caractère amorphe ou leur faible taux de cristallinité pour deux raisons :

- Le polymère n'a pas besoin de dépasser sa température de fusion (ou très peu) pour voir sa viscosité diminuer. Une élévation de température au-delà de la transition vitreuse suffit à ramollir le matériau polymère. Le filament déposé a alors une viscosité suffisamment haute pour maintenir sa forme le temps du refroidissement et de sa solidification [120].
- La cristallisation augmente la densité du matériau polymère qui voit son volume varier en compensation. Ainsi, un polymère cristallin a un retrait plus important lors du refroidissement qu'un polymère amorphe. La cristallisation conduit à un différentiel de retrait volumique et donc à un gauchissement de la pièce imprimée, d'autant plus vraie lorsque le refroidissement est non uniforme sur l'ensemble de la pièce fabriquée [121].

Le PLA présente de plus hautes performances que l'ABS et une meilleure tenue sur des géométries en ligne ou en nid d'abeille, bien que le PLA ait un allongement à la rupture environ deux fois plus faibles [122]. En effet, le PLA possède une meilleure résistance thermomécanique et est moins impacté par les défauts d'impression, celui-ci développant un meilleur soudage entre les filaments formés et une meilleure adhésion entre les couches imprimées [123]. Son retrait est également plus faible que celui de l'ABS après fabrication [82] et il est ainsi moins sensible aux problèmes de gauchissement [124].

I.3.2.2. Composites

Les premières études utilisant les composites pour la FA ont commencé avec des microcomposites. Entre autres, le PLA a déjà été chargé avec des microfibres de bois et de carbone (100-150 μ m de longueur, diamètre de 7,2 μ m) [125,126]. Avec de l'ABS, il est possible de fabriquer des pièces par FFF avec des fibres courtes de verre, mais l'ajout d'un plastifiant et d'un compatibilisant est nécessaire pour outrepasser les problèmes de rigidité du filament et d'alimentation de la machine d'impression [127]. L'utilisation de fibres courtes de carbone (entre 200 et 400 μ m de longueur) et de nanofibres de carbone (100 nm de diamètre pour 100 μ m de longueur) est possible en FFF avec de l'ABS [128], et laisse donc penser à la faisabilité d'utiliser des charges nanométriques pour d'autres matrices polymères. Cependant,

quel que soit le type de charge, une fragilité des composites sous la forme de filament peut conduire à une impossibilité d'alimenter la machine d'impression et l'incorporation de charge peut causer un colmatage de la buse, lui-même causé ou non par une agrégation des charges [11].

Jusqu'en 2016, les revues n'ont fait état d'aucune étude en FFF avec des NC à base de PLA [123]. L'état de l'art indique également peu de littérature sur l'utilisation de nanocharges en FFF [11,12], reportant des problèmes sur l'agglomération des charges lors du procédé de FA, d'accumulation de charges dans la buse, etc. En général, l'utilisation de nanomatériaux est peu courante, la FA ayant surtout fait l'objet d'études avec des fibres pour fabriquer des composites [7]. L'utilisation de la FFF a tout de même été étudié très récemment avec des NC à base de matrices PCL ou ABS avec des charges minérales comme la montmorillonite ou l'hydroxyapatite [129,130].

Depuis 2016, à notre connaissance, seuls Zhang *et al.* [131] ont utilisé du PLA nanochargé (avec de l'oxyde de graphène) en FFF pour l'impression de circuits flexibles. Les propriétés conductrices de la charge avec un ajout de seulement 2 à 8 %m dans la matrice PLA ont pu être mises en avant. Une éventuelle orientation des charges lors de l'impression a été envisagée et augmenterait le caractère conducteur du nanomatériau. Des NC à base de nanotubes de carbone dans une matrice PLA ont aussi déjà été fabriqués par FA, non pas par FFF, mais par dépôt de liquide (LDM¹⁵) en utilisant un solvant organique, le dichlorométhane [132]. Cependant, l'utilisation de solvant toxique peut être un frein pour certaines applications (médicales ou alimentaires).

I.3.3. Paramètres de procédé

I.3.3.1. Paramètres géométriques

Plusieurs paramètres sont modifiables dans les options des machines d'impression par FFF pour, par exemple, améliorer le rendu de la pièce fabriquée ou modifier directement ou indirectement la mésostructure. De nombreux paramètres sont à prendre en compte pour fabriquer une pièce en FFF avec le moins de défauts possibles. Les plus courants sont : la géométrie de la pièce et le mode de remplissage, le nombre de contours, l'orientation, et la hauteur d'une couche [118,133–135].

Il est possible d'orienter le dépôt du fil d'un certain angle. Un angle de 0° correspond généralement à une orientation du dépôt dans le sens de la longueur de la pièce. Dans le cas d'une éprouvette de traction, 0° correspond au sens de traction. Éventuellement, une alternance des angles de dépôt entre chaque couche permet de diminuer l'anisotropie de la pièce. Dans le cas d'une déposition croisée, les couches impaires sont imprimées à un angle de déposition Θ et les couches paires à un angle $\Theta \pm 90^{\circ}$. Ce type

¹⁵ Similaire à la FFF, le composite est déposé sous la forme d'un filament. Il n'est cependant pas fondu pour passer à travers la buse mais solubilisé dans un solvant très volatil. La tenue du matériau après impression ne se fait plus par refroidissement mais par évaporation du solvant.

de déposition est noté Θ/Θ -90° et les cas les plus courants considèrent une déposition croisée à 90°/0° ou 45°/-45°. Les cas non binaires peuvent prendre en compte trois ou plus angles de déposition différents comme la combinaison $60^{\circ}/30^{\circ}/0^{\circ}$. Tous ces cas concernent les remplissages par balayage de la couche. Il existe des manières différentes pour remplir partiellement une pièce comme un dépôt en forme de nid d'abeille (remplissage hexagonal). Ce remplissage peut être paramétré en modifiant la taille de l'hexagone. En revenant au cas du remplissage par balayage, une porosité peut également être induite par ce mode en espaçant l'écart entre deux dépôts voisins. Le terme anglosaxon couramment employé est « air gap ». La géométrie du dépôt peut également être modifiée au niveau de la section du dépôt de filament. Bien que la largeur du cordon de fil déposé soit dépendante du diamètre de la buse installée, la hauteur peut être contrôlée en déplaçant le substrat par rapport à la position de la buse d'impression. Les différentes parties de la pièce fabriquée peuvent être imprimées avec des paramètres indépendants : la hauteur de la première et dernière couches et l'épaisseur du contour peuvent être différentes de l'intérieur de la pièce. Cependant, l'épaisseur du contour ne peut être modifiée qu'en augmentant le nombre de contour. Finalement, une dernière orientation de l'impression peut être décidée sur l'orientation de la pièce plutôt que l'orientation du dépôt de filament. L'orientation spatiale des couches est fonction de cette orientation de la pièce fabriquée. Le choix appartient à l'expérimentateur qui doit prendre en compte la meilleure orientation pour améliorer le rendu et la faisabilité d'une impression selon les courbures et les angles de la pièce à imprimer ainsi que de ces spécificités d'utilisation.

I.3.3.2. Paramètres thermocinétiques

D'autres paramètres n'influent pas (directement) sur la géométrie de la pièce fabriquée. La température est l'un de ces paramètres. Elle modifie la viscosité du matériau et sa capacité à passer à travers la buse et à se déposer. Des phénomènes de coulures peuvent se produire dans le cas d'une trop forte température et des lacunes de matière dans le cas opposé à cause d'une difficulté à l'écoulement si le matériau semifondu n'est pas assez fluide. Cependant, les technologies actuelles ne permettent que d'imposer une consigne de température. Aucune donnée sur la température matière en sortie n'est retranscrite par la machine. Un second paramètre n'influe pas directement la géométrie de la pièce fabriquée : la vitesse de déplacement de la buse d'impression (appelée également « vitesse de déposition » ou « vitesse d'impression »). Elle impacte la capacité du polymère à se déposer. Une vitesse excessive, bien qu'elle puisse être avantageuse en matière d'économie de temps, peut entraîner des défauts d'impression (en ne laissant pas le temps au polymère d'adhérer) voire des échecs d'impression. La soudure entre les filaments est importante pour que la pièce ait une certaine adhésion inter- et intra-couches. La cinétique de diffusion lorsque le polymère est encore suffisamment chaud (au-dessus de T_f ou a minima au-dessus de T_{g}) est un paramètre à prendre en compte. Le plus simple serait d'ajouter de la matière pour augmenter la surface de contact entre deux filaments et être certain de leur cohésion, soit en augmentant le flux de matière pour étendre la matière au-delà de sa largeur de cordon de fil déposé, soit en imposant un espacement entre les filaments déposés négatif pour les forcer à se mettre en contact. Des auteurs ont travaillé sur cette soudure au cours d'un procédé de FFF avec de l'ABS mais leur modèle n'est pas suffisant pour modéliser l'intégralité des phénomènes dont ceux concernant l'extrusion [14]. Il est toutefois possible, sur les machines équipées de cette technologie, de contrôler la température ambiante (dite « température d'enveloppe ») autour de la pièce en cours d'impression pour conserver la température plus longtemps au-dessus de la température de transition vitreuse et permettre le soudage des filaments déposés [136]. De façon générale, le contact régulier entre deux dépôts voisins n'est permis que si le filament est sensiblement constant dans son diamètre. Dans le cas contraire, le débit ne peut pas être contrôlé et un mauvais comblement de la pièce peut se produire aléatoirement.

I.3.4. Propriétés mécaniques des matériaux imprimés

Les propriétés mécaniques des matériaux imprimés sont directement dépendantes de la mésostructure des pièces fabriquées, elle-même dépendante des paramètres d'impression. Les propriétés mécaniques doivent donc prendre en compte les valeurs de paramétrage avant tout.

I.3.4.1. Espacement entre filaments déposés voisins

Les auteurs s'accordent pour dire que les paramètres modifiant directement la géométrie sont les plus impactants sur la variation des propriétés mécaniques. En effet, l'espacement entre dépôts voisins modifie directement la porosité et donc réduit les propriétés mécaniques en diminuant la section efficace [137–140]. Le contrôle de l'espacement permet d'obtenir un module de Young deux à trois fois supérieur en réduisant la porosité de 60 % [137]. En FFF, l'existence de ce remplissage incomplet impose aux pièces ainsi fabriquées de n'atteindre que jusqu'à environ 60 % de leur résistance à la traction par rapport à des pièces formées par injection [10]. L'intérêt de compenser cette baisse de propriétés est une évidence pour certaines applications, et le contrôle des paramètres et/ou l'incorporation de charges pour réduire l'écart prennent tout leur sens. Too et al. [141] ont utilisé une équation pour prédire la porosité d'un matériau fabriqué par FFF en fonction de l'espace entre deux fils de polymère. Ils ont ainsi pu montrer qu'un espacement plus important entraînait une porosité plus importante et une résistance à la compression plus faible (20 MPa à 5 MPa pour un espacement allant de 0 à 0,5 mm). Une autre étude a montré qu'une plus forte épaisseur du filament déposé et une distance plus faible entre dépôts permet d'avoir un module de Young plus élevé en diminuant l'espacement entre filaments déposés voisins [137]. Cet espacement peut être réduit en augmentant l'épaisseur du dépôt de fil, en diminuant la vitesse de dépôt et en augmentant le flux de matière.

I.3.4.2. Orientation

L'orientation de la pièce et l'angle de déposition impactent les propriétés mécaniques à cause de l'anisotropie de la pièce fabriquée [142,143]. Dans ce sens, des valeurs plus élevées de modules et de résistances maximales sont observées quand les éprouvettes sont tractées dans la direction du dépôt, c'est-à-dire 0°, puisque la contrainte appliquée est alignée avec la direction de déposition, minimisant les problèmes d'adhésion [123,138,144,145]. À titre d'exemple, une étude testant les propriétés de l'ABS selon l'orientation des filaments a montré que croiser l'orientation entre les couches avec un mode croisé à $10^{\circ}/90^{\circ}$ amène le matériau à de plus faibles propriétés mécaniques par rapport à une orientation à 0° [128]. Cependant, les produits finis peuvent nécessiter des propriétés optimisées dans plus d'une seule direction. Dans cette situation, un dépôt croisé est un bon compromis malgré que Li et al. [133] aient reporté une anisotropie avec de l'ABS puisque les dépôts selon le mode 45°/-45° ont donné des valeurs inférieures à celles par le mode 90°/0° (de 1370 MPa à 1773 MPa pour le module de Young e.g.), sans prendre en compte l'anisotropie selon l'axe z (sens d'empilement des couches imprimées). Une étude réalisée avec du PP a mesuré l'impact de l'orientation du dépôt de fil et a avancé des explications aux phénomènes observés [9]. Une orientation à 0° (sens de la longueur) a montré les meilleures performances mécaniques. A contrario, le modèle croisé 45°/-45° a eu les moins bonnes performances. Les autres orientations ont eu des performances équivalentes, étonnamment pour l'orientation à 90° (sens de la largeur, perpendiculaire à la direction de la force de traction). Les auteurs ont supposé que la cohésion entre les différentes couches est corrompue par l'alternance +45°/-45°. L'article a également indiqué que les performances mécaniques sont 20 % plus faibles que celles pour un PP formé par compression (comparaison réalisée avec le PP imprimé ayant les meilleures caractéristiques mécaniques, orientation à 0°, remplissage à 100 %). Cette perte peut être compensée avec l'ajout de nanocharges. Cependant, De Ciurana et al. [137] ont étudié l'influence de plusieurs paramètres d'une machine utilisant la technologie FFF sur les propriétés du matériau PLA (en compression). Le module de Young avait montré peu d'influence entre un mode croisé 45°/-45° dans qu'à 90°/0° ou 135°/90°/45°/0°. D'autres études suggèrent qu'un dépôt à 0° est défavorable pour les propriétés mécaniques et l'expliquent par le gauchissement qui est plus important quand le filament est déposé sur une grande longueur [146,147], ce qui réduirait les propriétés mécaniques dans le cas d'un dépôt sur l'ensemble de la longueur avec une éprouvette de grande dimension.

I.3.4.3. Hauteur de couche

La hauteur de couche est sujette à discussion. D'un côté, Torres *et al.* [148] ont observé une augmentation de la résistance maximale du PLA quand la hauteur de couche décroissait de 0,3 mm à 0,1 mm de hauteur, à cause d'une porosité moins marquée. Christiyan *et al.* [149] ont confirmé le résultat avec de l'ABS et une augmentation de la résistance en traction et en flexion avec le passage d'une

hauteur de 0,3 mm à 0,2 mm. De l'autre côté, d'autres études avec de l'ABS ont reporté une évolution à double sens avec une diminution suivie d'une augmentation avec l'augmentation de la hauteur de couche [138,139,145]. Cependant, la plage de hauteur de couche sur laquelle se produit l'évolution à double sens est variable et les auteurs ne s'accordent pas dessus ; alors que Sood *et al.* [138] ont reporté une croissance de la résistance en traction pour des hauteurs de couche de 0,127 mm à 0,178 mm, Garg et Bhattacharya [145] ont présenté une décroissance de cette même propriété pour des hauteurs de couches similaires. Mais l'explication avancée reste équivalente, c'est-à-dire une compétition entre la diffusion des chaînes polymères entre les dépôts de filaments voisins, la création de couches d'impression et donc des gradients de température plus importants. Mohamed *et al.* [140] ont conclu sur les mêmes phénomènes pour expliquer l'augmentation suivie de la diminution du module en flexion et de la viscosité complexe quand la hauteur de couche s'accroissait.

I.3.4.4. Vitesse de déplacement de la buse d'impression

La vitesse de déplacement de la buse d'impression rencontre la même problématique que la hauteur de couche avec un désaccord entre les différentes études. Christiyan *et al.* [149] ont conclu qu'une vitesse passant de 30 à 50 mm/s avait un impact sur les résistances en traction et en flexion du PLA et ont montré qu'un maximum était obtenu aux vitesses les plus lentes. Ce résultat est supporté par Tsouknidas *et al.* [150], toujours avec du PLA, avec une décroissance continue de la résistance en traction quand la vitesse augmentait graduellement de 30 à 220 mm/s. Avec de l'ABS, Zhang et Chou [151] ont avancé que les hautes vitesses augmentent les contraintes résiduelles en modifiant les fréquences des cycles de chauffage et refroidissement, ce qui réduit les propriétés mécaniques. Au contraire, les modèles mathématiques de Chacón *et al.* [152] ont montré que les résistances en flexion et en traction sont plus élevées quand la vitesse d'impression était fixée à 80 mm/s plutôt que 20 mm/s avec une orientation de l'éprouvette à plat. Mais les études de Christiyan *et al.* et Chacón *et al.* s'accordent aussi sur une interaction entre la vitesse et la hauteur de couche précédemment discutée. Ils ont révélé un impact réduit de la vitesse d'impression sur les propriétés mécaniques quand la hauteur de couche était paramétrée à une valeur haute jusqu'à n'avoir plus ou presque aucune signification sur les variations de propriétés.

I.3.4.5. Température d'extrusion

Selon plusieurs études [14,136,153,154], la température joue un rôle sur les cycles thermiques, la convection thermique et le soudage entre les matières déposées qui impliquent une modification de la cohésion de l'ensemble de la pièce fabriquée. Dans ce sens, Wittbrodt et Pearce [155] ont fait varier la température d'impression du PLA de 190 °C à 215 °C avec deux valeurs intermédiaires et ont noté que la limite élastique augmentait de façon relativement linéaire avec le paramètre en question. De plus, ils

ont essayé de relier le taux de cristallinité à la variation de propriétés mécaniques mais n'ont pas conclu sur une éventuelle relation entre eux, bien qu'il y ait une dépendance de la température de procédé sur ce taux de cristallinité. De telles observations signifient que plusieurs phénomènes dominent l'effet du taux de cristallinité sur les variations de propriétés mécaniques. Ces phénomènes incluent les procédés de fusion des cristaux, les procédés de cristallisation, le développement de l'interface entre les filaments déposés et la dégradation des polymères. Néanmoins, sur la base des recherches d'Ahn et al. [144], la température n'a pas montré de fort impact et n'a donc pas évoqué autant d'intérêt que les autres paramètres à ce jour dans les études. En réalité, une faible variation des températures étudiées (270 à 280 °C pour de l'ABS) pourrait être une explication à cette observation et une plus large plage de températures pourrait révéler un effet de la température sur les propriétés mécaniques. De ce fait, la plupart des travaux impliquant la température s'est focalisée sur la température d'enveloppe [136] ou le post-traitement thermique [148] pour réduire ou effacer les contraintes résiduelles et augmenter le soudage intra- et inter-couches. Cependant, Spoerk et al. [156] ont montré par la suite que la température d'impression réduit la viscosité et améliore la capacité du filament à se déposer avec une réduction significative de la porosité. En résultat, la résistance maximale était passée d'environ 2 à 60 MPa en imprimant de 200 à 250 °C.

I.3.4.6. Synergie thermocinétique

La vitesse d'impression et la température modifient la viscosité, la surface de contact et la diffusion des chaînes polymères à travers l'interface entre les couches adjacentes (inter-couches) et entre les filaments déposés (intra-couches) comme montré par Bellehumeur et al. [14]. Le soudage a été modélisé par McIlroy et Olmsted [157] qui ont considéré les phénomènes d'interdiffusion et de désenchevêtrement à l'interface. Ce soudage s'est montré principalement dépendant de la température. De plus, la vitesse et la température auraient un impact sur les cycles de chauffage et refroidissement en déplaçant la plage de température des filaments déposés et le temps alloué pour les cycles thermiques (ou la fréquence des cycles) [136]. La qualité du soudage inter- et intra-couches due à l'histoire thermique affecterait l'intégrité de l'ensemble de la pièce fabriquée et donc les propriétés en traction. Tel qu'énoncé par Seppala et al. avec de l'ABS [158], une augmentation de la température d'impression et, dans une moindre mesure, une diminution de la vitesse conduisent à un soudage plus développé. Davis et al. [159] ont reporté la même conclusion avec de l'ABS et un effet positif et dominant de la température. Ils ont expliqué obtenir de plus hautes résistances au cisaillement avec des soudures plus développées grâce à des températures d'impression plus élevées. Mais une augmentation de la vitesse a été observé cette fois positive pour le développement du soudage. Des interactions avec les autres paramètres de procédé pourraient être attribuées à cette différence d'observation.

I.4. Plans d'expériences

L'ensemble des références pour la rédaction de ce résumé sur les méthodologies des plans d'expériences (MPE) se retrouve dans les références bibliographiques [160–165]. Avant de commencer, une terminologie propre employée dans cette partie doit être connue. Le terme de « facteurs » est utilisé pour désigner les paramètres, tandis que la valeur que prend un facteur est dénommée « niveau » ou « modalité » selon si le facteur est, respectivement, quantitatif ou qualitatif. La combinaison de niveaux et/ou de modalités sélectionnée pour une expérience est définie comme étant une configuration.

I.4.1. Généralités sur les plans d'expériences

La MPE regroupe un ensemble de méthodes d'analyse de données expérimentales. Les plans d'expériences ont été développés et appliqués dès 1925 par Sir Ronald Aymler Fisher pour analyser l'effet de plusieurs paramètres, contrôlables par l'expérimentateur, sur une réponse en sortie. La MPE a été par la suite complétée par de nombreuses autres recherches dont de grands noms reviennent souvent : Yates, Plackett et Burman, Box et Hunter, et Taguchi, pour ne citer qu'eux. Elle permet à la fois d'organiser des expériences pour des raisons économiques et de mieux comprendre un système aussi bien pour la résolution d'un problème que la compréhension et l'optimisation d'un procédé. La MPE a alors une place importante dans le monde scientifique et le milieu industriel. Elle permet la planification d'expériences et l'établissement de modèles mathématiques qui représentent au mieux un système avec un minimum d'essais. Il est ainsi possible, en faisant varier tous les facteurs simultanément, d'étudier un système sur les réponses qu'il donne en sortie, y compris les éventuelles interactions entre les facteurs. Les plans peuvent alors servir de méthode de criblage (ou screening) afin d'écarter les facteurs non ou peu influents de ceux qui le sont, ou de méthode d'optimisation (via la méthodologie des surfaces de réponse, MSR) pour connaître les valeurs de chaque facteur qui permettent d'obtenir la valeur de réponse cible ou le maximum/minimum d'une réponse. La MPE prévoit ces deux cas comme étant deux étapes successives – précédées elles-mêmes d'une étape de définition du problème¹⁶ – : le criblage indique quels facteurs sont influents et la MSR montre comment ils influent la réponse, la première étant donc une étape préliminaire pour réussir efficacement la deuxième.

I.4.1.1. Méthodes de criblage

La manière la plus courante est de sélectionner les k facteurs supposés influents et d'y associer juste deux niveaux pour éviter un trop grand nombre d'essais dans l'hypothèse d'un effet linéaire : un niveau bas et un niveau haut qui sont simplifiés pour les calculs par la notation de Yates en -1 et +1. En

¹⁶ QQOQCCP, diagramme d'Ishikawa, grille SMART, etc. L'étape n'est pas détaillée mais reprend les mêmes outils que les méthodes de résolution de problème (MRP) en management de la qualité.

considérant l'ensemble des combinaisons possibles, le plan d'expériences comprend 2^k essais. Il s'agit de plans factoriels complets. Le traitement des données permet alors d'obtenir la différence de réponses entre les deux niveaux¹⁷ pour chaque facteur et pour chaque interaction de facteurs. Cependant, quand k devient grand, le nombre d'essais peut vite devenir impossible à réaliser à cause du problème d'explosion combinatoire. Il existe alors des plans réduits appelés plans factoriels fractionnaires avec $2^{k\cdot p}$ expériences, avec p le facteur de réduction.

Parmi ces plans, les plus courants sont : les plans factoriels fractionnaires classiques qui confondent chaque effet calculé en une somme d'effets simples appelée « contraste », les plans de Plackett-Burman qui ne considèrent aucune interaction et sont construits à partir des plans de Hadamard¹⁸, ou encore les plans Taguchi qui sont des plans factoriels fractionnaires particuliers où certaines interactions seulement sont supposées négligeables et dont les tables sont orthogonales¹⁹. Ces plans ne fonctionnent que si au maximum un seul effet est non négligeable dans le contraste afin d'associer le contraste à un unique effet. L'inconvénient est alors facile à comprendre : la réduction du nombre d'essais s'accompagne d'une réduction de l'information qui ne peut être affranchie que si l'hypothèse d'effets négligeables est vraie. Le terme d'« aliase » est alors employé et des effets sont dits « aliasés » à un contraste. Généralement, le contraste prend en compte un effet de facteur et un effet d'interaction supposé négligeable quand l'interaction entre deux facteurs semble sans lien et improbable. Plus généralement encore, les interactions d'ordre n avant de négliger les interactions d'ordre n - 1. La validité du modèle est alors dépendante de ces hypothèses.

Déjà évoqué, les plans d'expériences s'utilisent en créant un modèle mathématique théorique à partir des résultats dont les coefficients caractérisent l'effet de chaque facteur et chaque interaction considéré potentiellement avec un impact sur la réponse en sortie du système. La formule générale pour les plans d'expériences à *f* facteurs à 2 niveaux est présentée ci-dessous avec les interactions d'ordres 2 et 3 :

$$y_{th} = a_0 + \sum_{i=1}^{f} a_i x_i + \sum_{i=1}^{f-1} \sum_{j=i+1}^{f} a_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^{f-2} \sum_{j=i+1}^{f-1} \sum_{k=i+2}^{f} a_{ijk} x_i x_j x_k$$
 I-23

Avec y_{th} la réponse théorique du modèle mathématique, a_0 la réponse centrale, a_i le coefficient du facteur i, a_{ij} le coefficient de l'interaction d'ordre 2 entre les facteurs i et j, a_{ijk} le coefficient de l'interaction d'ordre 3 entre les facteurs i, j et k, x_i le niveau du facteur i, x_i le niveau du facteur j, et x_k le niveau du facteur k.

¹⁷ La demie-différence est appelée « effet ».

¹⁸ Les matrices de Hadamard *H* sont des matrices carrées d'ordre *N* telles que H'. H = N. I_N avec H' la transposée de *H* et I_N la matrice identité d'ordre *N*.

¹⁹ Une table d'expériences est dite « orthogonale » par rapport à un modèle si tous les éléments de ce modèle sont orthogonaux dans cette table d'expériences, c'est-à-dire si, pour chaque couple de facteurs, tous les couples de niveaux de ces facteurs existent et sont en nombre identique.

Ce modèle mathématique théorique permet de modéliser les expériences en intégrant chaque effet et chaque interaction²⁰ jusqu'à un ordre 3. Cette formule est généralisable avec des ordres supérieurs, aussi bien sur les effets que les interactions, mais les cas sont extrêmement rares.

Le calcul des coefficients pour un modèle à f facteurs à 2 niveaux comprenant des interactions d'ordres 2 et 3 suit les règles suivantes :

- a_0 est la moyenne des réponses du plan d'expérience.
- a_i est la moitié de la différence entre la moyenne des réponses au niveau haut du facteur *i* et la moyenne des réponses au niveau bas du même facteur, ou la différence entre la moyenne des réponses au niveau haut du facteur *i* et la moyenne des réponses du plan d'expériences. Il est aussi nommé « effet du facteur *i* ».
- a_{ij} est la moitié de la différence entre l'effet du facteur *i* quand le facteur *j* est au niveau haut et l'effet du facteur *i* quand le facteur *j* est au niveau bas. Cette opération revient à prendre le quart de la différence entre la somme des moyennes des réponses quand les facteurs sont au même niveau et la somme des moyennes des réponses quand les facteurs sont à des niveaux différents.
- De même, a_{ijk} est le huitième de la différence entre la somme des moyennes des réponses quand les facteurs sont à des combinaisons commutatives de niveaux (haut, haut, haut) ou (bas, bas, haut) et la somme des moyennes des réponses quand les facteurs sont à des combinaisons commutatives de niveaux (bas, haut, haut) ou (bas, bas, bas).

La distinction des effets des facteurs et des interactions influents de ceux non influents est au choix de l'expérimentateur. Il peut choisir une valeur limite « semi-arbitraire » séparant les effets influents et non influents en considérant son système et ce qu'il recherche. Il existe cependant d'autres outils dont le diagramme de Pareto. En listant dans l'ordre décroissant les différents effets dans un diagramme, puis en ajoutant une courbe d'effets cumulés de 0 à 100 %, les effets les plus importants sont récupérés. Le principe de Pareto veut que 80 % des effets soit dû à 20 % des causes. Comme pour la première technique, la valeur limite peut être semi-arbitraire, mais prendre les effets cumulant 80 % des effets totaux est le choix le plus courant. Le diagramme de Daniel a l'avantage d'être moins arbitraire en comparant les distributions des effets. Si des effets suivent une distribution normale, les points reportés sur le graphe s'alignent sur une droite de Henry et les effets associés sont suspectés non influents. À l'inverse, les points en dehors de la droite de Henry, qui ne respectent pas une distribution normale, sont suspectés influents. Dans le cas où les réponses expérimentales sont répétées, des écarts-types sur chaque réponse expérimentale sont calculables et peuvent être comparés aux effets pour discriminer les facteurs

²⁰ Une interaction prend également deux niveaux si les facteurs pris en compte dans l'interaction prennent chacun deux niveaux. Les niveaux sont alors attribués comme étant le produit des niveaux de chaque facteur considéré dans l'interaction.

influents de ceux non influents. La méthode statistique de discrimination des effets par les écarts-types et les calculs associés sont détaillés dans la partie correspondante (voir I.4.4.1.).

Cependant, le choix des valeurs associées aux niveaux des facteurs peut impacter l'effet calculé et différents cas peuvent conduire à des erreurs d'observation (voir la Figure 2) :

Cas 1 : Le cas est idéal. L'effet est linéaire et les valeurs de niveaux suffisamment différentes pour observer convenablement un effet influent.

Cas 2 : Les valeurs sont trop éloignées et l'effet entre les deux niveaux admet une courbure et l'hypothèse d'effet linéaire entre deux niveaux est fausse ; il y a un manque d'information et une omission d'un effet potentiellement plus grand. Dans le pire des cas, les niveaux peuvent donner la même réponse et l'effet est considéré non influent.

Cas 3 : Par crainte du cas 2, les valeurs des niveaux sont choisies trop proches, l'effet est alors de l'ordre de grandeur de l'erreur expérimentale et il est jugé non influent.

Cas 4 : L'hypothèse de linéarité n'est pas vraie, mais approximativement correcte. Les niveaux n'admettent pas d'optimum entre eux et les valeurs sont à un écart raisonnable pour observer un effet sans s'éloigner de l'hypothèse d'effet linéaire. L'effet est alors réel mais uniquement vrai dans son domaine expérimental. Il s'agit du cas réaliste et préférable.



Figure 2 : Différents cas de choix des valeurs de niveaux sur l'effet d'un facteur à deux niveaux

I.4.1.2. Méthodologie des surfaces de réponse

La MSR est une suite possible de la méthode de criblage vue précédemment. Cette méthodologie comprend plusieurs types de plans applicables tels que les plans centraux composites qui peuvent directement complétés des plans factoriels utilisés lors du criblage, les plans de Box-Behnken construits à partir d'un plan factoriel complet additionné de blocs incomplets et équilibrés, ou encore les plans de Doehlert sur le principe d'un remplissage uniforme de l'espace (détaillés dans I.4.3.). Une fois les facteurs influents trouvés, une modélisation plus fine est envisageable *via* ces plans en ajoutant une courbure dans la variation des réponses par rapport aux différents facteurs. Un modèle polynomial du second degré pour un plan d'expériences avec des facteurs à n > 2 niveaux est ainsi considéré (voir l'Équation I-24 détaillant le modèle mathématique théorique général polynomial d'ordre 2 par rapport aux *f* facteurs avec interaction d'ordre 2).

$$y_{th} = a_0 + \sum_{i=1}^{f} a_i x_i + \sum_{i=1}^{f} a_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{f-1} \sum_{j=i+1}^{f} a_{ij} x_i x_j + \varepsilon$$
 I-24

Avec y_{th} la réponse théorique du modèle, a_0 la réponse du point central, a_i et a_{ii} les coefficients d'ordres 1 et 2 du facteur *i*, a_{ij} le coefficient d'interaction d'ordre 2 entre les facteurs *i* et *j*, x_i et x_j les niveaux des facteurs *i* et *j*, et ε le résidu.

Contrairement aux modèles avec strictement deux niveaux par facteur où deux points décrivent une unique droite²¹, la modélisation par un modèle polynomial d'ordre 2 sur les effets des facteurs nécessite strictement plus de deux niveaux par facteur. Toutefois, les cas à quatre niveaux et plus peuvent rendre l'approximation imparfaite entre les réponses expérimentales et le modèle théorique à cause d'un manque de degré de liberté (ddl). Plus généralement, un modèle d'ordre q peut ne pas parfaitement approximer les réponses expérimentales si au moins un facteur est composé d'un nombre de niveaux supérieur ou égal à q + 2. Un résidu ε est alors ajouté au modèle pour rendre compte de ce manque d'approximation. Il est l'écart entre la réponse théorique calculée par le modèle et la réponse expérimentale mesurée, c'est-à-dire qu'il rend compte de la fidélité de la régression polynomiale du modèle sur les expériences. Un résidu élevé peut signifier que le modèle théorique n'est pas adapté pour représenter les sorties mesurées.

Le calcul des coefficients se fait par la résolution de *n* équations à *m* inconnues. *n* étant le nombre d'expériences de configurations (x_i , x_j , x_k ,...) et *m* le nombre d'effets ou contrastes considérés dans le plan. Cependant, au-delà d'un certain nombre d'essais, la résolution devient fastidieuse et le passage par le calcul matriciel est obligatoire. En prenant *X* la matrice du modèle (ou matrice des expériences) avec

²¹ Il s'agit du premier axiome d'Euclide : par deux points, il passe une droite et une seule.

n lignes et m colonnes, Y la matrice des réponses à n lignes et 1 colonne, et A la matrice des coefficients à m lignes et 1 colonne, le modèle théorique peut s'écrire sous la forme :

$$Y = X.A I-25$$

Dans le cas d'une matrice du modèle carrée permettant le calcul de la matrice inverse du modèle X^{-1} , en posant la matrice du modèle et en mesurant la matrice des réponses, il est possible de calculer la matrice des coefficients par le calcul matriciel telle que :

$$A = X^{-1}.Y I-26$$

Dans le cas d'un plan complet, la matrice X est nécessairement orthogonale car sa matrice d'information X'.X (X' étant la transposée de X) et donc sa matrice de dispersion $(X'.X)^{-1}$ sont diagonales. Les coefficients sont alors aux plus justes (variance nulle). À partir de la matrice des coefficients A, il est alors possible de comparer et de discriminer les effets et les interactions influents sur la réponse. Pour le cas des plans factoriels fractionnaires, le nombre d'expériences minimum est régi à la fois par cette règle d'orthogonalité et par le nombre de degré de liberté (ddl) de chaque facteur et interaction. Le dll se calcule comme étant la somme des ddl de la moyenne (soit 1), des facteurs (nombre de niveaux – 1), et des interactions (produit des ddl des facteurs pris dans chaque interaction). Cependant, si les matrices du modèle ne sont pas carrées, la matrice n'est pas inversable et la matrice des coefficients doit être estimée. Pour obtenir la variance minimale sur la matrice des coefficients et réduire au mieux les résidus, l'estimateur de A, noté Â, est calculé comme étant :

$$\hat{A} = (X'.X)^{-1}.X'.Y$$
 I-27

Le calcul de cet estimateur est dépendant du placement des points dans le plan d'expériences, c'est-àdire de la matrice des expériences *X*. Un placement optimal est conditionné par le critère d'optimalité choisi dont les plus courants sont :

- A-optimalité : minimisation de la somme des variances des coefficients.
- D-optimalité : minimisation de la variance globale de tous les coefficients.
- E-optimalité : minimisation de la valeur propre²² maximale de la matrice de dispersion.
- G-optimalité : minimisation du maximum de variance de la réponse prédite.
- J-optimalité : minimisation de l'impact de l'omission des termes (biais du modèle).
- O-optimalité : *X* est orthogonale, les coefficients estimés ont la meilleure précision possible.

Finalement, ces plans d'expériences permettent à la fois de savoir comment varie la réponse en fonction de la variation des valeurs des facteurs et de trouver un optimum de réponse. Connaissant le modèle

²² Les valeurs propres d'une matrice *M* sont définies comme étant les scalaires λ tels que det $(M - \lambda I) = 0$.

mathématique théorique, il est possible d'estimer un optimum sur la réponse dans le domaine d'expérimentation à partir des dérivées partielles en x_i pour chaque facteur *i* (c'est-à-dire en $x_1, x_2, ...$ x_f) puis par la résolution du système à *f* équations et *f* inconnues (voir l'Équation I-28 pour le cas des dérivées partielles du modèle théorique issu de l'Équation I-24). Cependant, le modèle peut dans des cas particuliers ne pas présenter d'optimum dans le domaine étudié ou peut présenter une courbe de type « selle de cheval » (paraboloïde hyperbolique), avec ni maximum ni minimum, mais un minimax²³.

$$\begin{cases} \frac{\partial y_{th}}{\partial x_1} = a_1 + \sum_{i=2}^{f} a_{1i} \cdot x_i + 2a_{11} \cdot x_1 = 0 \\ \vdots & & \\ \frac{\partial y_{th}}{\partial x_f} = a_f + \sum_{i=1}^{f-1} a_{if} \cdot x_i + 2a_{ff} \cdot x_f = 0 \end{cases}$$
I-28

I.4.2. Tables de Taguchi

Les plans Taguchi sont des plans factoriels fractionnaires particuliers. Ils ont été mis au point par Genichi Taguchi dans les années 50-60 dans un but industriel afin de rendre les procédés plus robustes aux facteurs extérieurs. Ce type de plans est très prisé dans le management de la qualité. En effet, les réponses en sortie peuvent être l'écart-type d'une mesure qui prend indirectement en compte les interactions entre les facteurs contrôlables et ceux non contrôlables. La recherche d'une configuration possédant un minimum d'écart-type est assimilée à l'obtention d'une configuration rendant le système le plus robuste possible aux facteurs non contrôlables, c'est-à-dire permettant la production avec le moins d'effectif de produits non conformes. Cependant, leur utilisation les rend aussi très attractifs pour le criblage dans la MPE. En effet, il existe toute une liste de tables de Taguchi qui sont aisées d'application et prêtes à l'emploi, à condition de bien savoir les exploiter et d'avoir une certaine flexibilité dans ce que l'on souhaite expérimenter.

Les tables de Taguchi adoptent une nomenclature particulière de la forme $L_e(n^p)$ avec *e* le nombre d'expériences dans le plan (chaque expérience prenant chacune une ligne), *p* le nombre de paramètres (indifféremment des facteurs ou des interactions, placés dans une colonne chacun), et *n* le nombre de niveaux pour chaque paramètre. Pour une même table, il est alors possible de prendre *q* interactions et *p*-*q* facteurs. Le remplissage des colonnes se fait selon des tables triangulaires des interactions (voir exemple avec le Tableau 2). Dans l'exemple ci-dessous, si le facteur A est en colonne 2 et le facteur B en colonne 6, alors l'interaction AB se place en colonne 4.

²³ Il y a présence d'un minimum ou d'un maximum en fonction du plan sécant.

1	2	3	4	5	6	7
1	3	2	5	4	7	6
	2 _	1	6	7	_ 4	5
		3	7	6	5	4
			4	1	2	3
				5	3	2
					6] 1

Tableau 2 : Table triangulaire des interactions pour le plan Taguchi $L_8(2^7)$

Les plans de Taguchi sont par contre limités en interactions et l'étude de celles-ci n'est pas systématiquement faisable selon la table (voir le Tableau 3). Il est donc primordial de choisir le plan en adéquation avec ce qui est impératif à observer/obtenir, quitte à devoir concéder d'autres aspects (comme la non-étude d'un facteur ou la limitation d'un certain nombre de niveaux). Par exemple, pour étudier certaines interactions, il sera bien souvent nécessaire de limiter le nombre de niveaux sur les facteurs et/ou d'augmenter/diminuer le nombre de facteurs pour pouvoir rentrer dans l'un des plans préconstruits.

	Plans à 2 niveaux	Plans à 3 niveaux	Plans à 4+ niveaux	Plans mixtes
Impossible	$L_{12}(2^{11})$			$L_{36}(2^{11}x3^{12})$
Limitée				$L_{18}(2^1 x 3^7)$ $L_{32}(2^1 x 4^9)$ $L_{50}(2^1 x 5^{11})$
Possible	$L_4(2^3)$ $L_8(2^7)$ $L_{16}(2^{15})$ $L_{32}(2^{31})$ $L_{64}(2^{63})$	$L_9(3^4)$ $L_{27}(3^{13})$ $L_{81}(3^{40})$	$L_{16}(4^5)$ $L_{64}(4^{21})$ $L_{25}(5^6)$	$L_{36}(2^3 \mathrm{x} 3^{13})$ $L_{54}(2^1 \mathrm{x} 3^{25})$

Tableau 3 : Récapitulatif des plans de Taguchi permettant ou non l'étude des interactions

En revanche, les plans de Taguchi n'utilisent pas la notation de Yates, mais notent les niveaux par 1, 2, 3, etc. Dans la plupart des cas, il n'est utilisé que deux niveaux qui correspondent respectivement au niveau 1 et au niveau -1 (l'ordre des niveaux est donc inversé) :

- Une interaction est au niveau 1 si les niveaux des deux facteurs interagissant ensemble sont tous les deux au même niveau.
- Une interaction est au niveau 2 si les deux facteurs interagissant ensemble sont tous les deux à des niveaux différents.

À partir de là, il sera possible d'utiliser le modèle théorique en prenant le bon niveau pour les interactions. Le modèle est lui-même différent du modèle habituel (voir l'Équation I-23), mais très similaire – il ne s'agit que d'une question de notation – et se traduit par la somme de la moyenne des expériences, des effets et des interactions à une configuration donnée (voir l'Équation I-29). Le calcul des effets reprend le même principe cité dans I.4.1.1.

$$y_{th,i} = M + \sum E_X + \sum I_{XY}$$
 I-29

Avec $y_{th,i}$ la réponse de l'expérience à la configuration de niveaux choisis, M la moyenne de l'ensemble des expériences, E_X l'effet du facteur X au niveau choisi dans la configuration, I_{XY} l'interaction entre le facteur X et le facteur Y aux niveaux choisis dans la configuration.

I.4.3. Réseaux de Doehlert

David H. Doehlert a proposé un modèle de plan d'expériences en 1970 utilisable pour la MSR et dont le principe est basé sur un remplissage uniforme de l'espace *via* des simplexes²⁴. Le but est de pouvoir compléter le plan d'expériences au fur et à mesure vers un point optimum : il s'agit d'une méthode itérative. La méthode permet de réaliser un faible nombre d'essais N à la base ($N = k^2 + k + 1$ avec kle nombre de facteurs) et de compléter avec les configurations d'intérêt – permettant l'économie des autres – en fonction des précédents résultats. Il est également possible, en plus d'augmenter le nombre de niveaux, d'augmenter le nombre de facteurs tout en conservant les points précédents – la dimension du plan est alors incrémentée de 1. Le simplexe possède k + 1 sommets et passe alors d'un triangle pour un plan à deux facteurs, à un tétraèdre pour trois facteurs, un pentachore ou pentatope pour quatre, et ainsi de suite. Contrairement aux plans de Taguchi, les réseaux de Doehlert ne respectent pas la règle d'orthogonalité ni même de presque orthogonalité²⁵, mais ils ont l'isovariance par rotation comme critère d'optimalité. C'est-à-dire que la rotation du plan d'expériences permet de conserver la même

²⁴ Le simplexe est l'enveloppe convexe d'un ensemble de n + 1 points distincts de \mathbb{R}^n . Il peut être assimilé à une unité géométrique.

²⁵ La matrice du modèle est presque orthogonale si sa matrice d'information privée de sa première ligne et de sa première colonne est diagonale.
précision sur le modèle ; les erreurs de prédiction (résidus) sont minimisées et identiques pour chaque configuration à l'exception du point central dont le résidu est nul.

À titre d'exemple, le cas d'un plan d'expérience de Doehlert dans un espace affine de dimension 2 est détaillé, mais peut être ensuite développé dans un espace de dimension n. Ainsi, le simplexe est un triangle équilatéral et le plan se distribue comme étant un hexagone à $N = 2^2 + 2 + 1 = 7$ expériences - six pour les sommets et un point central. Pour respecter la règle d'isovariance, les facteurs ne sont pas seulement désignés par un niveau -1 et +1 mais aussi par un niveau $-\sqrt{3}/2$ et $+\sqrt{3}/2$ (ou ± 0.866 pour simplifier) sur le deuxième facteur, déterminés par la trigonométrie. La construction du plan attribue cinq niveaux au premier facteur et trois au second. Bien évidemment, il est possible de pivoter le plan en plaçant le facteur 1 en ordonnée plutôt qu'en abscisse, ou tout simplement en désignant un des deux paramètres d'étude sur l'un ou l'autre facteur. Une autre représentation du réseau de Doehlert consiste à pivoter le plan d'un certain angle pour attribuer autant de niveaux par facteurs que de configurations différentes. Cette méthode n'a cependant pas l'avantage d'être simple à réaliser puisqu'elle requiert la modification des valeurs de tous les paramètres étudiés entre chaque expérience. Par exemple, dans le cas d'essais avec des températures différentes, le temps de stabilisation thermique peut devenir long et fastidieux entre chaque mesure. Par conséquent, la matrice du modèle associé à un réseau de Doehlert à deux facteurs peut s'écrire selon une matrice à sept lignes (nombre de configurations) et six colonnes (nombre de coefficients selon l'Équation I-24) :

$$X = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0.5 & \sqrt{3}/2 & \sqrt{3}/4 & 0.25 & 0.75 \\ 1 & -0.5 & \sqrt{3}/2 & -\sqrt{3}/4 & 0.25 & 0.75 \\ 1 & -1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & -0.5 & -\sqrt{3}/2 & \sqrt{3}/4 & 0.25 & 0.75 \\ 1 & 0.5 & -\sqrt{3}/2 & -\sqrt{3}/4 & 0.25 & 0.75 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$
 I-30

Et l'estimateur de la matrice des coefficients de l'Équation I-27 devient alors :

$$\hat{A} = \begin{bmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \\ a_{12} \\ a_{11} \\ a_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1/3 & 1/6 & -1/6 & -1/3 & -1/6 & 1/6 & 0 \\ 0 & \sqrt{3}/6 & \sqrt{3}/6 & 0 & -\sqrt{3}/6 & -\sqrt{3}/6 & 0 \\ 0 & 1/\sqrt{3} & -1/\sqrt{3} & 0 & 1/\sqrt{3} & -1/\sqrt{3} & 0 \\ 0,5 & 0 & 0 & 0,5 & 0 & 0 & -1 \\ -1/6 & 1/3 & 1/3 & -1/6 & 1/3 & 1/3 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \\ y_4 \\ y_5 \\ y_6 \\ y_7 \end{bmatrix}$$
 I-31

Une fois le premier plan d'expériences traité *via* l'Équation I-28, si un optimum est absent, des points doivent être ajoutés dans la direction opposée au maximum ou au minimum, selon ce qui est recherché. Certains points du premier plan peuvent être conservés pour les réutiliser dans le second : c'est une méthode de glissement de plans (voir Figure 3). Bien souvent, deux à quatre points sont récupérés et

seulement trois à cinq points sont ajoutés pour former un second plan d'expériences de Doehlert. Dépendant du volume commun entre les deux plans, l'extension de la plage de valeurs de paramètres peut être plus ou moins étendue. Un volume commun plus important permet une économie d'expériences, mais une extension plus grande permet d'étudier le système sur une plage plus importante. Quoi qu'il en soit, le nouveau plan est traité comme le premier à partir des calculs matriciels et donne lieu à un nouveau modèle théorique. La méthode est répétée jusqu'à trouver un optimum.



Figure 3 : Exemples de glissement de plans de Doehlert à deux facteurs [162]

I.4.4. Méthodes statistiques appliquées

I.4.4.1. Écart-type et intervalle de confiance

Lors d'un plan de criblage, si l'expérimentateur a répété plusieurs fois une mesure à une même configuration, il lui est possible d'estimer l'erreur expérimentale et de la comparer aux effets de chaque facteur et interaction. Pour cela, l'écart-type mesure la dispersion d'une population de grandeur aléatoire autour de la moyenne de cette même population. Il est alors défini de manière générale comme la moyenne quadratique des écarts à la moyenne :

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i}^{n} (x_i - \bar{x})^2}$$
 I-32

Avec *n* la taille de la population considérée, x_i la grandeur aléatoire *i* et \bar{x} la moyenne des valeurs.

Ainsi, un effet inférieur à un écart-type est susceptible d'être dû à une erreur expérimentale et l'effet peut être considéré non influent. Cependant, dans le cas d'une forte distribution des valeurs d'écartstypes entre les différentes réponses, un effet peut paraître influent par rapport à certaines réponses expérimentales et pas avec d'autres. Dans ce cas, les outils précédemment cités (diagramme de Pareto ou de Daniel) peuvent être nécessaires et non plus complémentaires. Il est à noter que l'écart-type est la racine carrée de la variance et que cette notion sera reprise plus tard pour l'analyse de la variance.

À partir de ces écarts-types, il est également possible d'en tirer des intervalles de confiance qui permettent de délimiter les effets influents et non influents en fonction, cette fois-ci, d'un niveau de confiance choisi par l'expérimentateur.

$$I_c = \pm t_\alpha \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$
 I-33

 t_{α} est un coefficient fonction du niveau de confiance $1 - \alpha$. Par exemple, pour un niveau de confiance à 99, 95 et 90 %, t_{α} vaut respectivement 2,58 ; 1,96 ; 1,64. De la même manière que l'écart-type seul, un effet supérieur à un intervalle de confiance est considéré influent au niveau de confiance choisi.

I.4.4.2. Coefficients de détermination

Le coefficient de détermination est défini comme la variance expliquée par la régression sur la variance des mesures :

$$R^{2} = \frac{SC_{m}}{SC_{mes}} = \frac{\sum_{i=1}^{n} (y_{th,i} - \bar{y})^{2}}{\sum_{i=1}^{n} (y_{i} - \bar{y})^{2}}$$
I-34

Avec SC_m la somme des carrés du modèle issu de la régression $y_{th,i}$ corrigé de la moyenne \bar{y} et SC_{mes} la somme des carrés des expériences mesurées y_i corrigées de la moyenne \bar{y}^{26} .

Pour un résidu faible, l'Équation I-35 est approximativement vraie.

$$SC_{mes} = SC_m + SC_r$$
 I-35

Avec SC_r la somme des carrés des résidus.

Le coefficient de détermination de l'Équation I-34 s'exprime alors avec le résidu tel que :

$$R^{2} = 1 - \frac{SC_{r}}{SC_{mes}} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{n} (y_{i} - y_{th,i})^{2}}{\sum_{i=1}^{n} (y_{i} - \bar{y})^{2}} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{n} \varepsilon_{i}^{2}}{\sum_{i=1}^{n} (y_{i} - \bar{y})^{2}}$$
 I-36

Le coefficient est ainsi compris entre 0 et 1 et permet de juger si la régression est bonne quand R^2 tend vers 1, c'est-à-dire quand la somme des résidus au carré tend vers 0 et que le modèle approxime au mieux les valeurs expérimentales. Le coefficient de détermination est alors un indicateur de la

 $^{^{26}\}overline{y_{l}}=\overline{y_{th,l}}=\overline{y}$

conformité du modèle supposé vis-à-vis des expériences et donc du système étudié. Dans le cas d'un faible R^2 , quelle que soit la signifiance des coefficients de la régression, le modèle mathématique est jugé inapte à modéliser le système. Dans le cas des plans orthogonaux, R^2 vaut 1 puisque la précision du modèle est au plus juste, sans résidu. Cependant, une augmentation du nombre de variables entraîne au passage celle du coefficient de détermination au détriment de la robustesse du modèle. La considération du nombre de variables explicatives permet alors de s'affranchir du biais causé par eux. Le coefficient de détermination ajusté est alors utilisé et défini comme :

$$R_{aj}^2 = 1 - \frac{CM_r}{CM_{mes}}$$
 I-37

Avec CM_r le carré moyen des résidus et CM_{mes} le carré moyen des mesures expérimentales corrigées de la moyenne tels que :

$$CM = \frac{SC}{ddl}$$
 I-38

D'où :

$$R_{aj}^{2} = 1 - \frac{SC_{r}/ddl_{r}}{SC_{mes}/ddl_{mes}} = 1 - \frac{n-1}{n-p} \times \frac{\sum_{i=1}^{n} \varepsilon_{i}^{2}}{\sum_{i=1}^{n} (y_{i} - \bar{y})^{2}}$$
 I-39

Avec ddl_r le degré de liberté des résidus, ddl_{mes} le degré de liberté des mesures corrigées de la moyenne, n le nombre de configurations et p le nombre de coefficient du modèle.

Pour le cas des plans d'expériences répondant au critère d'isovariance par rotation (cas pour les réseaux de Doehlert et les plans composites centrés *e.g.*), le résidu est minimisé et égal en valeur absolue entre toutes les configurations hormis le point central qui admet un écart nul entre la réponse mesurée et la réponse calculée. Ainsi, la somme des carrés des résidus s'écrit :

$$\sum_{i=1}^{n} (y_i - y_{th,i})^2 = (n-1)\varepsilon^2$$
 I-40

I.4.4.3. Analyse de la variance

L'importance des coefficients du modèle et la significativité du modèle peuvent être considérées avec des outils statistiques plutôt que par le choix d'une limite arbitraire. L'analyse de la variance, abrégée « ANOVA » de l'expression anglo-saxonne « *ANalysis Of Variance* », en est un outil typique. Elle compare la variance des coefficients ou du modèle par rapport à celle des résidus.

Ainsi, les *valeurs-p* sont observées pour attribuer une significativité à chacun des effets en fonction d'un certain seuil. Elles donnent la probabilité qu'un coefficient soit négligeable ; plus exactement, elles donnent le plus petit seuil pour lequel l'hypothèse nulle est vraie²⁷. Elles sont directement obtenues dans des tables en connaissant les *valeurs-t* du test de Student (voir Équation I-41).

$$valeur-t = \frac{Valeur\ du\ coefficient}{\sigma_a}$$
I-41

Avec σ_a l'écart-type des coefficients défini par :

$$\sigma_a = \sqrt{\frac{CM_r}{n}}$$
 I-42

Pour le modèle, l'ANOVA s'exprime *via* le test de Fisher (voir l'Équation I-43). Comme pour les coefficients du modèle, les *valeurs-F* permettent d'obtenir les *valeurs-p* dans des tables qui, cette fois-ci, donnent la probabilité qu'un modèle soit inadapté à représenter le système étudié à une probabilité donnée. Le détail des calculs reprend le même principe que ceux déjà décrits dans le paragraphe I.4.4.2. Les deux méthodes sont d'ailleurs de pair pour juger l'efficacité du modèle théorique sur les mesures expérimentales.

$$valeur-F = \frac{CM_m}{CM_r}$$
 I-43

I.5. Conclusions sur l'état de l'art

L'état de l'art concernant l'acide polylactique et ses nanocomposites, les techniques de fabrication additive et les plans d'expériences a été présenté dans ce chapitre. Grâce à ses dimensions, les silicates lamellaires développent une haute surface spécifique qui autorise l'incorporation de charges à très faibles teneurs tout en observant des modifications des propriétés de la matrice. Il a ainsi été montré une dépendance des propriétés thermomécaniques avec l'état d'exfoliation/intercalation des nanocharges dans la matrice polymère. Or, la morphologie a également été montrée elle-même dépendante des procédés de mise en œuvre des matériaux. Cette morphologie est alors fonction des procédés qui peuvent modifier les propriétés du matériau au cours de ces différentes étapes de manipulation.

La taille nanométrique est également un avantage pour l'utilisation des NC dans les procédés FFF puisqu'elle permet le passage du matériau à travers des buses de faibles dimensions. Bien que

²⁷ Une hypothèse nulle vraie signifie que la variance expliquée est du même ordre que la variance non expliquée.

l'utilisation du PLA soit courante avec les procédés de fabrication additive, les NC à base de PLA en sont quasiment absents de la littérature, en particulier avec la FFF. Alors que ce type de procédé connaît une perte de propriétés mécaniques par rapport aux procédés formatifs, l'apport des nanocharges s'avère prometteur pour transférer la technologie du prototypage rapide à la production de faibles séries. Cependant, il y a un manque d'études quant à la faisabilité des NC en FFF, essentiellement au regard de leur comportement rhéologique en extrusion. En effet, l'ajout de charge dans une matrice polymère est connu pour augmenter la viscosité et donc réduire la capacité du matériau à s'écouler à travers une buse. En plus, la viscosité s'est révélée essentiellement dépendante de trois autres variables majeures : le taux de cisaillement, la température et la masse molaire du polymère. Le manque de modèles multidimensionnels pour la simulation des procédés d'extrusion a été repéré.

Le comportement des NC en FFF est alors encore mal connu, d'autant plus que le procédé s'avère complexe si l'effet des paramètres d'impression sur les propriétés finales est considéré. L'étude bibliographique a révélé que la vitesse et la température d'impression sont deux facteurs moins étudiés par rapport aux paramètres affectant la géométrie, en particulier en interaction. De plus, la hauteur de couche a été suspectée d'impacter les contraintes internes, mais n'a pas été étudiée avec la vitesse et la température bien qu'elles puissent interagir en faisant varier la conduction et la convection thermique. À cela, la température et la vitesse sont deux facteurs sujets à de nombreux phénomènes pouvant modifier les propriétés mécaniques aussi bien positivement que négativement. Par conséquent, il est supposé la présence d'un optimum de propriétés mécaniques avec ces facteurs. La méthode de Doehlert a la particularité d'être une méthode itérative pour l'optimisation des réponses et apparaît adaptée pour étudier cette hypothèse. Ainsi, les plans d'expériences sont perçus comme un outil efficace pour à la fois optimiser et comprendre les procédés, en particulier lorsque ceux-ci sont hautement paramétrables. La MPE a d'ailleurs déjà été employé en FFF mais pour étudier les paramètres géométriques uniquement. L'utilisation des réseaux de Doehlert est également une originalité puisque cette méthode n'a jamais été employée avec la FFF alors qu'elle est relativement répandue dans d'autres domaines.

De cet état de l'art, il est possible de dégager plusieurs axes de recherche :

- Une caractérisation de l'évolution des propriétés thermomécaniques *via* la morphologie des NC
 à base de PLA et de OMMT au cours des différents procédés, de la formulation jusqu'à la fabrication additive, en passant au préalable par la mise en forme des matériaux.
- Une détermination du comportement rhéologique des NC en situation d'extrusion à travers différentes conditions opératoires qui puissent se rapprocher du comportement à l'écoulement au travers d'une buse en FFF.
- Une meilleure compréhension des phénomènes physiques en cours de FFF, grâce aux plans d'expériences, s'articulant autour de (1) la faisabilité et la capacité des NC à être imprimés et de (2) l'optimisation du procédé de FFF en fonction du matériau et des paramètres d'impression sur les propriétés mécaniques.

Chapitre II :

Matériaux et méthodes

Chapitre II: Matériaux et méthodes

II.1. Matériaux utilisés

II.1.1. Matrice polymère

L'acide polylactique a été retenu comme matrice polymère pour cette étude. Le PLA choisi est fourni par NaturePlast²⁸ sous la forme de granulés et sous le nom commercial PLE-005. Plusieurs grades ont été testés. Le PLE-005 avait donné le meilleur compromis avec une meilleure capacité à s'imprimer (voir Annexes A). Le Tableau 4 résume certaines propriétés délivrées par le fournisseur. Les températures de mise en œuvre sont recommandées dans une plage de températures allant de 160 à 180 °C avec un séchage préalable à 60 °C pendant trois heures dans une étude ou un dessiccateur.

Propriétés	Valeurs
Densité	1,26
MFI (190 °C ; 2,16 kg)	5 à 9 g/10 min
Température de fusion	170 à 180 °C
Module de Young	3820 MPa
Résistance élastique	20,0 MPa
Résistance maximale	71,2 MPa
Allongement à la rupture	6,6 %

Tableau 4 : Propriétés générales du PLE-005

II.1.2. Nanocharge lamellaire argileuse

Chaque OMMT a une meilleure compatibilité avec une matrice selon son onium. Pour le PLA, la C30B a été retenue et était fournie par Southern Clay Products. D'après le fournisseur, la CEC de la C30B est de 90 mEq d'onium pour 100 g d'argile. Suivant l'Équation I-1, avec une masse molaire d'environ 360,8 g/mol et une valence de 1, à 100 g d'argile est ajouté 32,5 g d'onium (à la place de 2,1 g d'ion

²⁸ Société située en France près de Caen et spécialisée dans le domaine de la plasturgie des bioplastiques.

sodium), soit 25,0 % de la masse totale de OMMT. La densité de la C30B est de 1,98 pour un espacement basal de 18,5 Å, contre respectivement 2,86 et 11,7 Å pour la MMT native.

II.2. Mise en œuvre des matériaux

II.2.1. Élaboration des nanocomposites par extrusion bivis

La formulation des NC est passée par une première étape de mise en œuvre d'un mélange maître (MM) suivie d'une étape de dilution avec la matrice pure en extrudeuse avec les mêmes conditions opératoires que pour le MM. Cette méthode permet un meilleur contrôle de la formulation puisque l'extrudeuse ne comporte qu'une alimentation et donc des difficultés pour introduire le mélange PLA (granulés) et MMT (poudre volatile). Une fois le MM réalisé et caractérisé en matière de proportion de nanocharges, il suffit de diluer de manière à obtenir les formulations voulues. Le MM a alors été plus simple à manipuler pour l'élaboration des NC. Par la suite, un jonc est récupéré en sortie d'extrusion et trempé dans un bain d'eau en circulation pour vitrifier le matériau. Le jonc est tiré par un tapis roulant puis poussé jusqu'à un granulateur Scamia 960001 GR.

Le PLA a préalablement été séché toute la nuit à 70 °C avant formulation avec une extrudeuse bivis corotationnelle Clextral BC21 (L = 900 mm, L/D = 36). Le profil de vis est détaillé ultérieurement (Tableau 5). Le choix des températures a suivi les recommandations du fournisseur avant qu'un réglage plus fin par dichotomie fût réalisé jusqu'à l'obtention d'un jonc régulier. La rotation des vis a été fixée à 300 tr/min avec un débit à 1,8 kg/h afin d'avoir un compromis entre un temps de séjour ni trop long (dégradation) ni trop court (développement de la morphologie) et un couple dans les limites de la machine. Le temps de séjour a été chronométré en utilisant du noir de carbone une fois le débit stabilisé. Les premiers grains de carbone sont apparus après deux minutes d'extrusion, avec un pic de concentration vers trois minutes à plus ou moins dix secondes, jusqu'à l'absence du noir de carbone dans le polymère après neuf minutes. Ainsi, le temps de séjour à ces conditions opératoires a été déterminé égal à trois minutes et cinq temps de séjour (quinze minutes) ont été attendus entre chaque formulation avant de récupérer le matériau. Sachant que la moindre trace peut avoir un impact sur les propriétés du matériau, le PLA témoin a été passé en premier pour être certain qu'aucune trace de MMT n'est présente. Ce PLA témoin sert de référence pour observer les modifications apportées par la charge en s'affranchissant du mieux possible de l'effet du procédé. Il est dénommé par la suite PLA0.

Un MM de PLA ciblé à 15 %m en MMT a été formulé en incorporant la matrice et la charge dans la zone d'alimentation. La C30B n'a pas été séchée puisque des feuillets hydratés permettent le gonflement et donc une meilleure intercalation [166], malgré le risque de désestérification du PLA en cours de procédé. Environ 8 kg de MM ont été granulés et la teneur en MMT a été contrôlée par ATG à 800 °C

pendant dix minutes sous flux d'air avec trois essais et s'est révélée être de 13,2 %m. Il s'agit de la concentration en MMT, et non en C30B, donc sans onium. La valeur retenue est la masse restante à 800 °C ($12,8 \pm 0,4$ %m). 0,2 %m du résidu est du PLA et, après déshydroxylation aux alentours de 600°C, jusqu'à 5 %m de l'argile peut partir sous forme d'eau. Ceci explique la perte de 30 %m annoncée par le fournisseur (25% par l'onium, 5% par la déshydroxylation). Il faut alors soustraire 0,2 %m à la masse résiduelle mesurée en ATG puis ajouter la masse d'eau perdue par déshydroxylation (correction des 5 % perdus) pour retrouver la masse initiale d'argile sans onium, soit 13,2 %m.

À partir de ce MM, cinq formulations ont été réalisées de concentrations cibles : 0,5 ; 1 ; 3 ; 5 ; 7 %m avec un mélange de 4 kg à base de MM et de PLA tous les deux séchés à 70 °C toute la nuit. Les sacs de mélange ont été ajoutés kilogramme par kilogramme dans le bol de la trémie pour garder une certaine constance dans l'ajout des différents granulés dans la zone d'alimentation. Les formulations sont respectivement nommées selon leur fraction massique cible : PLA05, PLA1, PLA3, PLA5 et PLA7.

Il a été montré que le développement de la morphologie intercalée et/ou exfoliée est une histoire de thermodynamique et que le temps de séjour va être primordial pour permettre l'exfoliation alors que le cisaillement impacte essentiellement la dispersion (voir I.2.2.2.). Le profil de vis a alors été conçu de la manière suivante (voir Tableau 5) :

- Convoyage-fusion (N° 1-5) : La période du filet diminue progressivement pour augmenter les forces de frottement avec le taux de remplissage. La fusion est permise grâce à un pas inverse et à la friction inhérente à ce type de pas.
- Diffusion des tactoïdes dans la matrice (N° 6) : Un malaxeur neutre place la charge ou le MM dans la matrice pure fondue. Le fort taux de cisaillement aide le début d'intercalation.
- Diffusion de la matrice dans les feuillets (N° 7-13) : Un pas inverse augmente le temps de séjour nécessaire à l'exfoliation. Pour éviter une surpression, une période de filet de 33 mm est prise après le pas inverse puisqu'un évent présent sur la zone 7 contraint la zone à ne pas être en pression.
- Dispersion des feuillets (N° 14) : Un malaxeur à pas inverse augmente le cisaillement et le temps de séjour pour terminer l'intercalation/exfoliation et disperser homogènement les feuillets dans la matrice.
- Pompage (N° 15-16) : Le profil est habituel et amène la matière à la buse. Le passage d'une période de 33 à 16 mm compresse la matière pour obtenir un jonc continu en sortie d'extrudeuse.

Zone	Temp. (°C)	N°	Type de vis	Période du filet (mm)	Longueur totale (mm)	Pas	Type de filet	Angle (°)
1	Tambiante	1	Convoyage	33	100	Direct	U	
2	100.00	2	Convoyage	25	50	Direct	V	
2	180 °C	3	Convoyage	16	50	Direct	V	
		4	Convoyage	25	25	Inverse	V Rainuré	
3	175 °C	5	Convoyage	16	25	Direct	V	
		6	Malaxeur	25	50	Neutre		90
4	170 °C	7	Convoyage	25	100	Direct	V	
5 165 °C	165.00	8	Convoyage	16	75	Direct	V	
	9	Convoyage	25	25	Inverse	V		
6	165 °C	10	Convoyage	33	100	Direct	V	
-	170.00	11	Convoyage	33	50	Direct	V	
	170 °C	12	Convoyage	25	50	Direct	V	
0	100.00	13	Convoyage	16	50	Direct	V	
8	180 °C	14	Malaxeur	25	50	Inverse		- 45
C	100.00	15	Convoyage	25	50	Direct	V	
9	180 °C	16	Convoyage	16	50	Direct	V	

Tableau 5 : Profil de vis pour la formulation des nanocomposites

II.2.2. Mise en forme des filaments par extrusion monovis

L'utilisation des NC en FFF nécessite la transformation de ces matériaux sous la forme de filament de $1,75 \pm 0,05$ mm de diamètre. Cependant, le diamètre peut être inférieur mais pas supérieur. La valeur du diamètre du filament, tant qu'il est constant, peut être incorporée dans les paramètres de la machine qui n'a qu'à augmenter la vitesse de passage du fil jusqu'à la buse pour compenser le débit. En revanche, un diamètre supérieur engendre un blocage du filament et l'impossibilité d'alimenter l'imprimante.

Ainsi, les granulés sont séchés au préalable à 70 °C toute la nuit en étuve ventilée, puis tamisés pour récupérer les plus petits granulés avant de passer sur une extrudeuse monovis Axon BX10 (L = 180 mm, L/D = 18). Les trois zones de chauffe, de la zone d'alimentation à la sortie d'extrusion, ont été définies

à 190 °C, 185 °C et 185 °C. La vitesse de rotation est de 20 Hz et correspond à un débit compris entre 430 et 460 g/h. Le jonc en sortie est trempé dans un bain d'eau dont la température n'est pas régulée. En effet, la trempe ne doit pas être trop violente pour éviter de figer la courbure du matériau en sortie d'extrusion. Dans le cas contraire, le filament est inconstant dans son diamètre et sa forme de section et peut compromettre sa bonne utilisation en FFF. Le filament est étiré avec une Haake PP1 dont la vitesse est modulée pour obtenir un diamètre de fil à $1,60 \pm 0,05$ mm.

II.2.3. Fabrication par filament fondu

II.2.3.1. Conception, format et imprimante

Une fois les filaments obtenus, des éprouvettes de traction ont été fabriquées à partir d'une imprimante 3D Makerbot Replicator 2 de technologie FFF et équipée d'une buse de 0,4 mm de diamètre. Les éprouvettes ont été modélisées informatiquement grâce au logiciel Solidworks (logiciel de CAO) selon les dimensions des éprouvettes de type 5A de la norme ISO 527-2 (voir la Figure 4). La norme recommande une épaisseur d'éprouvettes d'au moins 2 mm. L'épaisseur minimale a été choisie pour réduire le temps d'impression en réduisant au minimum le nombre de couches à imprimer à une hauteur de couche donnée. Les éprouvettes de type 1B étaient une possibilité et auraient permis l'impression avec des formats plus grands. Cependant, le temps d'impression aurait été trop coûteux en matière et en temps avec des durées d'impression comprises entre une demi-heure et une heure par éprouvette²⁹. Le fichier informatique au format STL a ensuite été exporté vers le logiciel Makerbot Print pour sélectionner les paramètres d'impression et découper l'objet couche par couche. Le fichier a été ensuite converti au format X3G et importé dans la machine d'impression par carte SD.



Figure 4 : Dimensions d'une éprouvette de traction de type 5A de la norme ISO 527-2 (en mm)

De la même manière que pour les éprouvettes de traction, des pièces parallélépipédiques rectangles ont été imprimées au format des échantillons en analyse mécanique dynamique (AMD) en mode double encastrement (60 x 13 x 2 mm³) pour une caractérisation thermomécanique (AMD et ATG) et

²⁹ La MPE tablait sur l'impression de minimum 540 éprouvettes à 660 éprouvettes.

morphologique (MET et DRX) des matériaux après procédé FFF, et sous la forme de pastilles cylindriques de 23 mm de diamètre et 3 mm de hauteur pour des mesures du taux de cristallinité en DSC sur différentes parties de la pastille.

II.2.3.2. Paramètres pour la caractérisation

Les échantillons pour la caractérisation en MET, DRX, AMD, ATG et DSC ont été imprimés avec une configuration unique pour l'ensemble des pièces. Elles ont été imprimées avec deux contours, un mode de déposition croisée 90°/0° et sans refroidissement forcé. La hauteur de couche, la vitesse d'impression et la température ont été conservées constantes sur l'ensemble de la pièce à, respectivement, 0,2 mm, 75 mm/s et 215 °C. Le remplissage de la pièce a été paramétré à une valeur théorique de 100 %.

II.2.3.3. Paramètres pour les plans de Taguchi

Une méthode de criblage basée sur les plans de Taguchi a été employée afin de déterminer les paramètres influents et leurs hypothétiques interactions sur les propriétés mécaniques en traction. La vitesse de la buse d'impression, la température d'extrusion et la hauteur de couche ont été révélées d'intérêt pour cette étude (voir I.5.). Le dernier facteur intéressant pour l'étude, l'angle de déposition, a été supposé indépendant des autres facteurs. Cependant, l'étude de ce paramètre peut servir d'étalon interne. En connaissant le pourcentage de variation dans la littérature et en le comparant à celui de cette étude, l'angle de déposition serait un indicateur de la robustesse des matériaux PLA/OMMT étudiés ou de l'imprimante utilisée au regard de la variation des valeurs paramétrées. Les autres effets peuvent être comparés à celui de l'angle de déposition et indirectement aux effets dans les autres études.

Ainsi, la table de Taguchi $L_8(2^7)$ a été choisie pour quatre facteurs et trois interactions avec deux niveaux pour un total de huit expériences différentes. Le Tableau 6 expose les différents facteurs avec leur notation ainsi que la valeur de chacun des niveaux des facteurs. Les paramètres de vitesse d'impression et de température ont été sélectionnés selon la plage typique d'utilisation de la machine pour des filaments à base de PLA. Les hauteurs de couche sont aussi typiquement 0,1 ; 0,2 ; 0,3 mm. Étant donné qu'un optimum a été reporté dans cette fourchette de valeurs [139] et que les méthodes de criblage doivent considérer un effet linéaire (voir I.4.1.1.), choisir le couple (0,1 mm ; 0,3 mm) ne serait pas judicieux pour un couple de paramètres. Entre les couples (0,1 mm ; 0,2 mm) et (0,2 mm ; 0,3 mm), le deuxième couple a été choisi pour réduire le temps d'impression et vérifier si les plus hautes hauteurs de couche étaient sujettes à des défauts d'impression, en particulier en interaction avec la vitesse et la température. Finalement, les angles de déposition croisée ont été choisis aux valeurs retournant les extrema de propriétés mécaniques selon les résultats de Li *et al.* [133], c'est-à-dire 90°/0° pour les propriétés maximales et 45°/-45° pour les propriétés minimales. Quel que soit l'essai, les éprouvettes ont été imprimées avec deux contours et sans refroidissement forcé. La hauteur de couche, la vitesse d'impression et la température sont conservées constantes sur l'ensemble de la pièce.

	Facteur	Niveau 1	Niveau 2
А	Vitesse de la buse d'impression	60 mm/s	30 mm/s
В	Température d'extrusion	210 °C	240 °C
С	Hauteur de couche	0.2 mm	0.3 mm
D	Angle de déposition croisée	90°/0°	45°/-45°

Tableau 6 : Notations des facteurs dans le plan de Taguchi avec les valeurs des niveaux associées

La table triangulaire des interactions correspondante à la table de Taguchi $L_8(2^7)$ a été utilisée pour attribuer les colonnes (voir Tableau 2) et le plan d'expériences a été construit selon le Tableau 7.

	Α	В	AB	С	AC	BC	D
1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	1	2	2	2	2
3	1	2	2	1	1	2	2
4	1	2	2	2	2	1	1
5	2	1	2	1	2	1	2
6	2	1	2	2	1	2	1
7	2	2	1	1	2	2	1
8	2	2	1	2	1	1	2

Tableau 7 : Table de Taguchi $L_8(2^7)$

Suivant l'Équation I-29 pour un plan d'expériences de type Taguchi, le modèle utilisé pour ce plan d'expériences est de la forme :

$$y_{th} = M + E_A + E_B + E_C + E_D + I_{AB} + I_{AC} + I_{BC}$$
 II-1

II.2.3.4. Paramètres pour les plans de Doehlert

La méthodologie des surfaces de réponse a été utilisée pour mieux comprendre comment la vitesse de la buse d'impression et la température d'extrusion modifient les propriétés mécaniques en traction. Le choix s'est donc porté sur le cas avec deux facteurs utilisant des simplexes triangulaires et nécessitant sept expériences par plan à partir de combinaisons de cinq niveaux pour un facteur et de trois niveaux pour l'autre. Comme la méthode est itérative, les valeurs ont dû essentiellement considérer la taille du simplexe. Un pas de 15 mm/s pour la vitesse et de 25 °C pour la température ont été un bon compromis entre un pas suffisamment large pour observer une différence de réponse et suffisamment étroit pour ne pas manquer un optimum local. Il a été supposé plus intéressant de prendre cinq niveaux pour la vitesse d'impression pour y assigner un ratio « plage de vitesses » sur « pas » plus adéquat. Trois niveaux ont semblé cohérents pour étudier une température minimale et maximale d'utilisation avec une valeur intermédiaire. Pour cette étude, une itération a été effectuée vers des vitesses plus rapides. L'itération a conservé quatre expériences du premier plan pour ajouter trois nouvelles et former le second plan. Un total de dix expériences forme l'ensemble du réseau de Doehlert utilisé. Les valeurs des paramètres étudiés sont exposées dans le Tableau 8 pour chacune des configurations expérimentales. À chaque configuration est attribuée le numéro du point associé à chacun des plans de Doehlert. Quel que soit l'essai, les éprouvettes ont été imprimées avec deux contours, un mode de déposition croisée 90°/0°, une hauteur de couche de 0,2 mm et sans refroidissement forcé.

N° de la configuration	N° du point Premier plan	N° du point Second plan	Vitesse (mm/s)	Température (°C)
1	1	7	75	215
2	2	3	60	240
3	3		30	240
4	4		15	215
5	5		30	190
6	6	5	60	190
7	7	4	45	215
8		6	90	190
9		1	105	215
10		2	90	240

Tableau 8 : Paramètres de procédé avec les niveau	ux correspondants pour ch	aque plan d'expériences
---	---------------------------	-------------------------

La Figure 5 rend une meilleure visualisation globale de l'ensemble des configurations expérimentales (points verts), regroupant le premier (en bleu) et le deuxième plan d'expériences (en rouge) de type Doehlert. La flèche représente le sens de glissement réalisé. Lors du glissement du réseau, l'axe des ordonnées coupe l'axe des abscisses en 1, passant le point central de coordonnées (0,0) du point N° 7 pour le premier plan au point N° 1 pour le second. Les unités en coordonnées réduites nécessaires pour le calcul matriciel sont reprises dans le Tableau 9 avec les numéros des points associés à chaque plan.



Figure 5 : Représentation schématique de l'ensemble des points des deux plans de Doehlert

N° du point Premier plan	N° du point Second plan	Niveau de A	Niveau de B
1	9	+1	0
2	10	+0,5	+0,866
3	2	-0,5	+0,866
4	7	-1	0
5	6	-0,5	-0,866
6	8	+0,5	-0,866
7	1	0	0

Tableau 9 : Coordonnées des points des deux plans d'expériences de type Doehlert selon les niveaux des facteurs « vitesse d'impression » (A) et « température d'extrusion » (B)

De la même manière que le plan Taguchi, chaque plan de Doehlert a permis d'établir un modèle théorique sur chaque sortie selon l'Équation I-24 :

$$y_{th} = a_0 + a_1 \cdot x_1 + a_2 \cdot x_2 + a_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 + a_{11} \cdot x_1^2 + a_{22} \cdot x_2^2 + \varepsilon$$
 II-2

Les méthodes statistiques ont été employées sur chacun des modèles selon les méthodes en I.4.4.

II.3. Caractérisation des matériaux

Tous les échantillons sont préalablement séchés sous vide à -72 cmHg et à 80 °C pendant au moins trois heures avant chaque manipulation.

II.3.1. Mise en forme des échantillons

II.3.1.1. Moulage par compression

Pour l'étude après élaboration des matériaux, les échantillons pour la caractérisation en rhéologie à oscillation plan-plan et l'analyse mécanique dynamique ont nécessité la mise en forme des granulés de matrice polymère et de nanocomposites sous la forme de pastilles cylindriques (2 mm de hauteur pour 25 mm de diamètre) et de barreaux parallélépipédiques rectangles (60 x 13 x 2 mm³). Le moulage par compression a permis de préparer les échantillons grâce à une presse hydraulique Carver. Les granulés ont été placés dans les moules au format désiré, mis au contact de la presse préchauffée à 210 °C pendant 30 minutes, sans pression, puis pressés à 210 °C pendant 15 minutes à une pression de 0,5 MPa. Les échantillons sont laissés tels quels à température ambiante pour un refroidissement lent avant d'être retirés des moules pour ensuite les conserver sous vide.

II.3.1.2. Moulage par injection

Pour comparer les propriétés mécaniques en traction des éprouvettes imprimées à celles d'éprouvettes pleines, les granulés de PLA et de nanocomposites ont été moulés par injection sous le format des éprouvettes de type 5A de la norme ISO 527-2 avec une Babyplast 6/10P de 18 mm de diamètre du piston à l'INRA de Reims. La machine était équipée d'un récipient Moullo X Dry Air pour préchauffer à 70 °C et contrôler l'humidité des granulés avant moulage par injection. Les granulés ont été fondus à travers trois zones de chauffe le long de la monovis puis injectés dans le moule refroidi par eau. Les températures des zones de chauffe ont été ajustées à 200 \pm 5 °C tout au long des manipulations pour obtenir des éprouvettes pleines sans retrait.

II.3.2. Techniques d'analyse

II.3.2.1. Diffraction des rayons X

La microstructure des feuillets d'argile et des cristallites de PLA dans les matériaux a été déterminée avec un diffractomètre à rayon X D8 Advance à température ambiante avec une source de rayonnement X en Cu K_{α} de longueur d'onde égale à 1,5406 Å généré à 40 kV et 40 mA. Les mesures ont été réalisées avec une plage d'angles 2 Θ entre 2 et 60° avec un pas de 0,06° toutes les deux secondes. Les échantillons ont été préalablement réduits en poudre avec un broyeur ultra-centrifuge ZM1000 sous azote liquide. Les données sont traitées en utilisant les Équations I-2 et I-3.

II.3.2.2. Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (MET) est une technique de microscopie qui a permis de visualiser l'état d'exfoliation (intercalation ou agrégation) de l'argile dans la matrice polymère et le niveau de dispersion en corrélation avec les données en DRX. Les essais de MET ont été effectués sur la plateforme de l'Université de Haute-Alsace à l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M) avec un microscope Philips CM200 à une tension d'accélération de 200 kV. Les échantillons de 90 nm d'épaisseur ont été préparés en utilisant un ultramicrotome Leica EM UC7 à température ambiante.

II.3.2.3. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a permis de mesurer la dégradation du PLA avec ou sans charge. Les essais ont permis de comparer la stabilité thermique apportée par les nanocharges et les cinétiques de dégradation entre les différentes formulations et entre les différentes étapes de procédé. La température maximale T_{max} a été mesurée par ATG et a donné l'information de la température à ne pas dépasser lors des procédés. Les teneurs en nanocharge dans chacune des formulations ont été vérifiées par ATG par mesure du résidu.

Les échantillons ont été préalablement séchés au dessiccateur jusqu'à obtenir un taux d'humidité inférieur à 250 ppm. En présence d'eau, les cinétiques de dégradation auraient été différentes [49,89]. Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées avec une Netzsch TG209 F3. Après un isotherme de quatre minutes à 25 °C, les échantillons ont été chauffés jusqu'à 800 °C à 10 K/min sous atmosphère inerte (flux d'azote de 3 mL/min), suivi d'un dernier isotherme de dix minutes à 800 °C, sous flux d'air cette fois-ci pour dégrader au maximum la matrice organique et mesurer les résidus minéraux. Chaque analyse a été répétée trois fois et traitée avec le logiciel Proteus Analysis.

II.3.2.4. Analyse enthalpique différentielle

L'analyse enthalpique différentielle (DSC) a permis de visualiser les différents phénomènes thermiques (voir I.2.3.2.) et de mesurer la température de transition vitreuse (T_g), la température de cristallisation froide (T_{cf}), la température de fusion (T_f) et la température de cristallisation (T_c). Les taux de cristallinité ont été calculés selon l'Équation II-3 avec une enthalpie théorique de fusion du PLA totalement cristallin ΔH_f^0 prise égale à 93,1 J.g⁻¹ [26] et une fraction massique en MMT prise égale à la fraction massique mesurée par ATG. La température de fusion permet de connaître la température à dépasser lors de l'utilisation du matériau en question dans un procédé dans le cas où le matériau serait semi-cristallin. Dans le cas d'un matériau amorphe, il faut dépasser la température de fluidification.

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f - \Delta H_{cf}}{\Delta H_f^0} \times \frac{100}{1 - \Phi_m}$$
 II-3

Avec χ_c le taux de cristallinité du polymère, ΔH_f l'enthalpie de fusion, ΔH_{cf} l'enthalpie de cristallisation froide, ΔH_f^0 l'enthalpie de fusion pour un polymère 100 % cristallin et Φ_m la fraction massique en MMT.

Les analyses enthalpiques différentielles ont été effectuées sur une DSC204 F1 de chez Netzsch. Les matériaux ont été analysés de 25 à 210 °C à 10 K/min dans un double cycle de chauffage et refroidissement, le premier effaçant l'histoire thermique. Un isotherme de huit minutes a précédé chaque refroidissement et un autre de quatre minutes a précédé chaque montée en température. Le dernier refroidissement a permis de refroidir rapidement le four à une vitesse de 40 K/min pour lancer plus rapidement l'essai suivant. Les mesures sont répétées trois fois chacune et analysées avec le logiciel Proteus Analysis.

II.3.2.5. Analyse mécanique dynamique

L'analyse mécanique dynamique (AMD) a mesuré les propriétés thermomécaniques des matériaux (modules visqueux et élastiques) grâce à une TA Instruments Q800 en mode double encastrement (flexion dynamique) de 35 °C à 140 °C avec une montée en température de 3 K/min, et avec une fréquence et une déformation constantes de, respectivement, 1 Hz et 0,1 %. Les essais ont été répétés trois fois chacun et analysés avec le logiciel TA Universal.

II.3.2.6. Chromatographie par perméation de gel

Les masses molaires ont été déterminées par chromatographie par perméation de gel (GPC) en utilisant un multi-détecteur 390-LC avec un détecteur de diffusion de la lumière et un détecteur d'indice de réfraction, et deux colonnes PLgel 5 µm MIXED-D 300x7,5 mm. Le chloroforme a été utilisé comme solvant pour les échantillons et comme éluant. Les colonnes et les détecteurs ont été maintenus à 30 °C. Les solutions d'échantillons ont été préparées à des concentrations proches de 2 mg/mL et filtrées avec des filtres en polytétrafluoroéthylène de 0,45 µm de taille de pores. Les essais ont été traités avec le logiciel Cirrus GPC. Les analyses sont basées sur un équivalent polystyrène en tant qu'étalon.

II.3.2.7. Rhéologie linéaire en oscillation plan-plan

Les analyses en rhéologie linéaire ont été réalisées avec un rhéomètre à contrainte imposée TA Instruments AR 2000 équipé d'une géométrie plan-plan de 25 mm de diamètre. Un balayage en déformation à 175 °C à une fréquence de 1 Hz a permis d'observer le domaine viscoélastique linéaire (DVEL) pour chacune des formulations. Comme lu dans la littérature [93], le DVEL de la formulation la plus concentrée en argile limite la déformation pour l'ensemble des formulations. Dans cette étude, le DVEL minimum a été mesuré à 2 % de déformation avec le PLA7. Une déformation de 1 % a ainsi été choisie pour réaliser les essais dans le domaine linéaire de tous les matériaux étudiés. Un balayage en temps d'une heure a ensuite été appliqué à chaque formulation à 175 °C à une déformation de 1 % et une augmentation continuelle des modules a été observé pendant environ une demi-heure avant de diminuer (développement de la morphologie suivi de la dégradation de la matrice polymère). Les essais étant comparatifs, les balayages en fréquence pour l'étude du comportement rhéologique ont suivi un protocole chronométré pour obtenir la meilleure répétabilité possible.

Un séchage au dessiccateur a permis d'éviter un effet bulle lors de l'analyse rhéologique [167]. Chaque échantillon a été placé dans la géométrie plan-plan et stabilisé pendant quatre minutes avant mesure pour garder la même histoire thermique. Les balayages en fréquence ont été réalisés à 175 °C en oscillation en balayant la fréquence de 100 à 0,1 Hz à une déformation de 1%. Chaque essai a fait l'objet de trois mesures et les données ont été analysées avec le logiciel TA Universal.

II.3.2.8. Rhéologie non linéaire en capillaire

Le comportement rhéologique non linéaire a été obtenu avec un rhéomètre capillaire Rosand équipé de deux filières de 1 mm de diamètre et 0,25 et 16 mm de longueur. Des corrections ont été appliquées pour obtenir la viscosité en fonction du cisaillement à 180, 185, 190 et 195 °C. La contrainte de cisaillement apparente a été corrigée avec la méthode de Bagley pour déterminer la contrainte de cisaillement τ . Cette contrainte a été utilisée pour corriger la vitesse de cisaillement apparente par la méthode de Rabinowitsch pour obtenir la vitesse de cisaillement telle que :

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_{app} \times \frac{3n+1}{4n}$$
 II-4

L'indice de pseudoplasticité *n* pour la correction de Rabinowitsch a été calculé à chaque point *via* la dérivée première de la courbe de tendance polynômiale du second degré de la fonction $\log(\tau) = f[\log(\dot{\gamma}_{app})]$. Chaque essai a été mesuré au minimum deux fois.

II.3.2.9. Mécanique continue en traction

La traction a l'intérêt d'être fortement impactée par l'adhésion entre les filaments déposés. Les propriétés en traction sont elles-mêmes directement impactées par la porosité et corrélées aux propriétés en flexion [81].

Les éprouvettes ont été testées avec une Instron 33R 4204 à une vitesse de traction constante de 5 mm/min. Le capteur de forme avait une capacité de 1 kN. Les données ont été traitées avec le logiciel Bluehill. Les mesures ont été répétées au moins cinq fois. Le test de Dixon (test-Q) a été appliqué pour éliminer les valeurs aberrantes.

II.3.2.10. Micro-tomographie à rayon X assistée par ordinateur

Les éprouvettes imprimées ont été caractérisées par micro-tomographie à rayon X assistée par ordinateur (μ CT) avec une RX-Solutions EasyTom 150 au niveau des mors et de la zone de fracture. Ces essais ont l'avantage d'être non destructifs et ont permis d'observer la mésostructure interne des matériaux après reconstruction tridimensionnelle des images par ordinateur. Les paramètres ont été sélectionnés à 60 kV en tension, 166 μ A en intensité, 1440 images radiographiques à deux images par seconde avec cinq images en moyenne pour une taille de voxel d'environ 10 μ m. Les données ont été traitées avec le logiciel X-Act.

Chapitre III :

Caractérisation et évolution des matériaux pré- et post-procédés

Chapitre III : Caractérisation et évolution des matériaux pré- et post-procédés

III.1. Introduction à l'étude de la caractérisation des matériaux

Étant donné le passage successif d'une extrudeuse bivis pour l'élaboration des NC à une extrudeuse monovis pour la mise en forme des filaments puis à une machine d'impression par FFF assimilée à un troisième procédé d'extrusion, les différentes formulations pourraient être amenées à évoluer à chaque étape du processus. Il est donc nécessaire de caractériser l'évolution des propriétés thermomécaniques au regard de la morphologie des NC après chaque procédé pour (1) comprendre comment les matériaux répondent aux passages successifs dans différents procédés d'extrusions, (2) connaître et comparer l'ampleur de l'impact de chaque procédé sur la formulation, la structure et les propriétés thermomécaniques des matériaux, et (3) déterminer les étapes clés à contrôler pour obtenir un nanocomposite de base PLA/OMMT aux propriétés désirées. De façon plus évidente, les formulations à différentes teneurs en nanocharge ont fait l'objet d'une caractérisation pour observer l'apport des charges argileuses sur les propriétés thermomécaniques de la matrice PLA en fonction de la fraction massique en MMT. Chaque type de caractérisation a fait l'objet d'une comparaison des résultats entre les formulations puis entre les procédés dans chaque sous-partie. En parallèle, la relation structure-propriétés a été mis en exergue et les premières recommandations d'utilisation des NC de base PLA/MMT en FFF ont été énoncées.

III.2. Morphologie des nanocharges

III.2.1. Structure cristallographique

III.2.1.1. État de la morphologie selon le taux de charge

La Figure 6 compare les diffractogrammes des rayons X des différents nanocomposites après formulation par l'extrudeuse bivis. Les diffractogrammes du PLA0 et de la OMMT seule sont également affichés sur cette même figure en tant qu'échantillons de référence. Les spectres sont représentés pour un angle de déviation 2Θ compris entre 2 et 10° où la morphologie des feuillets d'argile a pu être interprétée pour chaque matériau. Le Tableau 30 en Annexes B détaille les données numériques de ces diffractogrammes.



Figure 6 : Comparaison des spectres de diffraction des rayons X pour 2Θ compris entre 2 et 10° de la Cloisite[®] 30B, de l'acide polylactique (PLE-005), et des différentes formulations de nanocomposites PLA/MMT de 0,5 à 7 %m après élaboration par extrusion bivis

Le PLA ne présente aucun pic aux angles de déviation compris entre 2 et 10°, même s'il est semicristallin³⁰. Ainsi, seuls les pics de diffraction correspondant à l'espacement basal des charges lamellaires argileuses sont observables sur la Figure 6. La C30B présente un pic principal à 4,73° et un pic secondaire à 9,59°. En utilisant la loi de Bragg (voir Équation I-2), les distances interfoliaires ont été assignées respectivement à 1,87 et 0,92 nm et pourraient correspondre aux empilements de feuillets gonflés par l'onium et aux empilements de feuillets sans onium ; les deux formes sont des tactoïdes. Cependant, la montmorillonite native a montré une distance basale de 1,17 nm [168] qui ne correspond pas à la valeur de 0,92 nm calculé (plus de 20 % d'écart), bien qu'un article relativement ancien évoque également des distances pouvant descendre jusqu'à 0,95 nm [24]. Le second pic serait alors plutôt dû à un second ordre de diffraction du plan (001), c'est-à-dire à la diffraction du plan (002) [169]. Par le calcul, à partir de l'angle de Bragg du plan (001), le plan (002) devrait présenter un angle de déviation

³⁰ Les pics de diffraction sur le diffractogramme du PLA n'apparaissent qu'au-delà d'un angle de déviation de 14°, mais ces données ont fait l'objet de l'étude sur la structure cristallographique de la matrice (voir III.3.2.).

de 9,46°, ce qui est cohérent avec la valeur de 9,59° mesurée (environ 1 % d'écart). Le pic secondaire a alors été retenu comme étant une diffraction du plan (002) et non à une éventuelle présence de tactoïdes sans onium dans la C30B.

Globalement, à un même état d'exfoliation/intercalation donné, moins le matériau est concentré en charge, plus l'intensité du pic de diffraction diminue à cause de la diminution de la densité en nombre qui réduit la quantité de rayons X diffractés [96]. À une concentration donnée, le développement de l'exfoliation entraîne également une diminution de l'intensité puisque cette morphologie ne présente pas de pic de diffraction à 2 Θ compris entre 2 et 10°. Ainsi, l'absence de pic pour le PLA05 et le PLA1 peut signifier soit une morphologie totalement exfoliée, soit une trop faible densité d'empilements (intercalés ou agrégés) pour être visible sur le diffractogramme. Le PLA3, plus concentré en MMT que le PLA05 ou le PLA1, présente un pic unique à 2,89° qui correspond à une morphologie intercalée d'espacement basal de 3,05 nm. Aucun tactoïde n'est visible sur son diffractogramme mais, une fois encore, une morphologie partiellement exfoliée et/ou agrégée n'est pas exclue.

Le PLA5 et le PLA7 montrent chacun deux pics de diffraction à 2,59 et 5,26° pour le PLA5 et 2,77 et 5,74° pour le PLA7. Ray *et al.* [169] ont aussi observé deux pics en DRX pour chaque mélange de base PLA/MMT et les ont attribués aux diffractions du plan (001) et du plan (002) des feuillets intercalés. Bien que les angles des plans (002) puissent sensiblement correspondre au regard de l'angle de Bragg du plan (001) (respectivement 5,18° et 5,54° pour le plan théorique (002) du PLA5 et du PLA7 soit environ 1 et 3 % d'écart par rapport aux mesures), une intensité plus faible est attendue pour un ordre de diffraction plus grand. Ainsi, le pic à 5,26° du PLA5 devrait être plus faible en intensité que le pic à 2,59°. Or, au lieu d'être plus faible, il est environ 4,5 fois plus intense et le pic pourrait être plutôt attribué à des tactoïdes qu'à une morphologie intercalée diffractée selon le plan (002).

Les tactoïdes du PLA5 et du PLA7 ont un espacement basal plus restreint que les empilements avec onium d'après les valeurs du diffractogramme pour la OMMT seule. Deux explications peuvent être avancées, les deux étant possibles simultanément. La première explication est que la C30B, qui n'a pas été séchée, a vu ses feuillets se déshydrater au cours de l'extrusion, ce qui a diminué le gonflement des feuillets sous la forme de tactoïdes dans les NC [24]. La deuxième possibilité est que l'onium a été dégradé pendant le procédé, ce qui causerait un gonflement moins important que dans le cas de l'argile seule si la chaîne hydrocarbonée est plus courte ou si la CEC est plus faible. L'espacement basal des tactoïdes peut être comparé plus spécifiquement entre le PLA5 et le PLA7 (1,68 et 1,54 nm). La faible différence peut s'expliquer par une déshydratation, une dégradation partielle et/ou par un début d'intercalation par la matrice étant donné que ces distances interfoliaires restent supérieures à celle de la MMT native (1,17 nm pour rappel). Concernant la forme intercalée de la charge lamellaire dans le PLA5 et le PLA7, et comme déjà observé dans la littérature, augmenter le taux de charge tend à diminuer l'espacement basal [38,169] et concorde avec une distance interfoliaire plus grande pour la morphologie intercalée du PLA5 (3,41 nm) par rapport à celle du PLA7 (3,19 nm). Cependant, ces valeurs sont plus

élevées que pour celle du PLA3 (3,05 nm) mais l'absence de pic de diffraction caractéristique de la morphologie agrégée avec le PLA3 pourrait indiquer que, globalement, les feuillets ont atteint un meilleur niveau d'intercalation/exfoliation et qu'un espacement basal plus faible serait dû au début d'intercalation des feuillets encore sous la forme de tactoïdes dans le PLA5 et le PLA7.

III.2.1.2. Évolution des diffractogrammes avec les procédés

La Figure 7 compare les diffractogrammes du PLA5 après formulation, après mise en forme et après impression. L'espacement basal des agrégats est sensiblement resté le même (respectivement 1,68 ; 1,76 ; 1,70 nm), mais l'intensité du pic a diminué au fur et à mesure des procédés, ce qui peut indiquer une modification de la morphologie à travers les procédés successifs d'extrusion. Un pic est légèrement visible entre à 7,52 et 7,69° pour le PLA5 après mise en forme et après impression qui correspond à des distances interfoliaires de 1,17 et 1,15 nm. Ces valeurs sont proches de celle de la MMT native (1,17 nm) et indiqueraient la présence de tactoïdes sans onium dans le PLA5. Une dégradation du contreion organique ou un départ vers la matrice polymère de celui-ci pourrait être causé par les multiples manipulations du NC au cours du processus. La forme intercalée vers 2,5-2,8° est absente du PLA5 après mise en forme et peu visible après impression. L'évolution vers un état plus agrégé ou plus exfolié est difficile à certifier, mais un état plus exfolié causé par le passage successif dans plusieurs extrudeuses est visible avec le PLA3 après formulation avec un pic à 2,89° en DRX, aucun pic n'est visible après les autres procédés indiquant la disparition d'une morphologie intercalée au profit d'une morphologie exfoliée.



Figure 7 : Comparaison des spectres de diffraction des rayons X pour 2Θ compris entre 2 et 10° du nanocomposite PLA/MMT 5 % m après élaboration, après mise en forme et après impression

Le Tableau 30 détaille l'ensemble des données des diffractogrammes et les nombres moyens de feuillets par empilement calculés grâce aux Équations I-3 et I-4 quand l'intensité du pic permet une mesure fiable de la largeur du pic à mi-hauteur β . Le nombre moyen de particules pour la C30B seule a été déterminé de l'ordre de la vingtaine tandis que les empilements de MMT dans les différentes formulations de NC, et quelle que soit l'étape, étaient de l'ordre de quatre à neuf feuillets par empilement, sous la forme de tactoïdes ou de feuillets intercalés. Ainsi, un bon début de dispersion de la charge a déjà été atteint en réduisant la taille initiale des agglomérats. Le nombre moyen de feuillets d'argile dans un tactoïde pour le PLA5 et le PLA7 a été trouvé environ égal à cinq feuillets pour les deux formulations mais atteint neuf feuillets pour les feuillets intercalés pour le PLA5 contre quatre pour le PLA7. Ce plus grand nombre peut être dû à une incertitude sur la largeur à mi-hauteur du pic pour le PLA5 à cause de la faible intensité du pic concerné. Une intensité quarante-quatre fois supérieure pour le pic des feuillets intercalés du PLA7 par rapport à celui du PLA5 tend à indiquer un état intercalé plus atteint pour le PLA7, tandis qu'un rapport d'intensités environ du même ordre de grandeur que le rapport des concentrations pour le pic attribué aux tactoïdes signifierait qu'une morphologie exfoliée est en grande partie atteinte pour le PLA5 par rapport au PLA7. Le PLA5 au cours du processus voit son nombre moyen de feuillets dans un empilement augmenter puis diminuer pour la forme tactoïde vers 5.2° . Ne pouvant pas calculer précisément pour la forme tactoïde sans onium et la forme intercalée, il est difficile de conclure si le développement de la morphologie s'est fait en faveur de la formation de tactoïde sans onium ou de feuillets intercalés/exfoliés. Le PLA3 présente quant à lui cinq feuillets pour son unique morphologie observable après élaboration. L'absence d'autres pics pour le PLA3 en DRX conforte l'hypothèse d'une morphologie exfoliée/intercalée plus développée à la fois par rapport aux formulations plus concentrées et après chaque extrusion.

III.2.2. Observations microscopiques

III.2.2.1. Distribution et dispersion des argiles lamellaires selon la formulation

Pour corroborer les données obtenues par DRX, des observations des différentes formulations de NC en microscopie électronique en transmission (MET) ont été effectuées. La Figure 8 compare des micrographies obtenues avec le PLA05, le PLA1, le PLA3 et le PLA5 après leur élaboration par extrusion bivis. Les clichés sont présentés avec un grossissement allant de 32000 à 35000 pour une impression de cette thèse au format A4.





Figure 8 : Micrographie MET du PLA05 (x35000) (a), PLA1 (x32000) (b), PLA3 (x32000) (c) et PLA5 (x35000) (d) après élaboration

Sans surprise, la densité de particules augmente au fur et à mesure que la concentration en charge lamellaire augmente, ce qui a été une des raisons pour lesquelles les pics en DRX se sont intensifiés avec le taux de charge. Quelle que soit la formulation, la longueur des feuillets est comprise entre 30 et 200 nm. À ce niveau de grossissement, la distribution des charges dans la matrice polymère est visible. Pour tous les NC, la MMT est fortement distribuée dans le PLA et montre que le profil de vis sélectionné pour l'élaboration des NC par extrusion a été efficace pour homogénéiser la distribution de la charge dans le PLA, à cette échelle. Concernant la dispersion des feuillets de MMT, pas ou peu de tactoïdes sont visibles sur les clichés, en particulier pour le PLA05 et PLA1 où les tactoïdes semblent absents. Les observations en MET suggèrent ainsi que l'absence de pic vers $2\Theta = 5^{\circ}$ pour le PLA05 et le PLA1 était bien dû à une absence de tactoïdes et donc à un fort niveau d'intercalation/exfoliation. Cependant, à ce grossissement, la distinction vers $2\Theta = 2-3^{\circ}$ pour les PLA05 et le PLA1 est dû à une faible intensité du signal par rapport au bruit ou à une exfoliation totale de la MMT.

La Figure 9 reprend les mêmes formulations après élaboration mais à un plus fort grossissement compris entre 150000 et 180000 et est ainsi plus représentative pour conclure sur la dispersion des charges lamellaires puisque l'espacement basal est visible et permet ainsi la distinction entre les feuillets isolés et les pairs de feuillets, ou entre les feuillets intercalés et les tactoïdes.





Figure 9 : Micrographie MET du PLA05 (x150000) (a), PLA1 (x180000) (b), PLA3 (x180000) (c) et PLA5 (x180000) (d) après élaboration

Les clichés pour le PLA05 n'indiquent pas la présence de feuillets agrégés ou intercalés et une exfoliation totale de la MMT pour cette formulation est retenue. Le PLA1 a montré quelques rares cas de feuillets intercalés (entourés en noir sur la Figure 9b), mais a globalement montré sur l'ensemble des micrographies un très haut taux d'exfoliation, ce qui explique l'absence de pics de diffraction en DRX pour cette formulation également puisqu'une faible densité de feuillets intercalés voit son intensité confondue dans le bruit du diffractogramme. Les clichés pour le PLA3 et le PLA5 confirment la présence de feuillets intercalés déjà déduite par les résultats en DRX ainsi que la présence de tactoïdes pour le PLA5. En revanche, le nombre moyen de particules dans un empilement semble plus faible en MET qu'en DRX. Alors que les empilements intercalés étaient environ composés de cinq et neuf feuillets en

DRX pour, respectivement, le PLA3 et le PLA5, ces empilements semblent plutôt composés de deux à trois feuillets pour le PLA3 et de trois à cinq feuillets pour le PLA5. La faible résolution en DRX peut avoir causé cette différence d'observation avec les micrographies en MET. Quoi qu'il en soit, les observations par MET corroborent les résultats en DRX et un NC plus concentré en MMT tend à limiter le développement d'une morphologie exfoliée en augmentant le nombre de tactoïdes et de feuillets intercalés, y compris le nombre de feuillets d'argile au sein d'un même empilement. Ces observations sont cohérentes avec les résultats de Aubry *et al.* [93] : l'intercalation/exfoliation devient moins efficace avec le taux de charge et les particules tendent à rester sous la forme d'agrégats une fois la fraction volumique de compactage effectif maximum dépassée à cause d'une certaine gêne stérique.

III.2.2.2. Évolution de la morphologie au cours des procédés

La Figure 10 compare la morphologie du PLA05 et du PLA1 après élaboration et après impression par FFF. Un haut niveau de dispersion – en particulier d'exfoliation – et une très bonne dispersion sont maintenus entre le premier procédé et le dernier. Sur l'ensemble des clichés, le PLA1 après impression par FFF a présenté une occurrence encore plus rare de feuillets intercalés qu'après élaboration (voir Figure 9b). Le passage successif par plusieurs extrusions ne semble pas modifier la morphologie fortement exfoliée des NC faiblement chargés et un retour vers une morphologie intercalée ou agrégée n'est pas observé.





Figure 10 : Micrographie MET du PLA05 (a,c) et du PLA1 (b,d) après élaboration (a,b) et après fabrication par filament fondu (c,d) (x60000)

La Figure 11 représente l'évolution des morphologies du PLA3 et du PLA5 après chaque étape du processus, c'est-à-dire après élaboration des NC, après mise en forme des filaments pour l'impression, et après impression par FFF. Les micrographies affichées ont été réalisées à un grossissement de 60000 pour un compromis entre la visualisation de l'état de dispersion et celle de la distribution des particules. Les observations ont tout de même nécessité des clichés à des grossissements allant de 30000 à 300000 pour l'interprétation de la morphologie par MET. Le PLA7 n'est pas représenté puisque cette formulation n'a pas pu être imprimée (voir Annexes C).







Figure 11 : Micrographie MET du PLA3 (a,c,e) et du PLA5 (b,d,f) après élaboration (a,b), après mise en forme sous forme de filament (c,d) et après fabrication par filament fondu (e,f) (x60000)

Le PLA3, après passage dans l'extrudeuse monovis pour la mise en forme sous forme de filament (Figure 11c), montre de nombreux feuillets isolés, beaucoup moins de feuillets intercalés et aucun tactoïde par comparaison avec les granulés initiaux (Figure 11a). Cette observation confirme les résultats en DRX – avec la disparition du seul pic de diffraction entre ces deux étapes – : un passage à travers un second procédé d'extrusion développe la morphologie exfoliée. Cette observation n'est pas étonnante puisque le passage successif à travers plusieurs extrusions allonge le temps de séjour qui a été montré,

dans la littérature, primordial pour l'intercalation des charges lamellaires argileuses en laissant le temps aux chaînes polymères de se diffuser dans l'espace interfoliaire (voir I.2.2.2.). Cependant, en DRX, aucune différence n'était observable entre après l'extrusion par la monovis et après l'impression par FFF, alors que les clichés par MET en montre une. À l'inverse, la MET seule n'est pas pour autant suffisante pour déterminer la morphologie. En effet, le PLA5 après mise en forme sous forme de filament et après impression par FFF avait montré la présence de tactoïdes sans onium en DRX, tandis que les micrographies ne permettent pas de confirmer la présence de ces tactoïdes qui sont indiscernables des tactoïdes gonflés par l'onium. Ces observations confirment la nécessité de croiser les résultats en DRX avec des observations par MET pour déterminer plus précisément la morphologie des NC au cours du processus (voir I.2.3.1.).

Dans la continuité des extrusions successives, le PLA3 après la dernière étape du processus (Figure 11e) ne présente que des feuillets isolés, sans empilement, et indique à nouveau le développement vers une morphologie exfoliée grâce à une prolongation du temps de séjour. Des feuillets intercalés restent visibles après l'étape finale pour le PLA5 (Figure 11f) mais semblent moins présents que les tactoïdes comme observé en DRX. Cependant, les feuillets isolés sont visiblement plus nombreux au fur et à mesure des extrusions au détriment du nombre d'empilements intercalés ou agrégés, indépendamment de l'absence ou non de l'onium. Comme pour le PLA3, l'évolution de la morphologie du PLA5 tend vers un état plus exfolié des feuillets d'argile après chaque extrusion, mais n'atteint à la fin du processus qu'une exfoliation partielle, partagée avec une morphologie à la fois intercalée et agrégée.

III.3. Propriétés thermomécaniques

III.3.1. Dégradation thermique et maintien de la formulation

III.3.1.1. Effet de la nanocharge sur la dégradation thermique de la matrice

La Figure 12 compare les thermogrammes de l'analyse thermogravimétrique pour le PLA tel que reçu, le PLA témoin (extrudé une fois) et les différents NC après élaboration. Les flèches noires aident la lecture graphique en montrant le sens d'élévation du taux de résidu avec la fraction massique en MMT dans les matériaux étudiés et le sens de variation globale de l'onset et de la température de dégradation à 5 %m de perte de masse ($T_{5\%}$), toujours avec la variation de la fraction massique. Le taux de résidu final est au plus bas avec le PLE-005 et le PLA0, et au plus haut avec le PLA7, les formulations intermédiaires se suivent dans l'ordre croissant de la fraction massique en MMT. L'observation est cohérente puisqu'un taux de MMT plus important laisse un résidu minéral dans le NC plus conséquent en fin de dégradation.



Figure 12 : Comparaison des thermogrammes ATG du PLE-005, du PLA0 et des PLA chargés entre 0,5 et 7 %m en MMT après élaboration pour une vitesse de chauffe de 10 K/min sous flux d'air

L'étude bibliographique n'a pas pu trancher clairement sur les variations de température (voir I.2.3.4.). Une augmentation de la température d'endset de dégradation est bien observée pour des teneurs allant jusqu'à 3 %m en MMT, mais pas au-delà. À l'onset, diminution et augmentation sont observées, dont les variations sont à la fois expliquées par l'onium et des conditions opératoires différentes. Seuls Wu *et al.* [49] ont obtenu des allures similaires à la Figure 12 sur la baisse de la température de dégradation à l'onset, mais l'endset restait invariant.

Le Tableau 10 récapitule ainsi l'ensemble des données issues de la Figure 12 pour plus de précision sur l'effet de la MMT sur la dégradation du PLA. Pour déterminer le taux de charge réel, le pourcentage de résidu à 800 °C après l'isotherme sous air a été considéré. En effet, bien qu'il semble qu'à 450 °C tout le PLA ait été dégradé, il peut rester des résidus de polymères piégés entre les nanofeuillets. Il a été décidé de calciner le matériau pour être certain de ne garder au maximum que la partie minérale, c'est-à-dire la MMT sans l'onium. Cependant, une déshydroxylation des hydroxyles de la MMT a lieu après 450 °C [90], faussant la masse réelle de MMT avant ce phénomène. Connaissant la masse d'eau possible pouvant être perdue *via* la décomposition des hydroxyles de la MMT³¹, un facteur correctif a été appliqué sur le pourcentage résiduel pour retrouver la masse de MMT initial dans le NC. Cependant, l'erreur d'approximation est négligeable si et seulement si ces hypothèses sont vraies : le départ des composés organiques (matrice et onium) est total, et le taux d'avancement de la réaction de déshydroxylation atteint 100 %. Les résultats se sont montrés cohérents avec les concentrations ciblées, aux incertitudes près.

³¹ Le calcul prend en compte la stœchiométrie des éléments constituants la MMT et suppose le départ de deux molécules d'eau par maille cristalline soit 5 %m de l'ensemble de la maille.

	<i>T</i> 5% (°C)	Onset (°C)	Point d'inflexion (°C)	Endset (°C)	Perte de masse à 450 °C (%)	Perte de masse à 800 °C (%)	Taux de charge (%)
PLE-005	341,1 ±0,2	348,6 ±0,8	372,3 ±1,5	388,0 ±1,2	99,2 ±0,3	99,8 ±0,3	0
PLA0	340,2 ±0,4	347,3 ±1,5	375,7 ±2,2	387,3 ±2,4	99,3 ±0,1	99,9 ±0,1	0
PLA05	342,3 ±0,5	349,4 ±0,7	377,4 ±1,3	385,2 ±0,9	99,1 ±0,2	99,6 ±0,1	0,5 ±0,1
PLA1	341,3 ±0,7	349,9 ±0,3	372,9 ±2,8	389,0 ±3,8	98,0 ±0,3	99,1 ±0,3	1,0 ±0,3
PLA3	340,0 ±0,2	347,7 ±1,0	375,0 ±1,6	396,7 ±0,8	96,1 ±0,2	97,4 ±0,2	2,7 ±0,2
PLA5	334,0 ±1,2	345,7 ±0,8	375,6 ±1,6	395,5 ±0,6	93,7 ±0,3	95,5 ±0,3	4,8 ±0,3
PLA7	328,3 ±0,9	344,0 ±0,9	375,2 ±0,3	392,8 ±0,9	91,6 ±0,4	93,5 ±0,1	6,9 ±0,1

Tableau 10 : Données numériques obtenues avec les écarts-types à partir des thermogrammes ATG à une montée en température de 10 K/min pour le PLE-005, le PLA0 et les nanocomposites PLA/MMT à différentes concentrations après élaboration par extrusion bivis

L'analyse des thermogrammes indique en premier lieu une différence entre le PLE-005 et le PLA0 avec une dégradation légèrement plus basse en températures pour la matrice polymère ayant passé le procédé d'extrusion. Le début de dégradation des chaînes polymères lors de l'extrusion serait dû à ce départ avancé puisqu'un polymère de masse molaire plus faible voit sa dégradation s'effectuer plus tôt en raison d'une mobilité plus libre des chaînes pour évacuer les produits de dégradation vers l'extérieur du système. Les premiers ajouts de MMT ont ensuite faiblement retardé le début de dégradation avant d'accélérer l'arrivée de l'onset en continuant d'augmenter la fraction massique en nanocharge. Cette diminution peut être due à la fois à une baisse de la masse molaire du PLA et à la présence d'eau présente dans l'espace interfoliaire de la MMT. La fin de la dégradation a montré une hausse puis une baisse de la température à l'endset en augmentant graduellement le taux de charge. En réalité, l'endset doit plutôt être observé comme la conséquence d'un déplacement de la température d'onset de dégradation et d'un changement dans la cinétique de dégradation reliable à la plage de températures où s'effectue la perte de masse. En effet, la MMT sous la forme de feuillets a la propriété de ralentir les cinétiques de départ des constituants dégradés avec l'effet barrière qui diminue la perméabilité, induisant également moins de chocs efficaces entre les chaînes polymères pour enclencher les phénomènes de dégradation intra- et
inter-moléculaires [37,40]. La durée sur laquelle s'opère la dégradation est alors réduite et expliquerait pourquoi la plage de températures de dégradation est passée d'environ 40 °C sous 1 %m (PLA0 compris) à environ 50 °C pour le PLA3 et les formulations de concentrations supérieures. Une raison plus complète est venue d'observations visuelles de l'état des échantillons en fin d'ATG. Les matériaux sans argile et ceux avec 0,5 et 1 %m n'ont laissé en fin d'analyse que des petits grains blancs d'argile (environ 0,1 mm de diamètre) compactés au fond du creuset. En revanche, les NC avec 3 %m ou plus de MMT ont montré un aspect différent des précédents avec des grains blancs de la taille des granulés en début d'analyse mais poreux et friables (voir Figure 13). Krishnamachari et al. [40] avaient pensé à un phénomène de migration des argiles vers la surface en cours de dégradation thermique pour expliquer le retard du départ des matières dégradées (1 à 3 %m en C30B). Il s'avère que les composites avec les plus hautes concentrations (\geq 3 % m) sont plus à même de former une structure en couches, grâce à une plus haute densité en particules et à un développement avancé de l'état exfolié et intercalé, qui offriraient un effet barrière plus efficace. Ce phénomène serait à l'origine de l'élargissement de la plage de températures de dégradation en ralentissant la diffusion des matières dégradées vers l'extérieur. La surface des granulés calcinés semble en faveur de cette hypothèse avec la présence de boursouflures (voir Figure 13b) qui traduisent une surpression sous la surface à cause de l'accumulation de produits dégradés ne pouvant pas facilement passer à travers la surface.



Figure 13 : Photographie d'un granulé de mélange maître après élaboration et après analyse thermogravimétrique puis découpé en deux avec vue intérieure (a) et vue extérieure (b) (x100)

III.3.1.2. Évolution de la composition et des propriétés thermiques

Le Tableau 11 reprend les mêmes données que le Tableau 10 mais pour le PLA témoin et les NC obtenus après FFF. Bien qu'une baisse de la masse molaire au cours du processus aurait dû entraîner une dégradation à plus basses températures, il s'est avéré que les températures à 5 %m de perte de masse et

d'onset ont été retardées à des températures plus élevées d'environ 4 °C par rapport à celles présentées dans le Tableau 10. Une morphologie exfoliée plus développée pourrait en être la cause mais n'expliquerait pas le cas du PLA0. La forme de l'échantillon pourrait éventuellement modifier la surface du matériau et le rendre moins exposé aux échanges thermiques. Cependant, la différence de température entre le début et la fin de la dégradation de la matrice PLA a été diminué d'environ 5 °C pour l'ensemble des matériaux, mais tout en conservant un plus grand écart pour les formulations à 3 %m en MMT et plus. Les cinétiques de dégradation sont alors plus rapides et concorderaient mieux avec une diminution de la masse molaire du PLA avec le passage successif dans différents procédés d'extrusion.

Tableau 11 : Données numériques obtenues avec les écarts-types à partir des thermogrammes ATG à une montée en température de 10 K/min pour le PLA0 et les nanocomposites PLA/MMT à différentes concentrations après fabrication par filament fondu

	<i>T</i> 5% (°C)	Onset (°C)	Point d'inflexion (°C)	Endset (°C)	Perte de masse à 450 °C (%)	Perte de masse à 800 °C (%)	Taux de charge (%)
PLA0	341,4 ±0,3	350,8 ±0,4	370,3 ±0,7	384,4 ±1,0	99,2 ±0,2	99,8 ±0,2	0
PLA05	343,1 ±0,6	352,4 ±0,3	377,3 ±0,8	385,1 ±0,4	98,6 ±0,2	99,5 ±0,1	0,5 ±0,1
PLA1	341,8 ±0,6	351,4 ±0,3	373,2 ±2,8	386,5 ±2,0	97,7 ±0,3	99,0 ±0,1	1,0 ±0,1
PLA3	340,0 ±0,2	351,3 ±0,7	376,2 ±1,3	395,2 ±2,0	96,3 ±0,3	97,8 ±0,2	2,4 ±0,2
PLA5	333,0 ±0,2	348,0 ±0,4	376,7 ±1,1	395,3 ±0,5	94,2 ±0,1	96,0 ±0,1	4,2 ±0,1

Les NC les plus concentrés (PLA3 et PLA5) ont également indiqué une perte de la fraction massique en MMT après fabrication additive d'environ 10 % de leur fraction de départ. L'ATG a alors été effectuée avec ces deux formulations après mise en forme sous forme de filament pour déterminer quel procédé a provoqué cette perte de nanocharge. Le Tableau 12 indique des taux de charges proches de ceux après FFF. Il est alors déduit de ces données qu'une perte de nanocharge se produit au cours de l'extrusion monovis et non durant la FFF. En conséquence, l'utilisation prolongée d'un filament chargé en FFF ne devrait pas colmater la buse par accumulation de charge. Les données du Tableau 12 permettent également d'observer des températures intermédiaires d'onset de dégradation entre les valeurs obtenues par ATG après élaboration et après FFF. Le développement progressif de la morphologie exfoliée et/ou la pré-dégradation de la matrice au cours du processus pourrai(en)t être en cause.

Tableau 12 : Données numériques obtenues avec les écarts-types à partir des thermogrammes ATG à
une montée en température de 10 K/min pour le PLA3 et le PLA5 après mise en forme sous forme de
filament

	<i>T</i> 5% (°C)	Onset (°C)	Point d'inflexion (°C)	Endset (°C)	Perte de masse à 450 °C (%)	Perte de masse à 800 °C (%)	Taux de charge (%)
PLA3	340,2 ±0,1	349,1 ±0,8	376,7 ±0,2	395,4 ±1,0	96,2 ±0,1	97,6 ±0,1	2,5 ±0,1
PLA5	333,5 ±0,3	346,6 ±0,4	378,5 ±0,1	396,7 ±1,2	94,1 ±0,0	95,9 ±0,0	4,3 ±0,0

III.3.2. Phénomènes de transitions de phase

III.3.2.1. Effet de la nanocharge lamellaire sur les transitions de phase

La Figure 14 expose les thermogrammes obtenus en analyse enthalpique différentielle (DSC) pour les différentes formulations de NC ainsi que pour le PLA natif (PLE-005) et après un passage dans l'extrudeuse bivis (PLA0). Les thermogrammes présentés sont ceux lors du refroidissement qui s'est opéré juste après la première montée en température. Ainsi, quelle que soit l'histoire thermique, celleci est effacée et l'analyse s'affranchit d'un facteur impactant incontrôlable puisque la trempe en sortie d'extrusion peut varier en température dans la journée et le temps de vieillissement peut différer avec une campagne d'élaboration qui a duré quatre jours.



Figure 14 : Thermogrammes DSC lors du refroidissement à 10 K/min du PLE-005 (violet), PLA0 (vert), PLA05 (bleu), PLA1 (magenta), PLA3 (rouge), PLA5 (noir), et PLA7 (cyan) après élaboration

Le PLE-005 ne présente pas de pic de cristallisation. La cinétique de cristallisation relativement lente du PLA l'empêche de cristalliser à cette vitesse de refroidissement (10 K/min). En revanche, une fois passé en extrudeuse bivis (PLA0), le polymère présente un pic de cristallisation vers 107 °C avec le début de la cristallisation situé vers 113 °C. Cette cristallisation peut s'expliquer soit par la présence d'impuretés lors de l'extrusion³² qui joueraient le rôle d'agent nucléant, soit par une réduction de la longueur des chaînes. Les chaînes polymères plus courtes deviendraient alors plus mobiles et/ou permettraient la germination et autoriseraient ainsi la cristallisation à une vitesse de refroidissement donnée, non permise sans elles.

De 0 à 7 %m en MMT, la cristallisation s'effectue plus tardivement, à plus basses températures, allant de 107 à 103 °C au pic de cristallisation. Ce retard est couplé à un élargissement de la plage de températures de cristallisation, passant de 9 à 12 °C. À cela, l'enthalpie de cristallisation est voisine pour l'ensemble des formulations à 36,6 J/g. Ainsi, l'ajout de MMT dans la matrice PLA a un effet retardateur sur la cristallisation de la matrice. L'effet nucléant décrit dans la littérature [77,78] n'est pas aussi visible à cause d'un taux de cristallinité passant seulement de 39 à 42 % pour un taux de charge allant de 0 à 7 %m en MMT et parce qu'aucune accélération du phénomène de cristallisation entre le PLA0 et les NC n'est observée. Cependant, la MMT ne tiendrait plus son rôle d'agent nucléant quand la morphologie est exfoliée, la taille des cristallites étant trop petite pour engendrer une germination [20]. De plus, l'augmentation des interactions charge/matrice, aussi bien par une hausse de la fraction massique en MMT que par une morphologie plus exfoliée, restreint la mobilité des chaînes polymères quand les charges agissent comme des obstacles [77]. De plus, la plus forte densité de nuclei avec l'ajout de charge [76] peut entraîner une gêne pour le développement et la cinétique de la cristallisation. Il n'est ainsi pas si surprenant d'observer une cinétique de cristallisation retardée. En effet, il a été montré que toutes les formulations de NC présentaient des feuillets exfoliés (voir III.2.1.1.), aussi bien avec une exfoliation totale (PLA05 et PLA1) que partielle mais avec une forte densité en feuillets isolés (PLA3 à PLA7). En ce qui concerne l'avancement de la cristallisation, elle peut être considérée quasi totale en comparaison des taux de cristallinité dans la littérature qui évoque un taux de cristallinité ne dépassant que rarement la quarantaine de pour cent [16]. Ainsi, si les formulations ont chacune atteint le maximum de cristallinité possible pour ce type de matériau polymère, et ce dès le PLAO, il peut être cohérent que ce taux de cristallinité n'augmente que de très peu avec le taux de charge.

Sur la Figure 15 sont présentés les thermogrammes DSC du PLE-005 et du PLA0 lors de la seconde montée en température qui suit l'étape de refroidissement (hors isotherme). Le PLE-005 qui n'avait pas cristallisé lors du refroidissement subit un saut de capacité calorifique à pression constante presque trois fois plus important que le PLA0 vers 59 °C (onset de la transition vitreuse). Cette différence est due à la phase amorphe du PLA qui est en plus grande proportion dans le PLE-005 que dans le PLA0. En

³² Il peut à la fois s'agir de limaille d'acier due à l'usure des vis ou à la présence de poussières malgré le nettoyage de la machine et de la salle de manipulation.

continuant de chauffer, les chaînes polymères à l'état caoutchoutique gagnent en mobilité et peuvent causer dans certains cas une cristallisation froide si la mobilité est suffisante pour permettre l'arrangement cristallin sans fondre. Wu et Chu [75] avaient par ailleurs montré cette capacité à cristalliser à froid par un changement de signe de l'énergie d'activation dans les alentours de 105-110 °C. Ce cas est visible pour le PLE-005 entre 110 °C et la fusion à 169 °C. La cinétique étant lente, la plage de températures où s'effectue la cristallisation froide est plus étendue que pour les cristallisations des autres matériaux lors du refroidissement (> 59 °C contre 9 à 12 °C). Une fin de cristallisation est légèrement visible pour le PLA0 mais à une intensité bien plus faible. La cristallisation à froid du PLE-005 est limitée par l'arrivée de sa fusion à cause d'une vitesse de chauffage encore trop importante pour achever sa cristallisation avant la fusion. Ainsi, l'enthalpie de fusion du PLE-005 n'atteint environ que la moitié de celle du PLA0 à cause d'une cinétique plus lente. L'utilisation d'un PLA témoin passant par les mêmes procédés que les NC est totalement justifiée pour s'affranchir de cette différence de propriétés thermiques qui a un impact non comparable sur l'allure des thermogrammes par rapport à celui par l'ajout de charge.



Figure 15 : Thermogrammes DSC lors de la seconde montée en température à 10 K/min du PLE-005 (en noir) et du PLA0 (en rouge) après élaboration

Sur la Figure 16 est détaillé plus précisément le thermogramme du PLE-005 lors de la seconde montée en température avec l'affichage de la courbe de dérivée première associée au thermogramme. Le double pic autour de 180 °C (entouré en noir) est significatif d'un épaulement dans le phénomène endothermique, attribué à une multi-fusion avec éventuellement un réarrangement cristallin d'une forme métastable α ' (ou δ) ou peu stable (β) à une forme plus stable α [67,73,79]. Bien que seuls des épaulements sont observés et non des pics de fusion multiple comme dans la littérature, il reste possible

de différencier les fractions de structures métastables et stables. La forme la plus stable nécessite une plus grande énergie pour désorganiser la structure cristalline. Un épaulement à droite signifie alors une plus faible proportion de forme stable par rapport à la forme métastable. L'affirmation est cohérente avec une cinétique de cristallisation à froid lente qui tend à former des cristaux imparfaits, ou du moins peu stables, puisque la cristallisation est difficile.



Figure 16 : Thermogramme DSC du PLE-005 lors de la seconde montée en température à 10 K/min (trait plein) et courbe de dérivée première associée (pointillés) après élaboration

La Figure 17 compare les dérivées premières associées aux thermogrammes de chacune des formulations ayant subi l'extrusion bivis. Alors que le PLE-005 affichait un épaulement à droite du phénomène endothermique, le PLA0 voit son épaulement passer à gauche. Le PLA0 présente alors une forme cristalline plus stable que celle du PLE-005. Au fur et à mesure que le taux de charge augmente, l'épaulement devient moins visible jusqu'à n'avoir plus qu'un pic de fusion unique pour le PLA5 et le PLA7. Bien que la charge ralentisse la cinétique de cristallisation, la MMT permettrait à la matrice PLA de cristalliser dans une forme plus stable lors du refroidissement. Cette observation pourrait confirmer son rôle d'agent nucléant en favorisant thermodynamiquement la cristallisation malgré une réduction de sa cinétique. L'autre possibilité, non nécessairement différente du point précédent, est que la MMT favorise la cristallisation de la forme α au détriment des autres formes si les interactions charge/matrice (liaisons hydrogènes entre les hydroxyles de la MMT et les carbonyles du PLA) favorisent l'arrangement spatial pour une cristallisation préférentielle du PLA.



Figure 17 : Thermogrammes DSC du PLA0 (a), du PLA05 (b), du PLA1 (c), du PLA3 (d), du PLA5 (e) et du PLA7 (f) après élaboration lors de la seconde montée en température à 10 K/min (trait plein) et courbes de dérivée première associées (pointillés)

En poursuivant l'analyse enthalpique différentielle avec la deuxième montée en température, le Tableau 13 détaille les données obtenues pour toutes les formulations sur leurs transitions de phase (dont transition vitreuse, cristallisation froide, fusion). La température de transition vitreuse augmente puis diminue avec le taux de charge, avec un optimum pour le PLA3. Les écarts-types du même ordre de grandeur que les variations rendent l'interprétation incertaine, mais Krishnamachari *et al.* [40] ont également obtenu un maximum de température de transition vitreuse entre 2 et 3 %m en MMT dans du PLA (pour des formulations allant de 0 à 5 %m par pas de 1 %m) et l'ont expliqué par une diminution du volume libre à faible taux de charge causée par les liaisons hydrogènes entre la matrice et la charge, puis par un effet stérique bloquant la mobilité des chaînes et leur capacité à se compacter à plus haut taux de charge. Un effet plastifiant causé par l'onium [38] ou une diminution de la masse molaire est

également une possibilité (plus détaillé en IV.2.2.3.) [68] pour expliquer la baisse de la température de transition vitreuse à haut taux de charge.

Tableau 13 : Données numériques obtenues avec les écarts-types à partir des thermogrammes DSC lors du refroidissement à 10 K/min et lors de la seconde montée en température à 10 K/min pour le PLE-005, le PLA0 et les nanocomposites PLA/MMT à différentes concentrations après élaboration par extrusion bivis

	Onset T_c (°C)	Endset T_c (°C)	$\Delta H_c~({ m J/g})$	Onset T_g (°C)	$\Delta C_p \left({ m J.g^{-1}.K^{-1}} ight)$	Onset $T_{cf}(^{\circ}\mathrm{C})$	ΔH_{cf} (J/g)	Onset $T_f(^{\circ}C)$	Max pic $T_f(^{\circ}C)$	$\Delta H_{f}(\mathrm{J/g})$	χ _c (%)
PLE- 005	/	/	/	58,7 ±0,5	0,48 ±0,03	110,8 ±1,0	23,1 ±3,1	169,3 ±0,1	176,0 ±0,6	-23,0 ±3,1	1
PLA0	112,5 ±0,1	102,6 ±0,1	36,7 ±1,2	59,0 ±0,3	0,18 ±0,04	1	5,3 ±0,3	171,6 ±0,2	178,4 ±0,2	-43,2 ±2,1	40,8 ±2,1
PLA05	111,4 ±0,1	102,4 ±0,3	36,8 ±0,7	58,6 ±1,9	0,14 ±0,01	1	3,8 ±0,6	171,0 ±0,2	178,2 ±0,1	-42,1 ±1,3	41,7 ±2,0
PLA1	111,0 ±0,2	101,9 ±0,5	36,0 ±1,4	59,5 ±1,5	0,14 ±0,01	1	4,2 ±0,1	171,0 ±0,1	178,3 ±0,4	-41,4 ±1,6	40,4 ±1,6
PLA3	110,0 ±0,2	99,0 ±0,6	37,1 ±0,2	59,8 ±0,5	0,11 ±0,01	/	3,9 ±0,2	169,3 ±0,3	179,6 ±0,6	-41,9 ±0,4	42,0 ±0,2
PLA5	109,9 ±0,2	100,0 ±0,5	36,5 ±1,0	58,1 ±1,3	0,11 ±0,01	/	4,0 ±0,1	169,7 ±0,4	178,0 ±0,2	-41,5 ±1,1	42,4 ±1,1
PLA7	108,8 ±0,4	97,2 ±0,9	36,4 ±0,6	56,8 ±2,8	0,06 ±0,03	1	3,7 ±0,2	168,7 ±0,1	179,4 ±1,0	-40,0 ±0,3	42,0 ±0,1

Une diminution drastique de ΔC_p du PLE-005 au PLA0 est observée et est cohérente avec le passage d'un matériau totalement amorphe à semi-cristallin. Les données du Tableau 13 montrent également une diminution de ΔC_p avec le taux de charge qui peut être corrélée à la baisse de la fraction de phase amorphe. Cependant, le taux de cristallinité ne permet pas de confirmer cette tendance. En effet, le calcul de ce taux prend en compte l'enthalpie de fusion et celle de cristallisation froide. Or, l'enthalpie de cristallisation est difficilement mesurable à cause de l'étendue de sa plage de températures du phénomène et de sa faible intensité. Il s'avère alors que le calcul rend un écart-type important pour un taux de cristallinité vers 41-42 %. Le taux de cristallinité calculé *via* l'enthalpie de cristallisation est ainsi sensiblement plus fiable et est plus cohérent avec la variation de capacité calorifique. D'autres auteurs rapportent qu'augmenter la concentration en MMT diminue les températures de cristallisation à froid et de fusion respectivement de 20 °C et de 9 °C entre le PLLA seul et le composite PLLA/MMT à 5,8 % m avec une montée en température à 10 K/min [78]. Moins visible dans cette étude, la température de fusion entre le PLA0 et le PLA5 a perdu 2 °C à l'onset. Rien ne peut être dit sur la cristallisation à froid, celle-ci étant très peu perceptible dans ces expériences. Lee *et al.* [78] ont suggéré la diminution de 9 °C sur la température de fusion par une diminution de la taille des cristallites. Une variation moins prononcée suggérerait alors une taille de cristallites proche entre les formulations. Des analyses en DRX ont permis d'affirmer cette hypothèse (voir Tableau 31 en Annexes B).

III.3.2.2. Évolution des propriétés thermiques et cristallines au cours des procédés

Le Tableau 14 et le Tableau 15 détaillent les mêmes données que le Tableau 13 mais après mise en forme sous forme de filament par la monovis et après FFF, hors PLE-005 et PLA7. Les deuxièmes montées en température sont comparées pour, une fois encore, ne pas tenir compte des histoires thermiques.

Tableau 14 : Données numériques obtenues avec les écarts-types à partir des thermogrammes DSC lors du refroidissement à 10 K/min et lors de la seconde montée en température à 10 K/min pour le PLA0 et les nanocomposites PLA/MMT à différentes concentrations après mise en forme sous forme de filament

	Onset T_c (°C)	Endset T_c (°C)	$\Delta H_c~({ m J/g})$	Onset T_g (°C)	$\Delta C_p (J/(g^*k))$	Onset $T_{cf}(^{\circ}\mathrm{C})$	$\Delta H_{cf}(\mathrm{J/g})$	Onset $T_f(^{\circ}C)$	Max pic $T_f(^{\circ}C)$	$\Delta H_{f}(\mathrm{J/g})$	Xc (%)
PLA0	112,8 ±0,1	102,0 ±0,2	40,9 ±0,9	59,3 ±0,1	0,18 ±0,02	1	3,5 ±0,4	170,8 ±0,4	178,3 ±0,0	-44,6 ±0,6	44,2 ±0,4
PLA05	111,8 ±0,1	103,1 ±0,5	42,5 ±0,5	58,7 ±0,2	0,16 ±0,02	1	2,7 ±0,2	170,8 ±0,2	177,9 ±0,3	- 45,6 ±0,6	46,3 ±0,5
PLA1	111,9 ±0,1	103,7 ±0,3	40,8 ±0,3	58,4 ±0,2	0,17 ±0,01	1	4,3 ±0,6	170,7 ±0,1	177,3 ±0,2	- 45,3 ±0,2	44,5 ±0,5
PLA3	111,1 ±0,1	101,7 ±0,2	41,8 ±0,6	56,3 ±0,3	0,15 ±0,01	1	3,7 ±0,2	169,4 ±0,1	177,5 ±0,2	-45,6 ±1,4	46,3 ±1,5
PLA5	110,1 ±0,1	99,9 ±0,2	39,6 ±0,3	59,0 ±0,9	0,13 ±0,01	1	3,4 ±0,2	168,5 ±0,2	178,6 ±0,3	-42,9 ±0,5	44,6 ±0,5

	Onset T_c (°C)	Endset T_c (°C)	$\Delta H_c ~({ m J/g})$	Onset T_g (°C)	$\Delta C_p \left(\mathbf{J}.\mathbf{g}^{-1}.\mathbf{K}^{-1} \right)$	Onset $T_{cf}(^{\circ}C)$	$\Delta H_{cf}(\mathrm{J/g})$	Onset $T_f(^{\circ}C)$	Max pic $T_f(^{\circ}C)$	$\Delta H_f(\mathrm{J/g})$	χ _c (%)
PLA0	113,4 ±0,8	103,3 ±0,6	44,6 ±4,2	56,7 ±2,2	0,18 ±0,02	1	3,6 ±0,6	170,7 ±0,5	177,3 ±0,4	-47,6 ±4,5	47,4 ±4,8
PLA05	112,0 ±0,2	103,6 ±0,5	40,3 ±0,2	58,3 ±0,3	0,16 ±0,03	1	3,8 ±0,4	170,6 ±0,1	177,3 ±0,3	- 44,4 ±0,2	43,9 ±0,6
PLA1	111,8 ±0,1	103,6 ±0,2	40,4 ±0,5	58,5 ±0,3	0,17 ±0,01	1	4,3 ±0,6	170,6 ±0,1	177,2 ±0,0	-45,1 ±0,4	44,3 ±0,8
PLA3	111,2 ±0,1	101,7 ±0,1	42,3 ±0,1	57,9 ±0,0	0,15 ±0,01	1	3,5 ±0,2	169,3 ±0,2	177,5 ±0,1	-45,7 ±0,1	46,7 ±0,2
PLA5	110,2 ±0,3	99,9 ±1,1	40,2 ±0,7	57,8 ±0,3	0,14 ±0,01	1	3,2 ±0,3	167,9 ±0,6	178,1 ±1,3	-42,8 ±1,2	44,8 ±1,0

Tableau 15 : Données numériques obtenues avec les écarts-types à partir des thermogrammes DSC lors du refroidissement à 10 K/min et lors de la seconde montée en température à 10 K/min pour le PLA0 et les nanocomposites PLA/MMT à différentes concentrations après fabrication par filament fondu

Tout d'abord avec la cristallisation lors du refroidissement juste après l'effacement de l'histoire thermique, les températures d'onset et d'endset restent sensiblement les mêmes après chaque procédé pour l'ensemble des formulations étudiées. Cependant, et en particulier entre l'après-élaboration et l'après-mise en forme, les enthalpies de cristallisation augmentent d'environ 4 J/g pour l'ensemble des formulations. Un plus haut taux de cristallinité peut signifier que les charges sont moins exfoliées et qu'elles ont joué un rôle d'agent nucléant. Cependant, l'étude de la morphologie a montré un développement de l'état intercalé et exfolié au fur et à mesure du processus qui aurait même plutôt tendance à ralentir les cinétiques de cristallisation. Ce ralentissement des cinétiques de cristallisation pourrait être compensé par une diminution de la masse molaire de la matrice qui est en faveur d'un plus haut taux de croissance des cristaux [71] et qui aurait pour conséquence de conserver la plage de températures de la cristallisation lors du refroidissement tout en permettant un plus haut taux de cristallisation. Une faible différence entre l'après-mise en forme et l'après-fabrication par filament fondu serait due à un procédé moins agressif pour les matériaux en imprimante qu'en extrudeuse monovis avec un temps de séjour plus court qui dégrade moins les masses molaires.

Hormis le taux de cristallinité plus important entre les formulations après extrusion bivis et après extrusion monovis, le restant de propriétés thermiques est sensiblement identique. Aucune modification dans l'allure des courbes et aucun déplacement significatif de température des transitions de phase de

chaque formulation n'est observé entre les différentes étapes du processus. Le procédé d'extrusion bivis semble le plus impactant sur les propriétés des matériaux à cause d'une forte différence entre le PLE-005 et le PLA0. La succession d'extrusions de moins en moins agressives en matière de cisaillement et de temps de manipulation n'a eu qu'un impact sur le taux de cristallinité probablement causé par une dégradation des masses molaires plus que par une évolution de la morphologie des feuillets d'argile. L'état cristallin semble lui-même peu sensible aux procédés suivant l'extrusion bivis. En comparant les données numériques des diffractogrammes entre les formulations après élaboration et après impression (voir Tableau 31 en Annexes B), les plans (200)/(110) et (203) sont caractérisés par une taille de cristallites proche d'environ respectivement 25 nm et 20 nm pour tous les NC, hors PLA05.

III.3.2.3. État cristallin des matériaux en fabrication par filament fondu

Cette partie s'intéresse à l'état cristallin des différentes formulations au moment d'être utilisées en FFF et une fois imprimées. Dans un premier temps, l'intérêt de cette étude tient à savoir si les filaments sont amorphes ou cristallins au moment de leur utilisation et si une température d'impression supérieure à la température de fusion est nécessaire. En effet, la cristallisation des filaments lors d'une élévation de la température, comme dans la buse d'une imprimante, pourrait impacter la capacité du filament à être imprimé. Dans un second temps, le taux de cristallinité des pièces imprimées peut être obtenu selon les différentes formulations. Pour ce faire, la première montée en température en DSC est regardée puisqu'elle est significative de ces phénomènes, contrairement à la seconde montée en température qui regarde les propriétés thermiques après un effacement de l'histoire thermique, sans traitement thermique ni vieillissement.

La Figure 18 affiche les thermogrammes pour les filaments de NC PLA/MMT de 0 à 5 %m. La courbe est décrite par une transition vitreuse vers 65 °C, suivie d'une cristallisation froide entre 85 et 110 °C puis de deux phénomènes accolés, l'un exothermique vers 160 °C, l'autre endothermique vers 180 °C. Le premier est attribué au réarrangement cristallin d'une structure métastable à stable du PLA [79] tandis que le second est attribué à la fusion du PLA. La trempe qui a suivi l'extrusion monovis a rendu les filaments amorphes à cause d'une vitesse de refroidissement bien plus rapide que 10 K/min utilisé en DSC. Une cristallisation froide est alors observée pour l'ensemble des formulations. Contrairement au PLE-005 (voir Figure 16), la cristallisation froide du PLA0 et des NC sous la forme de filament est rapide et ne s'étale pas jusqu'à la fusion de la matrice. La cristallisation du PLA0 est tout de même retardée par rapport à celle des NC. Le caractère nucléant de la MMT est en cause.

Cette allure de courbe doit mettre en alerte l'opérateur lors de l'utilisation des matériaux en FFF. Dans un état purement amorphe, la consigne de température d'impression peut ne pas dépasser la température de fusion de la matrice pour permettre l'écoulement du matériau. En revanche, si le matériau cristallise à froid, le filament peut cristalliser pendant l'étape de chauffe et bloquer la buse d'impression si la température d'impression n'est pas, cette fois-ci, strictement supérieure à la température de fusion. Le temps de séjour court dans la buse peut également limiter le transfert de chaleur et, malgré une consigne de température supérieure à 190 °C, le matériau peut cristalliser dans la buse et mettre en échec la fabrication en augmentant drastiquement la viscosité et en empêchant le matériau de s'écouler à travers la buse.



Figure 18 : Thermogrammes DSC lors de la première montée en température à 10 K/min du PLA0 (rouge), du PLA05 (vert), du PLA1 (bleu), du PLA3 (noir), et du PLA5 (violet) après mise en forme sous forme de filament

Le Tableau 16 détaille les données numériques issues des thermogrammes en Figure 18 qui sont plus faciles à exploiter ainsi. Du fait de la trempe, le taux de cristallinité apparaît quasiment nul à l'exception d'une augmentation de ce taux pour le PLA3 et le PLA5 à, respectivement, environ 4 et 6 %. Cette nonnullité peut provenir du vieillissement des filaments³³. En effet, l'analyse enthalpique différentielle a été réalisée quelques mois après la mise en forme. Le caractère nucléant de la charge serait à nouveau en cause en facilitant la cristallisation sur le long terme. Ainsi, les formulations les plus concentrées en MMT atteindraient un niveau de cristallinité donné plus rapidement que les autres formulations moins concentrées en nanocharge. Ce phénomène pourrait avoir un impact sur la durée de vie d'un filament.

³³ Ce vieillissement s'aperçoit au niveau de la transition vitreuse également comme en témoigne le pic de relaxation enthalpique après le saut de capacité calorifique.

La cristallisation rendant le filament plus rigide, celui-ci finirait par se casser plus facilement et le rendrait impossible d'utilisation une fois un certain taux de cristallinité atteint³⁴.

Tableau 16 : Données numériques obtenues avec les écarts-types à partir des thermogrammes DSC lors de la première montée en température à 10 K/min pour le PLA0 et les nanocomposites PLA/MMT à différentes concentrations après mise en forme sous forme de filament

	Onset T_g (°C)	$\Delta C_p ~(\mathrm{J.g^{-1}.K^{-1}})$	Onset T_{cf} (°C)	$\Delta H_{cf} \left(\mathrm{J/g} ight)$	Onset $T_{a' \to a}$ (°C)	$\max_{\substack{(^\circ C)}} T_a \to a$	$\Delta H_{lpha} \to_{lpha} (\mathrm{J/g})$	Max pic $T_f(^{\circ}C)$	Endset $T_f(^{\circ}C)$	ΔH_f (J/g)	Xc (%)
PLA0	65,2	0,57	94,4	41,1	157,1	162,2	5,1	180,4	186,1	-46,6	0,3
	±0,2	±0,02	±0,1	±1,4	±0,1	±0,2	±0,3	±0,1	±0,2	±1,2	±0,1
PLA05	66,1	0,63	92,9	42,1	156,3	161,0	6,3	179,8	185,5	-48,7	0,3
	±0,1	±0,02	±0,1	±0,8	±0,2	±0,2	±0,1	±0,5	±0,4	±0,8	±0,2
PLA1	64,8 ±0,1	0,57 ±0,01	92,9 ±0,1	42,0 ±0,1	156,3 ±0,1	160,8 ±0,1	6,5 ±0,2	179,2 ±0,0	184,6 ±0,2	-48,7 ±0,1	0,3 ±0,1
PLA3	64,1 ±0,2	0,61 ±0,01	92,7 ±0,1	39,5 ±1,3	155,9 ±0,1	160,3 ±0,0	5,5 ±0,4	178,7 ±0,1	184,2 ±0,1	-48,3 ±1,6	3,7 ±0,5
PLA5	63,4	0,61	92,2	35,3	154,8	159,4	4,5	177,7	183,0	-45,0	5,8
	±0,2	±0,04	±0,2	±0,7	±0,2	±0,3	±0,2	±0,2	±0,5	±0,9	±0,1

En comparant le phénomène de réarrangement cristallin de la forme métastable à stable (Tableau 16), une augmentation de la fraction massique en MMT tend à diminuer les températures où s'effectuent ce réarrangement. Comme énoncé plus tôt (III.3.2.1.), la MMT favoriserait thermodynamiquement la forme cristalline stable α du PLA qui nécessiterait moins d'énergie pour déclencher le réarrangement. Cependant, l'enthalpie du réarrangement cristallin semble parvenir à un optimum à 1 %m en MMT. L'enthalpie peut différer de deux manières : soit le réarrangement cristallin n'est pas total, soit la forme cristalline α' est plus ou moins présente selon le taux de charge. La visualisation des dérivées premières des thermogrammes n'a pas montré d'épaulement dans le pic endothermique de fusion et indiquerait un réarrangement cristallin préalable total. En revenant sur l'enthalpie de cristallisation froide, et étant donné que le PLA3 et le PLA5 avaient déjà commencé à cristalliser avec le vieillissement, le rapport $\Delta H_{cf}/\Delta H_{\alpha' \to \alpha}$ est intéressant à observer pour s'affranchir de la phase cristalline initiale et des éventuelles différences d'enthalpies de cristallisation froide. De cette manière, le rapport d'enthalpies

³⁴ En fin de projet, les filaments de PLA5 étaient effectivement cassés en plusieurs endroits dans la bobine et se cassaient également en le déroulant pendant l'impression qui était devenue fastidieuse.

est remarqué sensiblement égal entre toutes les formulations (proche de 7). Ainsi, l'enthalpie de réarrangement cristallin est proportionnelle à l'enthalpie de cristallisation froide et est donc non significativement dépendante du taux de charge. Par conséquent, une proportion égale de phase métastable par rapport à la phase stable serait cristallisée à froid entre les différentes formulations.

Concernant le phénomène de fusion, il apparaît plus tôt au fur et à mesure que la fraction massique augmente. Comme énoncé plus tôt, la variation reste plus faible (3 °C) par rapport aux données dans la littérature (9 °C) [78]. L'explication reste identique (voir III.3.2.1.).

Après impression, les propriétés cristallines des matériaux peuvent impacter les propriétés mécaniques. Comme pour les filaments, seule la première montée en température a un intérêt pour cette partie. Une visualisation des pastilles imprimées a indiqué une différence d'opacité entre le haut et le bas des pièces et un gradient de taux de cristallinité a été suspecté. Le PLA3 après FFF a été analysé en DSC avec une séparation de l'échantillon dans le sens de la hauteur (Figure 19). Contrairement aux filaments, l'analyse enthalpique différentielle des pièces imprimées a été réalisée avec un intervalle de quelques jours après l'impression.



Figure 19 : Thermogrammes DSC lors de la première montée en température à 10 K/min du PLA3 après fabrication par filament fondu sur la partie basse de l'échantillon (rouge) et la partie haute (noir)

Le bas de l'échantillon de PLA3 a fortement cristallisé à froid pour une fusion sensiblement égale en enthalpie. Le taux de cristallinité a ainsi été calculé (voir Tableau 17) et a bien montré un taux de cristallinité plus important pour le haut de l'échantillon. Cette différence s'expliquerait par la différence

de température de la couche précédant la couche en cours de déposition. La première couche a été imprimée directement sur un substrat en verre de température égale à celle ambiante, ce qui cause un refroidissement plus rapide et une cristallisation moins avancée. Une fois quelques couches imprimées, les suivantes ont refroidi plus lentement à cause du transfert de chaleur de la couche N-1 à la couche en cours d'impression N. Ce gradient n'a pas été observé sur une hauteur d'impression grande (pastille de 3 mm de hauteur) mais pourrait atteindre rapidement un état d'équilibre et seules les premières couches seraient moins cristallines. L'anisotropie causée par ce gradient de cristallinité de la pièce serait alors « diluée » avec une hauteur d'impression plus grande. Non montrées, les données numériques du PLA3 entre le haut et le bas de l'échantillon étaient strictement identiques à la deuxième montée en température. La différence de propriétés thermiques en fonction de la hauteur d'impression n'est valable que sur les propriétés juste après impression.

Tableau 17 : Données numériques obtenues avec les écarts-types à partir des thermogrammes DSC lors de la première montée en température à 10 K/min pour le PLA0 et les nanocomposites PLA/MMT à différentes concentrations après fabrication par filament fondu, avec distinction entre le haut et le bas de l'échantillon pour le PLA3

	Onset T_g (°C)	$\Delta C_p ~(\mathrm{J.g^{-1}.K^{-1}})$	Onset $T_{cf}(^{\circ}\mathrm{C})$	$\Delta H_{cf} \left(\mathrm{J/g} ight)$	Onset $T_{a' \rightarrow a}$ (°C)	$\max_{\substack{(^{\circ}C)}} T_{a} \to a$	$\Delta H_{a} \to_{a} (\mathrm{J/g})$	Max pic $T_f(^{\circ}C)$	Endset T_f (°C)	$\Delta H_f(\mathrm{J/g})$	Xc (%)
PLA0	62,2 ±0,3	0,21 ±0,06	85,4 ±4,0	18,1 ±5,4	153,4 ±1,3	159,3 ±0,7	5,5 ±0,3	179,0 ±0,6	184,1 ±0,6	-49,1 ±1,3	27,4 ±5,4
PLA05	59,0 ±0,7	0,21 ±0,02	80,9 ±2,6	16,1 ±2,2	1 54,2 ±0,4	160,4 ±0,7	4,2 ±0,3	179,0 ±0,9	183,8 ±0,8	- 48,7 ±0,8	30,8 ±1,4
PLA1	58,5 ±0,6	0,18 ±0,02	82,9 ±2,2	11,4 ±3,0	155,2 ±0,2	160,8 ±0,0	1,2 ±0,3	179,6 ±0,1	185,3 ±0,6	-47,2 ±0,1	37,6 ±3,5
PLA3 Haut	57,3 ±0,5	0,22 ±0,04	85,5 ±1,0	10,8 ±5,3	154,7 ±1,1	160,2 ±1,3	1,8 ±0,4	179,0 ±1,8	184,3 ±2,1	-47,0 ±0,7	38,1 ±5,4
PLA3 Bas	56,9 ±0,4	0,49 ±0,01	90,5 ±0,9	41,9 ±0,8	155,4 ±0,4	159,7 ±0,6	6,2 ±0,2	178,4 ±0,8	182,8 ±1,0	-49,3 ±0,2	1,4 ±1,1
PLA5	55,8 ±0,3	0,25 ±0,04	81,1 ±4,0	12,5 ±1,6	153,8 ±0,1	159,3 ±0,2	3,6 ±0,2	177,7 ±0,7	183,6 ±1,0	-46,0 ±1,2	33,8 ±3,3

Du fait de la taille des échantillons, et malgré le soin apporté à l'échantillonnage pour ne prendre que la partie haute des pastilles qui sont plus représentatives des propriétés pour une hauteur d'impression suffisamment grande, les écarts-types associés aux taux de cristallinité sont importants (voir Tableau 17). Cependant, une variation du taux de cristallinité pour une même condition d'impression est notée. Alors que le PLA1 et le PLA3 ont un taux de cristallinité proche du maximum de taux de cristallinité, les autres formulations ont un taux de cristallinité plus faible. Cette observation indiquerait un optimum de cinétique de cristallinité selon le taux de charge dans l'hypothèse où le gradient de refroidissement entre les formulations est le même.

III.3.3. Tenue mécanique à la variation thermique

III.3.3.1. Effet de la nanocharge sur les propriétés viscoélastiques à l'état solide

De la Figure 20 à la Figure 22 sont présentées les courbes issues de l'analyse mécanique dynamique (AMD) à une montée en température de 3 K/min en mode double-encastrement pour le module élastique (*E'*), le module visqueux (*E''*) et la tangente de l'angle de perte (tan $\delta = E''/E'$) pour le PLA vierge et l'ensemble des matériaux après élaboration. Au niveau de l'allure de ces courbes, tous les matériaux ont réagi à une augmentation de la température par un module élastique décroissant et un module visqueux passant par un pic (relaxation segmentaire) lors de la transition vitreuse.



Figure 20 : Courbes AMD des modules élastiques du PLE-005 (bleu foncé), PLA0 (bleu), PLA05 (vert), PLA1 (marron), PLA3 (rose), PLA5 (turquoise) et PLA7 (violet) après élaboration



Figure 21 : Courbes AMD des modules visqueux du PLE-005 (bleu foncé), PLA0 (bleu), PLA05 (vert), PLA1 (marron), PLA3 (rose), PLA5 (turquoise) et PLA7 (violet) après élaboration

Une légère croissance des modules est observée après 100 °C pour le PLA3, PLA5 et PLA7, essentiellement pour le module visqueux qui se traduit par un second pic de tan δ vers 125 °C. Les signaux de tan δ sont tous strictement inférieurs à 1 et signifient donc que l'angle de perte n'excède jamais 45° et que les matériaux ont un comportement plus proche d'un solide que d'un liquide quelle que soit la température.



Figure 22 : Courbes AMD de tan δ du PLE-005 (bleu foncé), PLA0 (bleu), PLA05 (vert), PLA1 (marron), PLA3 (rose), PLA5 (turquoise) et PLA7 (violet) après élaboration

Le Tableau 18 détaille les données numériques pour l'ensemble de ces courbes issues de l'analyse mécanique dynamique. À partir des données DSC (voir III.3.2.1.), les échantillons de PLE-005 ont difficilement cristallisé par rapport aux autres échantillons, y compris PLA0 malgré l'absence de MMT. Les résultats nécessitent de comparer plutôt le PLA0 avec les nanocomposites ; une forte variation du taux de cristallinité pourrait avoir un trop fort impact sur les propriétés viscoélastiques, ce qui expliquerait le caractère plus élastique du PLA0 avec une tan δ 15 % plus faible que celle du PLE-005.

			E'			1	<u> </u>	ta	n δ
	Onset (°C)	Inflexion (°C)	Endset (°C)	Signal onset (MPa)	Signal endset (MPa)	Température au pic (°C)	Signal au pic (MPa)	Température au pic (°C)	Signal au pic (10 ⁻²)
PLE-005	66,3 ±0,7	72,6 ±0,6	82,6 ±0,9	1511 ±157	357,1 ±24,1	72,7 ±0,2	227,4 ±24,1	81,1 ±0,7	30,8 ±0,6
PLA0	64,8 ±0,4	72,6 ±0,4	84,5 ±1,0	1689 ±139	393,1 ±39	72,0 ±0,3	223,9 ±14,5	82,6 ±1,2	26,8 ±1,8
PLA05	65,9 ±0,5	72,7 ±0,7	83,1 ±0,4	1496 ±80	350,1 ±26,1	72,2 ±0,4	219,2 ±6,6	81,2 ±0,2	29,7 ±0,4
PLA1	66,3 ±0,5	72,9 ±0,3	82,5 ±1,2	1543 ±5	411,1 ±37,3	72,5 ±0,5	228,8 ±1,5	80,7 ±1,1	28,9 ±0,5
PLA3	61,4 ±0,8	71,3 ±0,6	86,2 ±1,8	2043 ±120	563,3 ±25,9	71,4 ±0,3	229,5 ±14,9	79,9 ±0,2	20,8 ±0,2
PLA5	59,4 ±0,3	69,3 ±2,2	86,5 ±1,6	2139 ±116	660,3 ±30,9	70,4 ±0,7	234,6 ±15,7	79,6 ±0,8	19,6 ±0,1
PLA7	55,9 ±1,2	69,6 ±0,7	87,8 ±0,5	2302 ±62,8	743,6 ±14,7	69,4 ±0,7	218,8 ±7,7	81,1 ±0,6	17,0 ±0,2

Tableau 18 : Données numériques obtenues avec les écarts-types à partir des courbes AMD pour le PLE-005, le PLA0 et les nanocomposites PLA/MMT à différentes concentrations après élaboration

En comparant tout d'abord les modules élastiques et visqueux, une particularité attendue est notée : la variation des propriétés mécaniques lors de l'ajout de MMT sous 1 %m est de signe opposé par rapport à celle des NC dont la fraction massique en MMT va au-delà de 1 %m [80]. Du PLA0 au PLA1, l'ajout d'argile augmente la température d'onset et diminue celle d'endset de la transition vitreuse pour E', et augmente la température du pic de E''. Inversement, du PLA3 au PLA7, les températures d'onset et d'endset de la transition vitreuse d'endset de la transition vitreuse d'endset et d'endset de la transition vitreuse avec E' et du pic de E'', respectivement, diminuent, augmentent et

augmentent à partir des valeurs du PLAO. Les valeurs de températures atteignent alors des extrema pour les formulations chargées à 1 %m et 7 %m en MMT. Concernant les signaux des modules élastiques, ceux-ci diminuent dès l'ajout de 0,5 % m et grimpent continuellement avec le taux de charge, le signal à l'onset du module élastique ne commençant à être supérieur à celui du PLAO qu'à partir de l'échantillon avec 3 %m de MMT. De la même manière avec le maximum du signal de tan δ , celui-ci augmente dès le PLA05 puis diminue progressivement avec l'ajout de charge, atteignant un signal inférieur à celui du PLA0 entre 3 et 7 %m. Ces expériences donnent ainsi plus d'informations concernant l'évolution des propriétés thermomécaniques par rapport aux travaux de Lai et al. [80] en observant la variation des propriétés sous 1 % m en MMT et en confirmant la réponse à deux modèles différents de ces propriétés entre avant et après une fraction massique critique en nanofeuillets (voir Figure 23). Alors que les NC faiblement chargés en MMT présentent des propriétés plus visqueuses avec un retard dans la transition vitreuse, les NC les plus chargés indiquent des propriétés élastiques plus élevées que la matrice seule avec une température de transition vitreuse plus basse. De plus, la cinétique de transition vitreuse est au plus rapide vers 1 % m et au plus lent pour les formulations les plus concentrées en MMT (> 7 % m) avec une plage de températures de transition vitreuse allant de 16 °C à 32 °C au regard des modules élastiques et des expériences réalisées. D'autres essais donneraient davantage d'informations pour en savoir plus sur le seuil à partir duquel l'évolution des propriétés entre 0 et 0,5 % m démarre, et surtout sur la discontinuité des déplacements de température entre 1 et 3 % m (pointillés noirs sur la Figure 23).



Figure 23 : Évolution des températures en fonction du taux de charge de l'onset du module élastique (violet), de l'inflexion du module élastique (marron), de l'endset du module élastique (rouge), du signal maximum du module visqueux (bleu) et du signal maximum de l'angle de perte (vert) après élaboration, avec les écarts-types représentés par les barres verticales

Toujours sur la Figure 23, il est possible de tracer deux régressions linéaires, une pour les concentrations sous 1 %m (pointillés en magenta), et une autre pour 0 %m et les concentrations au-dessus de 3 %m (pointillés en cyan). Les explications restent les mêmes qu'avec les travaux de Krishnamachari *et al.* [40] : l'ajout de MMT augmente puis diminue la T_g en jouant sur la cohésion des chaînes (interactions hydrogènes) puis sur la gêne stérique. Lorsque le nombre de particules est suffisant pour empêcher le polymère de se rassembler, du volume libre est créé dans la matrice qui facilite le début de la transition vitreuse au détriment de la cinétique qui est réduite par la contrainte sur le mouvement des chaînes polymères, toujours à cause de la gêne stérique. Odegard *et al.* [84] ont également une bonne approche complémentaire et ont avancé que des mécanismes différents selon le taux de charge peuvent apparaître ou non, créant des modèles différents. Ces travaux stipulent que des charges dont la taille est inférieure à 100 nm créent une interphase effective non négligeable sur les propriétés micromécaniques. Sous 1 %m, les nanofeuillets ont un taux d'exfoliation très important (absence de tactoïdes dont la taille est supérieure à 100 nm) et créeraient cette interphase. Il s'agit de la dominance des interactions charge/matrice sur les interactions charge/charge qui en serait la cause [80].

Avec une tangente de l'angle de perte diminuant au fur et à mesure après 1 %m, les composites montrent un caractère se rapprochant progressivement du comportement d'un solide. Cette observation est en adéquation avec ce qui était prévisible pour des matériaux renforcés avec des charges, bien que pour Singh *et al.* [96] aucune variation sur tan δ n'a été observée avec l'ajout de OMMT, aussi bien en valeur maximale du signal qu'en déplacement de températures ou en cinétique. Un second pic de tan δ apparait à partir de 110 °C pour les NC avec plus de 3 %m de MMT (voir Figure 22). Ce phénomène peut être attribué à une pré-cristallisation [70], à la transition vitreuse de la phase amorphe rigide [79] ou à la cristallisation froide [96]. La cristallisation est peu probable puisqu'il a été vu en DSC (voir III.3.2.) que l'ajout de MMT augmente le taux de cristallinité pour un refroidissement suffisamment lent (voir II.3.1.1.). L'étude en DSC des NC a également montré que le nombre de cristallites augmentait avec le taux de charge, augmentant la probabilité d'apparition de zones où le polymère est contraint par les phases cristalline avoisinantes, c'est-à-dire que les chaînes de polymère dans les zones amorphes en périphérie de zone cristalline ont une mobilité réduite et sont alors plus rigides. Il s'agit alors de cette hypothèse de zone amorphe rigide qui est retenue, la pré-cristallisation étant elle aussi mise de côté puisque son pic significatif se situe vers les 90 °C.

III.3.3.2. Propriétés viscoélastiques à l'état solide des imprimés

La Figure 24 reprend les analyses mécaniques dynamiques pour les éprouvettes imprimées par FFF. Les allures des courbes ont été observées quelque peu différentes de celles lors des analyses après élaboration sur des éprouvettes pleines (voir Figure 20 à Figure 22). Alors que le module élastique après élaboration présentait une variation monotone décroissante pour les faibles concentrations avec une

légère augmentation après 100 °C pour les formulations les plus concentrées, les matériaux imprimés, quelle que soit la formulation, présentent cette fois-ci une décroissance plus brusque lors de la transition vitreuse jusqu'à atteindre un module élastique quasiment nul entre 70 et 90 °C qui finit par remonter audelà de 100 °C jusqu'à un plateau (en noir sur la Figure 24). Le module visqueux suit globalement la même allure de courbe après la transition vitreuse avec proportionnellement les mêmes variations que pour le module élastique, ce qui entraîne la présence d'un pic unique pour la tangente de l'angle de perte, et cela quelle que soit la formulation alors que les essais en AMD pour les matériaux après élaboration avaient montré un double pic de tan δ pour les formulations à 3 %m et plus. Des modules aussi bas signifieraient que les matériaux étaient amorphes au début de l'expérience à cause de l'absence de cristaux pour maintenir un état « solide » du PLA. Quant à l'augmentation au-delà de 100 °C, elle serait attribuée à la cristallisation froide de la matrice PLA qui survient entre 90 et 110 °C d'après les analyses enthalpiques différentielles sur les matériaux imprimés (voir III.3.2.3.). La perturbation dans le signal de tan δ vers 90 °C – *i.e.* juste avant la cristallisation à 100 °C – pourrait être attribuée à la modulation de densité typique d'une pré-cristallisation [70].



Figure 24 : Courbes AMD de modules élastiques (noir), de modules visqueux (rouge) et de tan δ (bleu) du PLA témoin et des nanocomposites PLA/MMT à différentes fractions massiques en MMT après fabrication par filament fondu

Le Tableau 19 liste les différentes données issues des courbes en Figure 24. En les comparant aux données des matériaux après élaboration du Tableau 18, en particulier les signaux des modules et de la tangente de l'angle de perte, il a été remarqué que les signaux étaient plus intenses à l'onset des modules élastiques et aux pics des modules visqueux et des tangentes aux angles de perte. Le cas de l'angle de

perte est facilement concevable : un matériau amorphe présente un caractère plus liquide et le signal de tan δ dépasse la valeur de 1, *i.e.* que l'angle de perte est supérieur à 45° et que le comportement est plus proche de celui d'un liquide que d'un solide lors de la transition vitreuse. Cependant, un matériau moins cristallin, encore plus si la FFF forme des matériaux poreux [140], aurait dû présenter des modules élastiques à l'onset plus bas que pour les matériaux pleins après élaboration et mis en forme avec un refroidissement lent pour les essais en AMD qui permet aux matériaux d'être cristallins. Or, les modules élastiques à l'onset sont 25 à 30 % supérieurs sous la forme d'éprouvettes imprimées par rapport aux éprouvettes moulées par compression.

Tableau 19 : Données numériques obtenues avec les écarts-types à partir des courbes AMD pour le PLA0 et les nanocomposites PLA/MMT à différentes concentrations après fabrication par filament fondu

	E'					1	<u> </u>	tan δ	
	Onset (°C)	Inflexion (°C)	Endset (°C)	Signal onset (MPa)	Signal endset (MPa)	Température au pic (°C)	Signal au pic (MPa)	Température au pic (°C)	Signal au pic
PLA0	59,5	64,1	67,1	2387	9,5	63,9	618,9	69,6	2,1
	±0,2	±0,2	±0,2	±30	±1,3	±0,1	±13,3	±0,1	±0,0
PLA05	59,4	64,1	67,6	2216	25,5	63,9	563,2	69,8	1,6
	±0,2	±0,6	±0,7	±6	±2,8	±0,6	±28,7	±0,1	±0,4
PLA1	59,2 ±0,1	63,8 ±0,3	67,3 ±0,5	2504 ±66	22,2 ±3,4	63,7 ±0,4	616,4 ±64,5	69,6 ±0,4	1,6 ±0,2
PLA3	58,8	63,1	66,7	2668	25,6	63,1	669,9	68,8	1,5
	±0,4	±0,7	±0,8	±182	±1,2	±0,6	±75,2	±0,1	±0,4
PLA5	58,1	62,8	66,6	2907	23,1	62,8	698,1	68,8	1,4
	±0,1	±0,2	±0,3	±194	±3,9	±0,1	±44,2	±0,1	±0,1

Afin de vérifier si la différence n'est pas due à une particularité de la forme de l'échantillon à l'état amorphe, et tout simplement pour juger de l'ampleur de la variation des propriétés viscoélastiques à un taux de cristallinité équivalent, un recuit à 80 °C pendant une nuit a été fait pour cristalliser le matériau sans trop modifier sa porosité et sa structure en général. Un nouveau lot de dix éprouvettes a été imprimé aux mêmes conditions opératoires que les précédents (voir II.2.3.2.). Le PLA3 a été choisi comme formulation pour l'essai étant donné qu'il est le plus représentatif des échantillons vis-à-vis des concentrations optimales pour d'éventuelles applications d'après la littérature (voir I.2.1.2.). Cinq éprouvettes ont été analysées en AMD directement après impression et les cinq dernières après un recuit. Du fait d'une excellente répétabilité, un seul ensemble de courbes représentatives est affiché par condition opératoire pour comparaison des données (Figure 25).



Figure 25 : Courbes AMD de modules élastiques (noir), de modules visqueux (rouge) et de tan δ (bleu) du PLA3 après fabrication par filament fondu sans traitement thermique (trait plein) et avec recuit en étuve à 80 °C toute une nuit (pointillés)

Une fois thermiquement traité, le PLA3 imprimé par FFF présente la même allure de courbe (sur la Figure 25 en pointillés) que les matériaux moulés par compression après élaboration (voir Figure 20 à Figure 22) :

- La variation du module élastique traduit une transition vitreuse présente sur une large plage de températures.
- L'absence de remontée du module élastique après 100 °C est bien attribuée au fait d'une cristallisation à un taux d'avancement maximal comme il avait été supposé ; l'hypothèse d'un matériau amorphe cristallisant au-delà de 100 °C en AMD est ainsi vérifiée pour les courbes à la Figure 24. Les modules élastiques du PLA3 avec et sans traitement se rejoignent en fin d'expériences indiquant que la différence d'allure de courbes avant serait bien due à la différence de taux de cristallinité.
- Le module visqueux pour le PLA3 recuit est plus faible que le PLA3 n'ayant pas subi de posttraitement thermique du fait d'un matériau plus cristallin ayant un comportement plus proche d'un solide que d'un liquide lors de la transition vitreuse.

 La tangente de l'angle de perte reste effectivement inférieure à 1 sur la totalité de l'expérience avec la présence d'un deuxième pic vers 120 °C, toujours attribué à la transition vitreuse de la phase amorphe rigide.

En comparant les signaux des modules élastiques à l'onset, il apparaît bien que le module est plus élevé à l'état vitreux quand le matériau a été préalablement recuit pour le rendre semi-cristallin avec une augmentation de près de 35 % par rapport au matériau non traité thermiquement. La mésostructure du matériau a alors été supposée conduire à cette élévation du module élastique. Cependant, l'orientation des filaments a été montré dans la littérature ne pas avoir d'impact sur le module en AMD [140], tout du moins entre les différentes orientations possibles des filaments déposés. La structure même de la matrice pourrait être plus impactante que la mésostructure de la pièce imprimée. En effet, le fort cisaillement en sortie de buse pourrait aligner les chaînes polymères dans le sens d'écoulement et rendre le matériau plus rigide.

Ainsi, les propriétés viscoélastiques des matériaux imprimés sont distinctes de celles des matériaux moulés par compression et l'impact même de la formulation sur les propriétés n'est plus la même. En effet, la formulation n'a plus le même impact sur les propriétés viscoélastiques, aussi bien à cause de l'état amorphe des éprouvettes au début de l'analyse que de la modification de la structure entre les matériaux pleins et les matériaux imprimés. La Figure 26 reprend les mêmes entrées et la même échelle que la Figure 23 mais avec les données après FFF (Tableau 19) pour comparaison.



Figure 26 : Évolution des températures en fonction du taux de charge de l'onset du module élastique (violet), de l'inflexion du module élastique (marron), de l'endset du module élastique (rouge), du signal maximum du module visqueux (bleu) et du signal maximum de l'angle de perte (vert) après fabrication par filament fondu

Les températures associées aux modules et à la tangente de l'angle de perte diminuent légèrement en augmentant le taux de charge, en totale opposition avec les données issues de l'analyse enthalpique différentielle ou de l'analyse mécanique dynamique des matériaux moulés par compression. Les différences de structures cristallines entre les formulations pourraient être le facteur prioritaire sur la variation de la température de transition vitreuse en modifiant la mobilité des chaînes polymères et donc des cinétiques de transition, bien que l'ajout de MMT puisse aussi avoir ce rôle et qu'il ne s'exprimerait pas avec les matériaux imprimés. Par contre, une évolution des signaux est bien visible avec des modules de plus en plus élevés avec le taux de charge, surtout pour E' qui tend à diminuer le signal de tan δ (voir Tableau 19). La variation des signaux est alors similaire à celle pour les matériaux moulés et les mécanismes jouant sur l'évolution des signaux et des températures avec la fraction massique ne seraient pas les mêmes. Une autre explication serait que la mésostructure élimine le déplacement de température de transition vitreuse grâce à la porosité du matériau inhérente au procédé FFF. Cette porosité autoriserait le déplacement de la matière vers les espaces vides et contraindrait moins la mobilité des chaînes polymères. Les différentes restrictions de mouvement du polymère seraient alors remises à égalité tant que la porosité peut admettre une libération de la mobilité des chaînes, ce qui placerait la cinétique de transition vitreuse au même niveau pour toutes les formulations. A contrario, la liaison entre les filaments serait suffisante pour créer une cohésion de l'ensemble de la pièce imprimée et pour observer un matériau plus rigide au comportement moins visqueux avec la hausse du taux de charge.

III.4. Conclusions sur l'évolution des nanocomposites à travers les procédés

Les formulations de nanocomposites à base de PLA/MMT ont été observées en microscopie électronique en transmission et les observations ont été couplées à des analyses de diffraction des rayons X. Il a été déterminé l'état morphologique selon le taux de charge et au travers du processus. L'état d'exfoliation du PLA05 et du PLA1 a été observé comme total ou quasiment total quelle que soit l'étape lors du processus. Quelques feuillets intercalés ont pu être observés avec le PLA1, mais moins présents après FFF. L'ajout supplémentaire de charge a ensuite montré davantage de feuillets intercalés pour le PLA3, le PLA5 et le PLA7, voire de tactoïdes pour le PLA5 et le PLA7. Le passage successif des NC dans plusieurs extrudeuses a augmenté le temps à l'état fondu et a permis le développement d'une morphologie de plus en plus exfoliée et intercalée. Quelle que soit la formulation ou l'étape, les charges lamellaires sont distribuées de manière homogène dans la matrice. Elles ne seraient alors pas sujettes à un manque de représentativité dans l'échantillonnage lors de la caractérisation.

La variation de la morphologie a été comparée aux propriétés thermomécaniques *via* des analyses thermogravimétriques, enthalpiques différentielles et mécaniques dynamiques. Par l'ATG, les NC les

plus concentrés ont indiqué une perte de MMT au cours du procédé de mise en forme sous forme de filament par l'extrudeuse monovis, mais pas durant la FFF. Il est ainsi recommandé de surcharger la matrice polymère en MMT pour obtenir, après mise en forme, la fraction massique désirée pour l'impression. Aucune inquiétude semble justifier quant à la possibilité d'une accumulation de charge dans la buse d'impression qui aurait pu entraîner des problèmes d'impression (dépôt inconstant ou colmatage de buse *e.g.*). Aussi bien avec le taux de charge qu'avec la succession d'extrusions, la matrice PLA a semblé se dégrader plus tôt avec un abaissement de la température de début de dégradation. Cet abaissement a plutôt été attribué à une pré-dégradation de la matrice durant le procédé d'élaboration en présence de MMT qu'à l'effet direct de la MMT lors de la dégradation thermique. En effet, la charge a plutôt tendance à retarder cette dégradation. Ce retard a été observé pour les formulations les plus concentrées avec la formation d'une structure faisant barrière au départ des composés dégradés.

Les analyses enthalpiques différentielles et mécaniques dynamiques ont été plus représentatives de l'impact de la MMT selon la morphologie sur les propriétés des NC. Ainsi, la MMT a favorisé la cristallisation du PLA dans sa forme stable avec un effet nucléant qui a sensiblement augmenté le taux de cristallinité. Au cours du processus, les propriétés thermiques n'ont été que peu impactées malgré le développement de la morphologie exfoliée/intercalée. Il s'agissait plutôt de contrôler les conditions du procédé d'impression FFF pour voir les propriétés changer à cause d'un gradient de vitesse de refroidissement, plus rapide au début de l'impression qu'à la fin, avec l'établissement d'un régime stationnaire après seulement quelques couches imprimées. Les essais ont également mis en exergue la facilité des NC à cristalliser à froid. Il est alors recommandé d'imprimer les matériaux à une température strictement supérieure à la température de fusion pour éviter l'impression de matériaux semi-cristallins dont la forte viscosité interdirait le passage du matériau à travers la buse d'impression.

Autant avec les propriétés thermiques que viscoélastiques, la variation de ces propriétés avec le taux de charge a montré des variations nuancées et attribuées à la compétition de différents phénomènes allant de la restriction de mobilité des chaînes à l'effet renfort des charges, en passant par la formation d'une interphase dans les alentours des nanofeuillets exfoliés. Par conséquent, les propriétés ont connu une variation à double sens avec des propriétés particulières à 1 %m et en-dessous comprenant un module élastique plus faible, une cinétique de transition vitreuse plus rapide et une fraction d'énergie dissipée plus prononcée lors de cette transition d'état par rapport à la matrice pure ou aux matériaux plus chargés. La prédominance d'interactions charge/matrice, bien que plus faibles, sur les interactions charge/charge est en cause et provoquerait la formation d'une interphase plus mobile. Cependant, ces modifications de propriétés de la matrice PLA par la MMT peuvent être contrariées par l'absence de structure cristalline ou par la mésostructure poreuse des pièces imprimées qui cachent l'effet microscopique de la MMT sur la mobilité des chaînes polymères. Le contrôle des paramètres d'impression FFF serait alors prioritaire pour contrôler les propriétés thermomécaniques, l'effet de la formulation ne pouvant s'exprimer qu'en second, une fois la mésostructure ou la cristallinité optimisée.

Chapitre IV :

Modélisation du comportement rhéologique des nanocomposites à l'état fondu

Chapitre IV : Modélisation du comportement rhéologique des nanocomposites à l'état fondu

IV.1. Introduction à l'étude rhéologique des nanocomposites

Il a été vu deux principes importants dans l'état de l'art. Le premier est que la FFF est guidée par le comportement rhéologique des matériaux à l'état fondu puisqu'il caractérise leur capacité à être utilisés dans un procédé de mise en œuvre. Le second est que ce même comportement rhéologique est impacté par l'incorporation de charges dans la matrice. L'hypothèse qui en découle est que l'optimisation des propriétés finales des matériaux imprimés serait dépendante de leur comportement rhéologique, luimême dépendant à la fois des paramètres de procédé et de la formulation. De plus, l'étude sur la caractérisation des NC imprimés a montré que l'effet du taux de charge sur certaines propriétés peut être caché par l'effet du procédé sur la mésostructure et/ou la cristallinité. Ainsi, l'hypothèse sous-jacente est que l'incorporation de nanocharges argileuses dans une matrice polymère impacterait les propriétés finales des imprimés en modifiant autant les propriétés intrinsèques que les propriétés macroscopiques via l'écoulement du matériau au travers d'une buse (rhéologie non linéaire) et en sortie (rhéologie linéaire). L'étude préalable de l'effet des variables rencontrées dans un procédé de type extrusion sur le comportement rhéologique des NC s'est donc imposée avant l'étude des paramètres d'impression FFF. En effet, cette étude s'affiche comme étant un des prérequis sans lequel il serait difficile de traiter pleinement l'étude du procédé FFF en lui-même. Quatre variables ont ainsi été dégagées : le taux de cisaillement, la température et la formulation qui comprend la fraction volumique en charges (MMT) et la masse molaire de la matrice polymère (PLA).

Ce chapitre sur la rhéologie des NC tient essentiellement à fournir des modèles mathématiques pour la simulation numérique du comportement rhéologique. Cependant, et bien que l'approximation des données puisse passer par des modèles empiriques, les nouveaux modèles et paramètres associés peuvent également être expliqués au regard de la physique. Cette étude a ainsi comme second but de mieux comprendre le comportement des NC à l'état fondu. Dans cette optique, la méthode de modélisation proposée consiste à compléter les lois et modèles préexistants en ajoutant de nouvelles dimensions à partir d'expériences en rhéologie linéaire et non linéaire et d'autres théories existantes telles que le principe de superposition temps-température ou les lois de suspension.

IV.2. Élaboration des matériaux : hypothèses et état

IV.2.1. Hypothèses suite à l'élaboration des matériaux

Certaines observations ont été notées au cours des manipulations pour formuler les matériaux (voir Annexes C). Celles-ci ont été le point de départ de certaines hypothèses et méritent ainsi d'être brièvement discutées. En comparant l'ensemble des données issues de la mise en œuvre, il a été remarqué que plus la concentration en charge augmentait, plus la température de sortie, le couple et l'énergie mécanique spécifique diminuaient (exception de la température pour le PLA0 puisqu'une zone vers la fin d'extrusion a été abaissée, voir Tableau 32). Une des explications est que la MMT permet au PLA de mieux s'écouler (contrainte de cisaillement perçue plus faible) puisque le matériau résisterait moins à la déformation et donc nécessiterait un couple plus faible pour exercer le mouvement. Par conséquent, l'auto-échauffement dû à la friction diminuerait avec le travail appliqué au matériau pour l'extruder, pour un profil de vis identique et une vitesse de rotation constante. Ainsi, la pression suit relativement cette tendance. L'idée est que l'incorporation de charge pourrait :

- Connaître un phénomène de glissement à la paroi [170].
- Permettre le glissement des chaînes polymères entre elles et faciliter le désenchevêtrement et/ou l'alignement des chaînes qui réduirait la contrainte de cisaillement à appliquer pour mettre le polymère en écoulement.
- Diminuer la masse molaire qui améliorerait la mobilité des chaînes polymères et donc diminuerait la viscosité selon la théorie de reptation des polymères à l'état fondu [171].
- Augmenter localement le cisaillement appliqué aux chaînes polymères piégées entre des feuillets d'argile et rendre la matrice plus fluide du fait du comportement rhéofluidifiant du PLA sur des taux de cisaillement moyens (après le plateau Newtonien).

Ces différentes hypothèses ont été considérées lors de l'étude du comportement rhéologique des NC, en particulier en situation d'extrusion, c'est-à-dire en rhéologie non linéaire. Bien que l'incorporation de charges augmente la viscosité d'après les lois classiques de suspension, ces observations laissent entendre que des viscosités plus faibles que prévues sont attendues avec les NC.

IV.2.2. État des matériaux après élaboration

Un contrôle préalable de l'état des formulations a été nécessaire pour cette étude et a guidé le traitement des données rhéologiques. L'état de dispersion et le contrôle des fractions massiques ont déjà été traités au chapitre précédent (voir III.2. et Tableau 10 dans III.3.1.). Seul un bref résumé est repris concernant la morphologie des NC pour discuter de leur implication en rhéologie. La fraction massique en charge juste après élaboration est également reprise puisque ce sont ces granulés qui ont été utilisés pour les essais en rhéologie. Cependant, la fraction volumique en MMT est souvent plus représentative.

Finalement, les essais en chromatographie par perméation de gel (GPC) ont permis de vérifier la masse molaire des différentes formulations qui est connue dans la littérature diminuer lors de la mise en œuvre, qui se fait davantage en présence de MMT [49,79,89]. Cette dégradation serait d'autant plus vraie lorsque la OMMT n'est pas séchée du fait des réactions d'hydrolyse.

IV.2.2.1. Résumé de la morphologie des feuillets d'argile dans les nanocomposites

Comme reporté par Eslami *et al.* [101], le comportement rhéologique est fonction de l'état intercalé/exfolié. Les analyses en DRX avaient indiqué un état fortement intercalé pour le PLA3, le PLA5 et le PLA7 avec la présence de tactoïdes pour les formulations les plus concentrées (PLA5 et PLA7). Un état exfolié a été attribué pour les formulations les plus faiblement chargées (PLA05 et PLA1). Ainsi, la caractérisation morphologique a montré différentes structures. Les nanocomposites pourraient avoir des comportements dépendants de phénomènes physiques différents entre les formulations totalement exfoliées (PLA05 et PLA1) et celles présentant des ensembles de feuillets (PLA3, PLA5 et PLA7). Les NC ayant ces ensembles peuvent eux-mêmes différés dans leur comportement si les feuillets intercalés ne réagissent pas de la même manière que les tactoïdes (PLA5 et PLA7). Par conséquent, deux voire trois discontinuités pourraient être envisagées dans les modèles fonctions du taux de charge.

IV.2.2.2. Conversion en fraction volumique en montmorillonite

Les densités entre la charge et la matrice n'étant pas les mêmes, la fraction massique en charge a une valeur différente de la fraction volumique en charge. De plus, elles ne sont pas proportionnelles *via* un simple rapport des densités (bien que très proches pour les systèmes dilués). La conversion est ainsi démontrée en Annexes C. Connaissant les densités et les fractions massiques en MMT dans les NC après élaboration par extrusion bivis, les fractions volumiques en MMT peuvent être déterminées grâce à l'Équation C-8 et sont reportées dans le Tableau 20.

Tableau 20 : Fractions volumiques en montmorillonite native calculées pour les différentes formulations après élaboration

Formulation	PLA0	PLA05	PLA1	PLA3	PLA5	PLA7
Φ_{v} (%v)	0	0,22	0,44	1,21	2,17	3,16

IV.2.2.3. Dégradation de la masse molaire avec le taux d'argile

La masse molaire moyenne en masse du PLA, \overline{M}_w , a été déterminé par GPC pour chaque formulation après élaboration. Le Tableau 21 liste ces masses molaires avec l'indice de polymolécularité, I_P .

Tableau 21 : Masse molaire moyenne en masse de la matrice PLA pour les différentes formulations après élaboration avec l'indice de polymolécularité associé

Formulation	PLA0	PLA05	PLA1	PLA3	PLA5	PLA7
$\overline{\pmb{M}}_{\pmb{w}}$ (kg.mol ⁻¹)	205,5	198,4	182,8	167,8	157,9	139,3
I _P	1,77	1,72	1,76	1,95	2,10	2,10

La matrice PLA connaît une dégradation de la longueur des chaînes polymères avec l'ajout de MMT en cours d'élaboration. Du PLA témoin jusqu'au NC le plus concentré, une perte de 32 % de la masse molaire est calculée dans cette étude, ce qui pourrait effectivement réduire la viscosité du NC, comme supposé dans la partie IV.2.1. Cependant, la vérification de cette hypothèse n'exclut pas les autres et des essais plus poussés avec la rhéologie sont nécessaires à ce stade. La dégradation serait attribuée à la présence d'eau interfoliaire³⁵ relarguée dans la matrice lors de l'intercalation par celle-ci ou de l'exfoliation, comme supposé par Saiter et al. [79]. En revenant sur les données du Tableau 20 et du Tableau 21, la dégradation de la matrice par le taux de charge semble décrire une décroissance linéaire de la masse molaire du PLA en fonction de la fraction volumique en MMT (Figure 27). Bien que le coefficient de détermination ne soit pas élevé ($R^2 = 0.94$), considérer l'erreur sur la mesure du taux de charge (barres horizontales) et une erreur présumée à 10 % pour la mesure de la masse molaire (barres verticales) rend une décroissance linéaire tout à fait plausible. Puisque le MM a été séché après élaboration, il se peut que la perte de masse molaire de la matrice soit essentiellement due au MM dégradé et dilué dans les NC. Cette dilution suivrait alors une simple règle de proportionnalité et expliquerait la dépendance linéaire. L'indice de polymolécularité tend globalement à augmenter avec le taux de charge également. La dégradation du PLA en cours d'extrusion pourrait être due à la scission des extrémités des chaînes polymères en oligomères qui auraient tendance à élargir la distribution des masses.

³⁵ La C30B n'avait pas été séchée pour gonfler les feuillets et améliorer le développement de la morphologie intercalée lors de l'élaboration du mélange-maître.



Figure 27 : Décroissance linéaire de la masse molaire moyenne en masse du PLA avec l'ajout de MMT lors de l'élaboration des nanocomposites

IV.3. Choix des modèles rhéologiques et suppositions

IV.3.1. Modèles de base

Plusieurs équations existent pour modéliser la viscosité avec le taux de cisaillement pour les systèmes polymères à l'état fondu, chargés ou non, et ont servi de modèles de base (voir I.2.4.2.). Ils ont alors été adaptés à cette étude rhéologique et selon les conditions opératoires : linéaire ou non linéaire.

IV.3.1.1. Modèle de base en rhéologie linéaire

Comme écrit précédemment, les NC contenant des charges lamellaires silicatées comme la MMT sont soumis à une contrainte seuil sur les temps longs en rhéologie linéaire (voir I.2.4.1.). Le modèle de Carreau-Yasuda à seuil est alors un choix judicieux afin de modéliser cette contrainte seuil (voir Équation I-9). Cependant, pour le cas de la rhéologie linéaire, les conditions ne peuvent permettre d'atteindre les hauts cisaillements et le deuxième plateau Newtonien sur les temps très courts ne peut pas être observé. L'Équation I-9 peut alors être simplifiée et adaptée pour les bas et moyens cisaillements selon l'Équation IV-1.

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\sigma_0}{\dot{\gamma}} + \eta_0 (1 + (\lambda \dot{\gamma})^a)^{\frac{n-1}{a}}$$
 IV-1

Cette notation n'est toutefois pas rigoureuse. Les essais en rhéologie linéaire sont réalisés en condition oscillatoire. Il ne s'agit alors pas de la viscosité en fonction du taux de cisaillement, mais du module de la viscosité complexe en fonction de la fréquence angulaire. Les deux viscosités ne peuvent être confondues que si elles suivent la règle de Cox-Merz (voir I.2.4.1. et plus précisément l'Équation I-5). Celle-ci est valide pour le PLA0 (voir Figure 28), mais pas pour les NC [47,92].



Figure 28 : Rhéogramme en échelle double logarithmique du PLA0 à 190 °C en rhéologie linéaire plan-plan à oscillation et en rhéologie capillaire non linéaire traçant respectivement les viscosités en fonction de la fréquence angulaire et du taux de cisaillement

L'Équation IV-1 devrait alors s'écrire :

$$|\eta^*|(\omega) = \frac{\sigma_0}{\omega} + \eta_0 (1 + (\lambda \omega)^a)^{\frac{n-1}{a}}$$
 IV-2

Cependant, par soucis de simplification des notations et des unités³⁶, l'Équation IV-1, issue du modèle originel avec le taux de cisaillement, a été utilisée pour cette étude en rhéologie linéaire. La Figure 28 reste intéressante pour vérifier que les conditions opératoires entre la rhéologie linéaire et non linéaire sont cohérentes. La continuité laisse penser que la masse molaire de la matrice PLA est globalement la même entre les deux méthodes et qu'aucune différence de dégradation n'est visible entre les deux préparations d'échantillons.

³⁶ σ_0 serait en Pa.rad et λ en s.rad⁻¹.

IV.3.1.2. Modèles de base en rhéologie non linéaire

Les essais en rhéologie non linéaire sont généralement exécutés sur les temps courts, *i.e.* sur de plus hauts taux de cisaillement par rapport à la rhéologie linéaire. En conséquence, la contrainte seuil n'est plus visible dans les données et la modélisation de ceux-ci peut s'affranchir du paramètre σ_0 . Les équations peuvent ainsi être simplifiées. Les taux de cisaillement n'ayant pas été assez hauts, la viscosité à taux de cisaillement infini n'a pas été révélée dans cette étude. Les expressions mathématiques n'ont alors pas eu besoin d'exprimer ce paramètre en rhéologie non linéaire, de la même manière que la rhéologie linéaire. L'Équation IV-1 devient alors :

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_0 (1 + (\lambda \dot{\gamma})^a)^{\frac{n-1}{a}}$$
 IV-3

Dans le cas de taux de cisaillement n'allant pas suffisamment bas, à une certaine température donnée, le comportement Newtonien peut être peu visible (absence de plateau net) et la transition entre les comportements Newtonien et rhéofluidifiant n'est visible que partiellement avant la rhéofluidification. Dans ce cas, l'utilisation de plusieurs paramètres pour approximer la courbure de la transition (λ et *a*) donne trop de degrés de liberté et plusieurs solutions deviennent possibles pour modéliser les données rhéologiques. Un modèle avec moins de paramètres est préférable et le modèle de Cross (voir Équation I-6) devient plus adapté pour la modélisation. Comme pour le modèle de Carreau-Yasuda, celui-ci peut être adapté aux faibles et moyens taux de cisaillement en rhéologie non linéaire :

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\eta_0}{1 + (\lambda \dot{\gamma})^{1-n}}$$
 IV-4

Dans le cas des taux de cisaillement n'affichant que le comportement pseudoplastique du matériau à l'état fondu, aucune transition n'est à approximer ; il n'y a pas de courbure dans les données en échelle double logarithmique, elles sont linéaires, et une loi de puissance type loi d'Ostwald-de Waele (voir Équation I-8) suffit à modéliser le comportement rhéologique. Cependant, elle est restreinte à un comportement purement pseudoplastique. Cette condition a des conséquences sur le principe d'équivalence temps-température (voir paragraphe suivant sur la TTS).

Selon les différents cas de figure, les modèles de base en rhéologie non linéaire traçant la viscosité en fonction du taux de cisaillement peuvent posséder entre deux et quatre paramètres. Ces paramètres peuvent à leur tour être fonctions des autres dimensions de l'étude et la complexité du modèle devient multiplicative avec le nombre de paramètres et de variables. Il faut retenir que le choix d'un modèle doit tenir compte de (1) la robustesse du modèle, croissante avec la réduction du nombre de paramètres, et de (2) sa fidélité vis-à-vis des données expérimentales, croissante avec le nombre de paramètres.

IV.3.2. Superposition temps-température

IV.3.2.1. Choix du mode d'équivalence

Le principe de TTS a été préalablement expliqué avec les modules élastiques et visqueux (voir I.2.4.3.). Cependant, pour cette étude, la modélisation n'a pris en compte que les données sur la viscosité.

Ainsi, sachant que la viscosité complexe η^* s'écrit :

$$\eta^* = \frac{G^*}{i\omega} = \frac{G' + iG''}{i\omega} = \frac{G''}{\omega} - i\frac{G'}{\omega}$$
 IV-5

Le module de la viscosité complexe peut alors s'écrire à partir des Équations I-10 et I-11 :

$$|\eta^*|(\omega,T) = \frac{\sqrt{(G'(\omega,T))^2 + (G''(\omega,T))^2}}{\omega} = \frac{\sqrt{(b_T.G'(a_T\omega,T_0))^2 + (b_T.G''(a_T\omega,T_0))^2}}{a_T\omega}$$
 IV-6

D'où le principe de TTS avec le module de la viscosité complexe :

$$|\eta^*|(\omega,T) = \frac{b_T}{a_T} |\eta^*|(a_T\omega,T_0)$$
 IV-7

Il n'est cependant pas rare de trouver des équations légèrement différentes dans la littérature. b_T/a_T correspond bien à un déplacement vertical et est souvent simplifié en b_T (voir l'Équation IV-8), bien que la valeur soit différente de celles d'origine dans les Équations I-10 et I-11. En effet, le facteur de déplacement dépend mathématiquement de l'équation choisie mais conserve le même principe de TTS. Par conséquent, une valeur d'énergie d'activation doit être regardée selon le modèle opté avant toute comparaison. Il est également possible de trouver un modèle encore plus simplifié ne prenant en compte qu'un seul facteur de déplacement, c'est-à-dire le même entre le déplacement vertical et le déplacement horizontal (voir l'Équation IV-9).

$$|\eta^*|(\omega, T) = b_T |\eta^*|(a_T \omega, T_0)$$
 IV-8

$$|\eta^*|(\omega,T) = a_T |\eta^*|(a_T \omega, T_0)$$
 IV-9

Pour cette étude, et pour simplifier la TTS, l'Équation IV-8 a été retenue pour confondre le déplacement vertical en un unique facteur de déplacement plutôt qu'un rapport de facteurs issu des modules qui ne sont pas modélisés. La simplification du principe de TTS par un unique facteur sur l'ensemble du modèle (Équation IV-9) peut ne pas être judicieux si $E_{aV} \neq 2E_{aH}$ dans les Équations I-10 et I-11 ou $E_{aV} \neq E_{aH}$ dans l'Équation IV-8. Pour le cas de la rhéologie non linéaire traçant la viscosité en fonction du taux de cisaillement, l'expression peut être adaptée sur le même principe selon l'Équation IV-10.

$$\eta(\dot{\gamma}, T) = b_T \cdot \eta(a_T \dot{\gamma}, T_0)$$
 IV-10

IV.3.2.2. Application du principe aux différents modèles

À partir de l'Équation IV-10 et des modèles optés en non linéaire³⁷, les équations des viscosités en fonction du taux de cisaillement et de la température s'écrivent respectivement pour les Équations IV-3 et IV-4³⁸ (le cas de la loi d'Ostwald-de Waele est discuté juste après) :

$$\eta(\dot{\gamma},T) = \eta_{0,T} (1 + (\lambda_T \dot{\gamma})^a)^{\frac{n-1}{a}} = b_T \eta_{0,T_0} \Big(1 + \big(\lambda_{T_0} a_T \dot{\gamma}\big)^a \Big)^{\frac{n-1}{a}}$$
 IV-11

$$\eta(\dot{\gamma}, T) = \frac{\eta_{0,T}}{1 + (\lambda_T \dot{\gamma})^{1-n}} = \frac{b_T \eta_{0,T_0}}{1 + (\lambda_{T_0} a_T \dot{\gamma})^{1-n}}$$
 IV-12

La détermination des facteurs de déplacement peut être graphique. Cependant, ils peuvent être déterminés mathématiquement par identification tels que :

$$a_T = \frac{\lambda_T}{\lambda_{T_0}}$$
 IV-13

$$b_T = \frac{\eta_{0,T}}{\eta_{0,T_0}}$$
 IV-14

 a_T et b_T étant aussi exprimés selon les Équations I-12 et I-13, les courbes $\ln(\lambda_T/\lambda_{T_0}) = f(1/T)$ et $\ln(\eta_T/\eta_{T_0}) = f(1/T)$ devrait permettre d'obtenir, respectivement, une droite de pente (E_{aH}/R) et (E_{aV}/R) , et d'origine $(-E_{aH}/RT_0)$ et $(-E_{aV}/RT_0)$. Si la régression décrit bien une droite, le principe de TTS est alors applicable sur le système et les énergies d'activation sont calculées grâce aux pentes multipliées par la constante des gaz parfaits, R. Il est globalement admis que l'origine rend une valeur moins fiable de l'énergie d'activation que la pente puisqu'une variation sur la pente se répercute plus fortement sur la valeur de l'origine et que cette dernière peut être impactée par une erreur systématique³⁹.

Le cas de la loi d'Ostwald-de Waele a de paradoxal sa simplicité qui rend la TTS plus subtile et donc plus délicate à appliquer. En effet, l'utilisation de la TTS avec une loi de puissance dans la littérature est souvent employée avec un unique facteur de déplacement horizontal selon l'Équation IV-15.

³⁷ Le contrôle morphologique n'a pas été réalisés au cours des essais avec le rhéomètre à oscillation et le principe de TTS ne peut donc pas être appliqué avec l'Équation IV-1 comme démontré par Zouari *et al.* [109].

³⁸ Les modèles de base ne considéraient juste avant que le taux de cisaillement. Pour distinguer un paramètre à une température T ou à la température de référence T_0 , des indices sont ajoutés aux paramètres.

³⁹ Une telle erreur peut entraîner une variation sur l'origine alors que la pente reste inchangée (erreur *via* une translation verticale des réponses).
$$\eta(\dot{\gamma}, T) = K_{T_0} a_T \dot{\gamma}^{n-1}$$
 IV-15

Cependant, en reprenant l'Équation IV-10, la viscosité selon une loi de puissance s'écrit plutôt :

$$\eta(\dot{\gamma}, T) = b_T K_{T_0} (a_T \dot{\gamma})^{n-1}$$
 IV-16

En développant les facteurs de déplacement selon les Équations I-12 et I-13 puis en utilisant les propriétés algébriques de la fonction exponentielle et en factorisant au final, l'expression peut effectivement se simplifier avec un unique terme de déplacement telle que :

$$\eta(\dot{\gamma}, T) = K_{T_0} \exp\left(\frac{E_{aV} + (n-1)E_{aH}}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right]\right) \dot{\gamma}^{n-1}$$
 IV-17

Il est ainsi possible de réécrire le principe de TTS avec une loi d'Ostwald-de Waele :

$$\eta(\dot{\gamma}, T) = K_{T_0} a'_T \dot{\gamma}^{n-1}$$
 IV-18

 a'_T est un facteur de déplacement unique d'énergie d'activation E'_a dépendante de l'indice de pseudoplasticité telle que :

$$E'_{a} = E_{aV} + (n-1)E_{aH}$$
 IV-19

Ainsi, l'utilisation de la TTS avec une loi de puissance ne doit pas considérer un simple facteur de déplacement horizontal, mais un facteur composé d'un déplacement horizontal et d'un déplacement vertical. Cette subtilité peut passer inaperçue puisque deux droites distinctes et parallèles peuvent être confondues *via* une translation soit verticale, soit horizontale, soit mixte. Ceci implique également que le facteur de déplacement, lorsque pris unique, doit tenir compte de l'indice de pseudoplasticité. Si celuici varie, alors l'énergie d'activation mixte aussi. Ainsi, en revenant sur la discussion en IV.3.1.2., la loi d'Ostwald-de Waele est foncièrement conditionnée par un comportement strictement rhéofluidifiant, en particulier lorsqu'il s'agit d'appliquer le principe de TTS. Dans la zone de transition entre le plateau Newtonien et la rhéofluidification, *n* diminue avec le taux de cisaillement et le facteur de déplacement unique a'_T n'est plus une constante quel que soit le taux de cisaillement, il en devient une fonction. Ainsi, l'utilisation de la TTS doit s'utiliser pour un indice de pseudoplasticité constant pour ne pas dépendre du taux de cisaillement, c'est-à-dire dans un domaine de rhéofluidification pure.

De la même manière que pour les modèles de Cross et de Carreau-Yasuda, tracer $\ln(K_T/K_{T_0}) = f(1/T)$ permet de tracer une droite de pente (E'_a/R) et d'origine $(-E'_a/RT_0)$.

IV.3.3. Masse molaire et dépendances

Il a été vu avec les Équations I-14 à I-16 que la dépendance de la viscosité avec la masse molaire intervient sur les paramètres du modèle rhéologique de base (voir I.2.4.4.). Il y a ainsi aucune interaction entre la masse molaire et le taux de cisaillement : celui-ci y est indépendant. D'après les résultats de Le Marec *et al.* [48], l'énergie d'activation est également indépendante de la masse molaire du PLA⁴⁰. De plus, aucune réticulation physique n'est supposée entre les chaînes PLA et les feuillets de MMT. Ainsi, il n'est présumé aucune dépendance rhéologique directe entre la masse molaire et le taux de charge. La constante de matériau α ne dépend alors que de la masse molaire du PLA, selon si elle est supérieure ou inférieure à la masse molaire critique [111,112]. Toutes ces suppositions permettent de s'affranchir de termes d'interactions entre la masse molaire du PLA et les autres variables d'étude dans les modèles, à savoir le taux de cisaillement, la température et la fraction volumique en MMT.

Il a été vu à la Figure 27 que la masse molaire du PLA était corrélée à la fraction volumique en MMT via la dégradation du premier par le second. La dépendance de la masse molaire avec le taux de charge est alors indirecte et peut être pris dans un sous-modèle linéaire à part du modèle rhéologique⁴¹. La dépendance est alors sans interaction dans les modèles et les paramètres dépendants de \overline{M}_w peuvent être corrigés par les masses mesurées via le terme⁴² $(\overline{M}_{w_0}/\overline{M}_w)^{\alpha}$ puis tracés en fonction de la fraction volumique en MMT. De cette manière, l'effet de la MMT sur la viscosité peut être évalué sans considérer la part due à la dégradation du PLA. Les autres hypothèses en IV.2.1. pourront alors être discutées en faisant abstraction de celle concernant la baisse de viscosité par la dégradation.

Pour faciliter l'étude, la masse molaire du PLAO a été choisie comme référence. Ainsi, la correction permet d'évaluer l'effet de la MMT en ne considérant aucune dégradation des chaînes polymères entre les formulations. En revanche, la constante de matériau doit, quant à elle, être supposée, l'étude n'ayant pas été faite pour déterminer cette constante. D'après les données du Tableau 21, toutes les masses molaires sont supérieures à celle critique et la constante de matériau est apparue dans la littérature égale à 4,0 dans cette fourchette de masses [48,111]. Le terme correcteur fonction de la dégradation du PLA est ainsi pris égal à $(205,5/\overline{M}_w)^4$ (masse molaire en kg.mol⁻¹ et fonction de la formulation).

IV.3.4. Suspensions des particules solides

La littérature a montré que les modèles de suspension classiques étaient fonctionnels jusqu'à une fraction volumique critique (voir I.2.4.5.), dite « seuil de percolation » ou « fraction volumique de percolation ».

⁴⁰ A minima valable pour des masses molaires au-dessus de la masse critique (vers 16 kg.mol⁻¹ [111]).

⁴¹ Il est toutefois possible de remplacer \overline{M}_w par l'expression en fonction de Φ_v pour exprimer les modèles rhéologiques en fonction de trois variables au lieu de quatre.

⁴² Il s'agit simplement de prendre le terme inverse sur la dépendance avec les masses molaires des Équations I-14 à I-16 pour annuler l'effet de la dégradation du PLA, c'est-à-dire $(\overline{M}_w/\overline{M}_{w_0})^{-\alpha}$.

Elle se situerait vers les 1 %v en MMT [93,101,115] (soit environ 2,2 %m dans du PLA en reprenant l'Équation C-8). Toutefois, la plupart des applications avec des NC à base de OMMT ont trouvé des formulations optimales au-delà de ce pourcentage [33,36] et les simulations numériques pour l'écoulement des matériaux en procédé peuvent nécessiter des données et des modèles pour des plus hauts taux de charge. Dans ce cas, il faut considérer les ensembles de particules (feuillets intercalés ou tactoïdes) dont le facteur de forme est plus faible et permet d'obtenir une fraction volumique de compactage effectif maximum plus importante [93]. De cette manière, les modèles rhéologiques pourraient fonctionner avec des fractions volumiques en charge plus concentrées. Toutefois, afin de comparer les données entre les différentes formulations, et trouver un modèle en fonction de la fraction volumique en MMT, les différentes morphologies de particules doivent être considérées à des proportions équivalentes entre les formulations. Or, il a été vu au chapitre sur la caractérisation (voir III.2.) que les morphologies des NC étaient différentes et risquaient d'être difficilement comparables en rhéologie puisqu'il a été montré par Lepoittevin et al. [99] et par Wagener et Reisinger [108] que la contrainte seuil était en partie fonction du niveau d'exfoliation. À ce stade, la modélisation de la contrainte seuil pourrait être composée de deux sous-modèles : un considérant la morphologie, un autre considérant la fraction volumique.

De plus, les modèles de suspension classiques prédisent uniquement une augmentation de la viscosité relative à bas taux de cisaillement, la condition étant le calcul de cette viscosité grâce à la viscosité à cisaillement nul déduite du plateau Newtonien. Par conséquent, ces modèles ne sont ni adaptés pour modéliser la décroissance de la viscosité en rhéologie non linéaire en fonction de la fraction volumique en MMT comme observée dans la littérature [38,102–104], ni suffisamment complets pour modéliser les autres paramètres comme le temps de relaxation ou l'indice de pseudoplasticité. À cause de ces limites, de nouveaux modèles empiriques sont attendus pour modéliser le comportement rhéologique au regard de la fraction volumique en MMT dans cette étude. À cela, un phénomène de glissement à la paroi peut impacter l'écoulement et le comportement à la déformation des suspensions comme décrit par Yilmazer et Kalyon [172]. Les valeurs des paramètres dans les modèles peuvent alors différer des valeurs réelles selon la correction à appliquer sur le taux de cisaillement avec le glissement à la paroi.

IV.4. Rhéologie linéaire

IV.4.1. Description du comportement viscoélastique

Les données rhéologiques linéaires au rhéomètre à plans parallèles sont représentées de la Figure 29 à la Figure 32. Les données obtenues sont similaires à celles des travaux d'autres auteurs présentés dans l'état de l'art (plus de détails dans I.2.4.1.).

Comme attendu, plus le taux de charge est élevé, plus les modules (élastique et visqueux) augmentent [96] (voir flèches noires en Figure 29 et Figure 30), essentiellement sur les basses fréquences angulaires alors que les modules semblent se rejoindre aux hautes fréquences. Ce comportement a été attribué, avant d'être généralisé aux NC par Krishnamoorti et Yurekli [61], à l'orientation des feuillets à partir d'un certain seuil de cisaillement. Après ce seuil, les charges se déstructureraient et réduiraient moins la mobilité des chaînes polymères et donc impacteraient moins l'écoulement de la matrice. Aux temps les plus longs, le module élastique passe de l'ordre de quelques pascals pour le PLA0, à plus de 10 kPa pour le PLA7. Cette zone terminale est également décrite par une indépendance de G' avec la fréquence aux fortes concentrations, tandis que la matrice pure suit une pente proche de 2 dans cette même zone sur une échelle bi-logarithmique. La variation de la pente de G'' dans la zone terminale varie moins avec la concentration en MMT. La pente passe d'environ 1 à 0,5 du PLA0 au PLA7. Des pentes similaires ont été reportées dans la littérature pour la matrice pure et relativement proches pour les NC, selon la concentration en charge qui peut réduire la pente à 0 pour le module visqueux également [47,61,93].



Figure 29 : Rhéogramme à 175 °C et 1 % de déformation issu de la rhéologie oscillatoire à plans parallèles traçant les modules élastiques en fonction de la fréquence angulaire pour le PLE-005, le PLA témoin et les nanocomposites à différents taux de MMT dans le PLA



Figure 30 : Rhéogramme à 175 °C et 1 % de déformation issu de la rhéologie oscillatoire à plans parallèles traçant les modules visqueux en fonction de la fréquence angulaire pour le PLE-005, le PLA témoin et les nanocomposites à différents taux de MMT dans le PLA

La Figure 31 affiche les angles de perte, δ , définis comme l'arc tangente du rapport du module visqueux sur le module élastique. Il en découle directement qu'un angle proche de 90° indique un comportement purement visqueux, alors qu'un angle proche de 0° indique un comportement purement élastique. En effet, un angle de perte⁴³ important traduit un matériau en déphasage entre sa contrainte et sa déformation, puisqu'une partie de l'énergie est dissipée via sa composante visqueuse. Ainsi, l'ajout de MMT passe le comportement de la matrice PLA aux faibles fréquences d'un comportement pseudoliquide ($\delta \approx 90^\circ$) lorsqu'elle est pure à pseudo-solide ($\delta \leq 30^\circ$) pour les NC les plus chargés (PLA5 et PLA7). Cette transition est due à la croissance du module élastique plus prononcée que le module visqueux en zone terminale avec l'ajout d'argile. Cependant, cette transition est moins visible sur les échelles de temps courtes pour la raison que les modules varient peu à hautes fréquences avec l'incorporation de charge. L'ensemble des formulations montre alors un comportement viscoélastique proche à 100 Hz. Plus spécifiquement, les composantes élastiques et visqueuses sont en proportions égales pour chaque matériau à ces hautes fréquences angulaires ($\delta \approx 45^\circ$). Du fait d'une déformation sur des temps courts, la matrice présente un comportement plus élastique puisque la fréquence n'offre plus au matériau le temps de s'écouler. De la même manière que pour les modules, le comportement viscoélastique des NC se rapprocheraient de celui de la matrice pure par l'absence d'une structure percolée des feuillets sur de forts cisaillements. De plus, il est intéressant de noter que le comportement

⁴³ Il est d'ailleurs aussi appelé « angle de déphasage ». La tangente de l'angle de perte, ou le rapport des modules, est également dénommée « facteur d'amortissement ».



des NC se rapproche de celui de la matrice sur de plus hautes fréquences avec le taux d'argile (flèche en pointillés en Figure 31), ce qui suggèrerait une structure plus difficile à défaire avec l'ajout de MMT.

Figure 31 : Rhéogramme à 175 °C et 1 % de déformation issu de la rhéologie oscillatoire à plans parallèles traçant les angles de perte en fonction de la fréquence angulaire pour le PLE-005, le PLA témoin et les nanocomposites à différents taux de MMT dans le PLA

Les modules de viscosité complexe sont affichés sur la Figure 32, ils sont directement issus des modules élastiques et visqueux (voir Équations IV-5 et IV-6). Ainsi, à cause de la zone terminale de pente nulle du module élastique et du comportement pseudo-solide qui en découle, une augmentation brusque de la viscosité apparaît aux basses fréquences angulaires. Cette hausse de viscosité rend un comportement pseudoplastique sur l'ensemble des fréquences avec les NC en place du comportement Newtonien pour la matrice pure et est attribuée à un seuil de percolation par les feuillets exfoliés [98,99]. Toutefois, même aux hautes fréquences, le module de viscosité complexe croît continuellement avec l'incorporation de MMT, et ce malgré la baisse de masse molaire qui réduit la viscosité (voir Tableau 21 et Équation I-14). Les viscosités du PLE-005 et du PLA0 sont très proches voire confondues, indiquant que les masses molaires sont très proches pour le PLA avant et après extrusion [111]. Le séchage et un temps de séjour relativement court (3 min) ont été bénéfiques pour la conservation des masses molaires. De plus, le séchage des pastilles cylindriques pour les essais en rhéologie a semblé suffisant puisqu'aucun effet bulle n'est visible aux basses fréquences [167], essentiellement remarqué pour les matrices pures, la contrainte seuil pouvant amplement compenser l'éventuelle baisse de viscosité. Cependant, en supposant le séchage suffisant après élaboration du MM puis après élaboration des NC et des pastilles, la contrainte seuil est supposée sans compensation partielle par un effet bulle.



Figure 32 : Rhéogramme à 175 °C et 1 % de déformation issu de la rhéologie oscillatoire à plans parallèles traçant les modules de viscosité complexe en fonction de la fréquence angulaire pour le

PLE-005, le PLA témoin et les nanocomposites à différents taux de MMT dans le PLA

Les données rhéologiques linéaires sont alors similaires à celles dans la littérature. Il est alors possible de concevoir des modèles transposables à d'autres études.

IV.4.2. Modélisation du module de viscosité complexe

IV.4.2.1. Modélisation par le modèle de Carreau-Yasuda à seuil

Les données de la Figure 32 ont été traitées pour la modélisation par un modèle de Carreau-Yasuda à seuil (voir Équation IV-1) pour chacune des formulations. Après un premier traitement des données, le paramètre de Yasuda s'est révélé proche de 1,2 ($\dot{a} \pm 5 \%$ d'écart). Ce paramètre a alors été fixé à 1,2 pour réduire le nombre de ddl avant de relancer un second traitement des données pour déterminer les quatre autres paramètres du modèle. Les résultats de la modélisation de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour chacune des formulations sont présentés dans le Tableau 22. Les coefficients de détermination indiquent une forte approximation des expériences par le modèle choisi.

Échantillon	σ_o (Pa)	η_o (Pa.s)	λ (ms)	n	а	R ²
PLA0	0	593	11	0,54	1,2	0,9974
PLA05	3	1120	35	0,61	1,2	0,9999
PLA1	31	1218	45	0,63	1,2	0,9999
PLA3	641	1850	152	0,64	1,2	0,9999
PLA5	5097	3404	413	0,62	1,2	0,9999
PLA7	21392	5016	422	0,56	1,2	0,9999

Tableau 22 : Paramètres du modèle de Carreau-Yasuda à seuil pour le PLA témoin et les nanocomposites à différentes teneurs en MMT tels que déterminés par régression avec ce modèle des courbes de module de viscosité complexe en fonction de la fréquence en rhéologie linéaire à 175 °C, avec les coefficients de détermination associés

IV.4.2.2. Dépendance avec la fraction volumique en charge

Les viscosités à cisaillement nul et les temps de relaxation ont ensuite été corrigés à partir des masses molaires déterminées pour chaque formulation afin de séparer l'effet de la charge de celui de la masse molaire. Les analyses des régressions sont détaillées à la Figure 33. Les lignes en pointillés représentent la dépendance avec la fraction volumique en MMT, respectivement, par une loi de puissance pour la contrainte seuil, par une loi exponentielle croissante pour la viscosité à cisaillement nul corrigé par la masse molaire du PLA, et par des équations polynomiales pour le temps de relaxation corrigé par la masse molaire et pour l'indice de pseudoplasticité. Tous les modèles mathématiques sont associés à leur coefficient de détermination respectif sous leur régression à la Figure 33. D'autres modèles pouvaient également approximer les paramètres avec la fraction volumique en MMT, mais les coefficients de détermination étaient plus faibles ou les modèles ont semblé moins adapté. Parmi les modèles de la littérature (voir I.2.4.5.), la viscosité pouvait être décrite par les modèles de suspension classiques, mais les données étaient aberrantes par rapport aux données de la littérature (Aubry et al. [93] e.g.). Par exemple, la viscosité intrinsèque déterminée par une équation d'Einstein de second ordre (voir Équation I-18) a rendu une valeur négative qui n'est physiquement pas possible. De même, une équation de Krieger (voir Équation I-19) a, quant à elle, rendu une fraction volumique maximale supérieure à 100 % v. Des fractions volumiques supérieures au seuil de percolation pourraient en être la cause. De plus, il est à noter que le PLA0 a été retiré de l'analyse à cause de modèle en loi de puissance ou de données en-dehors de la régression. En effet, comme discuté précédemment (voir IV.2.2.1. et IV.3.4.), le domaine des fractions en MMT extrêmement diluées sous 0,5 % m peut répondre à un autre modèle à cause de l'état fortement exfolié des feuillets d'argile et de la prédominance des interactions particule/matrice sur les interactions particule/particule.



Figure 33 : Analyses des régressions de (a) la contrainte seuil, (b) la viscosité à cisaillement nul corrigé par la masse molaire, (c) le temps de relaxation corrigé par la masse molaire et (d) l'indice de pseudoplasticité en fonction de la fraction volumique en MMT tels que déterminés par le modèle de Carreau-Yasuda à seuil en rhéologie à oscillation à 175 °C et par mesure de masses molaires en GPC

Augmenter la fraction volumique en MMT a montré une augmentation générale de la viscosité à cisaillement nul, de la contrainte seuil et du temps de relaxation. Toutes ces variations de paramètres impliquent une augmentation de la viscosité mais aussi un comportement rhéofluidifiant commençant à un taux de cisaillement plus faible à cause de l'augmentation du temps de relaxation. Cette observation suggère que l'argile a la capacité de repousser le comportement Newtonien vers les plus longs temps en

faveur du comportement pseudoplastique. Une restriction de la mobilité des chaînes polymères avec l'ajout de feuillets d'argile est supposée allonger le temps à partir duquel un équilibre est atteignable (traduit par le comportement Newtonien). Une autre explication est attribuée aux interactions particule/matrice, plus faibles que les interactions matrice/matrice, qui conduisent la matrice à quitter le comportement Newtonien à un plus faible taux de cisaillement puisque l'équilibre est plus facile à déstructurer avec des interactions plus faibles. Moins attendu, l'indice de pseudoplasticité a augmenté puis diminué avec la fraction volumique. Dans ce sens, et par extrapolation sur des plus hauts taux de cisaillement, la viscosité pourrait diminuer plus abruptement et être plus faible pour le PLA7 que le PLA3 (e.g.), ce qui serait cohérent avec les NC plus fluides que la matrice seule en rhéologie non linéaire avec des forts taux de cisaillement [38,102,104]. Cette dépendance non monotone de l'indice de pseudoplasticité avec la fraction volumique signifie également que l'argile impacterait le comportement pseudoplastique de la matrice PLA selon deux phénomènes distincts. D'un côté, les feuillets réduisent la mobilité des chaînes PLA, ce qui allongerait la décroissance de la viscosité par le taux de cisaillement, comme observé avec une pente sur une échelle double logarithmique plus douce (ou un indice de pseudoplasticité plus élevé). De l'autre côté, l'écoulement serait facilité par l'argile, soit par un glissement entre la matrice et les feuillets, soit par un cisaillement amélioré. De plus, comme avec le temps de relaxation, des interactions plus faibles conduiraient le polymère à s'écouler plus facilement. À cela, les feuillets d'argile, quand suffisamment nombreux, peuvent séparer les chaînes polymères d'elles-mêmes et réduire l'enchevêtrement, ce qui faciliterait l'écoulement du polymère une fois encore.

Concernant la contrainte seuil, des valeurs non nulles étaient obtenues pour tous les systèmes NC et à chacune des répétitions⁴⁴ après le traitement des données *via* la régression par le modèle de Carreau-Yasuda à seuil, et ce quelle que soit la formulation, même les systèmes les plus dilués (PLA05 et PLA1), bien que les valeurs puissent paraître négligeables comparées aux autres systèmes (voir Tableau 22). Cette valeur non nulle a pour conséquence de remettre en cause le seuil de percolation qui est défini comme la fraction volumique à partir de laquelle une contrainte seuil apparaît. Eslami *et al.* [101] ont décrit une méthode pour évaluer le seuil de percolation en traçant le module élastique à une basse fréquence donnée en fonction de la fraction volumique en argile. De cette manière, ils ont décrit la variation avec deux régressions linéaires dont le croisement des deux droites a été désigné comme la fraction volumique de percolation. Or, il apparaît qu'un point est fortement en-dehors de la régression et pourrait être plus proche d'une loi de puissance comme en Figure 33a. Ainsi, les valeurs non nulles aux faibles fractions volumiques sont cohérentes avec le modèle proposé en puissance.

Gareche *et al.* [173] avaient également approximé par une loi de puissance la croissance de la contrainte seuil⁴⁵ avec la fraction en MMT, mais pour des suspensions aqueuses. Cela implique que la fraction volumique de percolation n'était pas la fraction volumique à partir de laquelle une contrainte seuil

⁴⁴ Pour rappel : au nombre de trois mesures en rhéologie linéaire par formulation.

⁴⁵ La contrainte seuil vraie dans leur étude, et non celle obtenue par une régression de modèle.

apparaissait, mais plutôt la fraction volumique à partir de laquelle le seuil était considéré suffisamment visible. En effet, sur une droite en échelle bi-logarithmique, aucune discontinuité ne permet d'assigner une fraction volumique comme critique. De la même manière que décrite par Eslami *et al.* [101], le seuil de percolation pourrait être déduit dans les alentours de 1 %v dans cette étude quand la contrainte seuil est tracée en fonction de la fraction volumique sans échelle bi-logarithmique (voir Figure 34), en accord avec les valeurs dans la littérature [93,101,115]. Autrement, l'existence d'une contrainte seuil, même si négligeable par rapport aux NC plus chargés, suggère que les systèmes fortement dilués sont également capables de créer un réseau tridimensionnel en rhéologie linéaire sur les échelles de temps longues. Cette possibilité est pensée faisable grâce à la présence d'une morphologie exfoliée de nanofeuillets à haute surface spécifique, et ce quel que soit le système étudié (indépendamment de la présence ou de l'absence d'ensembles de feuillets intercalés ou agrégés à côté).



Figure 34 : Détermination de la fraction volumique de percolation par la méthode de croisement des régressions linéaires de la contrainte seuil obtenue par régression du modèle de Carreau-Yasuda à seuil en fonction de la fraction volumique en MMT dans le PLA en échelle non logarithmique

IV.4.2.3. Modèle de viscosité à trois variables en rhéologie linéaire

À partir des données et des modèles sélectionnés (voir Tableau 22 et Figure 33), la viscosité, η , en rhéologie linéaire a été modélisée en fonction du taux de cisaillement, $\dot{\gamma}$, de la masse molaire du PLA, \overline{M}_w , et de la fraction volumique en MMT, Φ_v , à 175 °C suivant l'Équation IV-20.

$$\eta(\dot{\gamma}, \bar{M}_{w}, \Phi_{v}) = \frac{\sigma_{0, \Phi_{v \to 1}} \Phi_{v}^{s}}{\dot{\gamma}} + \eta_{0, \bar{M}_{w_{0}}, \Phi_{v \to 0}} \left(\frac{\bar{M}_{w}}{\bar{M}_{w_{0}}}\right)^{\alpha} \exp(h\Phi_{v})$$
 IV-20
$$\times \left(1 + \left[\left(l_{2, \bar{M}_{w_{0}}} \Phi_{v}^{2} + l_{1, \bar{M}_{w_{0}}} \Phi_{v} + l_{0, \bar{M}_{w_{0}}}\right) \left(\frac{\bar{M}_{w}}{\bar{M}_{w_{0}}}\right)^{\alpha} \dot{\gamma}\right]^{a}\right)^{\frac{n_{2} \Phi_{v}^{2} + n_{1} \Phi_{v} + n_{0} - 1}{a}}$$

Avec $\sigma_{0,\phi_{\nu\to1}} = 1567,9$ MPa la contrainte seuil à une fraction volumique en MMT de 100 %, s = 3,2867 un indice reflétant l'augmentation en puissance de la contrainte avec la fraction volumique⁴⁶, $\eta_{0,\overline{M}_{W_0},\phi_{\nu\to0}} = 1185,5$ Pa.s la viscosité à cisaillement nul à une masse molaire de référence \overline{M}_{W_0} et une fraction volumique théorique qui tend vers 0 %, $\alpha = 4,0$ la constante de matériau, h = 96,236 un facteur reflétant l'augmentation exponentielle de la viscosité à cisaillement nul avec la fraction volumique, $l_{i,\overline{M}_{W_0}}$ ($l_{2,\overline{M}_{W_0}} = 1309,4$ s ; $l_{1,\overline{M}_{W_0}} = 24,369$ s ; $l_{0,\overline{M}_{W_0}} = 0,0549$ s) un terme empirique de degré *i* à une masse molaire de référence affichant la dépendance du temps de relaxation avec la fraction volumique, a = 1,2 le paramètre de Yasuda, et n_i ($n_2 = -243,62$; $n_1 = 6,4894$; $n_0 = 0,5985$) un terme empirique de degré *i* indiquant la dépendance de l'indice de pseudoplasticité avec la fraction volumique.

 $\sigma_{0,\Phi_{v\to 1}}$; *s*; $\eta_{0,\overline{M}_{W_0},\Phi_{v\to 0}}$; *h*; $l_{i,\overline{M}_{W_0}}$; et n_i sont de nouveaux paramètres ajustables et introduits dans la modélisation de la viscosité pour approximer les données linéaires avec un modèle dérivé du modèle de Carreau-Yasuda à seuil. Les valeurs sont données à titre indicatif. Elles peuvent varier d'une étude à l'autre et dépendent essentiellement des matériaux utilisés, des conditions expérimentales et des suppositions faites en IV.3. Cependant, ces différences sont discutées ci-dessous et un sens physique est attribué aux termes du modèle proposé. Des systèmes NC similaires pourraient répondre à l'Équation IV-20.

s est la pente de la loi de puissance de la croissance de la contrainte seuil avec la fraction volumique en MMT ; plus *s* est élevé, plus la pente est abrupte. Un *s* plus faible signifierait une dépendance plus faible avec la fraction volumique, ce qui serait possible si un réseau de percolation est plus difficile à organiser, soit à cause d'une déformation plus importante, soit à cause d'une morphologie exfoliée moins développée pour l'ensemble des formulations. Une évolution moins importante avec la fraction volumique serait alors causée par des interactions moins favorables entre la charge et la matrice ou par un procédé d'élaboration moins efficace dans l'étape d'intercalation⁴⁷. Le terme lié $\sigma_{0,\phi_{\nu\to 1}}$ représente la contrainte seuil maximale pour un système donné quand la fraction volumique tend jusqu'à n'obtenir que la nanocharge seule. Cette constante spécifique au matériau permet la détermination du niveau global d'énergie requise pour briser le réseau de percolation selon le type de particule incorporée dans

⁴⁶ La valeur est cohérente avec la valeur de $3,5 \pm 0,5$ de la littérature [173].

⁴⁷ Temps de séjour faible par exemple.

la matrice. Ainsi, un $\sigma_{0,\Phi_{\nu\to1}}$ plus élevé est supposé être causé par des interactions particule/particule plus fortes. Cependant, il a été reporté qu'un glissement à la paroi peut impacter la détermination de la contrainte seuil [174] et la valeur réelle de $\sigma_{0,\Phi_{\nu\to1}}$ peut différer des résultats présentés⁴⁸. À ce propos, ce phénomène pourrait expliquer la raison pour laquelle la valeur de ce paramètre est différente de celle présentée par Gareche *et al.* [173]⁴⁹. Étant donné que les matrices composées de petites molécules simples, comme l'eau dans les suspensions aqueuses, sont moins sujettes au glissement à la paroi comme reporté par Rueda *et al.* [175], les taux de cisaillement sont plus élevés avec une matrice aqueuse qu'avec les systèmes à matrice polymère qui ont des taux de cisaillement réels atténués par le glissement. Ainsi, la pente apparaît en compensation plus forte dans la zone terminale pour les matériaux NC à base de polymère et les contraintes seuil déterminées sont plus élevées que réellement. Toutefois, la différence peut également résider dans le fait que cette étude observe la contrainte seuil comme un paramètre de modèle et non comme la contrainte seuil vraie.

 $\eta_{0,\overline{M}_{W_0},\Phi_{P\to0}}$ est la viscosité de référence à cisaillement nul. Pour simplifier ce paramètre, la viscosité à cisaillement nul quand la fraction volumique en MMT tend vers zéro a été choisie comme la référence puisque la masse molaire est également dépendante de la fraction volumique en MMT. Dans ce sens, $\eta_{0,\overline{M}_{W_0},\Phi_{P\to0}}$ représente la viscosité à cisaillement nul du polymère pur, sans charge et sans dégradation par elle. Il est le paramètre directement issu du PLA témoin et est totalement indépendant de la nanocharge ajoutée et des interactions et structures inhérentes. Grâce à la dépendance avec la masse molaire par le terme $(\overline{M}_w/\overline{M}_{W_0})^{\alpha}$ et du fait de l'absence de terme d'interaction rhéologique entre la masse molaire du PLA et la fraction volumique en MMT, la variation de la viscosité à cisaillement nul avec la fraction volumique suit une loi exponentielle croissante dont le paramètre *h* décrit l'amplitude de cette variation. Plus *h* est élevé, plus la variation est significative. Une augmentation de ce facteur signifierait que les particules tendent plus à agir comme des obstacles au mouvement de la matrice polymère, ce qui, en effet, résulterait en des viscosités plus élevées. Ce paramètre peut être sensible au facteur de forme des particules et aux interactions particule/matrice. Un facteur de forme plus élevé et des interactions plus fortes entre les particules et la matrice tendraient à contraindre la mobilité des chaînes polymères et à élever le paramètre *h*.

Les paramètres $l_{i,\overline{M}_{w_0}}$ et n_i sont des termes empiriques ajustant la variation du temps de relaxation et de l'indice de pseudoplasticité avec la fraction volumique en MMT. La valeur des paramètres représenterait la prévalence d'un phénomène sur l'autre pour l'indice de pseudoplasticité⁵⁰ et la capacité qu'a l'argile pour repousser le comportement pseudoplastique sur les temps plus longs pour le temps de relaxation.

⁴⁸ Ce phénomène pourrait ne pas poser problème dans la simulation du procédé si le glissement à la paroi est supposé le même entre l'expérience et le procédé.

⁴⁹ 92 MPa dans son étude contre 1568 MPa dans celle-ci.

⁵⁰ Gêne stérique de l'argile ou réduction de l'enchevêtrement des chaînes polymères *via* le cloisonnement de cellesci par l'argile.

Le sens physique a été donné plus en détails précédemment en IV.4.2.2. À cause de la réduction de la masse molaire du PLA avec la fraction volumique en MMT et l'effet d'obstacle par les feuillets, l'addition d'argile tend à augmenter le temps de relaxation *via* la restriction de mobilité du polymère et à diminuer en même temps ce paramètre cinétique selon la théorie de reptation et d'enchevêtrement des polymères [171] *via* la perte de masse molaire. Cette compétition des phénomènes pourrait conduire le temps de relaxation à décroître sur de plus fortes concentrations en MMT. En effet, l'augmentation du temps de relaxation par l'ajout de MMT, en ne considérant que son effet direct, suit un modèle polynomial du second degré quand la décroissance de ce temps de relaxation décroit en loi de puissance avec la masse molaire qui suit elle-même linéairement la fraction volumique en MMT. Or, la décroissance en loi de puissance prendrait le dessus sur la variation totale aux fortes teneurs. De ce fait, l'intérêt de corriger le modèle de base par la masse molaire du PLA prend tout son sens pour décrire l'effet de la MMT sur la rhéologie du PLA. Il en est déduit que la dépendance du temps de relaxation en loi de puissance avec la masse molaire selon la théorie de reptation est supposée avoir un effet dominant sur l'effet de la gêne stérique par l'argile pour des systèmes peu dilués (> 3 % v).

IV.5. Rhéologie non linéaire

IV.5.1. Loi de puissance d'Ostwald-de Waele

IV.5.1.1. Observations et analyses des régressions

Les données expérimentales issues de la rhéologie capillaire non linéaire à 180 °C sont présentées à la Figure 35 après correction par les méthodes de Bagley et de Rabinowitsch. Les premiers points ont été éliminés pour ne garder que les données aux plus hauts taux de cisaillement où un comportement pseudoplastique plus linéaire était observé en échelle bi-logarithmique. De plus, seules les données à 180 °C sont traitées pour la modélisation par une loi de puissance d'Ostwald-de Waele (voir Équation I-8) puisqu'une élévation de la température montrait davantage la partie transitoire entre les comportements Newtonien et pseudoplastique (voir IV.3.2.2.).



Figure 35 : Rhéogrammes à 180 °C issus de la rhéologie capillaire non linéaire traçant la viscosité en fonction du taux de cisaillement corrigé pour le PLA témoin et les nanocomposites à différentes teneurs en MMT

Les résultats de la modélisation par la loi de puissance sont résumés dans le Tableau 23. Les coefficients de détermination indiquent une forte approximation des expériences par le modèle choisi.

Tableau 23 : Paramètres de la loi de puissance d'Ostwald-de Waele pour le PLA témoin et les nanocomposites à différentes teneurs en MMT dans le PLA tels que déterminés par régression des rhéogrammes de viscosité en fonction du taux de cisaillement corrigé à 180 °C, avec les coefficients de détermination associés

Échantillon	K (Pa.s ^{n})	n	R^2
PLA0	12735	0,35	0,9941
PLA05	39737	0,23	0,9986
PLA1	22356	0,30	0,9960
PLA3	10278	0,37	0,9928
PLA5	6738	0,41	0,9966
PLA7	5157	0,41	0,9965

Après une augmentation de la viscosité sur l'ensemble de la gamme de taux de cisaillement⁵¹ avec le premier ajout de MMT dans la matrice PLA, une décroissance continue s'est produite du PLA05 jusqu'au PLA7, ce qui a résulté en des viscosités plus faibles à partir du PLA3 par rapport au PLA0 (voir sens des flèches noires à la Figure 35). Des résultats similaires ont été observés dans la littérature et attribués, sans certitude, soit à une hausse locale de la déformation au cisaillement de la matrice causée par les feuillets d'argile [38], soit à un glissement entre les feuillets d'argile et les chaînes polymères à haut taux de cisaillement [103], soit à une diminution de la masse molaire en présence d'argile [103]. Une fois corrigé par la masse molaire pour séparer l'effet de la dégradation de celui de la charge, le facteur de consistance présente toujours une décroissance avec la fraction volumique en MMT, mais suivi par une augmentation au-delà de 2,17 % v (PLA5) (voir Figure 36b). Cependant, toutes les valeurs de facteur de consistance, quel que soit le NC, apparaissent supérieures à celle du PLA0 (12735 Pa.s"). De ce fait, la diminution de la masse molaire et par l'effet de l'argile (glissement et/ou hausse locale du taux de cisaillement). Néanmoins, la viscosité des NC passe sous celle de la matrice pure essentiellement *via* la dégradation de la matrice par la charge.



Figure 36 : Analyses des régressions (a) du facteur de consistance et (b) du facteur de consistance corrigé par la masse molaire du PLA en fonction de la fraction volumique en MMT tels que déterminés par le modèle d'Ostwald-de Waele en rhéologie capillaire à 180 °C et par mesure de masses molaires en GPC

⁵¹ Ce qui équivaut au niveau global de la viscosité, c'est-à-dire au facteur de consistance, *K*.

Les analyses ont montré une bonne approximation du facteur de consistance sans correction en fonction de la fraction volumique en MMT par une loi de puissance décroissante (voir pointillés et coefficient de détermination à la Figure 36a). En effet, l'augmentation du facteur de consistance causée par l'effet de l'argile à hautes teneurs était cachée par la dégradation de la masse molaire, qui était également précédemment décrite avec une loi de puissance et linéairement corrélée à la fraction volumique en MMT. Cependant, le facteur de consistance corrigé par la masse molaire de chaque système NC semble également bien approximé par une loi de puissance dans sa partie décroissante (voir Figure 36b).

Comme en rhéologie linéaire, l'indice de pseudoplasticité répond à un modèle polynomial du second degré ($R^2 = 0,9743$) mais le traitement des données n'a pas rassemblé les meilleures conditions pour déterminer l'indice correctement. En effet, comme annoncé au début de cette partie, le comportement pseudoplastique linéaire n'a pas totalement été atteint alors que le temps de relaxation a montré une dépendance avec la fraction volumique en rhéologie linéaire (voir Figure 33 ou Équation IV-20) ou au moins indirectement avec la masse molaire corrélée à la fraction volumique (voir Figure 27). En ce sens, dans la même fenêtre de taux de cisaillement, l'état du comportement rhéologique⁵² peut être différent d'une formulation à une autre et conduire à des résultats biaisés pour la comparaison. Pour illustrer ce principe, l'indice de pseudoplasticité n'était pas constant à différentes températures avec le même échantillon, ce qui allait à l'encontre des conditions pour la TTS⁵³. En bref, la loi de puissance d'Ostwald-de Waele permet l'utilisation d'une méthode simple de modélisation mais est rapidement limitée par la supposition d'un comportement strictement pseudoplastique.

IV.5.1.2. Sens physique du modèle en lois de puissance

À cause du manque d'informations sur les hautes teneurs en MMT, le modèle devrait se limiter entre 0,22 et 2,17 %v. Toutefois, un modèle quadratique était également une possibilité ($R^2 = 0,9722$), mais un modèle plus complexe avec des conditions de domaine est attendu comme supposé précédemment (voir IV.2.2.1.). En effet, trois domaines se dessineraient au regard des résultats de la rhéologie et de la morphologie :

Sous une fraction volumique critique où aucun seuil de percolation n'est visible et calculée approximativement vers les 0,2 %v⁵⁴ par Aubry *et al.* [93], les feuillets peuvent se présenter sous la forme exfoliée uniquement et répondre aux modèles de suspensions comme décrits dans la littérature [13]. Les feuillets d'argile agissent alors comme un agent épaississant.

⁵² Comprendre ici la position sur la courbe rhéologique : dans le comportement Newtonien, dans le comportement pseudoplastique ou à une certaine position dans la transition entre les deux comportements cités.

⁵³ Deux droites non parallèles ne peuvent pas être confondues à partir d'un jeu de translations verticales et/ou horizontales.

⁵⁴ Sous PLA05 (0,22 %v) et donc non visible dans cette étude.

- Au-dessus de cette fraction volumique critique, les particules tendent à rester sous une forme plus compactée pour réduire la gêne stérique des particules entre elles. L'état d'intercalation est alors dominant et conduit à des interactions particule/matrice particulières. Les feuillets alignés et parallèles autour des chaînes polymères causeraient un effet fluidifiant de la matrice *via* du glissement ou une hausse locale du taux de cisaillement en non-linéaire.
- Bien au-delà de cette fraction volumique critique où les ensembles de feuillets deviennent essentiellement des tactoïdes sans interaction matrice/particule locale, un tactoïde serait considéré comme une particule à part entière, plus épaisse et au facteur de forme plus faible. Les feuillets ne sont plus considérés comme des particules, mais plutôt par l'ensemble qui augmenterait la viscosité à nouveau selon les modèles de suspension classiques.

La viscosité, η , en rhéologie non linéaire a été modélisée entre 0,22 et 2,17 %v avec comme base une loi de puissance en fonction du taux de cisaillement, $\dot{\gamma}$, de la masse molaire du PLA, \overline{M}_w , et de la fraction volumique en MMT, Φ_v , à 180 °C suivant l'expression :

$$\eta(\dot{\gamma}, \overline{M}_{w}, \phi_{v}) = K_{\overline{M}_{w_{0}}, \phi_{v \to 1}} \left(\frac{\overline{M}_{w}}{\overline{M}_{w_{0}}}\right)^{\alpha} \phi_{v}^{-k} \times \dot{\gamma}^{(n_{2}\phi_{v}^{2} + n_{1}\phi_{v} + n_{0} - 1)}$$
 IV-21

Avec $K_{\overline{M}_{w_0}, \Phi_{v \to 1}} = 4328,5$ Pa.s^{$n(\Phi_v)$} (tel que $n(\Phi_v) = n_2 \Phi_v^2 + n_1 \Phi_v + n_0$)⁵⁵ le facteur de consistance à une masse molaire de référence \overline{M}_{w_0} et à une fraction volumique en MMT qui tend vers 100 %, $\alpha = 4,0$ la constante de matériau, k un indice reflétant la décroissance en loi de puissance du facteur de consistance avec la fraction volumique, et n_i ($n_2 = -357,72$; $n_1 = 17,358$; $n_0 = 0,2112$) un terme empirique de degré *i* traçant l'indice de pseudoplasticité en fonction de la fraction volumique.

 $K_{\overline{M}_{w_0}, \phi_{\nu \to 1}}$; k; et n_i sont de nouveaux paramètres ajustables et introduits dans la modélisation de la viscosité pour approximer les données non linéaires avec un modèle dérivé du modèle d'Ostwald-de Waele. Tout comme en rhéologie linéaire, les valeurs sont données à titre indicatif. Elles peuvent varier d'une étude à l'autre et dépendent essentiellement des matériaux utilisés, des conditions expérimentales et des suppositions faites en IV.3. Néanmoins, des systèmes NC similaires peuvent toujours répondre à l'Équation IV-21. Par ailleurs, les paramètres $K_{\overline{M}_{w_0}, \phi_{\nu \to 1}}$; k; et n_i sont respectivement similaires aux paramètres $\sigma_{0, \phi_{\nu \to 1}}$; s; et n_i du modèle de Carreau-Yasuda à seuil en rhéologie linéaire, légère exception pour k qui décrit la pente de la loi de puissance de la décroissance de viscosité à travers le facteur de consistance, et non une croissance. En revanche, plus la valeur de ce paramètre est importante, plus la pente est abrupte à nouveau. Une telle variation signifierait qu'un niveau d'intercalation serait mieux

⁵⁵ Aussi étonnant que cela puisse paraître, $K_{\overline{M}_{w_0}, \Phi_{\nu \to 1}}$ est contant avec la fraction volumique en MMT alors que son unité y est dépendante.

atteint puisque plus de chaînes polymères piégées entre les feuillets parallèles conduirait à plus de cisaillement et donc à un comportement rhéofluidifiant plus prononcé.

L'Équation IV-21 n'est valide que jusqu'à 2,17 %v, ce qui est attribué à la présence de tactoïdes dans le système NC au-delà. Cependant, dans le cas d'une décroissance dominante de la viscosité par la perte de masse molaire, elle-même corrélée linéairement à la fraction en MMT, les deux termes $(\overline{M}_w/\overline{M}_{w_0})^{\alpha}$ et Φ_v^{-k} peuvent être approximés par un unique terme en puissance au moins jusqu'à 3,16 %v. L'Équation IV-21 peut alors être simplifiée en retirant la dimension de la masse molaire telle que :

$$\eta(\dot{\gamma}, \Phi_{\nu}) = K_{\Phi_{\nu \to 1}} \Phi_{\nu}^{-k'} \times \dot{\gamma}^{(n_2 \Phi_{\nu}^2 + n_1 \Phi_{\nu} + n_0 - 1)}$$
 IV-22

Avec k' = 0,7670 un indice représentant la décroissance du facteur de consistance avec la fraction volumique en MMT et indirectement par la dégradation de la masse molaire inhérente à l'ajout d'argile, et $K_{\Phi_{\nu\to 1}} = K_{\overline{M}_{w_0},\Phi_{\nu\to 1}}^{56}$ le facteur de consistance pour une fraction volumique qui tend vers 100 %.

Une valeur plus élevée de l'indice k' signifierait une dégradation plus importante de la matrice polymère par la charge. Ainsi, avec une telle variation de cet indice, $K_{\Phi_{v\to 1}}$ représente la valeur limite de la décroissance du facteur de consistance quand la fraction volumique en MMT tend vers 100 %. Une valeur plus faible ne pourrait pas être atteinte avec ce système de NC.

IV.5.2. Modèle de Cross

Le modèle d'Ostwald-de Waele en rhéologie non linéaire a montré des faiblesses pour l'utilisation du principe de TTS à cause du comportement non strictement pseudoplastique. Pour pallier ce déficit d'approximation sur la variable température, l'utilisation de deux énergies d'activation (une verticale, une autre horizontale) est nécessaire et réclame l'emploi d'un paramètre jouant uniquement sur la réponse (viscosité, Pa.s) et un autre sur l'abscisse (taux de cisaillement, s⁻¹, ou temps, s). C'est la raison pour laquelle le modèle de Cross est adapté pour modéliser la viscosité avec la température dans un comportement non pseudoplastique grâce à l'introduction du temps de relaxation par rapport au modèle d'Ostwald-de Waele. La viscosité à cisaillement nul joue le même rôle que le facteur de consistance et permet de placer le niveau global de viscosité par approximation des réponses en ordonnées.

Quelques exemples de données sont représentés à la Figure 37. Les données sur le PLA7 ne sont pas affichées puisque les faibles viscosités n'ont pas permis leur mesure sur les plus hautes températures (limitations du rhéomètre). Les autres données sont numériquement détaillées dans le Tableau 24 avec les paramètres du modèle de Cross. Afin d'appliquer le principe de TTS, une valeur moyenne de l'indice

⁵⁶ Égalité vraie dans le cas d'une masse molaire de référence prise égale à la masse molaire de la matrice pure dans l'Équation IV-21.

de pseudoplasticité est prise pour chaque formulation avant traitement des données par solveur pour déterminer la viscosité à cisaillement nul et le temps de relaxation selon les températures d'étude.



Figure 37 : Rhéogrammes issus de la rhéologie capillaire non linéaire traçant la viscosité en fonction du taux de cisaillement corrigé sur une échelle double logarithmique pour (a) le PLA témoin et les nanocomposites à différentes teneurs en MMT à 195 °C et (b) le PLA1 à différentes températures

Tableau 24 : Paramètres du modèle de Cross pour le PLA témoin et les nanocomposites à différentes teneurs en MMT dans le PLA tels que déterminés par régression des rhéogrammes de viscosité en fonction du taux de cisaillement corrigé à différentes températures ($R^2 > 0.99$ pour chaque régression)

	180 °C			185 °C			190 °C			195 °C		
	η_0 (Pa.s)	λ (ms)	п	η ₀ (Pa.s)	λ (ms)	п	η_0 (Pa.s)	λ (ms)	п	η_0 (Pa.s)	λ (ms)	п
PLA0	725	4,1	0,19	659	4,3	0,19	415	2,6	0,19	324	2,3	0,19
PLA05	789	3,9	0,09	579	3,1	0,09	520	3,0	0,09	389	2,6	0,09
PLA1	1128	7,4	0,16	609	3,7	0,16	428	2,6	0,16	301	2,0	0,16
PLA3	488	5,3	0,27	447	4,6	0,27	212	2,2	0,27	147	1,6	0,27
PLA5	410	6,3	0,30	241	4,0	0,30	163	2,6	0,30	142	2,0	0,30

Les premières observations mettant la Figure 35 et la Figure 37a en comparaison suggèrent une énergie d'activation verticale différente entre les matériaux à l'état fondu en rhéologie non linéaire. En effet, à

180 °C, le PLA05 et le PLA1 avaient montré des viscosités globalement supérieures à celles du PLA0, tandis qu'à 195 °C, seul le PLA05 a des viscosités globalement supérieures à celles du PLA0. Ainsi, la viscosité d'un NC plus chargé en MMT aurait tendance à diminuer plus drastiquement avec une élévation de température par rapport au PLA0. Cette tendance sous-entendrait, *a minima*, que l'énergie d'activation verticale du PLA1 est supérieure à celle du PLA0. Plusieurs questions subsistent alors dont l'intérêt des réponses serait de connaître l'amplitude de cette variation et de savoir si elle s'étend sur l'ensemble des matériaux et, dans quel cas, si elle est monotone. Ces réponses proviennent du bon fonctionnement du principe de TTS.

En traçant les fonctions $\ln(\lambda_T/\lambda_{T_0}) = f(1/T)$ et $\ln(\eta_T/\eta_{T_0}) = f(1/T)$ à partir des données du Tableau 24, puis en réalisant une régression linéaire, les coefficients de détermination ont atteint 0,98 au mieux avec plus de la moitié des coefficients strictement inférieurs à 0,95, jusqu'à descendre à 0,82. Ainsi, le principe de TTS n'est pas efficace pour déterminer mathématiquement les énergies d'activation appliquées à un modèle de Cross. Il est alors préférable de chercher un autre modèle où la TTS fonctionnerait avec ces systèmes NC. En effet, l'impossibilité d'implémenter la variable température porterait le choix d'un modèle sur le plus simple possible comme une loi de puissance (modèle dérivé du modèle d'Ostwald-de Waele, Équation IV-21).

Il a été pensé que le manque d'approximation sur la courbure de la transition a causé des erreurs sur la détermination des paramètres. Pour la modélisation d'un comportement transitoire, le modèle de Cross rencontre des difficultés à extrapoler le comportement pseudoplastique final et assimile ce comportement aux viscosités sur le plus haut cisaillement donné⁵⁷. L'impossibilité de voir la rhéofluidification dans son intégralité a fixé l'indice de pseudoplasticité à une valeur inadéquate qui a ensuite contraint la détermination des deux autres paramètres : la viscosité à cisaillement nul et le temps de relaxation. Or, ce sont ces deux paramètres qui permettent l'exploitation de la TTS. Le principe est alors biaisé. L'emploi d'un modèle avec plus de ddl pour l'approximation devrait combler cette lacune du modèle de Cross et autoriser l'emploi du principe de TTS, bien qu'il soit paradoxal de choisir un modèle avec plus de paramètres⁵⁸.

⁵⁷ L'indice de pseudoplasticité avait tendance à augmenter avec la température. Alors qu'une moyenne devait être prise pour appliquer la méthode, l'indice de pseudoplasticité pouvait passer du simple au double avec une même formulation, causant d'importants écart-types. L'incertitude sur les régressions était donc conséquente.

⁵⁸ Augmenter le nombre de paramètres d'un modèle augmente le ddl, et donc diminue sa robustesse au profit de sa fiabilité, alors qu'il y a un manque d'informations. Il s'agit en réalité d'augmenter la fiabilité de prédiction audelà des limites du modèle pour améliorer la fiabilité dans le domaine d'étude.

IV.5.3. Modèle de Carreau-Yasuda

IV.5.3.1. Intérêt et méthode de régression semi-contrainte

La modèle de Carreau-Yasuda, dans sa forme telle que décrite à l'Équation IV-3, incorpore le paramètre de Yasuda, a, pour approximer la courbure de la transition qui n'était pas possible avec le modèle de Cross. Cette approximation de la courbure devrait permettre l'extrapolation de la pente de rhéofluidification dans le comportement pseudoplastique réel du matériau. L'ajout d'un nouveau ddl devrait ainsi moins contraindre la détermination des paramètres η_0 et λ nécessaires pour la TTS. Toutefois, le paramètre de Yasuda apparaît dans le modèle de telle sorte qu'il est dépendant de l'indice de pseudoplasticité. En effet, le rapport (n - 1)/a permet, dans une certaine mesure, la compensation d'un des deux paramètres par l'autre, malgré la présence de a ailleurs dans le modèle. En réalité, c'est l'absence d'information dans les données rhéologiques qui rend l'approximation ambiguë puisqu'il n'est observé clairement ni un plateau Newtonien, ni une rhéofluidification. Ainsi, l'ajout d'un ddl apporte plus de flexibilité telle que recherchée, mais au détriment de la robustesse du modèle dont la régression peut rendre successivement différentes valeurs de paramètres au fur et à mesure des résolutions par le solveur. Il existe alors plusieurs couples possibles d'indice de pseudoplasticité et de paramètre de Yasuda qui contraignent différemment les autres paramètres.

Pour résoudre cette problématique, il a été nécessaire de contraindre pas à pas la régression en regardant globalement l'ensemble des données, puis par formulation, puis par température. Tout d'abord, le paramètre de Yasuda a été fixé puisqu'il est supposé que la courbure de la transition entre les comportements Newtonien et pseudoplastique est caractéristique de la matrice et des conditions opératoires, et donc qu'elle est identique entre les différentes formulations⁵⁹. De cette manière, l'ensemble des données a été approximé avec l'Équation IV-3 et le paramètre de Yasuda s'est révélé proche de 0,69 (\pm 0,04) et en accord avec les travaux de Le Marec *et al.* [48] (0,69 \pm 0,02). Cette valeur moyenne a ainsi été fixée et le traitement des données est passé à la deuxième étape en relançant le solveur pour fixer cette fois l'indice de pseudoplasticité. Cet indice doit, une fois encore, être identique pour une même formulation afin de pouvoir appliquer la TTS. Les valeurs moyennes ont été récupérées et vérifiées proches à \pm 5 % des valeurs obtenues par régression. Finalement, un troisième traitement des données a été effectué séparément pour chaque formulation avec *a* et *n* fixés. Les paramètres finalement obtenus après cette régression multi-étape semi-contrainte sont résumés dans le Tableau 25. Les coefficients de détermination ont été vérifiés supérieurs à 0,99 et l'approximation des données rhéologiques par le modèle de Carreau-Yasuda a été jugée bonne.

⁵⁹ Cette courbure doit nécessairement être la même entre les différentes températures également pour appliquer le principe de TTS. Le cas contraire, les courbes ne pourront en aucun cas se recouvrir et montrer l'équivalence entre le temps et la température.

Tableau 25 : Paramètres du modèle de Carreau-Yasuda pour le PLA témoin et les nanocomposites à différentes teneurs en MMT dans le PLA tels que déterminés par régression des rhéogrammes de viscosité en fonction du taux de cisaillement corrigé pour un paramètre de Yasuda *a* fixé à 0,69 et à différentes températures ($R^2 > 0,99$ pour chaque régression)

	180 °C			185 °C			190 °C			195 °C		
	η_0 (Pa.s)	λ (ms)	n	η ₀ (Pa.s)	λ (ms)	n	η_0 (Pa.s)	λ (ms)	n	η_0 (Pa.s)	λ (ms)	n
PLA0	790	3,1	0,10	666	2,5	0,10	478	2,2	0,10	385	1,8	0,10
PLA05	1032	4,2	0,07	811	3,5	0,07	659	3,0	0,07	485	2,5	0,07
PLA1	1039	4,6	0,10	709	3,3	0,10	490	2,2	0,10	340	1,6	0,10
PLA3	435	3,1	0,19	301	2,2	0,19	211	1,6	0,19	147	1,2	0,19
PLA5	369	3,7	0,23	229	2,7	0,23	163	1,9	0,23	128	1,2	0,23

IV.5.3.2. Équivalence temps-température et interaction charge

Les énergies d'activation ont été déterminées en traçant $\ln(\lambda_T/\lambda_{T_0}) = f(1/T)$ et $\ln(\eta_T/\eta_{T_0}) = f(1/T)$ pour chaque formulation à partir des données du Tableau 25. La méthode est déjà détaillée en IV.3.2.2. Étant triviale, les régressions linéaires ne sont pas présentées mais les coefficients de détermination se sont révélés tous supérieurs à 0,98 et le principe de TTS a été supposé fonctionnel avec le modèle de Carreau-Yasuda. Les énergies d'activation verticale et horizontale récupérées après régression puis calcul sont reportées sur la Figure 38 en fonction de la fraction volumique en MMT. Deux tendances distinctes sont observées avec une discontinuité entre elles. La première tendance est donnée par le PLA0 et le PLA05. L'énergie d'activation verticale est également similaire entre le PLA0 et le PLA05. Cependant, les énergies d'activation verticale et horizontale n'ont pas les mêmes valeurs (environ 60 et 87 kJ.mol⁻¹ respectivement). La deuxième tendance est donnée pour les formulations allant du PLA1 au PLA5 : les énergies d'activation sont toutes similaires et proches de 125 ± 5 kJ.mol⁻¹, y compris entre l'énergie d'activation verticale et celle horizontale.



Figure 38 : Énergies d'activation verticale et horizontale en fonction de la fraction volumique en MMT telles que déterminées du principe de TTS en utilisant le modèle de Carreau-Yasuda en rhéologie capillaire non linéaire

Des résultats semblables ont été observés par Ray et Okamoto [60]⁶⁰ :

- Des énergies d'activation plus élevées pour les NC à base de PLA chargé avec 3 à 7 %m de MMT ont été trouvées par rapport au PLA non chargé.
- Une légère augmentation avec l'ajout d'argile a été reportée mais négligeable par rapport à la variation entre le PLA non chargé et les NC.

De ces informations, il a été déduit que l'indépendance entre la température et la fraction volumique en MMT pourrait être considérée au-dessus d'une certaine fraction volumique⁶¹, et non pour l'ensemble des NC quelle que soit la teneur. Cependant, et à cause de la discontinuité, la dépendance de la viscosité avec la température est différente entre avant et après cette fraction volumique critique. Plus précisément, le comportement rhéologique des systèmes peu dilués en MMT est plus sensible à une variation de la température par rapport aux systèmes dilués puisque les énergies d'activation plus élevées avec les formulations allant du PLA1 au PLA5 conduisent à une décroissance plus prononcée de la viscosité avec la variable température. Pour illustrer ce point, il avait été remarqué en IV.5.2. que la viscosité du PLA était globalement plus faible que celles du PLA05 et du PLA1 à 180 °C (voir Figure 35) mais seulement plus faible que celle du PLA05 à 195 °C (voir Figure 37a). Cette observation est ainsi cohérente avec une énergie d'activation plus élevée pour le PLA1 que le PLA0. De plus, il est désormais su que la variation n'est pas monotone mais discontinue entre le PLA05 et le PLA1. Quelle que soit la température, la viscosité du PLA05 restera alors supérieure à celle du PLA0 sur cette gamme

⁶⁰ Cependant, des teneurs intermédiaires entre 0 et 3 %m n'ont pas été considérées dans leur étude.

⁶¹ Il n'y aurait alors pas de terme d'interaction dans le modèle rhéologique au-delà de cette fraction volumique critique.

de taux de cisaillement. Cette différence peut être due aux interactions particule/matrice plus faibles que les interactions matrice/matrice. Au-delà d'un seuil de fraction volumique, l'argile améliorerait la capacité du système à être déstructuré puisque les interactions particule/matrice sont plus faciles à briser que les interactions matrice/matrice, soit par une élévation du taux de cisaillement, soit de la température. Par conséquent, la modélisation de la viscosité doit envisager deux domaines. En plus, il est recommandé de considérer un facteur de déplacement vertical différent de celui horizontal pour les systèmes dilués, alors que les systèmes concentrés peuvent être verticalement et horizontalement approximés avec le même facteur de déplacement.

IV.5.3.3. Effet de la montmorillonite

À cause d'une TTS distincte entre deux domaines de fraction volumique en MMT et d'un PLA7 trop fluide pour mesurer sa viscosité, les données collectées n'étaient pas en nombre suffisant pour modéliser la viscosité à cisaillement nul et le temps de relaxation en fonction de la fraction volumique avec seulement deux ou trois points. Cependant, l'indice de pseudoplasticité a été bien décrit sur l'ensemble des formulations avec un modèle polynomial du second degré ($R^2 = 0.9997$) comme en rhéologie linéaire avec un modèle de Carreau-Yasuda à seuil et en non linéaire avec un modèle d'Ostwald-de Waele. Le sens physique reste le même (voir IV.4.2.3.). Certaines observations sont toujours intéressantes à relever avec la viscosité à cisaillement nul (voir Figure 39). Quand η_0 est non corrigée par la masse molaire, à des fractions volumiques en MMT supérieures à celle critique, les variations semblent suivre une loi de puissance à cause de l'effet dominant de la masse molaire dégradée avec la fraction volumique. Mais une fois corrigée, la viscosité à cisaillement nul globalement augmente jusqu'au seuil de fraction volumique (vers 1 %v), puis décroît pour finalement augmenter avec les NC les plus chargés, comme observé lors de la modélisation par la loi d'Ostwald-de Waele (voir Figure 36b). Pour une même masse molaire, PLA3 et PLA5 pourraient sensiblement montrer de plus faibles viscosités par rapport au PLA0 à cause de l'effet de l'argile à de hautes températures. En-dehors de ce cas, de plus faibles viscosités ne sont atteintes qu'à cause de la dégradation de la masse molaire. À nouveau, l'état majoritairement intercalé avec le PLA3 et le PLA5 est supposé faire diminuer la viscosité avec une déformation par cisaillement localement renforcée avec les chaînes polymères piégées dans les feuillets parallèles.



Figure 39 : (a) Viscosité à cisaillement nul non corrigée et (b) corrigée par la masse molaire du PLA en fonction de la fraction volumique en MMT telles que déterminées par le modèle de Carreau-Yasuda en rhéologie capillaire à différentes températures et par mesure de masses molaires en GPC

IV.5.3.4. Modèle de viscosité à quatre variables en rhéologie non linéaire

La viscosité, η , en rhéologie non linéaire a été modélisée avec comme base un modèle de Carreau-Yasuda en fonction du taux de cisaillement, $\dot{\gamma}$, de la masse molaire du PLA, \overline{M}_w , de la température, T, et partiellement avec la fraction volumique en MMT, Φ_v , suivant l'expression :

$$\eta(\dot{\gamma}, \bar{M}_{w}, T, \Phi_{v}) = \eta_{0, \bar{M}_{w_{0}}, T_{0}}(\Phi_{v}) \left(\frac{\bar{M}_{w}}{\bar{M}_{w_{0}}}\right)^{\alpha} \exp\left[\frac{E_{aV}\left(\left\{\Phi_{v} \leq 0, 0022\right\} \\ \Phi_{v} \geq 0, 0044\right\}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{0}}\right)\right] \times \left[1 + \left(\lambda_{\bar{M}_{w_{0}}, T_{0}}(\Phi_{v})\left(\frac{\bar{M}_{w}}{\bar{M}_{w_{0}}}\right)^{\alpha} \dot{\gamma} \exp\left[\frac{E_{aH}\left(\left\{\Phi_{v} \leq 0, 0022\right\} \\ \Phi_{v} \geq 0, 0044\right\}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{0}}\right)\right]\right)^{\alpha}\right]^{\frac{n_{2}\Phi_{v}^{2} + n_{1}\Phi_{v} + n_{0} - 1}{\alpha}} \quad \text{IV-23}$$

Avec $\eta_{0,\overline{M}_{w_0},T_0}(\Phi_v)$ (Pa.s) la viscosité à cisaillement nul fonction de la fraction volumique en MMT à une masse molaire de référence, \overline{M}_{w_0} , et à une température de référence, T_0 , $\alpha = 4,0$ la constante de matériau, $E_{aV}(\Phi_v \leq 0,0022) = 87$ kJ.mol⁻¹ l'énergie d'activation verticale pour une fraction volumique inférieure ou égale à 0,22 %v, $E_{aH}(\Phi_v \leq 0,0022) = 60$ kJ.mol⁻¹ l'énergie d'activation horizontale pour une fraction volumique inférieure ou égale à 0,22 %v, $E_{aV}(\Phi_v \geq 0,0044) = E_{aH}(\Phi_v \geq 0,0044) = 125$ kJ.mol⁻¹ les énergies d'activation pour une fraction volumique supérieure ou égale à 0,44 %v, $\lambda_{\overline{M}_{w_0},T_0}(\Phi_v)$ (s) le temps de relaxation fonction de la fraction volumique à une masse molaire de référence et une température de référence, a = 0,69 le paramètre de Yasuda, et n_i ($n_2 = -441,40$; $n_1 = 18,696$; $n_0 = 0,0284$) un terme empirique de degré *i* traçant l'indice de pseudoplasticité en fonction de la fraction volumique. La dépendance de la viscosité à cisaillement nul $\eta_{0,\overline{M}_{w_0},T_0}$ et du temps de relaxation $\lambda_{\overline{M}_{w_0},T_0}$ avec la fraction volumique en MMT reste à déterminer. Cependant, il y a indépendance de la fraction volumique avec les autres variables pour des fractions volumiques supérieures à 0,44 %v. Différents modèles sont impliqués à cause de la présence ou de l'absence d'interactions particule/matrice ou particule/particule. Une fois la nature des interactions identique, l'évaluation de la dépendance de la viscosité avec la fraction volumique en MMT est atteignable. Une poursuite d'étude ne devrait alors se focaliser que sur davantage de formulations entre 0,44 et 2,17 %v, sans considérer les autres variables et interactions. Cette résolution des interactions dans le modèle rhéologique a une autre implication : connaître les données rhéologiques d'un matériau à une fraction volumique en MMT donnée et une température donnée permet de prédire le comportement rhéologique de ce même matériau à d'autres températures et potentiellement d'autres masses molaires si la morphologie est supposée constante.

 n_i est un nouveau paramètre ajustable et introduit dans la modélisation de la viscosité avec quatre variables pour approximer les données non linéaires avec un modèle dérivé du modèle de Carreau-Yasuda. À nouveau, les valeurs sont données à titre indicatif. Elles peuvent varier d'une étude à l'autre et dépendent essentiellement des matériaux utilisés, des conditions expérimentales et des suppositions faites en IV.3. Néanmoins, des systèmes similaires peuvent toujours répondre à l'Équation IV-23.

IV.6. Conclusions sur le comportement rhéologique des nanocomposites et validité des modèles

Une méthode de modélisation multidimensionnelle pour évaluer la viscosité en fonction du taux de cisaillement, de la température et de la formulation a été proposée en rhéologie linéaire et non linéaire. La formulation inclut à la fois la fraction volumique en charge et la masse molaire de la matrice polymère. La morphologie des NC a été mise en relation avec la rhéologie et s'est révélée impactante sur le comportement à l'écoulement selon divers schémas dans des domaines d'application distincts.

La rhéologie linéaire a été décrite avec un modèle dérivé du modèle de Carreau-Yasuda à seuil et les viscosités ont été observées croissantes avec la fraction volumique en MMT. Les paramètres du modèle ont été physiquement expliqués en matière de différence de force d'interaction et de restriction de la mobilité des chaînes polymères par les feuillets. À l'inverse, la rhéologie non linéaire a été étudiée successivement avec une loi en puissance, un modèle de Cross, puis un modèle de Carreau-Yasuda à des taux de cisaillement moyens. Le comportement rhéologique des NC fortement chargés a été observé avec des viscosités plus faibles par rapport au PLA non chargé et attribué essentiellement à la dégradation de la matrice avec le taux de charge. Néanmoins, une fois corrigée par la masse molaire, la viscosité a toujours indiqué une décroissance pour les NC présentant un état fortement intercalé, c'est-

à-dire entre 0,2 et 2,2 %v en MMT, ce qui a été expliqué par un sur-cisaillement local par les feuillets intercalés sous forte déformation et par une plus forte dépendance à la température par rapport aux NC faiblement chargés. Les autres formulations répondraient aux lois de suspensions classiques. La rhéologie linéaire et non linéaire ont ainsi montré des comportements différents, ce qui expliquerait pourquoi la règle empirique de Cox-Merz n'est pas applicable avec ce système de NC. En effet, la variation monotone avec la fraction volumique en MMT en rhéologie linéaire ne trouve pas de continuité avec la variation non monotone en rhéologie non linéaire. La différence de nanostructure avec l'alignement des particules en suspension pourrait être impliquée et causée par le fort cisaillement et l'amplitude élevée de déformation en rhéologie capillaire. Les modèles en rhéologie linéaire ne sont alors pas adaptés pour la simulation de l'écoulement en situation d'extrusion qui trouve plutôt son adéquation dans la rhéologie non linéaire où les phénomènes observés y seraient proches. Néanmoins, la modélisation de la viscosité linéaire permet de connaître la viscosité à cisaillement nul, après extrusion, qui peut impacter le phénomène de soudage en FFF.

Le principe de superposition temps-température a été appliqué avec succès en rhéologie non linéaire avec le modèle de Carreau-Yasuda, mais pas avec la loi d'Ostwald-de Waele qui a été démontrée limitée par la condition d'un comportement strictement pseudoplastique. Le modèle de Carreau-Yasuda introduit est ainsi le plus prometteur pour modéliser le comportement rhéologique en situation d'extrusion à partir des paramètres principaux du procédé tels que le taux de cisaillement et la température. Bien que la régression ait été semi-contrainte pour le rendre plus robuste, il reste le modèle le plus fidèle parmi tous ceux étudiés. En effet, les valeurs de l'indice de pseudoplasticité ont suivi la même tendance avec la fraction volumique (modèle quadratique avec terme d'ordre 2 dominant et négatif) entre les différents modèles, mais restaient différentes. Plus le modèle avait de paramètres, meilleure était l'extrapolation des données sur les hauts taux de cisaillement. Ainsi, les indices de pseudoplasticité pour l'ensemble des formulations diminuaient après chaque paramètre ajouté⁶² et le modèle devenait plus fidèle à la réalité. Le modèle de Carreau-Yasuda dérivé reste toutefois limité par des paramètres indéterminés en fonction de la fraction volumique. Néanmoins, le comportement rhéologique d'un matériau donné peut être extrapolé à d'autres conditions opératoires. Dans le cas d'un comportement proche mais non strictement pseudoplastique, et si l'étude de la température n'est pas requise, le modèle dérivé de la loi d'Ostwald-de Waele est recommandé puisqu'il s'est révélé très simple pour la modélisation.

⁶² L'indice de pseudoplasticité est systématiquement décroissant en passant du plateau Newtonien jusqu'à la rhéofluidification et décroît donc continuellement en avançant dans la zone transitoire avec le taux de cisaillement. Ainsi, plus l'approximation se projette vers les hauts taux de cisaillement, plus l'indice de pseudoplasticité approximé se rapproche de la valeur limite qu'est l'indice réel.

Chapitre V :

Étude du procédé de fabrication par filament fondu *via* les plans d'expériences

Chapitre V : Étude du procédé de fabrication par filament fondu *via* les plans d'expériences

V.1. Introduction à l'étude de la fabrication par filament fondu appliquée aux nanocomposites

L'étude par la méthodologie des plans d'expériences (MPE) du procédé FFF avec les NC à base de PLA/OMMT est apparue adaptée au regard de nombreux objectifs. Dans un premier temps, la faisabilité d'impression par FFF des NC à base de PLA/OMMT doit être vérifiée, auquel cas les conditions à réunir doivent être déterminées. Dans un deuxième temps, les phénomènes en jeu doivent être identifiés pour aider à la prédiction et à l'optimisation des propriétés mécaniques. Si cela est possible, connaître les conditions pour compenser la perte de performance mécanique est l'objectif qui en découle directement. Pour ce faire, l'étude doit identifier les paramètres de procédé FFF influents sur les propriétés mécaniques, évaluer le rôle de la rhéologie sur l'imprimabilité, et comprendre le fonctionnement de la formulation sur les phénomènes impactant l'impression.

Ce chapitre suit les principes de la MPE. Il a été vu qu'elle passe généralement par une méthode de criblage pour déterminer l'ampleur des effets des facteurs d'étude, puis par une méthodologie des surfaces de réponse (MSR) pour savoir comment la réponse varie avec une variation de niveaux des facteurs influents (voir I.4.1.). Ainsi, pour cette étude, la table de Taguchi $L_8(2^7)$ a été sélectionnée pour le criblage avec comme entrées les facteurs d'intérêts (voir II.2.3.3.), à savoir la vitesse de déplacement de la buse d'impression, la température d'extrusion, la hauteur de couche et l'angle de déposition croisée, et comme sorties les propriétés mécaniques en traction qui sont révélatrices de la cohésion des pièces imprimées. Une fois les facteurs influents déterminés, les réseaux de Doehlert ont été choisis pour la MSR afin de savoir comment et à quelle ampleur les propriétés mécaniques en traction varient avec le paramétrage de l'imprimante. Les plans d'expériences sont croisés avec la combinaison de plusieurs propriétés (mécanique, mésostructurale, cristalline, et rhéologique) pour déterminer les phénomènes en jeu. La MSR est traitée en considération des méthodes statistiques qui sont discutées en matière de stratégie et d'adéquation de la méthode avec la FFF afin de la rendre efficace et transférable à d'autres études en FA. Les limites des modèles résultent en partie de la méthode statistique adoptée et permettent de cloisonner raisonnablement la discussion sur la phénoménologie et l'optimisation du procédé FFF avec les NC.

V.2. Criblage via la table de Taguchi

V.2.1. Réponses mécaniques

V.2.1.1. Sélection des résultats en traction comme réponses des plans d'expériences

Les résultats des essais mécaniques en traction pour les plans d'expériences de type Taguchi sont résumés en Annexes D pour les formulations allant du PLA témoin (PLA0) au PLA chargé à 5 %m en MMT (PLA5) (voir Tableau 33 à Tableau 37). Les résultats du PLA7 ne sont pas représentés (voir Annexes C). Les allongements à maximum de contrainte et à la rupture montrent une faible variation, particulièrement au regard des écarts-types, bien qu'ils restent également importants pour le module de Young et la contrainte maximale. Cependant, des tendances de variation se dessinent plus spécifiquement avec ces deux propriétés plutôt qu'avec les allongements. En effet, les effets des facteurs sur les allongements ont été traités et n'ont pas été significatifs par rapport aux autres propriétés ; ils ne sont donc pas représentés dans cette étude pour cette raison. Les facteurs ont ainsi été supposés sans effet sur les allongements. De ce fait, seuls le module de Young et la contrainte maximale ont été sélectionnés comme réponses pour les plans d'expériences de type Taguchi du PLA0 au PLA5 et ont fait l'objet de discussions approfondies pour cette étude.

V.2.1.2. Effet global de la formulation : le facteur indirect

Avant de discuter des modèles mathématiques issus des plans d'expériences de type Taguchi, les valeurs moyennes de l'ensemble des réponses⁶³ peuvent être comparées entre les formulations pour chaque propriété mécanique en traction (voir Figure 40). Ces propriétés comprennent les allongements puisqu'ils ne sont exclus que vis-à-vis des facteurs du plan d'expériences qui ne comprennent pas le facteur « formulation ». Celui-ci n'est qu'indirect en comparant les plans d'expériences entre les formulations. L'effet de la formulation peut ainsi être évalué avec les valeurs moyennes de l'ensemble des réponses dans un même plan. Il est à noter que ces valeurs moyennes correspondent au paramètre *M* dans le modèle mathématique théorique des plans d'expériences Taguchi (voir Équation I-29 pour le modèle général ou Équation II-1 pour le modèle de l'étude). Sur la Figure 40 sont également représentés avec les barres verticales des écarts-types pour chaque propriété et formulation. Ces écarts-types sont calculés à partir des valeurs moyennes par configuration, et non avec l'ensemble des valeurs expérimentales dans chaque configuration, c'est-à-dire que les écarts-types présentés à la Figure 40 ne comprennent pas les écarts-types déjà présents sur chaque configuration dans le Tableau 33 au Tableau 37 en Annexes D. Plus précisément, ils ne considèrent que la distribution de réponses des huit configurations du plan Taguchi et non la distribution due à l'erreur expérimentale, et donc sont représentatifs de la robustesse du matériau vis-à-vis d'une variation des paramètres d'étude du procédé.

⁶³ Une réponse par configuration dans un même plan d'expériences.

Ici, plus l'écart-type est faible, moins le matériau est sensible aux variations de niveaux des facteurs et donc moins une modification des paramètres d'impression n'a d'impact sur la formulation et la propriété mécanique considérées. De cette manière, il est observé que les NC seraient plus robustes que la matrice seule par rapport à une variation des paramètres d'étude du procédé concernant le module de Young et la contrainte maximale. L'effet des facteurs supposé négligeable sur les allongements ne permet pas de se rendre compte de cette observation puisque cette supposition signifie nécessairement que les matériaux sont robustes au regard de ces propriétés (et à cause de l'erreur expérimentale).



Figure 40 : Comparaison des valeurs moyennes des réponses (a) du module de Young, (b) de la contrainte maximale, (c) de l'allongement à maximum de contrainte et (d) de l'allongement à la rupture entre les différentes formulations imprimées issues des plans d'expériences de type Taguchi

En revenant sur les valeurs moyennes des réponses à chaque formulation, augmenter le taux de charge a élevé le module de Young graduellement, ce qui est cohérent avec les observations du module élastique à l'onset en AMD (voir III.3.3.2.). Entre 0 et 5 % m, le module de Young a ainsi augmenté de 32 %. La contrainte maximale, en revanche, n'a pas suivi la même tendance mais a révélé une augmentation puis

une diminution avec le taux de charge avec un maximum pour le PLA1 (53,6 MPa contre 46,7 pour le PLA0 et 49,5 pour le PLA5). L'allongement à la rupture a suivi la même tendance (7,9 % pour le PLA0, 11,6 % pour le PLA1 et 6,3 % pour le PLA5). Ces observations sont cohérentes avec celles de Lai *et al.* [80] qui ont noté un fort allongement pour un PLA faiblement chargé à 1 %m par rapport au PLA non chargé ou à des NC plus chargés en MMT, ce qui a été attribué à une morphologie exfoliée créant une interphase plastifiée prépondérante sur les propriétés mécaniques du matériau. Cependant, le PLA05 et le PLA3 ont eu un allongement à la rupture plus important que celui de la matrice pure, ce qui est étonnant pour le PLA3 où il était attendu des éprouvettes plus fragiles. Le fort degré d'intercalation/exfoliation atteint avec le procédé d'élaboration pourrait en être la cause (voir III.2.) avec le développement d'une forte proportion d'interphase, les feuillets exfoliés permettant le glissement des chaînes entre elles contrairement aux tactoïdes, plus présents dans les hauts taux de charge comme avec le PLA5. Toutefois, une morphologie avec plus de feuillets intercalés est également cohérente avec un allongement à la rupture plus faible pour le PLA3 que le PLA1. Finalement, l'allongement à maximum de contrainte ne montre pas de variation significative. Cette propriété est alors peu dépendante à la fois des paramètres d'impression de l'étude et de la formulation.

Le facteur indirect qu'est la formulation peut être discuté en matière d'interactions avec les autres facteurs. Les réponses restent toujours limitées au module et à la contrainte puisqu'un facteur n'ayant pas d'effet sur une réponse a peu de probabilité d'avoir une interaction avec un autre facteur [165]. Ainsi, malgré l'effet de la formulation sur l'allongement, il est très peu probable d'observer une interaction entre la formulation et la vitesse, la température, l'épaisseur ou l'angle de dépôt puisqu'aucun des quatre n'a d'effet sur les allongements. Les interactions d'ordre 2 avec la formulation sont discutées à la section V.2.2.1. en évaluant l'évolution des effets associés aux paramètres d'impression entre les différents matériaux d'étude. Les interactions d'ordre 3 avec la formulation peuvent être apparentées à une comparaison des effets d'interaction entre les facteurs d'impression entre les matériaux.

V.2.2. Interprétations des modèles mathématiques

Les modèles mathématiques théoriques issus du plan Taguchi pour chaque formulation et chaque propriété mécanique d'intérêt ont été obtenus à partir des résultats provenant du Tableau 33 au Tableau 37 et de leur traitement de données tel que décrit dans I.4.1.1. et I.4.2. Ces modèles sont détaillés en Annexes E du Tableau 43 au Tableau 47 selon l'Équation II-1.

V.2.2.1. Effets des facteurs d'impression

La Figure 41 reprend les effets des facteurs à partir des modèles mathématiques. L'effet des facteurs au niveau 2 est l'opposé de l'effet des facteurs au niveau 1. Sur cette figure, un effet positif signifie que le

facteur est favorable au niveau 1 pour maximiser la réponse, et inversement. D'autres représentations plus usuelles des effets existent en tenant compte du paramètre M des modèles mathématiques mais elles sont moins adaptées pour comparer les effets entre les matériaux et les différentes réponses.



Figure 41 : Effets de la vitesse de déplacement de la buse d'impression (EA), de la température d'extrusion (EB), de l'épaisseur de couche (EC) et de l'angle de déposition croisée (ED) au niveau 1 pour (a) le module de Young et (b) la contrainte maximale pour chaque formulation selon le plan d'expériences Taguchi

Le module de Young et la contrainte maximale semblent suivre la même tendance avec des effets de facteurs très proches et de mêmes signes à l'exception de l'effet de l'angle de dépôt pour le PLA5 (voir Figure 41). Ainsi, la discussion des effets peut se faire indifféremment avec une propriété ou l'autre. Cette observation implique que la variation du module suit celle de la contrainte maximale avec les effets des facteurs d'impression, contrairement à la formulation qui élève graduellement le module et augmente puis diminue la contrainte avec le taux de charge (voir Figure 40a et b). De cette manière, selon l'application donnée, l'optimisation de ces deux propriétés pourrait être dissociée et comprendre plus de flexibilité avec plusieurs couples en jouant à la fois sur la formulation et l'impression.

L'hypothèse selon laquelle les NC seraient plus robustes à une variation du paramétrage de la machine d'impression FFF s'avère vraie au regard des effets du PLA0 par rapport aux autres formulations. Plus précisément, tous les effets de facteurs du PLA0, sans exception, sont respectivement supérieurs à ceux des NC en valeurs absolues. Il est ainsi intéressant de discuter dans un premier temps du modèle issu du plan d'expériences Taguchi avec le PLA0 puisqu'il possède les effets les plus significatifs.

La vitesse de la buse d'impression est ainsi le facteur le plus influent avec le PLA0 en faveur d'une faible vitesse pour maximiser la réponse mécanique avec une différence⁶⁴ de 200 MPa sur le module de Young (22,9 % de variation) et de 12,8 MPa sur la contrainte maximale (31,8 % de variation) entre les deux niveaux. Ce résultat confirme ceux issus de la littérature avec des propriétés en traction plus élevées quand la vitesse d'impression est paramétrée à une vitesse lente [149,150]. Dans l'ordre décroissant, l'effet de la température d'extrusion suit celui de la vitesse avec un effet de 86 MPa sur le module et 5,6 MPa sur la contrainte en faveur du niveau 2 (haute température, 240 °C). L'effet de la température d'extrusion est significatif par rapport aux écarts-types expérimentaux à l'exception de la première configuration (voir Annexes D, Tableau 33). Avec des valeurs moyennes obtenues avec cinq mesures, l'intervalle de confiance est approximativement égal à l'écart-type quand le niveau de confiance est fixé à 97,5 %, mais un niveau de confiance à 90 % conduit à un effet significatif de la température sur chacune des configurations par rapport aux intervalles de confiance respectifs. La température a ainsi un effet supérieur à celui de l'angle de déposition avec le PLA0. Cette observation s'oppose aux résultats de Ahn et al. [144] dont l'effet de la température d'extrusion a été négligé sur les propriétés en traction pour des éprouvettes en ABS, en particulier lorsque comparé à l'effet de l'angle de déposition. En réalité, la faible variation de température entre deux niveaux (270 et 280 °C) pourrait être l'explication de cette non-influence du facteur température (voir Cas 3 à la Figure 2) et un écart de paramétrage plus large aurait pu dévoiler cet effet comme dans cette étude. Cependant, les résultats s'accordent sur l'angle de déposition en montrant des propriétés plus élevées avec un angle de déposition croisée à 90°/0°. Concernant la température, Wittbrodt et Pearce [155] avaient avancé une légère corrélation linéaire entre la température et la résistance élastique avec une croissance d'environ 0,16 MPa/°C de 190 à 215 °C

⁶⁴ La différence entre deux niveaux correspond au double de l'effet.

avec du PLA. En supposant la même variation avec la température entre la limite élastique et la résistance maximale, et en gardant l'hypothèse d'une corrélation linéaire (ce qui est supposée avec la méthode de Taguchi), l'augmentation de la contrainte maximale est supérieure avec 0,37 MPa/°C de 210 à 240 °C. Cette forte différence d'effet (du simple au double) peut être attribuée à des interactions avec d'autres facteurs et/ou à un effet qui ne serait finalement pas linéaire sur une gamme de températures suffisamment large. Le dernier facteur, la hauteur de couche déposée, rend l'effet le plus bas de tous les effets de facteur avec 68 MPa et 3,4 MPa sur le module et la contrainte en faveur d'une faible épaisseur (0,2 mm dans ce plan d'expériences). Son effet n'est ainsi pas significatif par rapport aux écarts-types de toutes les configurations à 90 % de niveau de confiance. Néanmoins, Torres *et al.* [148] et Christiyan *et al.* [149] ont également reporté un effet en faveur d'une faible épaisseur de couche, mais la méthode Taguchi ne permet pas de conclure sur un optimum comme avec les études de Mohamed *et al.* [140] et Sood *et al.* [139]. Un effet linéaire est supposé entre deux niveaux et un optimum intermédiaire peut être caché. L'intérêt de ce plan d'expériences était plutôt d'étudier l'épaisseur en interaction à la fois avec la vitesse et avec la température. L'intérêt est d'autant plus prononcé que ces deux derniers ont montré des effets influents majeurs dans cette étude.

Avant de passer à ces interactions, la variation des effets avec la formulation peut être étudiée. Deux facteurs restent constants à chaque taux de charge : l'épaisseur de couche et l'angle de déposition. Ainsi, il est préférable de choisir une faible épaisseur de couche et un angle de dépôt à $90^{\circ}/0^{\circ}$ (hors PLA5 avec la contrainte maximale en réponse). Une épaisseur de couche plus faible permettrait de réduire le vide entre les filaments, ce qui diminuerait la porosité [148] et donc augmenterait les propriétés mécaniques en traction. Une plus haute épaisseur aurait également pu augmenter les propriétés mécaniques avec un plus haut taux de cristallinité. En effet, le taux de cristallinité augmente quand la vitesse de refroidissement diminue grâce à un rapport surface sur volume plus faible et donc à un transfert de chaleur vers l'extérieur du système moins important [14]. Cependant, il a déjà été démontré que la cristallisation n'était pas le phénomène majoritaire impactant sur les propriétés en traction du PLA [155], ce qui serait également le cas avec les NC. Il est ainsi plus cohérent d'observer une faible épaisseur de couche favorable à l'augmentation des propriétés mécaniques en traction pour l'ensemble des formulations. Même si un optimum est possible à cause de la compétition entre gauchissement et diffusion des chaînes polymères à l'interface (discutée en I.3.4.3.), celle-ci peut être invalide dans le cas de cette étude puisque le petit format des éprouvettes 5A réduit le phénomène de gauchissement [146,147], ce qui expliquerait la non-nécessité de déposer des couches épaisses, et ce quelle que soit la formulation. Concernant l'angle de déposition, la littérature était déjà fournie sur l'impact de ce paramètre en FFF (voir I.3.4.2.). Le module pour un dépôt longitudinal est maximum alors qu'un dépôt transversal au sens de traction donne le plus bas module. Les dépôts compris entre 0 et 90° sont sujets à un module de cisaillement en plus d'une composition des modules transversaux et longitudinaux. Ainsi, l'effet obtenu des plans d'expériences Taguchi confirme qu'un angle de dépôt à 90°/0° augmente le
module de Young et la contrainte maximale par rapport à un angle à 45°/-45°. La relation entre l'angle de dépôt et le module du matériau n'est cependant pas linéaire mais un minimum apparait bien à 45°/-45° en considérant les modèles des composites stratifiés [133]. Ainsi, bien que le dépôt à 90° soit le moins optimal, le dépôt à 0° compense la perte de propriété mécanique, une fois encore, quelle que soit la formulation. L'effet est cependant plus faible avec les NC et pourrait provenir d'une meilleure adhésion des filaments déposés qui réduirait la différence en traction entre des dépôts transversaux et des dépôts longitudinaux. La viscosité après dépôt (*i.e.* à cisaillement nul) étant plus élevée pour les NC (voir IV.4. et Équation IV-20), la différence pourrait survenir au niveau de la surface de contact plutôt que par l'interdiffusion des chaînes polymères entre deux dépôts voisins. La surface de contact peut être plus développée si le matériau a une meilleure capacité à se déposer sur l'ensemble du cordon, possible si celui-ci est plus fluide au moment d'être déposé. En effet, il a été vu en IV.5. que les NC avaient des viscosités plus faibles sous cisaillement en condition d'extrusion par rapport au PLA0.

Les cas de la vitesse de déplacement de la buse d'impression et de la température d'extrusion sont plus délicats. Pour les faibles taux, 0 %m et 0,5 %m, une température d'impression à 240 °C donne sans conteste les meilleures propriétés mécaniques, ce qui est attribué à une baisse de viscosité permettant l'interdiffusion des chaînes polymères entre deux dépôts voisins. À plus haut taux, une température d'impression à 210 °C est préférable mais sans que la température ne soit réellement influente à un niveau de confiance supérieur à 90 %. Pour la vitesse d'impression avec les différents NC, l'effet est tantôt positif, tantôt négatif, mais, à nouveau, aucun effet n'est jugé influent à un niveau de confiance supérieur à 90 %. Ainsi, alors que la vitesse et la température présentaient les effets les plus élevés avec la matrice seule, les plaçant comme les facteurs les plus influents sur les propriétés mécaniques en traction, ces deux mêmes facteurs se retrouvent moins influents que l'épaisseur de couche et l'angle de déposition pour les NC. Deux explications peuvent être avancées : soit le plan d'expériences correspond au Cas 2 de la Figure 2, un optimum local se cache entre deux niveaux et l'effet observé est inférieur à l'effet réel, soit un autre phénomène compense ou amenuise les effets des premiers. En exemple, l'ajout de MMT dans le PLA pourrait augmenter la viscosité à cisaillement nul à cause de la contrainte seuil à un tel point qu'élever la température ne suffit plus à modifier suffisamment la cinétique de diffusion pour développer l'adhésion entre les filaments. Cet obstacle dû à la percolation des feuillets de MMT rendrait par la même occasion inutile la modification de la vitesse d'impression pour restreindre le refroidissement entre deux dépositions successives en réduisant le temps entre deux dépôts voisins. Cependant, la vitesse est plutôt favorable lorsqu'elle est lente avec le PLA0 et le PLA05, ce qui tend à augmenter le temps entre deux dépôts et signifierait qu'un autre phénomène est en jeu pour augmenter les propriétés mécaniques en traction. Christiyan et al. [149] et Tsouknidas et al. [150] avaient observé la même tendance avec la vitesse mais sans avancer d'explication. Élucider les interactions pourrait apporter plus d'éléments de réponse. L'interprétation des effets des interactions entre facteurs devient alors intéressante à étudier.

V.2.2.2. Effets des interactions entre facteurs d'impression

Comme pour les effets de facteurs, le module de Young et la contrainte maximale semblent suivre la même tendance avec des effets d'interactions influents entre facteurs proches et de mêmes signes (voir Figure 42).



Figure 42 : Effets des interactions entre la vitesse de déplacement de la buse d'impression et la température d'extrusion (IAB), entre la vitesse et l'épaisseur de couche (IAC) et entre la température et l'épaisseur (IBC) au niveau 1 pour (a) le module de Young et (b) la contrainte maximale pour chaque formulation selon le plan d'expériences Taguchi

À nouveau, les trois interactions entre les facteurs « vitesse », « température » et « épaisseur » sont plus influents avec le PLA0 sur les propriétés mécaniques qu'avec les NC. Leurs effets sont détaillés à la Figure 43. Il est ainsi observé que la variation, séparément, de deux des trois facteurs en fixant le troisième à son niveau favorable cité auparavant (vitesse faible, haute température, épaisseur mince = A2, B2, C1) a moins d'impact que lorsque le troisième facteur est fixé à son niveau défavorable⁶⁵. En exemple, en fixant le facteur vitesse A au niveau 2, varier le facteur température B (ou épaisseur C) entre le niveau 1 et 2 a moins d'effet sur les propriétés mécaniques que lorsque le facteur A est fixé au niveau 1 et que le facteur B (ou C) varie. Par conséquent, une vitesse plus lente (30 mm/s au lieu de 60 mm/s), une plus haute température (240 °C au lieu de 210 °C) ou une couche plus mince (0,2 mm au lieu de 0,3 mm) rendent la variation des propriétés mécaniques du PLA0 moins impactée par les changements des deux autres paramètres de procédé en interactions avec le précédent.



Figure 43 : Tracés des interactions (a) entre la vitesse et la température (AB), (b) entre la vitesse et l'épaisseur (AC) et (c) entre la température et l'épaisseur (BC) sur le module de Young (MPa) selon le plan d'expériences Taguchi avec le PLA0

Ces effets en faveur d'une vitesse lente, d'une température élevée et d'une faible épaisseur avec le PLA0 sont en partie dus à la configuration 2 (voir Tableau 33) qui a donné une réponse mécanique environ deux fois inférieure à celle globale. En effet, cette configuration qui est la plus défavorable est paramétrée avec une vitesse rapide, une température faible et une forte épaisseur et est ainsi exactement l'opposée en matière de niveaux de facteurs par rapport à la configuration théorique la plus favorable (voir Tableau 6 et Tableau 7). Des observations en cours d'expérimentation avaient laissé suggérer qu'une hauteur de couche à 0,3 mm lors de la FFF apportait plus de défauts d'impression avec des échecs

⁶⁵ Pour rappel, l'effet d'interaction au niveau 1 correspond à l'effet entre deux facteurs quand ceux-ci sont tous les deux au même niveau. L'effet d'interaction au niveau 2 correspond simplement à l'opposé de l'effet d'interaction au niveau 1 et aussi à l'effet entre deux facteurs quand ceux-ci sont à des niveaux différents.

sur près d'une éprouvette sur deux, sauf quand la température était élevée ou quand la vitesse était lente. De plus, les éprouvettes semblaient mieux remplies à vitesse lente. Il avait été supposé à ce moment que le filament, lorsque déposé hâtivement, augmentait les défauts d'impression avec plus de porosité et moins d'interface entre les filaments déposés. Par conséquent, les résultats des modèles mathématiques confortent cette hypothèse : une vitesse rapide, une température faible et une forte épaisseur de couche auraient un impact catastrophique sur les propriétés de l'éprouvette en jouant sur la capacité du filament à se déposer. En effet, pour obtenir une couche plus épaisse, la buse d'impression doit s'éloigner de la couche précédemment déposée et augmenter le débit en compensation. Cependant, avec une hauteur trop élevée, la déposition peut ne pas s'effectuer efficacement en empêchant le dépôt de se mettre en contact avec le support⁶⁶. Ainsi, des pores peuvent se créer, voire des échecs d'impression peuvent se produire, en particulier si le polymère n'est pas suffisamment fluide avec une faible température et si la vitesse de déposition est trop rapide, ce qui ne laisse ni la possibilité au polymère de s'écouler correctement, ni le temps au dépôt de se mettre en contact et d'adhérer sur la couche précédente. Une façon de voir les interactions, avec l'exemple de la vitesse et de l'épaisseur (voir Figure 43b), est que lorsque l'épaisseur est élevée, augmenter la vitesse d'impression a plus d'impact négatif que lorsque la hauteur de couche est faible. Il y a synergie dans la création des défauts.

Dans une moindre mesure, cette observation est vraie avec le PLA05 qui présente une perte de réponse mécanique à la configuration 2 du quart de la réponse globale (voir Tableau 34), et non de la moitié comme avec le PLA0. Cette observation n'est plus vraie avec les NC les plus concentrés. Toutefois, les effets d'interaction ne sont pas de la même nature pour le PLA05 qu'avec le PLA0, même si les effets des interactions dans le modèle mathématique théorique sont de mêmes signes. Sur l'interaction entre la vitesse et la température (voir Figure 44a), les deux droites d'effet de la vitesse ont des pentes de signes opposés, l'une est positive (quand la température est faible, B1), l'autre est négative (B2). Ainsi, en fixant la température au niveau 1, il est préférable de choisir la vitesse au niveau 2, et en fixant la température au niveau 2, il est préférable de choisir la vitesse au niveau 1. Cependant, la température au niveau 2 donnera toujours les meilleures propriétés. Sur l'interaction entre la vitesse et l'épaisseur (voir Figure 44b), les droites se croisent, ce qui implique qu'il n'est pas possible de fixer un facteur sans avoir globalement de meilleures propriétés ; le choix se fait par pair. Sur la dernière interaction, entre la température et l'épaisseur (voir Figure 44c), les droites sont quasiment parallèles : il y a peu d'interactions, ce qui rejoint les données à la Figure 42. Statistiquement, cette interaction est effectivement non influente. De la même manière avec les autres formulations, seul le PLA1 indique une interaction influente (entre la vitesse et la température), les autres interactions sont supposées non influentes et non interprétables. Néanmoins, il est remarqué que l'effet de l'interaction entre la température et l'épaisseur a la même tendance quelle que soit la formulation et qu'un effet réel influent

⁶⁶ Le filament en sortie de buse peut dévier et ne pas s'écouler verticalement, causant un dépôt sous la forme de vaguelettes.

pourrait survenir avec des écarts-types plus faibles sur les expérimentations. Quoi qu'il en soit, l'ajout de MMT rend graduellement les matériaux plus robustes à une variation des paramètres d'impression vis-à-vis d'une variation des propriétés mécaniques en éliminant au fur et à mesure des interactions influentes. Cette robustesse peut provenir de l'ajout de charge qui réduit la viscosité sous cisaillement et donc les défauts de déposition. En effet, des viscosités plus faibles avec les formulations les plus concentrées en MMT en situation d'extrusion (voir IV.5.) limiteraient le phénomène d'incapacité de déposition à la configuration N° 2 (vitesse rapide, température basse et forte épaisseur de couche) qui a été attribué à un matériau à l'état fondu non suffisamment fluide pour s'écouler convenablement sur la couche précédente.



Figure 44 : Tracés des interactions (a) entre la vitesse et la température (AB), (b) entre la vitesse et l'épaisseur (AC) et (c) entre la température et l'épaisseur (BC) sur le module de Young (MPa) selon le plan d'expériences Taguchi avec le PLA05

V.2.2.3. Capacité de déposition et porosité

Afin de vérifier que les effets sont en partie dus à une capacité des matériaux à se déposer efficacement selon le paramétrage de l'impression, et comme il avait été supposé que cette capacité joue sur la présence des défauts d'impression avec la création de pores, les propriétés mécaniques ont été comparées à la porosité des éprouvettes, et plus spécifiquement à leur taux de remplissage (tel que TR = 1 - P, avec P la porosité dans une éprouvette). En effet, la porosité est connue pour être un problème majeur avec la FFF en diminuant le module de Young et la contrainte maximale à cause d'une diminution de la section réelle de traction [176]. La porosité moyenne par configuration a ainsi été calculée comme le rapport de la masse moyenne d'une éprouvette (à partir des cinq éprouvettes d'une même configuration) sur la masse théorique d'une éprouvette de volume moyen tel que calculé sur les cinq éprouvettes. Les deux propriétés mécaniques sont représentées en fonction du taux de remplissage

à la Figure 45. La porosité apparaît alors sensible à la variation des niveaux de facteurs et semble indirectement un facteur principal dans la variation des propriétés mécaniques en traction avec des coefficients de détermination proches de 0,97. Comme indiqué par Nouri *et al.* [143], les pores des pièces fabriquées par FFF sont anisotropiques et la porosité mesurée dans l'ensemble (cavités fermées et ouvertes) pourrait réduire la section efficace dans le sens de traction différemment par rapport aux autres directions selon le facteur de forme des pores. L'ordonnée à l'origine des régressions sur la Figure 45 est supposée être une représentation de cette anisotropie puisque les propriétés mécaniques devraient tendre vers 0 lorsque le taux de remplissage calculé tend vers 0 dans le cas d'une porosité axiale constante entre les différents axes observés. Néanmoins, une corrélation linéaire peut toujours indiquer une anisotropie des pores constante dans les trois axes selon le taux de remplissage. À partir de ces régressions, les propriétés en traction lorsque les éprouvettes tendent à être totalement pleines sont prédites dans les alentours de 1401 MPa pour le module de Young et 71,6 MPa pour la contrainte maximale. Ces valeurs ont été comparées aux propriétés en traction des éprouvettes moulées par injection (plus de détails en V.3.3.3.) : 1414 \pm 38 MPa et 69,0 \pm 1,7 MPa respectivement, ce qui se révèle être en accord avec les valeurs prédites.



Figure 45 : Régression linéaire du module de Young et de la contrainte maximale en fonction du taux de remplissage selon les différentes configurations du plan d'expériences Taguchi avec le PLA0

Davis *et al.* [159] ont expliqué obtenir des résistances au cisaillement plus élevées avec de plus fortes températures d'extrusion et donc grâce un soudage plus développé. Cependant, en connaissant la corrélation entre la porosité et les propriétés en traction, la capacité du filament à être efficacement déposé sur toute la largeur du cordon pourrait être aussi importante que la capacité des filaments déposés à se souder entre eux pour réduire l'écart de propriétés mécaniques par rapport à des éprouvettes pleines.

Cependant, ce cas n'est vrai qu'avec la matrice pure. Avec les NC, les effets étaient moins influents et la capacité des filaments à être correctement déposés a semblé moins négativement affecté par la variation des paramètres FFF. De ce fait, les coefficients de détermination pour des régressions linéaires entre les deux propriétés mécaniques et les taux de remplissage ont chuté sous 0,70 pour l'ensemble des NC. D'autres phénomènes deviennent alors plus influents que la porosité, tels que l'interdiffusion des chaînes polymères à l'interface par exemple, et sont à considérer une fois que les défauts de déposition ne le sont plus.

V.2.3. Recherche du maximum de propriétés mécaniques

Une fois les modèles mathématiques théoriques établis, la recherche du maximum de propriétés mécaniques selon le niveau des facteurs a été calculé et les résultats sont reportés dans le Tableau 26. Les valeurs entre parenthèses sont celles dont le changement de niveau a trop peu d'impact sur les propriétés, soit pour être certain du choix, soit parce que le facteur est non influent.

Tableau 26 : Comparaison des valeurs favorables pour la vitesse de déplacement de la buse d'impression, de la température d'extrusion, de l'épaisseur de couche et de l'angle de déposition croisée en FFF par formulation pour obtenir les plus hautes valeurs de module de Young et de contrainte maximale d'après les modèles mathématiques théoriques issus du plan d'expériences Taguchi

	Vitesse	Température	Épaisseur	Angle de dépôt
PLA0	30 mm/s	240 °C	0,3 mm	90°/0°
PLA05	(60 mm/s)	240 °C	0,2 mm	90°/0°
PLA1	(30 mm/s)	(210 °C)	0,2 mm	90°/0°
PLA3	60 mm/s	(210 °C)	0,2 mm	90°/0°
PLA5	(30 mm/s)	(210 °C)	0,2 mm	90°/0°

Comme observé dans la littérature (voir I.3.4.2.), quelle que soit la formulation, une déposition selon le mode croisé 90°/0° donne les meilleures propriétés mécaniques. Pour l'épaisseur de couche, toutes les formulations sont en faveur d'une faible hauteur à l'exception, étonnamment, du PLA0. La recherche du maximum de l'équation du modèle théorique donne le résultat suivant : Y_{th} est maximum quand A est au niveau 2, C au niveau 2 (et non à 1) et D au niveau 1 (30 mm/s ; 240 °C ; 0,3 mm ; 90°/0°). Avec un module atteignant 1223 MPa et 61,0 MPa pour la contrainte maximale, une haute épaisseur de couche s'avère préférable. Cependant, la deuxième réponse théorique la plus haute est

obtenue avec A2, B2, C1 et D1 (soit juste l'épaisseur de couche passant au niveau 1) avec un module à 1158 MPa et une contrainte maximale à 57,4 MPa. L'explication est que la configuration 2 du plan d'expériences a donné des valeurs très basses (moitié moins par rapport aux autres) avec C au niveau 2. La moyenne de l'effet de C au niveau 1 s'est alors retrouvée fortement impactée par cette configuration alors que le niveau 2 de C a globalement donné de meilleurs résultats par la suite. Plus concrètement, les interactions sont fortes et en défaveur du niveau 1 de C quand les autres facteurs sont à des niveaux favorables. Autrement, lorsque la vitesse est lente et la température élevée, une forte épaisseur devient alors très favorable à cause des interactions. Les interactions devenant moins influentes avec l'incorporation de MMT, le niveau 1 de C redevient préférable. Cette diminution favorable de l'épaisseur avec les NC pourrait indiquer que le phénomène de gauchissement est moins présent avec ces matériaux⁶⁷ et expliquerait pourquoi les interactions supposées entre la vitesse et la température sont moins influentes avec les NC. Inversement, une partie des interactions avec le PLA0 pourrait ainsi être due aux interactions avec le gauchissement et la variation des transferts thermiques avec les paramètres thermocinétiques. Cependant, ces phénomènes resteraient minoritaires par rapport aux défauts de déposition, en particulier si le gauchissement est faible avec le PLA (voir I.3.2.1.) et les pièces de petit format [146,147].

Les niveaux de la vitesse et de la température sont plus délicats à choisir. Du fait de l'augmentation de la robustesse avec l'ajout de MMT, le choix de la température passe de 240 °C avec certitude pour le PLA0 et le PLA05 à 210 °C pour les NC les plus concentrés en MMT, mais sans certitude. Pour la vitesse, aucune tendance ne ressort avec des choix tantôt au niveau bas, tantôt au niveau haut, parfois avec ou sans certitude. En exemple, le cas du PLA1 rend des valeurs prédites proches entre le choix de couple (A1 ; B2) et (A2 ; B1) (16 MPa et 0,1 MPa de différence sur le module Young et la contrainte maximale) à cause d'interactions compensant les effets des facteurs⁶⁸. La vitesse d'impression en tant que telle semble avoir un apport relativement « chaotique ». Trop de paramètres pouvant être influencés par la vitesse d'impression, mais sans avoir un impact décisif, ne permettent pas d'être en faveur à coup sûr pour l'un ou l'autre niveau de ce facteur. Une hypothèse est qu'une courbure ne pouvant pas être prise en compte par la méthode Taguchi est présente et rend la conclusion difficile. Il est également possible que les valeurs de niveaux ne soient pas adaptées à notre étude. Pour ce cas, il est même préférable de ne pas regarder uniquement ce facteur mais plutôt les interactions associées pour bien saisir l'impact de ce paramètre sur les matériaux, en particulier la température qui joue avec la vitesse sur la cristallisation, sur la rhéologie (avec la capacité du filament à se souder aux autres et à se déposer et donc à modifier sa mésostructure), sur le gauchissement, etc.

⁶⁷ Pour rappel : le gauchissement est plus prononcé quand le nombre de cycles thermiques augmente, c'est-à-dire quand la hauteur de couche diminue [140,145].

⁶⁸ Ce cas apparaît quand l'effet d'interaction est du même ordre de grandeur que la somme des effets des facteurs associés (en valeurs absolues), et quand l'effet d'interaction est négatif et les deux effets de facteurs sont de mêmes signes, ou quand l'effet d'interaction est positif et les deux effets de facteurs sont de signes opposés.

V.3. Méthodologie des surfaces de réponse via les réseaux de Doehlert

V.3.1. Modèles, stratégies et statistiques

Le résumé des résultats en traction pour les réseaux de Doehlert pour les formulations allant du PLA témoin au PLA chargé à 5 %m en MMT est donné en Annexes D du Tableau 38 au Tableau 42. Les modèles mathématiques théoriques obtenus après calculs matriciels sont numériquement détaillés en Annexes E du Tableau 48 au Tableau 52 et graphiquement représentés avec les surfaces de réponse correspondantes de la Figure 61 à la Figure 65. Ces modèles et ces surfaces de réponse ont été obtenus à partir de la MSR (voir I.4.1.2. et I.4.3.) et suivent le modèle postulé (voir Équation II-2) en utilisant le module de Young et la contrainte maximale comme réponses pour les mêmes raisons qui ont poussé la méthode de criblage à choisir ces réponses (voir V.2.1.1.).

V.3.1.1. Plan initial et stratégie de glissement

La Figure 46 illustre les valeurs des constantes a_0 des modèles mathématiques de Doehlert. Sans tenir compte du PLA1, le module tend à augmenter avec le taux de charge, et la contrainte maximale à croître puis décroître comme lors des essais avec les plans Taguchi. Cependant, a_0 n'est pas la valeur moyenne et ne rend pas les propriétés globales sur l'ensemble du plan comme dans la méthode Taguchi, mais indique la valeur au centre du plan de Doehlert. Cette comparaison de constantes peut toutefois être représentative de la variation de propriétés mécaniques à une configuration donnée (ici la N° 7 du Tableau 38 au Tableau 42). Une différence de variation avec le taux de charge entre le criblage et la MSR peut dès à présent indiquer la présence d'une courbure et d'une dépendance à la vitesse et la température différente selon la formulation. En effet, un ordre supérieur du modèle mathématique théorique par rapport à celui issu de la méthode Taguchi conduirait à des écarts entre les deux modèles. De ce fait, à une configuration donnée, la réponse serait différente. À cela, si les modèles sont différents entre les formulations, alors la variation de la réponse avec le taux de charge serait également modifiée jusqu'à changer la tendance de variation dans le cas de surfaces de réponse foncièrement distinctes (type d'optimum différent *e.g.*).



Figure 46 : Comparaison des valeurs des constantes des modèles mathématiques théoriques issus du premier plan de Doehlert entre chaque formulation avec (a) le module de Young et (b) la contrainte maximale en tant que réponses

La Figure 47 représente l'ensemble des coefficients et des résidus des modèles mathématiques pour le module de Young et la contrainte maximale en réponses. Comme supposé, les modèles affichent des coefficients de second ordre - indiquant des courbures dans les surfaces de réponse (voir (a) et (c) de la Figure 61 à la Figure 65) – et les tendances sont différentes à la fois entre les formulations et les propriétés. En ne regardant pour le moment que le modèle du module du PLAO, l'effet de la température d'extrusion se modélise essentiellement avec son facteur de premier ordre a_2 . a_{22} étant faible, de l'ordre de grandeur du résidu ε , le modèle ne présente pas d'optimum. En revanche, la vitesse de déplacement de la buse d'impression montre des effets plus importants, en particulier sur le terme du second ordre a_{11} . Celui-ci étant positif, la surface de réponse présente une diminution puis une augmentation du module au fur et à mesure que la vitesse augmente (voir Figure 61a). L'interaction est également prononcée : avec un coefficient a_{12} négatif, le module augmente quand les niveaux centrés réduits des deux facteurs sont de signes opposés. Avec en supplément un coefficient du premier ordre positif pour la vitesse et négatif pour la température, le modèle indique que le module est le plus élevé quand l'éprouvette est fabriquée à plus grande vitesse et à plus faible température. Le résultat est à première vue opposé à ce que le modèle Taguchi présupposait (voir Tableau 26). En réalité, la différence vient du domaine d'étude et de l'ordre du modèle théorique. Le modèle Taguchi a étudié les vitesses à 30 et 60 mm/s sans intermédiaire entre les deux niveaux. Avec le plan de Doehlert, le domaine est plus large (15 à 75 mm/s) et possède une forte courbure sur la vitesse qui ne peut pas être prise en compte dans le criblage. De ce fait, la MSR est plus représentative de l'évolution du module en fonction de la vitesse et de la température. La contrainte maximale suit la même allure de surface. Sans avoir d'optimum, la surface tend plutôt vers un minimum qu'un maximum (a_{11} positif et a_{22} négligeable mais néanmoins positif). La forte interaction entre la vitesse et la température ($a_{12} = -2,5$ pour $a_{11} = 3,0$ et $a_{22} = 0,5$)

est une des raisons de l'absence d'optimum⁶⁹. Comme avec le module, la contrainte maximale du PLA0 est au plus haut quand la vitesse est au plus haut et la température au plus bas.



Figure 47 : Comparaison des valeurs des coefficients en unités codées et des résidus des modèles mathématiques théoriques issus du premier plan de Doehlert entre chaque formulation avec (a) le module de Young et (b) la contrainte maximale en tant que réponses

⁶⁹ Un coefficient d'interaction dominant entraîne une surface avec un minimax, sans optimum global.

Le cas du PLA1 est l'exemple typique d'une surface de réponse possédant un minimum (voir Figure 63a et c). Les coefficients a_{11} et a_{22} sont positifs et leurs valeurs absolues sont au moins trois fois supérieures à celles des autres coefficients (hors a_0). Le minimum est ainsi proche du centre de la surface de réponse. En revanche, l'étude s'intéresse plus à l'obtention d'un maximum pour compenser la perte de propriétés mécaniques due à la FA, bien que l'étude se penche également sur la compréhension générale des facteurs sur les propriétés mécaniques. Comme avec le PLA0, a_1 est positif, a_2 négatif et a_{12} négatif, ce qui conduirait à une réponse maximale quand la vitesse augmente et la température diminue.

Le PLA05, le PLA3 et le PLA5 affichent des surfaces de réponse différentes entre les deux réponses mécaniques. Ainsi, le PLA05 présente une surface de type « selle de cheval » pour le module à cause d'un coefficient d'interaction dominant et un maximum pour la contrainte maximale du fait des coefficients de second ordre dominants et négatifs pour les deux facteurs. De la même manière avec le PLA3, la surface de réponse pour la contrainte maximale affiche un maximum de réponse dans le plan pour les mêmes raisons, mais le module présente cette fois un minimum puisque les coefficients de second ordre des facteurs sont au-dessus des autres coefficients en valeurs absolues en plus d'être positifs. Finalement le PLA5 retrouve des surfaces de réponse qui présentent ou tendent vers des minima sur les deux propriétés mécaniques. En effet, a_{11} et a_{22} sont positifs mais un terme d'interaction non négligeable et un coefficient de premier ordre sur la température fortement négatif avec la contrainte maximale rejette la présence d'un minimum à l'extérieur du domaine du plan d'expériences.

Les formulations ont ainsi montré des surfaces de réponse différentes en fonction du taux de charge en MMT, ce qui indique que les mécanismes d'impression sont sensibles au taux de charge vis-à-vis de la vitesse et de la température d'impression. Cependant, l'ensemble des formulations a eu tendance à avoir un coefficient de premier ordre positif avec la vitesse, et négatif avec la température. Seul le PLA05 n'a pas répondu à cette tendance, mais un résidu important le conduit à un faible coefficient de détermination qui le rend peu significatif dans la comparaison des observations puisque ces modèles sont peu fidèles aux expériences. De plus, aucun modèle à quelques exceptions n'a montré de maximum comme recherché. En cause, des coefficients de second ordre qui ne peuvent que donner des minina (a_{11} et a_{22} dominants et positifs) ou des paraboloïdes hyperboliques (a_{12} dominant). De ces observations, la poursuite de la MSR voudrait alors que le réseau de Doehlert glisse vers des vitesses plus rapides et des températures plus basses pour rechercher un optimum de réponse qui soit un maximum. En effet, les coefficients de premier ordre tendent à atteindre des réponses plus élevées en prolongeant le plan dans ce sens. Cette tendance est mise en exergue grâce à la synergie présente quand le coefficient d'interaction est négatif. Dans le cas où il est positif (PLA5 et contrainte maximale avec le PLA3), le coefficient d'interaction est moins influent que les coefficients de premier ordre, même s'il amenuise leur effet dans ce sens. Toutefois, les réseaux de Doehlert peuvent connaître ce qui est appelé des « contraintes ». Dans le cas de cette étude, diminuer la température d'un pas signifie étendre le réseau à 165 °C. Or, les

matériaux sont semi-cristallins et ont une température de fusion avoisinant les 177 à 179 °C au pic de fusion (voir III.3.2.2.). Ainsi, le plan de Doehlert n'a été glissé que vers les plus hautes vitesses avec une translation de 30 mm/s⁷⁰.

V.3.1.2. Plan glissé et maximum de réponse

Suite au premier plan de Doehlert, un maximum de réponse est recherché vers les plus hautes vitesses en ajoutant trois nouvelles configurations (N° 8 à 10) et en conservant quatre anciennes du premier plan (N° 1, N° 2, N° 6 et N° 7) pour former le second plan, glissé par rapport au premier (voir Tableau 8 et Figure 5 dans II.2.3.4.). Par cette translation de 30 mm/s, le centre du plan passe de la configuration N° 7 à la N° 1, ce qui modifie les constantes a_0 des modèles mathématiques théoriques qui correspondent dorénavant aux réponses mécaniques d'intérêt des éprouvettes imprimées à la configuration N° 1 sur l'ensemble du réseau de Doehlert de l'étude (voir Figure 48). Sur cette configuration, le module de Young tend à croître et la contrainte maximale à décroître graduellement avec l'ajout de MMT dans le PLA. Pour les mêmes raisons qu'au plan de base, la variation des propriétés mécaniques en traction avec la formulation est bien modifiée et signalerait dès maintenant que les surfaces de réponse sont différentes.



Figure 48 : Comparaison des valeurs des constantes *a*₀ des modèles mathématiques théoriques issus du second plan de Doehlert entre chaque formulation avec (a) le module de Young et (b) la contrainte maximale en tant que réponses

La Figure 49 compare les coefficients et les résidus des modèles mathématiques avec le module de Young et la contrainte maximale en tant que réponses. À une exception près, l'ensemble des modèles

⁷⁰ Écart minimum de vitesses entre deux configurations voisines pour une translation isotherme.

possède des coefficients de second ordre hors interaction négatifs qui tendent à obtenir des optima de réponse qui sont des maxima. Cependant, la présence d'un maximum est contrainte par les autres coefficients qui peuvent déplacer l'optimum en dehors du domaine d'étude ou former une surface de type « selle de cheval ». Les observations sont au cas par cas.



Figure 49 : Comparaison des valeurs des coefficients en unités codées et des résidus des modèles mathématiques théoriques issus du second plan de Doehlert entre chaque formulation avec (a) le module de Young et (b) la contrainte maximale en tant que réponses

Le cas du PLA0 est parfaitement représentatif de surfaces de réponse avec maximum (voir Figure 61b et d). La présence d'un maximum est due à des coefficients de second ordre pour la vitesse et la température supérieurs à tous les autres coefficients, rapprochant également le maximum de la réponse centrale. La MSR a ainsi été un succès et les itérations peuvent s'achever puisque l'arrêt de la méthode est décidé quand la réponse centrale n'est entourée que de valeurs inférieures (ou supérieures pour la recherche d'un minimum).

Le PLA05 est encore délicat à traiter. Le résidu est à nouveau important et soit le terme d'interaction est important (module), soit les coefficients de second ordre des facteurs sont de signes opposés. Il n'y a alors pas de maximum sur la surface de réponse (voir Figure 62b et d). De plus, a_1 est négatif et a_2 positif dans le second plan alors qu'ils étaient, respectivement, positif et négatif dans le premier plan (voir Figure 47). De cette manière, la poursuite de la méthode voudrait que le réseau s'étende vers ce qui était le premier plan⁷¹, ce qui a déjà été étudié. La méthodologie ne permet pas la recherche d'un maximum pour le module de Young. Le maximum avait déjà été trouvé pour la contrainte maximale.

Le PLA1 présente des surfaces différentes entre les deux réponses mécaniques (voir Figure 63b et d). Pour le module de Young, les coefficients de second ordre des facteurs sont négatifs mais le coefficient d'interaction est du même ordre de grandeur que a_{11} . Les niveaux des facteurs pour atteindre la réponse maximale sont alors rapprochés des plus hautes vitesses et hautes températures. Pour la contrainte maximale, les signes de chaque coefficient sont identiques à ceux du modèle avec le module. En revanche, l'interaction est dominante pour un effet de second ordre de la température quasiment nul, créant un minimax. Un maximum pourrait être présent à des vitesses plus rapides encore ($a_1 > 0$) et des températures plus élevées ($a_2 > 0$). Il a été décidé de ne pas continuer plus loin la méthode, la température ne pouvant pas être supérieure et, ayant déjà un maximum sur le module.

Le PLA3 présentait déjà un maximum sur la contrainte maximale au premier plan. Après une itération, les deux réponses présentent un maximum. La surface de réponse pour la contrainte maximale semble par ailleurs cohérente entre les deux plans avec la prolongation du premier avec le deuxième (voir Figure 64c et d).

Finalement, le cas du PLA5 est peu différent du PLA1. Seul un maximum est obtenu avec le module de Young, le coefficient d'interaction étant le plus élevé avec la contrainte maximale, la surface rend un minimax. De la même manière qu'avec le PLA1, l'arrêt de la méthode a été décidé avec l'obtention d'au moins une réponse avec un maximum de propriétés.

Cependant, quel que soit le cas, les résidus sont supérieurs à une partie des coefficients en valeurs absolues. L'interprétation des modèles est limitée par la significativité des modèles qui peut être déterminée *via* les statistiques. Bien qu'une tendance soit visible globalement pour l'ensemble des

⁷¹ Augmenter la température est contraint par la dégradation du polymère.

formulations, certains détails pourraient dépendre de la fiabilité des modèles à prédire les expériences pour déterminer, par exemple, l'optimisation de la formulation et du procédé au regard des propriétés mécaniques en traction.

V.3.1.3. Statistiques et analyse critique

L'analyse de la variance (ANOVA) est un outil statistique adapté à la MSR. Il peut être utilisé pour déterminer le niveau de significativité des coefficients et des modèles. Cependant, la méthode n'est pas sans décision par l'expérimentateur. La significativité des modèles et des coefficients est limitée à un seuil choisi par l'expérimentateur qui désigne à quelle probabilité un modèle ou un coefficient est significatif avec la *valeur* – *p*. En réalité, plusieurs cas sont même possibles pour conduire les expérimentations et leur analyse avec les plans de Doehlert⁷² (voir Annexes F). Ainsi, le cas prenant sur chaque configuration plusieurs répétitions en nombre égal avait été choisi pour cette étude, que ce soit en considérant les réponses moyennes ou indépendantes. L'un ou l'autre cas a des implications particulières et quelques subtilités doivent être comprises entre le cas C et le cas C' au regard de l'étude.

La Figure 50 illustre la distribution des réponses prédites en fonction des réponses expérimentales pour le PLA0 avec le module de Young en réponse entre le premier plan à gauche et le second à droite. Sur l'axe des valeurs expérimentales, un point représente une valeur expérimentale moyenne et les barres horizontales la distribution à un écart-type des valeurs expérimentales autour de cette moyenne. Dans le premier plan (voir Figure 50a), en ne considérant que la réponse moyenne, le modèle peut sembler adapté à modéliser l'expérience puisque le coefficient de détermination est supérieur à 0,99. Cependant, l'ANOVA indique que le modèle n'est pas significatif à 90 % de probabilité (Tableau 63 en Annexes F) alors que les écarts-types montrent que les réponses prédites comprennent les valeurs expérimentales. Ainsi, en considérant la variation de réponse à chaque configuration, *i.e.* en prenant les réponses indépendantes les unes des autres, le modèle devient significatif à 99,9 % de probabilité (voir Tableau 68). Toutefois, les écarts-types ne sont pas pour autant garants de la significativité d'un modèle. Dans le deuxième plan (voir Figure 50b), le modèle semble peu adapté avec un coefficient de détermination de 0,78. En conséquence, le modèle n'est pas significatif à 90 % de probabilité (voir Tableau 83). D'ailleurs, les écarts-types ne permettent pas de dire que les réponses prédites puissent considérer les réponses expérimentales. Cependant, en prenant les valeurs indépendamment les unes des autres, le modèle devient significatif à 95 % de probabilité (voir Tableau 88).

⁷² Évidemment, le cas a déjà été décidé en amont pour obtenir les modèles, mais la compréhension du choix est nécessaire par la suite pour la discussion de la méthode statistique à employer et de ses implications.



Figure 50 : Graphiques de parité de la distribution des valeurs prédites contre les valeurs expérimentales du module de Young avec le PLA0 pour (a) le premier plan et (b) le second plan de Doehlert avec les écarts-types expérimentaux associés à la configuration donnée

Bien que l'ajout de points expérimentaux augmente le ddl des résidus et tend à diminuer la variance associée, le carré moyen des erreurs peut devenir plus important quand l'écart-type sur une configuration augmente puisque l'augmentation du carré des écarts sur les valeurs éloignées n'est pas compensée par la diminution du carré des écarts sur les valeurs les plus proches. Ainsi, l'utilisation du cas C' a l'intérêt d'éliminer les modèles parfaits ($R^2 = 1$) en ajoutant une variance des erreurs dans le cas où les valeurs expérimentales passent par un modèle parfait par pur coïncidence. Dans ce cas, l'ANOVA permet de constater si la variance des réponses du modèle surpasse la variance des erreurs, qu'elle soit due à un manque de prédiction du modèle sur l'expérimentation ou à une erreur expérimentale. Le cas C ne considère dans la variance des erreurs que l'erreur de prédiction et doit supposer que les réponses expérimentales sont fiables. Concernant la variance du modèle, celle-ci est inchangée que ce soit avec le cas C ou C' puisque le modèle mathématique théorique est indépendant de ce choix ; il est le même que les réponses soient moyennées ou prises indépendamment les unes des autres. En revanche, le coefficient de détermination ajusté est plus faible dans le cas C' étant donné que la variance des résidus comprend l'erreur expérimentale qui tend à diminuer la prédiction du modèle sur l'ensemble des expériences. Ayant plus de confiance dans le point expérimental moyenné, il est préférable d'observer le cas C pour discuter de la capacité du modèle à prédire la réponse.

La significativité des coefficients peut également passer par le choix entre le cas C ou C'. Ajouter des ddl sur les erreurs permet d'augmenter la significativité des coefficients. Cependant, prendre les valeurs moyennées permet de distinguer l'erreur de prédiction de celle expérimentale et donc de comparer directement l'importance des coefficients par rapport au résidu du modèle en supposant les réponses moyennes fiables. Passer sur le cas C' permet par la suite d'observer la significativité des coefficients

vis-à-vis également de l'erreur expérimentale. Quel que soit le cas, il est possible d'éliminer un coefficient non significatif du modèle pour réduire le ddl du modèle et augmenter celui de l'erreur, ce qui a pour conséquence de diminuer le carré moyen des erreurs et donc l'écart-type des coefficients qui augmente la *valeur* – t et diminue ensuite la *valeur* – p (voir Équations I-38, I-42 et I-41). En retirant un à un les coefficients non significatifs, la significativité des autres augmente jusqu'à ce qu'ils soient tous significatifs ou supprimés. Cependant, le modèle perd en précision de prédiction avec la suppression de coefficients, ce qui conduit à une réduction du coefficient de détermination. Or, pour cette étude, la meilleure approximation est recherchée pour déterminer, entre autres, le maximum de propriétés mécaniques pour l'optimisation, quitte à posséder des coefficients peu ou non significatifs. Les coefficients non significatifs ne sont éliminés que pour l'interprétation des modèles et la phénoménologie associée.

V.3.1.4. Significativité des coefficients et des modèles de Doehlert

Les résultats de l'ANOVA sont présentés en Annexes F du Tableau 53 au Tableau 92 pour les deux plans de Doehlert et pour l'ensemble des formulations et réponses mécaniques d'intérêt. L'importance des coefficients et la significativité des modèles sont considérées à la fois avec les réponses moyennes et les réponses indépendantes. La *valeur* – p est affichée en gras quand le coefficient est significatif dans le modèle ou quand le modèle est significatif à 90 % de probabilité (*valeur* – p < 0,1000).

Au regard du premier plan avec les réponses moyennées, de la même manière que pour les plans de Taguchi, le PLA0 montre les coefficients les plus importants avec la quasi-totalité des coefficients significatifs à 90 % de probabilité (exception sur a_{22} avec le module de Young) tandis que les NC affichent globalement moins de la moitié des coefficients significatifs à 90 %. Par conséquent, les propriétés mécaniques en traction des NC tendent à être moins influencés par une variation de la vitesse de buse d'impression et de la température d'extrusion par rapport au PLA non chargé. Cependant, en passant sur les réponses indépendantes, plusieurs coefficients deviennent peu importants avec le PLA0 sur la contrainte maximale, ce qui indique que les coefficients sont globalement moins importants en les comparant à la variation de l'erreur expérimentale. Le module de Young reste toutefois globalement plus influencé par les facteurs de l'étude avec le PLA0 qu'avec les NC, bien que ces derniers possèdent des coefficients plus significatifs en comparaison de l'erreur expérimentale. Cette observation est contredite avec le second plan où les coefficients des modèles avec les NC deviennent plus importants que ceux du PLA0 en comparaison de l'erreur de prédiction et avec ou sans l'erreur expérimentale. Les faibles vitesses (entre 15 et 75 mm/s, comprenant les essais du plan Taguchi) rendent les NC plus robustes à une variation par rapport au PLAO, tandis que les hautes vitesses (entre 45 et 105 mm/s, ne comprenant plus que partiellement le plan de Taguchi) sont plus favorables à une robustesse du PLAO à une variation des facteurs d'impression sur ses propriétés en traction. Ces observations permettent de compléter celles issues du plan Taguchi qui ne laissaient entendre qu'une robustesse des NC par rapport au PLA0. La robustesse des matériaux vis-à-vis d'une variation des propriétés en traction avec une variation de la vitesse et de la température d'impression serait alors dépendante du domaine d'étude et de la formulation. De plus, et en conséquence directe, l'optimisation des propriétés mécaniques avec les deux facteurs d'étude pourrait alors être foncièrement différente entre la matrice seule et la matrice chargée, si ce n'est entre les différentes formulations.

Au second plan, où les surfaces de réponse tendent vers des maxima, les coefficients de second ordre des facteurs sont globalement les plus importants, en particulier pour a_{11} . Cependant, de nombreux coefficients ne deviennent significatifs à 90 % de probabilité qu'en observant les réponses indépendamment. L'erreur expérimentale est ainsi suffisamment faible pour désigner les coefficients comme influents. Toutefois, le cas du PLA3 avec la contrainte maximale est typique d'un faux modèle parfait avec les réponses moyennées. En introduisant l'erreur expérimentale, seuls deux coefficients restent significatifs à 90 %. Par ailleurs, la significativité du modèle est faible avec 54 % de probabilité que l'hypothèse nulle soit vraie, et que le modèle puisse n'être qu'une constante (indépendance des propriétés mécaniques avec les facteurs d'impression). L'erreur expérimentale est telle que, avec de faibles valeurs de coefficients, la surface de réponse pourrait aussi bien avoir un minimum, qu'un maximum, ou un minimax.

Comme attendu avec le PLA05, à cause des faibles coefficients de détermination, les modèles de cette formulation ne sont pas significatifs hors module de Young au deuxième plan de Doehlert. Les autres formulations possèdent plus de modèles significatifs, en particulier au second plan qui sont tous significatifs hors PLA05 et PLA3 avec leur contrainte maximale. Or, c'est au second plan que les surfaces de réponse ont montré le plus de surfaces avec des maxima. Ainsi, à l'exception du PLA05, toutes les formulations ont au moins un modèle significatif à 90 % de probabilité avec un maximum de réponse. Plus globalement, les premiers plans de Doehlert significatifs à 90 % de probabilité ont tous présenté une surface de réponse avec un minimum de réponse ou une tendance à un minimum de réponse, et les seconds plans significatifs à 90 % ont tous présenté un maximum de réponse ou une tendance à un maximum (PLA05) sur au moins une des deux réponses mécaniques (présence de minimax pour la contrainte maximale du PLA1 et du PLA5, mais maximum pour le module de Young). Par conséquent, au regard des modèles significatifs, l'ensemble des formulations tend à présenter un minimum entre 15 et 75 mm/s et un maximum entre 45 et 105 mm/s pour la vitesse de déplacement de la buse d'impression. Cette observation est discutée dans la section suivante pour en trouver une explication physique.

V.3.2. Interprétation des modèles et phénoménologie

Dans le premier plan de Doehlert, le terme de second ordre de la vitesse de déplacement de la buse d'impression, a_{11} , a globalement donné l'effet le plus influent sur les propriétés mécaniques en traction, ce qui a conduit à une surface fortement courbée. Par conséquent, une compétition entre la formation de contraintes résiduelles internes et le phénomène de soudage serait en jeu. En effet, Zhang et Chou [151] avaient conclu qu'augmenter la vitesse d'impression conduisait à des fréquences de cycles thermiques plus rapides et donc à des contraintes internes plus élevées, ce qui par la suite réduit les propriétés mécaniques. Toutefois, en connaissant le débit volumique de matière (Q_v , approximativement le produit de la vitesse de déplacement de la buse d'impression, de la hauteur de couche et de la largeur du cordon de fil déposé), la dimension de la buse (R, le rayon) et l'indice de pseudoplasticité n à partir des mesures en rhéologie (voir IV.5.), le taux de cisaillement peut être calculé selon l'Équation V-1 avec la correction de Rabinowitsch :

$$\dot{\gamma} = \frac{4Q_v}{\pi R^3} \frac{3n+1}{4n}$$
V-1

Le taux de cisaillement dans l'ensemble du réseau de Doehlert est ainsi estimé entre 250 s⁻¹ et 5000 s⁻¹, ce qui est dans la plage de taux de cisaillement des mesures en rhéologie capillaire (150 à 8000 s⁻¹). Les matériaux sont alors dans leur comportement pseudoplastique. De cette manière, augmenter la vitesse augmente le taux de cisaillement et diminue la viscosité, ce qui faciliterait la déposition des matériaux en s'écoulant plus facilement à travers la buse d'impression et sur la couche précédente. Les imageries par micro-tomographie à rayon X assistée par ordinateur (μ CT) illustrent ce phénomène (voir Figure 51)⁷³. Les défauts de déposition sont apparents quand la vitesse d'impression était faible (voir Figure 51b, d et f) et sont attribués à un matériau pas suffisamment fluide à cause du faible taux de cisaillement pour se déposer sur l'ensemble du cordon. Cette lacune de déposition est observable aux bords des mors, au niveau des contours, en particulier sur les axes *x* et *y* où la déposition réalisée est visible.

⁷³ L'ensemble des formulations ayant indiqué une même tendance (minimum puis maximum de réponses mécaniques), la discussion dans cette section n'a eu besoin d'étudier qu'une formulation pour expliquer cette observation. Le PLA3 a été choisi comme exemple puisqu'il est représentatif en matière de concentrations optimales (voir I.2.1.2.).



Figure 51 : Imagerie par micro-tomographie à rayon X assistée par ordinateur de mors des éprouvettes 5A de PLA3 avec vue en coupe selon (a,b) l'axe z, (c,d) l'axe x et (e,f) l'axe y à la configuration N°1 (a,c,e : 75 mm/s et 215 °C) et N°4 (b,d,f : 15 mm/s et 215 °C)

À cause de ces défauts, le module de Young et la contrainte maximale tendent à décroître de la configuration N° 1 à la configuration N° 4, tandis qu'ils augmentent avec la diminution des contraintes internes à faibles vitesses, causant une surface de réponse courbée. Attention toutefois, la variation de viscosité avec le taux de cisaillement n'est vraie qu'en situation d'extrusion, au moment du dépôt, et n'impacte pas le soudage intra- et inter-couches qui se déroule après déposition, quand le cisaillement est nul. Celui-ci est dépendant de la température d'extrusion [157] et de la viscosité du polymère à cisaillement nul [14]. En revanche, cette viscosité à cisaillement nul est dépendante de la température selon le principe de TTS [48,111]. Or, le temps entre deux dépôts voisins est réduit en augmentant la vitesse de déplacement de la buse d'impression, pouvant aller du simple au septuple dans l'ensemble des plans de Doehlert, ce qui laisse moins de temps au matériau pour refroidir et élever sa viscosité. En

particulier avec des petites éprouvettes de type 5A, le temps entre deux dépositions successives de filaments voisins dure approximativement entre 0,1 et 5 secondes dans ce réseau de Doehlert, alors que le temps pour atteindre la transition vitreuse est de l'ordre de 1 à 3 secondes [158]. Par conséquent, selon la configuration donnée, un filament peut être déposé et mis en contact avec le dépôt voisin quand celuici est soit dans un état caoutchoutique, soit dans un état vitreux. Le soudage intra-couche est alors favorisé dans le premier cas, et pas dans le deuxième [153,154]. Ainsi, un meilleur soudage peut être attendu avec la configuration N° 1, plutôt que la N° 4, mais n'est pas visible en μ CT à l'intérieur des éprouvettes imprimées. Des essais de déchirure (mode III en mécanique continue) permettraient d'affirmer cette hypothèse, bien que Davis *et al.* [159] n'aient pas pu conclure sur un réel effet de la vitesse, probablement dû à l'omission de l'interaction thermocinétique.

Quoi qu'il en soit, les défauts de déposition pourraient survenir de deux manières différentes en modifiant la vitesse d'impression avec des effets opposés sur les réponses mécaniques⁷⁴ :

- (1) Un matériau pas assez fluide à bas taux de cisaillement diminuerait la capacité du filament à être efficacement déposé sur toute la largeur du cordon de fil déposé, ce qui augmenterait la porosité et réduirait la surface de contact entre les filaments déposés.
- (2) Une déposition trop rapide ne laisserait pas le temps au filament de se mettre en contact et d'adhérer à la couche précédente sans un écoulement stable du matériau fondu.

En effet, avoir un matériau plus fluide durant et éventuellement juste après la déposition avec des valeurs plus élevées de vitesse est en faveur du soudage, en synergie avec la température. Or, ces observations semblent opposées à celles sur les plans de Taguchi où de hautes vitesses étaient une source de défauts de déposition, en particulier à de faibles températures et à 0,3 mm d'épaisseur de couche avec le PLA0. L'interaction entre la vitesse et la température d'impression pourrait alors fortement contribuée à cette observation. En effet, Tsouknidas et al. [150] avaient également observé un effet strictement négatif de la vitesse d'impression de 30 à 220 mm/s sur la contrainte maximale, alors que les plans de Doehlert ont révélé un effet négatif, puis positif et à nouveau négatif de 15 à 105 mm/s. La différence proviendrait de l'interaction thermocinétique et d'autres conditions d'impression puisque Tsouknidas et al. [150] n'ont étudié la vitesse qu'à une température constante de 180 °C pour du PLA, avec un remplissage de 50 %. Du fait d'une faible température et d'un remplissage partiel qui accentue la perdition de chaleur avec la convection, l'interpénétration des chaînes polymères ne serait pas permise, rendant caduque tout phénomène sur la capacité des filaments à améliorer la surface de contact. Ainsi, seul un phénomène de défauts de déposition serait en jeu, différent du précédent, et ne réduirait que continuellement les propriétés mécaniques avec la vitesse de déplacement de la buse d'impression. Comme énoncé avec les interprétations du plan Taguchi (voir V.2.2.2.), une vitesse trop rapide pourrait causer un manque d'adhésion du filament en cours de déposition avec la couche précédente, d'autant plus si

⁷⁴ Sans tenir compte de la création de contraintes résiduelles internes ou de la capacité du matériau à s'interpénétrer aux interfaces, mais juste sur la manière dont un filament se dépose.

l'interpénétration des chaînes polymères est limitée. Cependant, même à une température adéquate, ce phénomène pourrait à nouveau s'exprimer et expliquer la baisse de propriétés sur les plus hautes vitesses puisqu'un dépôt hâtif provoquerait un écoulement instable et un problème d'adhésion quelles que soient les conditions d'impression. Néanmoins, des interactions entre la vitesse, la température et le mode de remplissage (épaisseur de couche et taux de remplissage) sont toujours présentes et seraient dues à l'expression de plusieurs phénomènes jouant sur la déposition des filaments.

La capacité du filament à être efficacement déposé impacterait directement la mésostructure et donc les propriétés mécaniques comme lors des essais avec le plan Taguchi. Cette nouvelle compétition entre capacité à être déposé sur l'ensemble du cordon et capacité à se mettre en contact avec la couche précédente avec la vitesse de déplacement de la buse d'impression conduirait à un nouvel optimum de propriétés mécaniques à plus hautes vitesses. En effet, augmenter la vitesse abaisserait la viscosité et faciliterait la déposition du matériau, jusqu'à ce qu'elle soit trop rapide et cause des problèmes de mise en contact. De cette manière, l'optimum serait alors un maximum comme il avait été observé avec le second plan de Doehlert. La μ CT permet d'illustrer à nouveau ce phénomène en comparant la zone de fracture des éprouvettes imprimées à la même température mais à des vitesses différentes (Figure 52).



Figure 52 : Comparaison d'imageries par micro-tomographie à rayon X assistée par ordinateur de zones de fracture avec vue en coupe selon l'axe y des éprouvettes 5A de PLA3 imprimées à 215 °C et (a) 15 mm/s (N° 4), (b) 45 mm/s (N° 7), (c) 75 mm/s (N° 1) et (d) 105 mm/s (N° 9)

Il apparait que l'éprouvette imprimée avec la vitesse la plus lente présente des cavités de forme triangulaire hors contour (voir Figure 52a). Ces cavités sont représentatives des dépositions qui ne

s'effectuent pas sur l'ensemble de la largeur du cordon. Le filament se met en contact avec la couche précédente mais n'est pas assez fluide pour se déposer sur toute la largeur. Au niveau des contours, la déposition semble même déplorer des lacunes de remplissage avec une très faible précision. À une vitesse plus importante (Figure 52b), les défauts sont toujours visibles mais moins prononcés. Entre autres, les contours sont mieux définis et la porosité globale semble plus faible. À une vitesse plus rapide encore (Figure 52c), la déposition est idéale avec peu de porosité. La déposition est régulière et la précision d'impression est grandement améliorée par rapport aux deux vitesses précédentes. Cette configuration est la N° 1, celle qui avait globalement et expérimentalement donnée les meilleures propriétés pour l'ensemble des formulations. La vitesse la plus élevée (Figure 52d) a conduit l'impression à créer de nouveaux défauts. Les pores en dehors des contours ne sont pas triangulaires mais en longueur, ce qui est attribué au manque d'adhésion du filament avec un dépôt rapide qui n'a pas permis une mise en contact des filaments inter-couches. En vitesse élevée, le filament ne créerait pas d'interface avec la couche précédente sur toute une portion de la longueur du cordon de fil déposé et créerait ce type de cavité en longueur. De cette manière, la porosité augmente à nouveau et expliquerait le maximum de propriétés mécaniques vers la configuration précédente (N° 1).

Afin de vérifier l'impact qu'a la porosité sur les propriétés mécaniques, le taux de remplissage a été calculé de la même manière qu'avec le plan de Taguchi. Toutes les configurations ont été testées. Il s'avère que le module de Young et la contrainte maximale sont très faiblement corrélés au taux de remplissage avec un coefficient de détermination égal à 0,3312 et 0,0791 via une régression linéaire. Toutefois, en appliquant la MSR avec le taux de remplissage en réponse, il apparait que les surfaces montrent un minimax pour le premier plan et un maximum pour le second avec un coefficient de détermination égal à 0,9737 et 0,9171 (voir Figure 53). La présence d'un maximum pourrait signaler que la porosité joue un certain rôle dans la variation des propriétés mécaniques mais que son effet est contrarié par d'autres phénomènes qui réduisent la corrélation entre la porosité et les propriétés mécaniques. Ces phénomènes peuvent autant être la création de contraintes résiduelles internes que le développement du soudage qui ne tient pas uniquement compte de la surface de contact (dépendant de la porosité), mais aussi de l'interpénétration des chaînes polymères entre les filaments déposés, non visible sur la mésostructure. L'optimum au premier plan avec les propriétés mécaniques pouvant être dû à une compétition entre contraintes internes et fluidification du matériau, l'un étant une propriété à l'échelle moléculaire, l'autre à l'échelle de la mésostructure, il est évident que le taux de remplissage puisse ne pas passer nécessairement par un minimum non plus. Par conséquent, la porosité non contrôlable pourrait jouer un rôle dans l'optimisation des propriétés mécaniques mais son effet n'est pas dominant sur les effets des autres phénomènes.



Figure 53 : Surface de réponse pour chacun des modèles mathématiques théoriques issus (a) du premier plan d'expériences et (b) du second plan d'expériences de Doehlert avec le PLA3 et avec le taux de remplissage en tant que réponse en fonction de la vitesse et de la température d'impression en unités codées

Par comparaison, le taux de cristallinité a été mesuré avec le PLA3 aux dix configurations de Doehlert. Le taux de cristallinité n'a varié que de 11,4 à 14,3 % seulement, mais les écarts-types n'ont pas dépassé les 0,2 %. Toujours est-il que le coefficient de détermination pour une régression linéaire avec les deux propriétés mécaniques en fonction du taux de cristallinité n'a été que de 0,2275 et 0,0269, indiquant une très faible corrélation entre les propriétés mécaniques et le taux de cristallinité. Par conséquent, le taux de cristallinité semble ne pas impacter majoritairement les propriétés mécaniques des NC, de la même manière qu'avec le PLA non chargé [155].

Comme avec le taux de remplissage, le taux de cristallinité a été inséré en tant que réponse dans les plans de Doehlert. Les surfaces de réponse présentent un minimax puis un minimum de réponse du premier au second plan pour un coefficient de détermination égal à 0,8519 et 0,9982 (voir Figure 54). De ce fait, le taux de cristallinité est moins corrélé aux propriétés mécaniques que le taux de remplissage, et ne possède pas, en plus, la même tendance de variation avec la vitesse et la température d'impression. Les paramètres d'impression ont ainsi un impact sur le taux de cristallinité⁷⁵ mais n'impactent pas suffisamment les propriétés mécaniques à leur tour vis-à-vis des autres phénomènes considérés.

⁷⁵ Outre l'impact sur le taux de cristallinité en fonction de la hauteur d'impression (voir III.3.2.3.). Le gradient de taux de cristallinité peut cependant avoir biaisé la surface de réponse, mais ne pourrait pas modifier la tendance.



Figure 54 : Surface de réponse pour chacun des modèles mathématiques théoriques issus (a) du premier plan d'expériences et (b) du second plan d'expériences de Doehlert avec le PLA3 et avec le taux de cristallinité en tant que réponse en fonction de la vitesse et de la température d'impression en unités codées

Wittbrodt et Pearce [155] ont reporté que la température a un effet positif relativement linéaire sur les propriétés mécaniques. Il s'avère que son effet répond plutôt à un second ordre et que son terme de premier ordre est même globalement négatif, essentiellement au premier plan, avec des interactions avec la vitesse tantôt positives, tantôt négatives. De plus, en rhéologie, la température diminue la viscosité et une température plus élevée aurait tendance à augmenter les propriétés mécaniques en développant le soudage entre les filaments [156,159] grâce à une cinétique d'interpénétration plus rapide. La contribution de la température sur les cycles thermiques et donc les contraintes résiduelles internes [138] et/ou la dégradation thermique pourrait avoir un effet important et expliquer la décroissance des propriétés au-delà de 215 °C dans le second plan de Doehlert. Bien que l'effet de la température soit moins influent par rapport à la vitesse dans le premier plan, la tendance inverse de l'effet de la température n'est pas expliquée et pourrait provenir de la multitude de phénomènes qui rendent le modèle peu adapté à prédire l'expérimentation. Le premier plan de Doehlert avait d'ailleurs indiqué moins de modèles significatifs que le second plan. Une compétition entre plusieurs phénomènes complexifie l'étude. La création de contraintes résiduelles internes, les capacités des matériaux à être efficacement déposés, à adhérer et à s'interpénétrer, la modification de la mésostructure, la dégradation et la cristallisation sont autant de phénomènes qui peuvent modifier les propriétés mécaniques sans qu'aucun ne soit prioritaire sur un autre dans l'ensemble et bien qu'ils puissent s'exprimer différemment selon le niveau des facteurs vitesse et température d'impression.

V.3.3. Optimisation par le procédé et la formulation

V.3.3.1. Optimisation des propriétés mécaniques

Pour déterminer le maximum des propriétés mécaniques pour chaque formulation, l'Équation I-28 peut être adapté aux modèles à deux facteurs et d'ordre 2 selon un système à deux équations et deux inconnues (Équation V-2).

$$\begin{cases} \frac{\partial y_{th}}{\partial x_1} = a_1 + a_{12} \cdot x_2 + 2a_{11} \cdot x_1 = 0\\ \frac{\partial y_{th}}{\partial x_2} = a_2 + a_{12} \cdot x_1 + 2a_{22} \cdot x_2 = 0 \end{cases}$$
 V-2

Soit après résolution :

$$\begin{cases} x_1 = \frac{a_2 a_{12} - 2a_1 a_{22}}{4a_{11}a_{22} - a_{12}^2} \\ x_2 = \frac{a_1 a_{12} - 2a_2 a_{11}}{4a_{11}a_{22} - a_{12}^2} \end{cases}$$
V-3

Les valeurs de x_1 et x_2 sont en unités codées et correspondent aux coordonnées d'un optimum, pouvant être un minimum, un maximum, ou un minimax. Les surfaces de réponse ont été vérifiées pour connaître la nature du point trouvé avant de pouvoir l'attribuer à un maximum ou non. Les modèles pouvaient également être modifiés pour exprimer les coefficients avec les niveaux associés en unités réelles, mais il a été moins laborieux de calculer les niveaux en unités codées au maximum puis de réaliser un simple produit en croix pour déterminer les niveaux en unités réelles.

Le Tableau 27 résume les valeurs théoriques de vitesse de déplacement de la buse d'impression et de température d'extrusion pour obtenir la réponse maximale théorique quand le modèle mathématique prévoit un maximum sur la surface de réponse. Selon la formulation et la réponse mécanique, le premier ou le deuxième plan peut être utilisé. Dans le cas d'un minimax ou d'une tendance à un maximum, les niveaux des facteurs sont approchés mais explicités comme en-dehors du plan d'expériences. La réponse maximale dans ce type de cas est alors impossible à prédire. Par ailleurs, la sortie de la réponse maximale est systématiquement due à une valeur extérieure à la plage de températures. Or, la température est contrainte par la fusion du PLA en bas et par la dégradation de celui-ci en haut. La MSR n'aurait pas pu être continuée à la vue des résultats mathématiques et des conditions opératoires.

Formulation	Propriété mécanique	Vitesse (mm/s)	Température (°C)	Réponse prédite (MPa)
	E	67	212	1274
PLAU	σ_M	73 209	209	64,0
DI A 05	E	~ 60	> 240	/
PLA05	σ_M	60	221	62,2
	E	95	239	1268
PLAI	σ_M ~ 105 > 240	> 240	/	
PLA3	E	81	217	1401
	σ_M	67	206	59,6
	E	72	192	1527
PLAJ	$\sigma_M \sim 50 < 190$	< 190	/	

Tableau 27 : Récapitulatif des réponses maximales prédites par les modèles mathématiques théoriques des plans d'expériences de Doehlert avec le module de Young et la contrainte maximale pour chaque formulation avec les valeurs de vitesse de déplacement de buse et de température d'extrusion associées

Les données montrent que la vitesse et la température d'impression augmentent avec le taux de charge jusqu'à 1 %m avant de décroître, à l'exception du PLA05 qui trouve un maximum avec la contrainte maximale à une vitesse inférieure à celle du PLA0. Cependant, ce modèle avait indiqué une faible significativité et un coefficient de détermination bas (0,79) qui pourrait expliquer l'exception sur la tendance générale. Il avait été également remarqué que le taux d'échec d'impression suivait cette tendance. Ce taux est dépendant de la configuration et ne peut pas être fiable avec seulement cinq éprouvettes par configuration et par formulation. Cependant, ce taux a été globalement estimé entre 10 et 20 % pour le PLA0, entre 20 et 40 % pour le PLA05 et le PLA1, et inférieur à 10 % pour le PLA3 et le PLA5. Ces observations pourraient être attribuées à la rhéologie puisque l'ajout de charge augmente puis diminue la viscosité (voir IV.5.), c'est-à-dire que pour un ensemble identique de configurations l'écoulement à travers une buse est limité puis facilité avec l'ajout de charge. À cela, il peut être supposé que les propriétés maximales en traction puissent être obtenues à une viscosité optimale ; *i.e.* avec un matériau suffisamment fluide pour permettre l'écoulement et mettre le filament en capacité de se déposer sur l'ensemble du cordon, mais sans dégrader la matrice ou créer des défauts de mise en contact des filaments déposés. Dans ce cas, la viscosité pourrait être ajustée à la formulation en modifiant les niveaux de la vitesse (taux de cisaillement) et de la température d'impression pour obtenir le maximum de propriétés mécaniques. La viscosité augmentant puis diminuant avec le taux de charge, la viscosité optimale serait alors atteinte en augmentant puis en diminuant le taux de cisaillement et la température du fait du comportement pseudoplastique des NC à base de PLA/MMT à l'état fondu et du principe de TTS, de façon similaire au maximum de propriétés mécaniques en traction.

V.3.3.2. Prédiction par les modèles rhéologiques

À partir des modèles rhéologiques, la viscosité peut être calculée en fonction du taux de cisaillement (Équation V-1), de la température et de la formulation afin de vérifier si la variation des paramètres d'impression compense la variation de formulation pour obtenir une viscosité constante et supposée optimale. L'Équation IV-23 est la plus adaptée pour cet objectif puisque ce modèle considère la TTS en rhéologie non linéaire. Cependant, il a été vu qu'une perte de charge d'environ 10 % était à déplorer pour le PLA3 et le PLA5 entre l'après-élaboration et l'après-mise en forme (voir III.3.1.2.). Ainsi, alors que les essais en rhéologie ont été réalisés avec les granulés après élaboration, la FFF a utilisé les NC après leur mise en forme et le comportement à l'écoulement a différé. Or, le temps de relaxation et la viscosité à cisaillement nul dans l'Équation IV-23 n'ont été que partiellement expliqués en fonction de la fraction volumique. Leurs valeurs n'ont été déterminées qu'aux fractions volumiques en MMT des NC après élaboration. Une approximation a ainsi été réalisée pour calculer la viscosité en FFF en considérant la variation de la viscosité entre deux fractions volumiques encadrant la valeur réelle comme linéaire. Pour une variation de 10 % sur la fraction volumique, l'écart relatif de viscosité entre celle calculée à la fraction volumique après élaboration et celle corrigée et approximée avec la fraction volumique lors de la FFF n'a guère dépassé une variation de 10 % pour le PLA3 et 2 % pour le PLA5. Ainsi, en multipliant ce pourcentage par celui de l'erreur de la méthode d'approximation, l'erreur totale ajoutée à la prédiction peut être assumée négligeable⁷⁶. Le Tableau 28 résume les viscosités calculées à chaque formulation selon la vitesse et la température d'impression pour atteindre le maximum de propriété mécanique théorique prédit par les modèles de Doehlert. Les niveaux des facteurs ont été sélectionnés à partir des deux propriétés mécaniques d'intérêt, soit à partir d'une moyenne si les deux modèles présentent un maximum et une significativité à 90 % de probabilité, soit en prenant les valeurs issues du seul modèle significatif présentant un maximum. Seul le PLA05 déroge à la règle : aucun modèle significatif n'a présenté de maximum et ses valeurs de vitesse et de températures sont celles du modèle présentant un maximum, malgré le manque de significativité de celui-ci. La prédiction de la viscosité pour l'ensemble des formulations doit donc être observée en connaissance de la stratégie adoptée en matière de statistiques, en particulier pour le PLA05 (voir V.3.1.3. et V.3.1.4.).

⁷⁶ Par exemple, même si l'erreur de la méthode d'approximation atteint 10 %, l'erreur totale ne dépasserait pas 1,0 % pour le PLA3 et 0,2 % pour le PLA5, ce qui est effectivement négligeable par rapport à l'erreur sur le modèle ou l'erreur sur la valeur réelle des paramètres d'impression.

Formulation	Vitesse (mm/s)	Température (°C)	Viscosité prédite (Pa.s)
PLA0	70	211	60,3
PLA05	60	221	46,7
PLA1	95	239	12,9
PLA3	81	217	21,8
PLA5	72	192	56,1

Tableau 28 : Prédiction des viscosités en fonction de la formulation, de la vitesse de déplacement de la buse et de la température d'extrusion sur la base de l'Équation IV-23

À partir des résultats du Tableau 28, la viscosité prédite tend à décroître puis à croître avec le taux de charge en atteignant un minimum vers 1 %m. Une viscosité optimale n'est ainsi pas observée à partir des modélisations. Cependant, la modélisation est réalisée à partir des niveaux de consigne des facteurs d'impression. Il est envisageable que l'échange thermique ne soit pas suffisamment rapide pour porter le matériau à sa température de consigne puisque le temps de séjour dans la tête d'impression est de l'ordre de quelques secondes. De cette manière, une vitesse plus rapide (débit plus élevé) laisse moins de temps au matériau pour atteindre son état d'équilibre, ce qui réduit la température matière avec la hausse de la vitesse pour une température consigne donnée. Par conséquent, le système pourrait nécessiter une augmentation de la température de consigne afin de permettre un échange thermique suffisant pour amener la température matière à sa température "idéale". Ainsi, des essais supplémentaires sont requis pour évaluer la température réelle via des mesures directes (thermographie infrarouge e.g.), voire une modélisation du procédé au regard des échanges thermiques (détermination des propriétés thermiques du PLA et de ses NC, du temps de résidence en fonction du débit volumique, de la géométrie du procédé, du flux thermique, etc.). S'il s'avère que la viscosité varie en fonction du taux de charge, alors le système devrait considérer d'autres phénomènes en supplément du comportement à l'écoulement à travers une buse. En effet, il reste intéressant à noter qu'à une viscosité optimale correspond un ensemble de couples vitesse/température. Or, les surfaces de réponse ont indiqué un maximum et non un ensemble de réponses maximales. D'autres phénomènes conditionnent alors cette viscosité potentiellement optimale comme la dégradation de la matrice ou les capacités de déposition et de soudage des filaments après extrusion. Il s'agirait alors non pas de trouver simplement une viscosité optimale quelle que soit le matériau, mais un compromis dans l'ensemble des phénomènes qui rendrait un unique couple de valeurs des paramètres « vitesse » et « température ».

V.3.3.3. Compensation des propriétés mécaniques

L'un des principaux objectifs de l'incorporation de nanocharges dans une matrice polymère est de pouvoir compenser la perte de propriétés mécaniques due à la FFF par rapport à des éprouvettes pleines. Pour cette étude, des éprouvettes pleines de type 5A de la norme ISO 527-2 ont été moulées par injection afin de quantifier dans un premier temps la différence de propriétés mécaniques entre les deux procédés et de déterminer dans un second temps quelle(s) formulation(s) à quelle(s) configuration(s) d'impression permet(tent) d'obtenir des propriétés mécaniques en traction similaires à celles des éprouvettes pleines.

La Figure 55 illustre la variation de l'allongement à la rupture en fonction du procédé de fabrication et de la formulation. Pour rappel, les allongements étaient apparus non influencés par les facteurs d'impression à cause d'un fort écart-type par rapport aux effets (voir V.2.1.1.). Les écarts-types représentés sur la figure sont ceux pour l'ensemble des éprouvettes par formulation et par procédé. L'optimisation de l'allongement à la rupture ne peut pas être ajustée avec le paramétrage de l'impression dans cette étude. Toutefois, il reste possible de comparer cet allongement selon le procédé et le taux de charge.



Figure 55 : Comparaison des allongements à la rupture des éprouvettes de traction de type 5A entre les différentes formulations et entre la fabrication par injection-moulage et par filament fondu

Quel que soit le procédé, comme déjà observé par Lai *et al.* [80], l'allongement à la rupture augmente avec le taux de charge avant de diminuer. Néanmoins, de légères différences sont relevées. Les éprouvettes pleines affichent ainsi un allongement maximum vers 0,5 % m en MMT dans le PLA et un allongement minimum vers 3 et 5 % m avec des allongements environ deux fois plus faibles que pour celui du PLA non chargé. De leur côté, les éprouvettes imprimées montrent une croissance et une décroissance moins abruptes de l'allongement avec un allongement à la rupture strictement inférieur à

celui du PLA0 moulé uniquement avec le PLA5. De ce fait, alors que les allongements sont sensiblement égaux entre 0 et 1 %m, ceux-ci sont supérieurs pour les éprouvettes imprimées plutôt que pour les éprouvettes injectées vers 3 et 5 %m. La teneur en MMT et la morphologie des nanofeuillets n'ont pas semblé évoluer au point d'augmenter l'allongement à la rupture des éprouvettes imprimées de + 42 % (PLA5) à + 97 % (PLA3) par rapport aux éprouvettes injectées. Cette différence s'expliquerait plutôt par la capacité qu'ont les filaments à s'étirer et à rompre au fur et à mesure, ce qui permet un allongement supplémentaire de quelques pourcents quand les éprouvettes pleines connaissent une rupture plus nette à haut taux de charge. Par conséquent, la mésostructure des éprouvettes imprimées pourrait à elle seule compenser la perte d'allongement à la rupture causée par l'ajout d'un fort taux de charge dans les éprouvettes moulées par injection.

La Figure 56 compare cette fois le module de Young et la contrainte maximale entre les éprouvettes pleines et les éprouvettes imprimées à différents taux de charge. En supplément, les propriétés des éprouvettes imprimées sont représentées selon la réponse maximale et la réponse minimale obtenue dans l'ensemble du réseau de Doehlert. Ces réponses sont expérimentales et non prédites. Il est alors possible que ces valeurs puissent s'étendre au-delà en tant que limites de propriétés pour une formulation imprimée donnée. Les propriétés mécaniques moyennes sur l'ensemble du réseau sont également affichées et servent de base pour évaluer la variation des propriétés avec le taux de charge, indépendamment d'une configuration spécifique puisque les surfaces de réponse ont indiqué des allures différentes entre les formulations. Quel que soit le procédé, le module de Young est linéairement corrélé au taux de charge. Toutefois, le développement du module de Young avec le taux de charge en MMT est accru pour les éprouvettes injectées avec une pente environ deux fois supérieure à celle pour les éprouvettes imprimées alors qu'aucune tendance ne ressort des données des éprouvettes pleines⁷⁷.

⁷⁷ Une seconde campagne d'essais avec des éprouvettes injectées a sensiblement indiqué les mêmes résultats, sans explication à ce jour.



Figure 56 : Comparaison (a) des modules de Young et (b) des contraintes maximales en fonction du taux de charge en MMT dans le PLA mesurés en traction avec des éprouvettes injectées et des éprouvettes imprimées

En commençant uniquement avec le PLA0, la perte de propriétés mécaniques moyenne est estimée à environ 14,6 % pour le module de Young et 11,3 % pour la contrainte maximale. Cependant, cette perte peut atteindre respectivement 19,0 % et 13,6 %, mais peut aussi être minimisée à 10,3 % et 7,4 % selon la configuration des plans de Doehlert. Avec la prédiction issue des modèles mathématiques théoriques, cette perte de propriétés peut être abaissée à 9,9 % et 7,2 % pour le module de Young et la contrainte maximale. Par conséquent, l'optimisation de la vitesse et de la température d'impression par la MSR ne permet pas d'atteindre les propriétés mécaniques du PLA0 plein à partir de ce même matériau.

Néanmoins, l'utilisation de la MPE a permis de potentiellement réduire par un facteur deux la perte de propriétés mécaniques en comparant une configuration défavorable à une favorable. La pleine compensation des propriétés doit alors passer par l'utilisation des NC. Ainsi, le module de Young du PLA0 moulé par injection est environ égal à celui du PLA3 à sa réponse maximale et à celui du PLA5 à sa réponse minimale. En revanche, à cause de la tendance négative de la contrainte maximale avec le taux de charge, la perte minimale de propriété atteint ici celle avec le PLA0, c'est-à-dire 7,2 %. Afin d'obtenir des propriétés les plus proches du PLA0 moulé par injection avec un NC, il est recommandé d'opter pour la formulation la moins concentrée en MMT pour éviter la perte sur la contrainte maximale tout en atteignant le même module de Young à une configuration maximisant la réponse. Par conséquent, le PLA3 imprimé selon des paramètres proches de la configuration N° 1 semble être le meilleur compromis si l'optimisation du module de Young est prioritaire à la contrainte maximale. De plus, son allongement à la rupture est très similaire à celui du PLA0 injecté. Pour une optimisation prioritaire sur la contrainte maximale, le PLA0 imprimé selon des paramètres proches de la configuration N° 1 est préférable.

V.4. Conclusions sur le procédé de fabrication par filament fondu avec les nanocomposites

La MPE a été employée avec le procédé FFF et des NC à base de PLA/OMMT. La faisabilité d'impression des NC par la FFF a montré une augmentation du taux d'échec comme attendu avec l'ajout de charge dans une matrice polymère. En revanche, cette hausse du taux d'échec n'a été observé qu'avec les NC faiblement chargés en MMT (0,5 et 1 %m). Les NC plus concentrés à 3 et 5 %m ont eu un taux d'échec plus faible, voire inférieur à celui du PLA0. En cause, la viscosité en rhéologie non linéaire avait indiqué les viscosités les plus faibles avec les plus hauts taux de charge, contrairement à ce qui est prévu avec les lois de suspension classiques. Au-delà de 5 %m, la faisabilité d'impression des NC est limitée par la fragilité des filaments en alimentation pour ce type de machine d'impression par FFF.

Les propriétés mécaniques en traction ont été étudiées pour compenser la perte de ces propriétés due au procédé FFF par rapport à des procédés formatifs tels que le moulage par injection, grâce à un ajustement des paramètres d'impression et de la formulation. Pour cela, le module de Young et la contrainte maximale ont été sélectionnés comme propriétés d'intérêt puisque les allongements n'ont pas indiqué de variations significatives avec la vitesse de déplacement de la buse d'impression, la température d'extrusion, l'épaisseur de couche et l'angle de déposition. Néanmoins, l'allongement à la rupture s'est révélé plus impacté négativement par les hauts taux de charge avec les éprouvettes pleines que celles imprimées. Impliqué dans cette observation, le mode de remplissage par dépôt de filament permettrait

à l'éprouvette de ne pas se fracturer de façon nette et prolongerait son allongement avant la rupture tant qu'au moins une partie des filaments tient la déformation.

Suivant la MPE, le criblage a été effectué avec les tables de Taguchi, révélant une robustesse des NC vis-à-vis d'une variation des propriétés mécaniques avec la variation des paramètres d'impression. Essentiellement observé avec le PLA0 de ce fait, la vitesse et la température d'impression ont indiqué des effets influents alors qu'ils sont décrits dans la littérature autant comme effets influents que non influents. En réalité, la présence d'interactions entre ces deux facteurs, mais aussi avec l'épaisseur de couche, recommande l'observation des facteurs dans leur ensemble au risque d'observer un effet non influent en cachant une interaction. Plus délicat, l'épaisseur de couche et l'angle de déposition ont montré des effets constants dans leur signe, tandis que la vitesse et la température n'ont donné aucune tendance quant au choix à adopter pour obtenir le maximum de propriétés mécaniques.

La MSR s'est basée sur les réseaux de Doehlert, non seulement pour étudier les facteurs les plus influents, mais aussi pour comprendre les phénomènes qui ont conduit aux incertitudes lors du criblage. Un premier plan de Doehlert a conduit l'ensemble des formulations et des propriétés mécaniques d'intérêt vers des minima dans les surfaces de réponse. Or, la compensation des pertes de propriétés requiert la recherche d'un maximum de réponse. La méthode de Doehlert, itérative, a ainsi montré tout son intérêt dans l'optimisation des propriétés, alors que la méthode est peu présente dans l'étude des procédés de FA. Après un glissement vers des vitesses plus rapides, le second plan de Doehlert a globalement présenté des surfaces de réponse à maximum et a permis l'arrêt de la méthode. Les deux plans de Doehlert et les modèles mathématiques théoriques associés ont été croisés à des mesures de porosité et de taux de cristallinité, à des imageries par micro-tomographie à rayon X assistée par ordinateur et aux données rhéologiques de l'étude précédente afin de révéler plusieurs phénomènes thermocinétiques pouvant modifier les propriétés mécaniques. Entre autres, la vitesse et la température d'impression modifient la mésostructure, et ce même s'ils ne sont pas des facteurs impactant directement la géométrie des pièces. Différents défauts de déposition ont été révélés comprenant l'incapacité du filament à se déposer sur toute la largeur du cordon à faible vitesse et l'incapacité du filament à créer un contact avec la couche précédente lors d'un dépôt trop hâtif. L'un ou l'autre a alors des conséquences sur le soudage inter-couches, soit en prohibant le phénomène avec l'absence de contact, soit en limitant l'avancement initial du développement de la surface de contact précédant la diffusion des chaînes polymères. De cette manière, ces défauts conditionnent la possibilité et le temps alloué pour développer le soudage inter-couches avant que le matériau ne refroidisse et ne l'arrête. À cela, la température et la vitesse modifient les contraintes résiduelles internes et la viscosité à cisaillement nul permettant ou non le soudage intra-couche aussi bien via la température initiale que le temps entre deux dépositions voisines qui conditionne le taux de refroidissement. Dans une moindre mesure, la porosité puis le taux de cristallinité sont impactés par le paramétrage de l'impression, bien que le second semble avoir un effet totalement négligeable sur les propriétés mécaniques contrairement au premier.

La recherche du maximum de propriétés mécaniques a décelé une subtilité en fonction du taux de charge. Ainsi, le maximum de réponse a été atteint en augmentant la vitesse et la température de 0 à 1 %m puis en les diminuant de 1 à 5 %m. Similaire au taux d'échec, la rhéologie a été supposée contribuer à cette variation. Par conséquent, la viscosité à chaque maximum de propriétés a été comparée grâce aux modèles en rhéologie non linéaire établis précédemment. Il s'est avéré que la viscosité suivait la tendance inverse, diminuant puis augmentant avec le taux de charge, ce qui a été attribué à un échange thermique partiel et dépendant du débit volumique de matière. Mis à part, l'optimisation des facteurs non géométriques a permis de diviser par deux la perte de propriétés mécaniques dues à la FFF par rapport au procédé de moulage par injection. Le restant a pu être compensé pour le module de Young avec des NC chargés entre 3 et 5 %m. La contrainte maximale, décroissante avec le taux de charge, ne peut être compensée que par un contrôle du procédé FFF. Par conséquent, le paramétrage de l'impression et la formulation des NC doivent être composés de pair selon l'optimisation recherchée. L'utilisation de la matrice seule ou de NC fortement chargés (mais sous 7 %m) est toutefois recommandée pour leur imprimabilité.
Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

Les objectifs de la thèse concernaient l'étude du comportement de nanocomposites pour connaître la viabilité de tels systèmes en fabrication additive. Les nanocomposites à base de PLA et de silicates lamellaires organo-modifiés ont été sélectionnés pour le caractère biosourcé, biodégradable et biocompatible de la matrice, et pour la géométrie de la nanocharge qui présente une haute surface spécifique et donc un caractère renfort élevé à de faibles taux de charge. Les nanofeuillets d'argile permettent ainsi d'apporter de la rigidité, des propriétés barrières, une certaine stabilité thermique et de plus hauts degrés de cristallinité au PLA en vue d'applications dans l'emballage, l'aérospatial, ou encore l'ingénierie des tissus osseux à libération contrôlée de principes actifs. La fabrication additive par extrusion de matériaux a également été choisie pour sa simplicité d'utilisation avec les thermoplastiques, en particulier le PLA qui présente un faible gauchissement idéal pour cette technologie. Cependant, l'incorporation de nanocharges peut compromettre l'écoulement du nanocomposite à travers la buse d'impression. Ainsi, la faisabilité d'impression de tels systèmes dans ce procédé de fabrication additive a intégré l'étude du comportement rhéologique dans les objectifs avec l'optimisation des propriétés mécaniques au regard de leur comportement visqueux. Cette optimisation a été comparée aux propriétés mécaniques d'éprouvettes pleines moulées par injection pour vérifier le caractère compensatoire à la fois de la formulation et de l'optimisation sur la création de défauts par la fabrication par filament fondu qui induit des propriétés plus faibles par rapport aux pièces pleines. Un autre des objectifs de la thèse a d'ailleurs été de caractériser les propriétés thermomécaniques des nanocomposites au regard de leur morphologie au cours des différentes étapes du processus, à savoir l'élaboration, la mise en forme et la fabrication par filament fondu. Le but était de déceler les étapes clés à contrôler qui permettront d'obtenir les propriétés finales désirées selon l'application, et cela dès l'élaboration.

L'étude sur la caractérisation des nanocomposites a permis de décrire la morphologie des feuillets d'argile. Il a été montré que le développement de la morphologie intercalée ou exfoliée est essentiellement contrôlé par l'étape d'élaboration des matériaux puisqu'il s'agit du procédé le plus cisaillant, et surtout avec le plus long temps de séjour (environ six minutes contre une voire quelques secondes avec la mise en forme et la fabrication par filament fondu). La morphologie après élaboration a ainsi montré une forte dispersion et une forte distribution des feuillets, d'autant plus vrai avec les faibles taux de charge. Par la suite, le passage successif dans plusieurs procédés d'extrusion a rallongé le temps à l'état fondu et a permis le développement vers une morphologie de plus en plus intercalée/exfoliée avec les hauts taux de charge. Toutefois, il n'a pas été observé de modifications

conséquentes des propriétés thermiques du matériau après chaque étape, en comparaison, par exemple, de la modification initiale des propriétés par le taux de charge. La caractérisation a révélé une modification plus significative de la composition des formulations au cours du processus avec une perte de nanocharges pour les nanocomposites les plus concentrés (3 % m et plus) d'environ 10 % de leur teneur⁷⁸. Il est ainsi recommandé de surcharger la matrice PLA de ce montant lors de l'élaboration pour compenser la perte lors de la mise en forme sous forme de filament. La perte lors de la FFF ne semble pas de mise, et une surcharge de MMT n'est pas à prévoir. À ce titre, aucun colmatage de la buse d'impression par une accumulation d'argile n'est suggéré, ce qui permettrait la viabilité de tels systèmes sur l'impression en continu, sans nécessiter d'étape de nettoyage.

Les analyses ont montré une variation des propriétés thermomécaniques à double sens entre les NC chargés sous 1 %m et ceux chargés au-delà. Alors que les faibles taux ont eu tendance à diminuer le module élastique et à accélérer la cinétique de la transition vitreuse avec l'ajout d'argile, les hauts taux de charge ont augmenté ce module et ralenti cette cinétique. Cette différence a été attribuée à la morphologie fortement exfoliée des NC faiblement chargés. Ainsi, un développement vers cette morphologie au cours du processus aurait pu étendre la différence de variation à un taux de charge critique supérieur ou amplifier la variation de propriétés sous ce taux critique. Cependant, la structure des éprouvettes imprimées (structure cristalline et mésostructure) a eu plus d'impact sur les propriétés thermomécaniques. D'une part, le caractère amorphe a indiqué une fraction d'énergie dissipée plus importante lors de la transition vitreuse. D'autre part, les déplacements en température des phénomènes sont devenus négligeables en fonction de la teneur en charge et attribués au plus haut degré de liberté de la mobilité des chaînes polymères avec la porosité ou l'absence de phase cristalline. Il y a ainsi eu un effacement de l'effet de la nanocharge sur les propriétés thermiques associées à la transition vitreuse. À cela, les modules ont étonnamment montré des signaux plus élevés pour les pièces imprimées alors qu'elles sont poreuses et moins cristallines. Un recuit pour placer les matériaux à un même niveau de taux de cristallinité a révélé un module élastique 60 à 75 % plus élevé pour les éprouvettes imprimées par rapport aux matériaux moulés par compression après élaboration. Davantage d'essais sont requis pour expliquer cette hausse et devraient se concentrer sur la possibilité d'une hausse de rigidité par l'alignement des chaînes polymères lors de la FFF. De plus, la structure des matériaux après impression aurait alors un impact aussi significatif que celui de la formulation sur les propriétés mécaniques. Leur optimisation est recommandée se faire autant par la formulation que par les paramètres d'impression.

Pour mener à bien l'optimisation mécanique *via* les paramètres d'impression, la méthodologie des plans d'expériences a été optée – d'abord avec une méthode de criblage, puis une méthode de surface de réponse. Les tables de Taguchi se sont révélées efficaces pour déterminer les facteurs les plus influents et ont montré de fortes interactions entre la vitesse de déplacement de la buse d'impression et la

⁷⁸ La perte peut toutefois dépendre de l'extrudeuse utilisée. Elle peut d'ailleurs aussi expliquer la non-variation des propriétés thermiques avec l'évolution de la morphologie en la compensant.

température d'extrusion avec des effets sur la mésostructure. Par conséquent, les facteurs n'impactant pas directement la géométrie ont en partie modifié les propriétés mécaniques en modifiant le taux de remplissage des éprouvettes. Le criblage avait par ailleurs indiqué des effets avec la vitesse et la température pouvant être supérieurs à ceux de la hauteur de couche et de l'angle de déposition, alors que la littérature est partagée sur leurs réels effets. Le manque d'études travaillant sur ces deux facteurs en interaction peut contribuer à cette disparité de résultats et il est conseillé d'observer un des deux facteurs en connaissance de l'autre. D'autres observations ont ensuite contribué aux choix qui ont mené à la MSR. Tout d'abord, les modèles mathématiques théoriques issus des plans de Taguchi n'ont pas pu résoudre le choix du niveau favorable pour obtenir les meilleures propriétés mécaniques avec la vitesse et la température en fonction de la formulation, alors que la hauteur de couche et l'angle de déposition ont constamment donné les meilleures propriétés en traction avec une faible hauteur de couche (0,2 mm) et un angle de déposition croisée à $90^{\circ}/0^{\circ}$. À cela, la littérature a repéré des effets aussi bien positifs que négatifs ou nuls avec la vitesse et/ou la température d'impression. Il a alors été supposé (1) un optimum de propriétés avec ces deux facteurs qui (2) pourrait être placé à des niveaux différents selon la formulation. La recherche de cet optimum pouvant nécessiter toute une gamme différente de niveaux, la méthode itérative proposée par Doehlert est apparue fortement adaptée pour étudier ces deux paramètres et pour visualiser la variation de propriétés entre de nombreux niveaux.

Les réseaux de Doehlert ont permis d'établir des modèles mathématiques théoriques, associés à des surfaces de réponse et supportés par une analyse statistique à différents niveaux (sur les réponses, sur les modèles et sur les coefficients des modèles). Il s'est avéré que la variation des propriétés mécaniques en traction, essentiellement avec la vitesse de la buse d'impression, a présenté globalement non pas un mais deux optima de réponse. Cette observation a été couplée à des mesures de porosité et de taux de cristallinité, à la rhéologie et à la micro-tomographie assistée par ordinateur pour souligner la multitude de phénomènes pouvant impacter les propriétés en traction. Bien qu'aucun ne semble foncièrement privilégié sur un autre phénomène au point d'être celui prioritaire pour contrôler l'impression, certains phénomènes ont été moins influents que d'autres. En particulier, alors que le taux de cristallinité est impacté par le paramétrage, celui-ci ne suit pas la variation de propriétés mécaniques et a semblé peu influent par rapport à la porosité. Cette dernière a été peu corrélée aux propriétés mécaniques mais l'utilisation du taux de remplissage en tant que réponse pour la MSR a indiqué une similitude dans la variation des réponses, c'est-à-dire un minimum aux vitesses lentes et un maximum aux vitesses rapides. Cette double tendance a été attribuée à une compétition entre (1) le développement de contraintes résiduelles internes (fréquence des cycles thermiques), (2) la capacité du filament à développer dès sa déposition une surface de contact inter-couches importante (fluidité du matériau en sortie d'extrusion) qui limite plus ou moins l'interdiffusion des chaînes polymères entre les couches, et (3) la capacité du filament à se mettre en contact ou non sur la couche précédente lors de la déposition (instabilité du dépôt). Les deux derniers points ont été désignés comme étant des défauts de déposition dus à une vitesse (ou un taux cisaillement) inadaptée au matériau. Le développement du soudage après déposition a déjà été étudié dans la littérature et est un autre phénomène pouvant expliquer pourquoi la mésostructure n'est pas directement corrélée aux propriétés mécaniques. Cependant, sa variation est continuellement positive avec la température et la vitesse de déposition en permettant l'interdiffusion des chaînes polymères au sein d'une même couche (intra-couches) dans des délais autorisant le phénomène, lorsque le matériau est au-dessus de sa température de transition vitreuse⁷⁹. Ainsi, aucun phénomène ne semble dominer un autre et des modèles plus complexes que les modèles quadratiques devraient permettre une simulation plus précise des propriétés mécaniques en traction avec le paramétrage de l'imprimante.

Les modèles issus des plans de Doehlert ont été traités pour obtenir les niveaux avec lesquels un maximum de propriétés mécaniques est prédit. Il est ainsi apparu une dépendance de l'optimisation avec le taux de charge : la vitesse et la température d'impression ont augmenté pour atteindre le maximum de 0 à 1 %m en MMT, puis ont diminué de 1 à 5 %m. De façon similaire, le taux d'échec d'impression était plus élevé pour les formulations faiblement chargées, alors qu'il était plus faible pour les plus chargées. Les lois de suspension classiques prévoyaient effectivement un taux d'échec plus important avec l'ajout de charge, mais pas l'inverse. Ces observations ont alors été comparées aux modèles rhéologiques pour expliquer cette différence de tendance. Pour ce faire, l'étude rhéologique a établi des modèles prédisant la viscosité en fonction des variables communément rencontrées en extrusion et de la fraction volumique en MMT. La rhéologie linéaire avait montré une élévation de la viscosité avec la fraction volumique comme supposée avec les lois de suspension. Cependant, il a bel et bien été observé une augmentation de la viscosité dès les premiers ajouts de charge, suivie d'une diminution jusqu'à obtenir une viscosité plus faible que celle de la matrice seule en rhéologie non-linéaire. Cette diminution expliquerait la meilleure capacité des nanocomposites fortement chargés à être imprimés et a été attribuée à la dégradation de la matrice (corrélée linéairement au taux de charge) et à la morphologie intercalée des feuillets d'argile. Un sur-cisaillement de la matrice polymère piégée entre les feuillets intercalés a été avancé pour expliquer la décroissance de la viscosité pour les formulations présentant cette morphologie (entre 1 et 5 %m). Des études rhéologiques et morphologiques additionnelles devraient se focaliser sur le contrôle de l'état intercalé et/ou sur plus de formulations entre 1 et 5 %m pour évaluer les phénomènes fluidifiants la matrice PLA par la MMT. Ces études sont requises en rhéologie non linéaire puisque la diminution de la viscosité n'a pas été observé en rhéologie linéaire. Cette différence pourrait être due à la faible amplitude de déformation en rhéologie linéaire qui ne peut pas conduire à un sur-cisaillement par les feuillets intercalés et/ou à un alignement des particules asymétriques. Le sur-cisaillement pourrait être causé par un différentiel de cisaillement entre deux feuillets à l'état intercalé, potentiellement durant le processus d'exfoliation. Une étude morphologique avant et après les expérimentations serait alors nécessaire pour évaluer la possible évolution vers un état plus exfolié. Le glissement à la paroi devrait également être intégré pour corriger les valeurs des

⁷⁹ Ce phénomène est non visible sur la mésostructure des imprimés.

paramètres et affiner les modèles avec la fraction volumique en MMT puisque la variation de vitesse de glissement semble différer entre les particules à hauts et bas facteurs de forme.

Parmi tous les modèles rhéologiques étudiés, le modèle dérivé du modèle de Carreau-Yasuda a été le seul permettant la modélisation à quatre variables de la viscosité en fonction de la formulation et des paramètres et spécificités du procédé. Sur la base d'une viscosité optimale pour atteindre le maximum de propriétés mécaniques, il a été supposé une lacune des modèles rhéologiques pour prédire convenablement la viscosité puisque les modèles ne prennent pas en compte les transferts thermiques entre l'élément chauffant dans la tête d'impression et les matériaux. En effet, un débit plus important réduit la chaleur reçue par le matériau et diminue la température matière réelle. La modélisation du procédé thermique et/ou des essais supplémentaires pour mesurer la température réelle en sortie sont requis pour ajuster les modèles en injectant en entrée la température « matière » plutôt que la température « consigne ». Néanmoins, les modèles issus des plans de Doehlert ont tout de même permis d'évaluer le caractère compensatoire de la formulation et du réglage des paramètres thermocinétiques sur la perte de propriétés mécaniques en traction due à la FFF par rapport aux pièces moulées par injection. L'optimisation de la vitesse et de la température d'impression a permis de compenser a minima la moitié de la perte sur le module de Young et la contrainte maximale, pendant que la formulation a terminé la compensation du module de Young à partir de 3 % m. L'allongement a été moins impacté par l'optimisation de l'impression, mais les hauts taux de charge ont moins détérioré l'allongement à la rupture lorsque les matériaux étaient imprimés plutôt que moulés. Il a alors été possible d'obtenir des propriétés en traction semblables à celles du PLA vierge plein avec des nanocomposites à base de PLA et de silicates lamellaires en optimisant à la fois la formulation et le procédé FFF.

Finalement, ces travaux ont permis de développer et d'évaluer la viabilité de systèmes nanocomposites à base de PLA/argile. Plusieurs recommandations ont ainsi pu être définies pour l'utilisation de tels systèmes et certains modèles ont été établis pour servir de base à de futures études pour la simulation et l'optimisation de matériaux extrudés en fabrication additive. Les propriétés mécaniques du PLA peuvent être compensées pour atteindre celles des pièces fabriquées par procédé formatif, tout en permettant une meilleure imprimabilité. Il est toutefois recommandé d'utiliser des nanocomposites chargés entre 3 et 5 %m puisque les formulations avec plus de 7 %m sont trop rigides pour être imprimées avec cette technologie et que celles sous 1 %m développent moins les propriétés du PLA (rigidité, tenue thermique, etc. selon les applications souhaitées) et sont sujettes à un plus haut taux d'échec d'impression. Une préférence est toutefois placée sur le PLA chargé avec 3 %m de MMT puisque la littérature a indiqué un optimum sur diverses propriétés pour cette formulation. De cette étude, elle est également le meilleur compromis entre imprimabilité, tenue à la dégradation thermique, rigidité, résistance mécanique et capacité de déformation avant la rupture.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Tofail SAM, Koumoulos EP, Bandyopadhyay A, Bose S, O'Donoghue L, Charitidis C. Additive manufacturing: scientific and technological challenges, market uptake and opportunities. Mater Today 2017. doi:10.1016/j.mattod.2017.001.
- [2] Wohlers T. Wohlers Report 2015: Global Reports. Belgique: 2015.
- [3] Kietzmann J, Pitt L, Berthon P. Disruptions, decisions, and destinations: Enter the age of 3-D printing and additive manufacturing. Bus Horiz 2015;58:209–15. doi:10.1016/j.bushor.2014.11.005.
- [4] Gao W, Zhang Y, Ramanujan D, Ramani K, Chen Y, Williams CB, et al. The status, challenges, and future of additive manufacturing in engineering. Comput-Aided Des 2015;69:65–89. doi:10.1016/j.cad.2015.04.001.
- [5] Bourell DL, Beaman JJ, Leu MC, Rosen DW. A brief history of additive manufacturing and the 2009 roadmap for additive manufacturing: looking back and looking ahead. Proc RapidTech 2009:24–25.
- [6] Melchels FPW, Domingos MAN, Klein TJ, Malda J, Bartolo PJ, Hutmacher DW. Additive manufacturing of tissues and organs. Prog Polym Sci 2012;37:1079–104. doi:10.1016/j.progpolymsci.2011.11.007.
- [7] Guo N, Leu MC. Additive manufacturing: technology, applications and research needs. Front Mech Eng 2013;8:215–43. doi:10.1007/s11465-013-0248-8.
- [8] Kruth J-P, Leu M-C, Nakagawa T. Progress in additive manufacturing and rapid prototyping. CIRP Ann-Manuf Technol 1998;47:525–540.
- [9] Carneiro OS, Silva AF, Gomes R. Fused deposition modeling with polypropylene. Mater Des 2015;83:768–76. doi:10.1016/j.matdes.2015.06.053.
- [10] Wendel B, Rietzel D, Kühnlein F, Feulner R, Hülder G, Schmachtenberg E. Additive processing of polymers. Macromol Mater Eng 2008;293:799–809. doi:10.1002/mame.200800121.
- [11] Campbell TA, Ivanova OS. 3D printing of multifunctional nanocomposites. Nano Today 2013;8:119–20. doi:10.1016/j.nantod.2012.12.002.
- [12] Ivanova O, Williams C, Campbell T. Additive manufacturing (AM) and nanotechnology: promises and challenges. Rapid Prototyp J 2013;19:353–64. doi:10.1108/RPJ-12-2011-0127.
- [13] Mueller S, Llewellin EW, Mader HM. The rheology of suspensions of solid particles. Proc R Soc Math Phys Eng Sci 2010;466:1201–28. doi:10.1098/rspa.2009.0445.
- [14] Bellehumeur C, Li L, Sun Q, Gu P. Modeling of bond formation between polymer filaments in the fused deposition modeling process. J Manuf Process 2004;6:170–178.
- [15] Ren J. Biodegradable poly(lactic acid): synthesis, modification, processing and applications. Beijing : Heidelberg ; New York: Tsinghua University Press ; Springer; 2010.
- [16] Hassan A, Balakrishman H, Akbari A. Polylactic acid based blends, composites and nanocomposites. Adv. Nat. Polym., vol. 18. Springer, Berlin, Heidelberg: S. Thomas, P.M. Visakh, A.P. Mathew; 2013, p. 361–96.
- [17] Okamoto M. Polylactide/clay nano-biocomposites. Environ. Silic. Nano-Biocomposites. Springer, London: L. Avérous, E. Pollet; 2012, p. 77–118.
- [18] Auras RA, Lim L-T, Selke SEM, Tsuji H. Poly(lactic acid): Synthesis, structures, properties, processing, and applications. vol. 10. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons; 2011.
- [19] Pan P, Inoue Y. Polymorphism and isomorphism in biodegradable polyesters. Prog Polym Sci 2009;34:605–40. doi:10.1016/j.progpolymsci.2009.01.003.
- [20] Aressy M. Etude et modélisation de la cristallisation du Polylactide (PLA) en vue de l'optimisation du procédé de rotomoulage. Ecole nationale supérieure d'arts et métiers-ENSAM, 2013.
- [21] Södergård A, Stolt M. Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition. Prog Polym Sci 2002;27:1123–63.
- [22] Suryanegara L, Nakagaito AN, Yano H. The effect of crystallization of PLA on the thermal and mechanical properties of microfibrillated cellulose-reinforced PLA composites. Compos Sci Technol 2009;69:1187–92. doi:10.1016/j.compscitech.2009.02.022.

- [23] Park S-D, Todo M, Arakawa K. Effect of annealing on the fracture toughness of poly (lactic acid). J Mater Sci 2004;39:1113–1116.
- [24] Norrish K. The swelling of montmorillonite. Discuss Faraday Soc 1954;18:120–134.
- [25] Tjong SC. Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. Mater Sci Eng R Rep 2006;53:73–197. doi:10.1016/j.mser.2006.06.001.
- [26] Lim L-T, Auras R, Rubino M. Processing technologies for poly(lactic acid). Prog Polym Sci 2008;33:820–52. doi:10.1016/j.progpolymsci.2008.05.004.
- [27] Pavlidou S, Papaspyrides CD. A review on polymer–layered silicate nanocomposites. Prog Polym Sci 2008;33:1119–98. doi:10.1016/j.progpolymsci.2008.07.008.
- [28] Han CD. On the mechanisms leading to exfoliated nanocomposites prepared by mixing. In: Lee K-S, Kobayashi S, editors. Polym. Mater., vol. 231, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2009, p. 1–75. doi:10.1007/12_2009_21.
- [29] Chiu C-W, Huang T-K, Wang Y-C, Alamani BG, Lin J-J. Intercalation strategies in clay/polymer hybrids. Prog Polym Sci 2014;39:443–85. doi:10.1016/j.progpolymsci.2013.07.002.
- [30] Araújo A, Botelho G, Oliveira M, Machado AV. Influence of clay organic modifier on the thermalstability of PLA based nanocomposites. Appl Clay Sci 2014;88–89:144–50. doi:10.1016/j.clay.2013.12.005.
- [31] Krikorian V, Pochan DJ. Poly (L-lactic acid)/layered silicate nanocomposite: fabrication, characterization, and properties. Chem Mater 2003;15:4317–4324.
- [32] Dennis Hr, Hunter DL, Chang D, Kim S, White JL, Cho JW, et al. Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites. Polymer 2001;42:9513–9522.
- [33] Yourdkhani M, Mousavand T, Chapleau N, Hubert P. Thermal, oxygen barrier and mechanical properties of polylactide–organoclay nanocomposites. Compos Sci Technol 2013;82:47–53. doi:10.1016/j.compscitech.2013.03.015.
- [34] Kotal M, Bhowmick AK. Polymer nanocomposites from modified clays: Recent advances and challenges. Prog Polym Sci 2015;51:127–87. doi:10.1016/j.progpolymsci.2015.10.001.
- [35] Alexandre M, Dubois P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. Mater Sci Eng R Rep 2000;28:1–63. doi:10.1016/S0927-796X(00)00012-7.
- [36] Chang J-H, An YU, Sur GS. Poly(lactic acid) nanocomposites with various organoclays. I. Thermomechanical properties, morphology, and gas permeability. J Polym Sci Part B Polym Phys 2003;41:94–103. doi:10.1002/polb.10349.
- [37] Zaidi L, Bruzaud S, Bourmaud A, Médéric P, Kaci M, Grohens Y. Relationship between structure and rheological, mechanical and thermal properties of polylactide/Cloisite 30B nanocomposites. J Appl Polym Sci 2009:NA-NA. doi:10.1002/app.31655.
- [38] Stępień M, Figiel Ł. Morphology evolution and macroscopic behaviour of PLA-organoclay nanocomposites during extensional rheology: Experimental study. Polym Test 2015;42:79–88. doi:10.1016/j.polymertesting.2015.01.004.
- [39] Jollands M, Gupta RK. Effect of mixing conditions on mechanical properties of polylactide/montmorillonite clay nanocomposites. J Appl Polym Sci 2010;118:1489–1493.
- [40] Krishnamachari P, Zhang J, Lou J, Yan J, Uitenham L. Biodegradable poly(lactic acid)/clay nanocomposites by melt intercalation: A study of morphological, thermal, and mechanical properties. Int J Polym Anal Charact 2009;14:336–50. doi:10.1080/10236660902871843.
- [41] Ogata N, Kawakage S, Ogihara T. Poly (vinyl alcohol)-clay and poly (ethylene oxide)-clay blends prepared using water as solvent. J Appl Polym Sci 1997;66:573–581.
- [42] Izraylit VV, Sedush NG, Bakirov AV, Chvalun SN. Synthesis of nanocomposite based on poly(lactic acid) and montmorillonite by in situ polycondensation. Nanotechnologies Russ 2017;12:193–8. doi:10.1134/S1995078017020070.
- [43] Vaia RA, Giannelis EP. Lattice model of polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates. Macromolecules 1997;30:7990–7999.
- [44] Raquez J-M, Habibi Y, Murariu M, Dubois P. Polylactide (PLA)-based nanocomposites. Prog Polym Sci 2013;38:1504–42. doi:10.1016/j.progpolymsci.2013.05.014.
- [45] Ojijo V, Sinha Ray S. Processing strategies in bionanocomposites. Prog Polym Sci 2013;38:1543– 89. doi:10.1016/j.progpolymsci.2013.05.011.

- [46] Pluta M. Melt compounding of polylactide/organoclay: Structure and properties of nanocomposites. J Polym Sci Part B Polym Phys 2006;44:3392–405. doi:10.1002/polb.20957.
- [47] Ray SS, Okamoto M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. Prog Polym Sci 2003;28:1539–641. doi:10.1016/j.progpolymsci.2003.08.002.
- [48] Le Marec PE, Quantin J-C, Ferry L, Bénézet J-C, Guilbert S, Bergeret A. Modelling of PLA melt rheology and batch mixing energy balance. Eur Polym J 2014;60:273–85. doi:10.1016/j.eurpolymj.2014.09.012.
- [49] Wu D, Wu L, Wu L, Zhang M. Rheology and thermal stability of polylactide/clay nanocomposites. Polym Degrad Stab 2006;91:3149–55. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2006.07.021.
- [50] Żenkiewicz M, Richert J, Rytlewski P, Moraczewski K, Stepczyńska M, Karasiewicz T. Characterisation of multi-extruded poly(lactic acid). Polym Test 2009;28:412–8. doi:10.1016/j.polymertesting.2009.01.012.
- [51] Żenkiewicz M, Richert J, Różański A. Effect of blow moulding ratio on barrier properties of polylactide nanocomposite films. Polym Test 2010;29:251–7. doi:10.1016/j.polymertesting.2009.11.008.
- [52] Charlon S, Follain N, Chappey C, Dargent E, Soulestin J, Sclavons M, et al. Improvement of barrier properties of bio-based polyester nanocomposite membranes by water-assisted extrusion. J Membr Sci 2015;496:185–98. doi:10.1016/j.memsci.2015.08.043.
- [53] Vaia RA, Jandt KD, Kramer EJ, Giannelis EP. Kinetics of polymer melt intercalation. Macromolecules 1995;28:8080–5.
- [54] Vaia RA, Giannelis EP. Liquid crystal polymer nanocomposites: direct intercalation of thermotropic liquid crystalline polymers into layered silicates. Polymer 2001;42:1281–5. doi:10.1016/S0032-3861(00)00508-5.
- [55] Yoshida O, Okamoto M. Direct melt intercalation of polymer chains into nano-galleries: intedigitated layer structure and interlayer expansion. J Polym Eng 2006;26:919–39.
- [56] Domenech T. Structure et propriétés de nanocomposites polypropylène/argile lamellaire préparés par mélange à l'état fondu. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2012.
- [57] Yano K, Usuki A, Okada A, Kurauchi T, Kamigaito O. Synthesis and properties of polyimide– clay hybrid. J Polym Sci Part Polym Chem 1993;31:2493–2498.
- [58] Usuki A, Kojima Y, Kawasumi M, Okada A, Fukushima Y, Kurauchi T, et al. Synthesis of nylon 6-clay hybrid. J Mater Res 1993;8:1179–84. doi:10.1557/JMR.1993.1179.
- [59] Kojima Y, Usuki A, Kawasumi M, Okada A, Kurauchi T, Kamigaito O. Synthesis of nylon 6–clay hybrid by montmorillonite intercalated with ϵ -caprolactam. J Polym Sci Part Polym Chem 1993;31:983–986.
- [60] Ray SS, Okamoto M. Biodegradable polylactide and its nanocomposites: opening a new dimension for plastics and composites. Macromol Rapid Commun 2003;24:815–40. doi:10.1002/marc.200300008.
- [61] Krishnamoorti R, Yurekli K. Rheology of polymer layered silicate nanocomposites. Curr Opin Colloid Interface Sci 2001;6:464–70. doi:10.1016/S1359-0294(01)00121-2.
- [62] Eng CC, Ibrahim NA, Zainuddin N, Ariffin H, Yunus WMZW, Then YY, et al. Enhancement of mechanical and thermal properties of polylactic acid/polycaprolactone blends by hydrophilic nanoclay. Indian J Mater Sci 2013;2013:1–11. doi:10.1155/2013/816503.
- [63] Krikorian V, Pochan DJ. Unusual crystallization behavior of organoclay reinforced poly(L-lactic acid) nanocomposites. Macromolecules 2004;37:6480–91. doi:10.1021/ma049283w.
- [64] Eling B, Gogolewski S, Pennings AJ. Biodegradable materials of poly (l-lactic acid): 1. Melt-spun and solution-spun fibres. Polymer 1982;23:1587–1593.
- [65] Cartier L, Okihara T, Ikada Y, Tsuji H, Puiggali J, Lotz B. Epitaxial crystallization and crystalline polymorphism of polylactides. Polymer 2000;41:8909–8919.
- [66] Wasanasuk K, Tashiro K. Crystal structure and disorder in Poly (l-lactic acid) δ form (α' form) and the phase transition mechanism to the ordered α form. Polymer 2011;52:6097–6109.
- [67] Zhang J, Tashiro K, Tsuji H, Domb AJ. Disorder-to-order phase transition and multiple melting behavior of poly (L-lactide) investigated by simultaneous measurements of WAXD and DSC. Macromolecules 2008;41:1352–1357.
- [68] Flory PJ, Fox TG. Molecular configuration and thermodynamic parameters from intrinsic viscosities. J Polym Sci Part B Polym Phys 1996;34:207–209.

- [69] Urayama H, Moon SI, Kimura Y. Microstructure and thermal properties of polylactides with different L- and D-unit sequences: importance of the helical nature of the L-sequenced segments. Macromol Mater Eng 2003;288:137–43.
- [70] Cock F, Cuadri AA, García-Morales M, Partal P. Thermal, rheological and microstructural characterisation of commercial biodegradable polyesters. Polym Test 2013;32:716–23. doi:10.1016/j.polymertesting.2013.03.015.
- [71] Kishore K, Vasanthakumari R. Nucleation parameters for polymer crystallization from nonisothermal thermal analysis. J Polym Sci Part B Polym Phys 1984;22:537–42.
- [72] Di Lorenzo ML. Calorimetric analysis of the multiple melting behavior of poly(L-lactic acid). J Appl Polym Sci 2006;100:3145–51. doi:10.1002/app.23136.
- [73] Pan P, Kai W, Zhu B, Dong T, Inoue Y. Polymorphous crystallization and multiple melting behavior of poly(L-lactide): molecular weight dependence. Macromolecules 2007;40:6898–905. doi:10.1021/ma071258d.
- [74] Armentano I, Bitinis N, Fortunati E, Mattioli S, Rescignano N, Verdejo R, et al. Multifunctional nanostructured PLA materials for packaging and tissue engineering. Prog Polym Sci 2013;38:1720–47. doi:10.1016/j.progpolymsci.2013.05.010.
- [75] Chu M-J, Wu T-M. Isothermal crystallization kinetics of poly (lactic acid)/montmorillonite nanocomposites. Exp. Anal. Nano Eng. Mater. Struct., Springer; 2007, p. 827–828.
- [76] Ray SS, Yamada K, Okamoto M, Fujimoto Y, Ogami A, Ueda K. New polylactide/layered silicate nanocomposites. 5. Designing of materials with desired properties. Polymer 2003;44:6633–46.
- [77] Di Y, Iannace S, Maio ED, Nicolais L. Poly(lactic acid)/organoclay nanocomposites: Thermal, rheological properties and foam processing. J Polym Sci Part B Polym Phys 2005;43:689–98. doi:10.1002/polb.20366.
- [78] Lee JH, Park TG, Park HS, Lee DS, Lee YK, Yoon SC, et al. Thermal and mechanical characteristics of poly(l-lactic acid) nanocomposite scaffold. Biomaterials 2003;24:2773–8. doi:10.1016/S0142-9612(03)00080-2.
- [79] Saiter A, Delpouve N, Dargent E, Oberhauser W, Conzatti L, Cicogna F, et al. Probing the chain segment mobility at the interface of semi-crystalline polylactide/clay nanocomposites. Eur Polym J 2016;78:274–89. doi:10.1016/j.eurpolymj.2016.03.040.
- [80] Lai S-M, Wu S-H, Lin G-G, Don T-M. Unusual mechanical properties of melt-blended poly(lactic acid) (PLA)/clay nanocomposites. Eur Polym J 2014;52:193–206. doi:10.1016/j.eurpolymj.2013.12.012.
- [81] Van de Velde K, Kiekens P. Biopolymers: overview of several properties and consequences on their applications. Polym Test 2002;21:433–442.
- [82] Naghieh S, Karamooz Ravari MR, Badrossamay M, Foroozmehr E, Kadkhodaei M. Numerical investigation of the mechanical properties of the additive manufactured bone scaffolds fabricated by FDM: The effect of layer penetration and post-heating. J Mech Behav Biomed Mater 2016;59:241–50. doi:10.1016/j.jmbbm.2016.01.031.
- [83] Rhim JW, Hong SI, Ha CS. Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA/nanoclay composite films. LWT Food Sci Technol 2009;42:612–7.
- [84] Odegard GM, Clancy TC, Gates TS. Modeling of the mechanical properties of nanoparticle/polymer composites. Polymer 2005;46:553–62. doi:10.1016/j.polymer.2004.11.022.
- [85] McNeill IC, Leiper HA. Degradation studies of some polyesters and polycarbonates—2. Polylactide: degradation under isothermal conditions, thermal degradation mechanism and photolysis of the polymer. Polym Degrad Stab 1985;11:309–326.
- [86] Castro-Aguirre E, Iñiguez-Franco F, Samsudin H, Fang X, Auras R. Poly(lactic acid)—Mass production, processing, industrial applications, and end of life. Adv Drug Deliv Rev 2016;107:333–66. doi:10.1016/j.addr.2016.03.010.
- [87] Isitman NA, Kaynak C. Nanostructure of montmorillonite barrier layers: A new insight into the mechanism of flammability reduction in polymer nanocomposites. Polym Degrad Stab 2011;96:2284–9. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2011.09.021.
- [88] Carrasco F, Santana O, Cailloux J, Maspoch ML. Kinetics of the thermal degradation of poly(lactic acid) obtained by reactive extrusion: Influence of the addition of montmorillonite nanoparticles. Polym Test 2015;48:69–81. doi:10.1016/j.polymertesting.2015.09.014.

- [89] Carrasco F, Gámez-Pérez J, Santana OO, Maspoch ML. Processing of poly(lactic acid)/organomontmorillonite nanocomposites: Microstructure, thermal stability and kinetics of the thermal decomposition. Chem Eng J 2011;178:451–60. doi:10.1016/j.cej.2011.10.036.
- [90] Xie W, Gao Z, Pan W-P, Hunter D, Singh A, Vaia R. Thermal degradation chemistry of alkyl quaternary ammonium montmorillonite. Chem Mater 2001;13:2979–90. doi:10.1021/cm010305s.
- [91] Cox WP, Merz EH. Correlation of dynamic and steady flow viscosities. J Polym Sci 1958;28:619–22. doi:10.1002/pol.1958.1202811812.
- [92] La Mantia FP, Arrigo R, Morreale M. Effect of the orientation and rheological behaviour of biodegradable polymer nanocomposites. Eur Polym J 2014;54:11–7. doi:10.1016/j.eurpolymj.2014.02.007.
- [93] Aubry T, Razafinimaro T, Médéric P. Rheological investigation of the melt state elastic and yield properties of a polyamide-12 layered silicate nanocomposite. J Rheol 2005;49:425–40. doi:10.1122/1.1859791.
- [94] Lertwimolnun W, Vergnes B. Effect of processing conditions on the formation of polypropylene/organoclay nanocomposites in a twin screw extruder. Polym Eng Sci 2006;46:314– 23. doi:10.1002/pen.20458.
- [95] Lertwimolnun W. Réalisation de nanocomposites polypropylène / argile par extrusion bivis. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2006.
- [96] Singh S, Ghosh AK, Maiti SN, Raha S, Gupta RK, Bhattacharya S. Morphology and rheological behavior of polylactic acid/clay nanocomposites. Polym Eng Sci 2012;52:225–32. doi:10.1002/pen.22074.
- [97] Hoffmann B, Kressler J, Stöppelmann G, Friedrich C, Kim G-M. Rheology of nanocomposites based on layered silicates and polyamide-12. Colloid Polym Sci 2000;278:629–36. doi:10.1007/s003960000294.
- [98] Hoffmann B, Dietrich C, Thomann R, Friedrich C, Mülhaupt R. Morphology and rheology of polystyrène nanocomposites based upon organoclay. Macromol Rapid Commun 2000;21:57–61.
- [99] Lepoittevin B, Devalckenaere M, Pantoustier N, Alexandre M, Kubies D, Calberg C, et al. Poly (ε-caprolactone)/clay nanocomposites prepared by melt intercalation: mechanical, thermal and rheological properties. Polymer 2002;43:4017–4023.
- [100] Letwimolnun W, Vergnes B, Ausias G, Carreau PJ. Stress overshoots of organoclay nanocomposites in transient shear flow. J Non-Newton Fluid Mech 2007;141:167–79. doi:10.1016/j.jnnfm.2006.11.003.
- [101] Eslami H, Grmela M, Bousmina M. Linear and nonlinear rheology of polymer/layered silicate nanocomposites. J Rheol 2010;54:539–62. doi:10.1122/1.3372720.
- [102] Chen J, Zheng W. The effects of nano-clay on the rheological properties of polylactic acid, Indianapolis: 2016, p. 113–6.
- [103] Cho JW, Paul DR. Nylon 6 nanocomposites by melt compounding. Polymer 2001;42:1083–94.
- [104] Gu S-Y, Ren J, Dong B. Melt rheology of polylactide/montmorillonite nanocomposites. J Polym Sci Part B Polym Phys 2007;45:3189–96. doi:10.1002/polb.21317.
- [105] Ortega Z, Alemán ME, Benítez AN, Monzón MD. Theoretical-experimental evaluation of different biomaterials for parts obtaining by fused deposition modeling. Measurement 2016;89:137–44. doi:10.1016/j.measurement.2016.03.061.
- [106] Cross MM. Rheology of non-newtonian fluids: a new flow equation for pseudoplastic systems. J Colloid Sci 1965;20:417–37.
- [107] Yasuda KY, Armstrong RC, Cohen RE. Shear flow properties of concentrated solutions of linear and star branched polystyrenes. Rheol Acta 1981;20:163–178.
- [108] Wagener R, Reisinger TJG. A rheological method to compare the degree of exfoliation of nanocomposites. Polymer 2003;44:7513–8. doi:10.1016/j.polymer.2003.01.001.
- [109] Zouari R, Domenech T, Vergnes B, Peuvrel-Disdier E. Time evolution of the structure of organoclay/polypropylene nanocomposites and application of the time-temperature superposition principle. J Rheol 2012;56:725–742.
- [110] Gu S-Y, Ren J, Wang Q-F. Rheology of poly (propylene)/clay nanocomposites. J Appl Polym Sci 2004;91:2427–2434.

- [111] Cooper-White JJ, Mackay ME. Rheological properties of poly (lactides). Effect of molecular weight and temperature on the viscoelasticity of poly (l-lactic acid). J Polym Sci Part B Polym Phys 1999;37:1803–1814.
- [112] Ferry JD. Viscoelastic properties of polymers. 3rd edition. New York: Wiley; 1980.
- [113] Einstein A. Eine neue bestimmung der moleküldimensionen. Ann Phys 1906;19:289–306.
- [114] Krieger IM, Dougherty TJ. A mechanism for non-Newtonian flow in suspensions of rigid spheres. Trans Soc Rheol 1959;3:137–52.
- [115] Jeon HS, Rameshwaram JK, Kim G, Weinkauf DH. Characterization of polyisoprene–clay nanocomposites prepared by solution blending. Polymer 2003;44:5749–58. doi:10.1016/S0032-3861(03)00466-X.
- [116] Utracki LA, Lyngaae-Jorgensen J. Dynamic melt flow of nanocomposites based on poly-εcaprolactam. Rheol Acta 2002;41:394–407.
- [117] Levy GN, Schindel R, Kruth J-P. Rapid manufacturing and rapid tooling with layer manufacturing (LM) technologies, state of the art and future perspectives. CIRP Ann-Manuf Technol 2003;52:589–609.
- [118] Hossain MS, Ramos J, Espalin D, Perez M, Wicker R. Improving tensile mechanical properties of FDM-manufactured specimens via modifying build parameters. Int. Solid Free. Fabr. Symp. Addit. Manuf. Conf. Austin TX, vol. 2013, 2013, p. 380–392.
- [119] Roberson D, Shemelya CM, MacDonald E, Wicker R. Expanding the applicability of FDM-type technologies through materials development. Rapid Prototyp J 2015;21:137–43. doi:10.1108/RPJ-12-2014-0165.
- [120] Gibson I, Rosen DW, Stucker B. Additive manufacturing technologies. Boston, MA: Springer US; 2010. doi:10.1007/978-1-4419-1120-9.
- [121] Mukherjee T, Manvatkar V, De A, DebRoy T. Mitigation of thermal distortion during additive manufacturing. Scr Mater 2017;127:79–83. doi:10.1016/j.scriptamat.2016.09.001.
- [122] Ebel E, Sinnemann T. Fabrication of FDM 3D objects with ABS and PLA and determination of their mechanical properties. RTejournal 2014;2014:9.
- [123] Casavola C, Cazzato A, Moramarco V, Pappalettere C. Orthotropic mechanical properties of fused deposition modelling parts described by classical laminate theory. Mater Des 2016;90:453–8. doi:10.1016/j.matdes.2015.11.009.
- [124] Casavola C, Cazzato A, Moramarco V, Pappalettera G. Residual stress measurement in Fused Deposition Modelling parts. Polym Test 2017;58:249–55. doi:10.1016/j.polymertesting.2017.01.003.
- [125] Le Duigou A, Castro M, Bevan R, Martin N. 3D printing of wood fibre biocomposites: From mechanical to actuation functionality. Mater Des 2016;96:106–14. doi:10.1016/j.matdes.2016.02.018.
- [126] Ning F, Cong W, Qiu J, Wei J, Wang S. Additive manufacturing of carbon fiber reinforced thermoplastic composites using fused deposition modeling. Compos Part B Eng 2015;80:369–78. doi:10.1016/j.compositesb.2015.06.013.
- [127] Zhong W, Li F, Zhang Z, Song L, Li Z. Short fiber reinforced composites for fused deposition modeling. Mater Sci Eng A 2001;301:125–130.
- [128] Shofner ML, Lozano K, Rodríguez-Macías FJ, Barrera EV. Nanofiber-reinforced polymers prepared by fused deposition modeling. J Appl Polym Sci 2003;89:3081–3090.
- [129] Haq RHA, Wahab B, Saidin M, Wahit MU. Impact Test and Bioactivity Properties of Polycaprolactone (PCL) by Addition of Nano-Montmorillonite (MMT) and Hydroxyapatite (HA). Appl Mech Mater 2014;446–447:1129–33. doi:10.4028/www.scientific.net/AMM.446-447.1129.
- [130] Weng Z, Wang J, Senthil T, Wu L. Mechanical and thermal properties of ABS/montmorillonite nanocomposites for fused deposition modeling 3D printing. Mater Des 2016;102:276–83. doi:10.1016/j.matdes.2016.04.045.
- [131] Zhang D, Chi B, Li B, Gao Z, Du Y, Guo J, et al. Fabrication of highly conductive graphene flexible circuits by 3D printing. Synth Met 2016;217:79–86. doi:10.1016/j.synthmet.2016.03.014.
- [132] Postiglione G, Natale G, Griffini G, Levi M, Turri S. Conductive 3D microstructures by direct 3D printing of polymer/carbon nanotube nanocomposites via liquid deposition modeling. Compos Part Appl Sci Manuf 2015;76:110–4. doi:10.1016/j.compositesa.2015.05.014.

- [133] Li L, Sun Q, Bellehumeur C, Gu P. Composite modeling and analysis for fabrication of FDM prototypes with locally controlled properties. J Manuf Process 2002;4:129–141.
- [134] Montero M, Roundy S, Odell D, Ahn S-H, Wright PK. Material characterization of fused deposition modeling (FDM) ABS by designed experiments. Soc Manuf Eng 2001;10.
- [135] Ang KC, Leong KF, Chua CK, Chandrasekaran M. Investigation of the mechanical properties and porosity relationships in fused deposition modelling-fabricated porous structures. Rapid Prototyp J 2006;12:100–5. doi:10.1108/13552540610652447.
- [136] Sun Q, Rizvi GM, Bellehumeur CT, Gu P. Effect of processing conditions on the bonding quality of FDM polymer filaments. Rapid Prototyp J 2008;14:72–80. doi:10.1108/13552540810862028.
- [137] de Ciurana J, Serenóa L, Vallès È. Selecting process parameters in RepRap additive manufacturing system for PLA scaffolds manufacture. Procedia CIRP 2013;5:152–7. doi:10.1016/j.procir.2013.01.031.
- [138] Sood AK, Ohdar RK, Mahapatra SS. Parametric appraisal of mechanical property of fused deposition modelling processed parts. Mater Des 2010;31:287–95. doi:10.1016/j.matdes.2009.06.016.
- [139] Sood AK, Ohdar RK, Mahapatra SS. Experimental investigation and empirical modelling of FDM process for compressive strength improvement. J Adv Res 2012;3:81–90. doi:10.1016/j.jare.2011.05.001.
- [140] Mohamed OA, Masood SH, Bhowmik JL. Experimental investigations of process parameters influence on rheological behavior and dynamic mechanical properties of FDM manufactured parts. Mater Manuf Process 2016;31:1983–94. doi:10.1080/10426914.2015.1127955.
- [141] Too MH, Leong KF, Chua CK, Du ZH, Yang SF, Cheah CM, et al. Investigation of 3D nonrandom porous structures by fused deposition modelling. Int J Adv Manuf Technol 2002;19:217– 223.
- [142] Ziemian C, Sharma M, Ziemian S. Anisotropic mechanical properties of ABS parts fabricated by fused deposition modelling. Mech. Eng., InTech; 2012.
- [143] Nouri H, Guessasma S, Belhabib S. Structural imperfections in additive manufacturing perceived from the X-ray micro-tomography perspective. J Mater Process Technol 2016;234:113–24. doi:10.1016/j.jmatprotec.2016.03.019.
- [144] Ahn S, Montero M, Odell D, Roundy S, Wright PK. Anisotropic material properties of fused deposition modeling ABS. Rapid Prototyp J 2002;8:248–57. doi:10.1108/13552540210441166.
- [145] Garg A, Bhattacharya A. An insight to the failure of FDM parts under tensile loading: finite element analysis and experimental study. Int J Mech Sci 2017;120:225–36. doi:10.1016/j.ijmecsci.2016.11.032.
- [146] Armillotta A, Bellotti M, Cavallaro M. Warpage of FDM parts: Experimental tests and analytic model. Robot Comput-Integr Manuf 2017. doi:10.1016/j.rcim.2017.09.007.
- [147] Wang T-M, Xi J-T, Jin Y. A model research for prototype warp deformation in the FDM process. Int J Adv Manuf Technol 2007;33:1087–96. doi:10.1007/s00170-006-0556-9.
- [148] Torres J, Cotelo J, Karl J, Gordon AP. Mechanical property optimization of FDM PLA in shear with multiple objectives. JOM 2015;67:1183–93. doi:10.1007/s11837-015-1367-y.
- [149] Christiyan KGJ, Chandrasekhar U, Venkateswarlu K. A study on the influence of process parameters on the Mechanical Properties of 3D printed ABS composite. IOP Conf Ser Mater Sci Eng 2016;114:012109. doi:10.1088/1757-899X/114/1/012109.
- [150] Tsouknidas A, Pantazopoulos M, Katsoulis I, Fasnakis D, Maropoulos S, Michailidis N. Impact absorption capacity of 3D-printed components fabricated by fused deposition modelling. Mater Des 2016;102:41–4. doi:10.1016/j.matdes.2016.03.154.
- [151] Zhang Y, Chou K. A parametric study of part distortions in fused deposition modelling using three-dimensional finite element analysis. Proc Inst Mech Eng Part B J Eng Manuf 2008;222:959– 68. doi:10.1243/09544054JEM990.
- [152] Chacón JM, Caminero MA, García-Plaza E, Núñez PJ. Additive manufacturing of PLA structures using fused deposition modelling: Effect of process parameters on mechanical properties and their optimal selection. Mater Des 2017;124:143–57. doi:10.1016/j.matdes.2017.03.065.
- [153] Bellehumeur C, Sun Q, Gu P. Experimental study of the cooling characteristics of polymer filaments in FDM and impact on the mesostructures and properties of prototypes. Solid Free. Fabr. Symp., Austin: 2003, p. 313–23.

- [154] Costa SF, Duarte FM, Covas JA. Estimation of filament temperature and adhesion development in fused deposition techniques. J Mater Process Technol 2017;245:167–79. doi:10.1016/j.jmatprotec.2017.02.026.
- [155] Wittbrodt B, Pearce JM. The effects of PLA color on material properties of 3-D printed components. Addit Manuf 2015;8:110–6. doi:10.1016/j.addma.2015.09.006.
- [156] Spoerk M, Arbeiter F, Cajner H, Sapkota J, Holzer C. Parametric optimization of intra- and interlayer strengths in parts produced by extrusion-based additive manufacturing of poly(lactic acid). J Appl Polym Sci 2017;134:45401. doi:10.1002/app.45401.
- [157] McIlroy C, Olmsted PD. Disentanglement effects on welding behaviour of polymer melts during the fused-filament-fabrication method for additive manufacturing. Polymer 2017;123:376–91. doi:10.1016/j.polymer.2017.06.051.
- [158] Seppala JE, Hoon Han S, Hillgartner KE, Davis CS, Migler KB. Weld formation during material extrusion additive manufacturing. Soft Matter 2017;13:6761–9. doi:10.1039/C7SM00950J.
- [159] Davis CS, Hillgartner KE, Han SH, Seppala JE. Mechanical strength of welding zones produced by polymer extrusion additive manufacturing. Addit Manuf 2017;16:162–6. doi:10.1016/j.addma.2017.06.006.
- [160] Fisher RA. The design of experiments. 2nd ed. Edinburgh: Oliver and Boyd; 1937.
- [161] Pillet M. Les plans d'expériences par la méthode Taguchi. 3rd ed. Editions d'Organisation; 1997.
- [162] Vivier S. Stratégies d'optimisation par la méthode des plans d'expériences et application aux dispositifs électrotechniques modélisés par éléments finis. École Centrale de Lille et Université des Sciences et Technologies de Lille, 2002.
- [163] Tinsson W. Plans d'expérience : constructions et analyses statistiques. 1st ed. Berlin, Heidelberg: Springer; 2010.
- [164] Doehlert DH. Uniform shell designs. Appl Stat 1970;19:231–9. doi:10.2307/2346327.
- [165] Goupy J, Creighton L. Introduction aux plans d'expériences. Paris: Dunod; 2006.
- [166] Tenn N, Follain N, Soulestin J, Crétois R, Bourbigot S, Marais S. Effect of nanoclay hydration on barrier properties of PLA/montmorillonite based nanocomposites. J Phys Chem C 2013;117:12117–35. doi:10.1021/jp401546t.
- [167] Gerard T, Budtova T. Morphology and molten-state rheology of polylactide and polyhydroxyalkanoate blends. Eur Polym J 2012;48:1110–7. doi:10.1016/j.eurpolymj.2012.03.015.
- [168] Bordes P, Pollet E, Averous L. Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems. Prog Polym Sci 2009;34:125–55. doi:10.1016/j.progpolymsci.2008.10.002.
- [169] Sinha Ray S, Maiti P, Okamoto M, Yamada K, Ueda K. New polylactide/layered silicate nanocomposites. 1. Preparation, characterization, and properties. Macromolecules 2002;35:3104– 10. doi:10.1021/ma011613e.
- [170] Hatzikiriakos SG. Wall slip of molten polymers. Prog Polym Sci 2012;37:624–43. doi:10.1016/j.progpolymsci.2011.09.004.
- [171] de Gennes P-G. Reptation of a polymer chain in the presence of fixed obstacles. J Chem Phys 1971;55:572.
- [172] Yilmazer U, Kalyon DM. Slip effects in capillary and parallel disk torsional flows of highly filled suspensions. J Rheol 1989;33:1197–212. doi:10.1122/1.550049.
- [173] Gareche M, Allal A, Zeraibi N, Roby F, Azril N, Saoudi L. Relationship between the fractal structure with the shear complex modulus of montmorillonite suspensions. Appl Clay Sci 2016;123:11–7. doi:10.1016/j.clay.2016.01.003.
- [174] Kalyon DM. Apparent slip and viscoplasticity of concentrated suspensions. J Rheol 2005;49:621– 40.
- [175] Rueda MM, Auscher M-C, Fulchiron R, Périé T, Martin G, Sonntag P, et al. Rheology and applications of highly filled polymers: A review of current understanding. Prog Polym Sci 2017;66:22–53. doi:10.1016/j.progpolymsci.2016.12.007.
- [176] Rodriguez JF, Thomas JP, Renaud JE. Design of fused-deposition ABS components for stiffness and strength. J Mech Des 2003;125:545. doi:10.1115/1.1582499.

Annexes

Annexes

Annexes A. Choix du grade de PLA

Le projet a débuté avec la sélection d'une matrice PLA la plus adaptée pour l'élaboration des nanocomposites. Cette section tient à résumer les résultats les plus significatifs pour ce choix. Des premiers essais ont été réalisés pour comparer trois grades différents comprenant un grade d'injection (PLI-005) et deux grades d'extrusion (PLE-005 et PLE-005-1) fournis par NaturePlast. Par simplicité, les grades sont respectivement notés PLI, PLE, et PLE-1. Les masses molaires ne sont pas fournies par le fournisseur mais des essais en rhéologie linéaire ont suggéré que le PLI a la masse molaire la plus faible (ce qui est cohérent pour un grade injection) et le PLE-1 la plus élevée (voir Figure 57). En effet, la viscosité à cisaillement nul (plateau Newtonien) est au plus bas avec le PLI, et au plus haut avec le PLE-1, et est directement corrélée à la masse molaire [112].



Figure 57 : Comparaison des modules de viscosité complexe en fonction de la fréquence angulaire entre différents grades de PLA

Cette variation de masse peut impacter l'intercalation des feuillets d'argile. Bien que les hautes masses molaires favorisent thermodynamiquement l'intercalation, l'enjeu est essentiellement cinétique et les

faibles masses deviennent favorables pour des procédés rapides de mise œuvre puisque les chaînes courtes ont une meilleure mobilité pour s'insérer dans l'espace interfoliaire (voir I.2.2.2.). L'ajout de 5 %m de MMT dans chaque grade a permis d'observer une contrainte seuil avec le modèle de Carreau-Yasuda qui s'est révélée croissante avec la baisse de masse molaire. Ainsi, le PLI, le PLE et le PLE-1 ont respectivement montré une contrainte seuil égale à 3026, 2568 et 944 Pa. Pour une même teneur, une contrainte seuil plus élevée indique une exfoliation plus développée [99,108]. Ainsi, le PLI a été le grade ayant atteint le meilleur niveau d'exfoliation et la cinétique d'intercalation a bien prédominé sur l'équilibre thermodynamique lors du procédé d'élaboration donné.

La haute masse molaire du PLE-1 permet d'expliquer sa tendance à cristalliser à froid lorsqu'il est chargé avec 5 %m de MMT plutôt qu'en refroidissant comme avec le PLI et le PLE (voir Figure 58). Le PLI et le PLE chargés auraient alors une meilleure propension à cristalliser en refroidissant, ce qui pourrait conduire à un certain gauchissement des pièces imprimées, même si ce phénomène est moins visible qu'avec d'autres matériaux courants en fabrication par filament fondu comme l'ABS [124]. Les propriétés thermiques en ATG ont montré moins d'impact avec la différence de grade du polymère. Aux incertitudes près, la variation avec le grade était négligeable. Les propriétés mécaniques ou l'imprimabilité des différents grades étaient à ce stade plus judicieux à comparer pour faire un choix au regard du développement de la morphologie avec le PLI. En effet, de plus hautes masses molaires conduisent à des propriétés mécaniques plus élevées, mais le développement de la morphologie exfoliée pourrait compenser cette différence.



Figure 58 : Comparaison des thermogrammes DSC des différents grades de PLA chargés avec 5 %m de MMT pour un refroidissement suivi d'une chauffe à 20 K/min: PLI/MMT (rouge), PLE/MMT (bleu) et PLE-1/MMT (vert)

Les essais en traction ont été réalisés sur des éprouvettes 5A de la norme ISO 527-2. Elles ont été imprimées à 230 °C et une vitesse de déplacement de buse à 60 mm/s dans un mode de fabrication à deux contours et un remplissage des couches à 45°/-45°. Les propriétés mécaniques en traction ont montré une différence négligeable entre le PLI/MMT et le PLE/MMT et des propriétés plus faibles pour le PLE-1/MMT (voir Tableau 29). En cause, le PLE-1/MMT imprimé a montré une faible cohésion des couches déposées ce qui a en partie conduit à une faible répétabilité des mesures (voir Figure 59c). La haute masse molaire du PLE-1 pourrait en être la cause puisque la haute viscosité inhérente tend à réduire la mobilité des chaînes polymères et donc la diffusion à l'interface des filaments déposés [14]. Les éprouvettes à base de PLI/MMT ont montré ce détachement des filaments mais en cours de traction comme il est possible de le voir avec les deux courbes qui semblent présenter une striction entre environ 4 et 6 % d'allongement (voir Figure 59a). Ce phénomène est dû à l'alignement des filaments déposés originellement à $45^{\circ}/-45^{\circ}$ dans le sens de traction (0°) qui se sont préalablement déliés pour permettre cette déformation (voir Figure 60). Le choix de la matrice PLA s'est alors penché vers le PLE qui a indiqué une meilleure cohésion interne des éprouvettes imprimées. De plus, non présenté, la matrice PLE a rendu un meilleur aspect de surface des éprouvettes que le PLI qui a présenté une forte rugosité. Le taux d'échec a également semblé plus important avec le PLE-1 et le PLI, bien que l'impression d'une dizaine d'éprouvettes ne soit pas suffisamment représentative pour l'affirmer.

Tableau 29 : Récapitulatif des modules de Young, des contraintes maximales, des allongements à maximum de contrainte, des contraintes à la rupture et des allongements à la rupture obtenus en traction sur des éprouvettes 5A imprimées avec les différents grades de PLA avec 5 % m de MMT

	E (MPa)	σ_M (MPa)	$\mathcal{E}_{M}\left(\% ight)$	σ_r (MPa)	$\varepsilon_r(\%)$
PLI/MMT	1549	45	5,4	38	5,8
	±95,6	±5,9	±0,73	±7,3	±0,86
PLE/MMT	1579	52	5,0	41	5,8
	±143,6	±6,2	±0,44	±11,4	±1,05
PLE-1/MMT	1330	39	4,3	30	5,0
	±267,0	±13,2	±0,91	±13,0	±1,46



Figure 59 : Courbes de traction sur les éprouvettes 5A imprimées des différents grades de PLA chargés avec 5 %m de MMT : (a) PLI/MMT, (b) PLE/MMT, et (c) PLE-1/MMT



Figure 60 : Photographie de la zone de rupture d'une éprouvette de type 5A imprimée à base de PLI chargé avec 5 % m de MMT

Annexes B. Données en diffraction des rayons X

Tableau 30 : Comparaison des distances interfoliaires et des nombres moyens de particules dans un empilement de feuillets de MMT pour la Cloisite[®] 30B et les différents nanocomposites de 0,5 à 7 % m après élaboration, de 3 et 5 % m après mise en forme et de 0,5 à 5 % m après impression

	Échantillon	20 (°)	Intensité (cps)	d ₀₀₁ (nm)	n_p	Morphologie
Tómoin	PLA	/	/	/	/	/
remoin	C30B	4,73	18207	1,87	20,1	Tactoïde
	PLA05	/	/	/	/	(Exfoliée)
	PLA1	/	/	/	/	(Exfoliée)
	PLA3	2,89	323	3,05	5,0	Intercalée
Granulés	PLA5	2,59	153	3,41	8,8	Intercalée
	PLA5	5,26	698	1,68	5,1	Tactoïde
	PLA7	2,77	6718	3,19	4,3	Intercalée
	PLA7	5,74	1779	1,54	5,2	Tactoïde
	PLA3	/	/	/	/	(Exfoliée)
Filament	PLA5	5,03	499	1,76	7,1	Tactoïde
	PLA5	7,52	/	1,17	/	Tactoïde
	PLA05	/	/	/	/	(Exfoliée)
	PLA1	/	/	/	/	(Exfoliée)
Imprimá	PLA3	/	/	/	/	(Exfoliée)
mprine	PLA5	2,59	/	3,41	/	Intercalée
	PLA5	5,20	300	1,70	5,0	Tactoïde
	PLA5	7,69	/	1,15	/	Tactoïde

Tableau 31 : Comparaison des pics de diffraction en DRX, pour 2 Θ compris entre 10 et 60°, associés au plan (*hkl*) et des tailles de cristallites pour le PLA chargé entre 0 à 5 % m en charge lamellaire après élaboration et après impression

	Échantillon	2 0 (°)	Intensité (cps)	(hkl)	d _{hkl} (nm)	τ (nm)
Témoin		14,86	704	(010)	0,60	/
		16,70	10091	(200)/(110)	0,53	20,1
	PLE-005	19,13	1785	(203)	0,46	17,9
		22,40	548	(210)	0,40	/
		14,63	/	(010)	0,60	/
		16,41	2376	(200)/(110)	0,54	30,9
	PLA03	18,60	421	(203)	0,48	/
		21,86	/	(210)	0,41	/
		15,04	527	(010)	0,59	/
	DIA1	16,52	13375	(200)/(110)	0,54	23,6
	PLAI	18,84	2890	(203)	0,47	18,7
Cronulás		22,22	511	(210)	0,40	/
Granules		14,86	534	(010)	0,60	/
		16,52	52568	(200)/(110)	0,54	25,9
	PLAS	18,84	9989	(203)	0,47	19,2
		22,22	510	(210)	0,40	/
		14,86	802	(010)	0,60	/
		16,47	75613	(200)/(110)	0,54	25,9
	PLAS	18,78	13225	(203)	0,47	19,6
		19,79	673	(210)	0,40	/
		16,47	15370	(200)/(110)	0,54	24,3
	PLA03	18,72	2433	(203)	0,47	23,0
		15,10	1124	(010)	0,59	/
		16,58	37988	(200)/(110)	0,53	23,6
	PLAI	18,90	6331	(203)	0,47	20,1
		22,28	515	(210)	0,40	/
T		14,86	566	(010)	0,60	/
Imprimes		16,52	28633	(200)/(110)	0,54	25,1
	PLA3	18,84	5197	(203)	0,47	18,3
		22,28	651	(210)	0,40	/
		14,92	784	(010)	0,59	/
		16,52	21715	(200)/(110)	0,54	25,1
	PLA5	18,84	3584	(203)	0,47	19,2
		21,98	776	(210)	0,40	/

Annexes C. Mise en œuvre des matériaux

C.1. Observations lors de l'élaboration des nanocomposites

Les données suivantes ont été relevées sur le panneau de contrôle de l'extrudeuse lors de l'élaboration des différentes formulations, allant du PLA témoin (PLA0) jusqu'au mélange maître (MM) à 13,2 %m en MMT (voir Tableau 32) :

- Le couple (exprimé en pourcentage du couple maximum) : Il est directement proportionnel à l'énergie mécanique spécifique pour un débit massique constant. Il donne une indication sur l'énergie mécanique fournie par le moteur pour appliquer une certaine rotation des vis.
- La pression (en bars) : Il s'agit de la pression mesurée dans le fourreau.
- La température en sortie de filière (en °C) : La température de la matière à la sortie de l'extrudeuse peut varier avec la température de consigne et avec l'auto-échauffement de la matière dû au cisaillement. Une viscosité élevée tend à augmenter l'auto-échauffement.

	PLA0	PLA05	PLA1	PLA3	PLA5	PLA7	MM
Couple (%)	58	53	49	45	42	39	38
EMS (kWh.kg ⁻¹)	120,3	109,9	101,7	93,4	87,1	80,9	78,8
Pression (bars)	13	14	13	11	14	11	9
Température sortie (°C)	209*	216	208	206	202	194	196

Tableau 32 : Couple, énergie mécanique spécifique, pression et température en sortie de filière lors de l'extrusion du PLA chargé entre 0 et 13,2 %m

*La température de consigne de la zone 7 a été diminuée de 10 °C pour le PLA témoin (passage de 180 °C à 170 °C sur cette zone) par rapport aux autres extrusions. L'absence de nanocharges ne permettant pas la tenue du PLA en sortie d'extrusion pour former un jonc⁸⁰, diminuer la température de sortie a été un bon moyen pour diminuer la viscosité et résoudre le problème.

La température peut sembler haute, supérieure à 200 °C⁸¹ pour certains passages. Cependant, il s'agit de températures relevées à la sortie d'extrusion, juste à l'entrée de l'orifice de sortie. Placé un centimètre

⁸⁰ Le polymère s'écoulait complètement et se tenait directement aux parois extérieures de la filière avec un effet Barus marqué. Ce gonflement de la matière était moins présent avec les NC, en plus d'avoir une meilleure tenue, et a facilité la mise en œuvre par rapport au PLA vierge.

⁸¹ Le fournisseur préconise de travailler le PLA entre 160 et 180 °C et de ne pas dépasser 200 °C.

plus profondément (dans la buse de sortie), le thermomètre relevait des températures inférieures à 200 °C. Cette augmentation subite de la température ne se produit qu'à la sortie où le cisaillement est important dû à l'engorgement de la matière, ce qui a conduit à un brusque auto-échauffement de la matière. Cette haute température ne se produit donc que pour un court laps de temps et est supposé non suffisant pour dégrader fortement la matrice PLA.

C.2. Démonstration de la conversion en fraction volumique

Pour cette démonstration, il est utile de noter que la fraction volumique en charge ne prend pas en compte la densité de la OMMT mais celle de la MMT, c'est-à-dire la C30B sans son contre-ion organique. En effet, et en particulier pour les feuillets exfoliés ou intercalés et dans une moindre mesure pour les tactoïdes ayant perdus leur onium⁸², seule la densité de la MMT native est considérée dans la part de fraction volumique de la charge présente dans la matrice. L'arrivée de l'onium dans la matrice est négligeable dans la modification de sa densité et de sa masse⁸³. La dilatation thermique est également négligée pour ce calcul et la densité du PLA, d_{PLA} , et celle de la MMT, d_{MMT} , sont respectivement prises égales à 1,26 et 2,86 (contre 1,98 pour la C30B) d'après les données des fournisseurs.

Considérons la fraction massique en MMT, Φ_m (Équation C-1), et la fraction volumique en MMT, Φ_v (Équation C-2), comme étant :

$$\Phi_m = \frac{m_{MMT}}{m_{MMT} + m_{PLA}}$$
C-1

$$\Phi_{v} = \frac{V_{MMT}}{V_{MMT} + V_{PLA}}$$
C-2

Avec m_{MMT} la masse de MMT, m_{PLA} la masse de PLA, V_{MMT} le volume de MMT et V_{PLA} le volume de PLA dans le système NC.

Le rapport des fractions s'écrit alors :

$$\frac{\Phi_m}{\Phi_v} = \frac{m_{MMT}}{V_{MMT}} \times \frac{V_{MMT} + V_{PLA}}{m_{MMT} + m_{PLA}}$$
C-3

⁸² Une diminution de l'espace interfoliaire pour les tactoïdes dans le PLA5 et le PLA7 avait suggéré la dégradation de l'onium ou le départ de celui-ci de cet espace (voir III.2.1.1.).

⁸³ L'erreur est maximale dans cette étude avec le PLA7 mais un rapide calcul montre qu'elle ne dépasse guère 2 % pour la masse de la matrice et moins de 1 % pour la densité. Le cas des NC plus faiblement chargés rend une erreur dérisoire par rapport aux erreurs sur la mesure de la fraction massique (jusqu'à 10 %).

En remplaçant ensuite les termes avec la masse volumique $\rho = m/V$ (soit également $V = m/\rho$) pour éliminer tous termes de volume, l'Équation C-3 devient :

$$\frac{\Phi_m}{\Phi_v} = \rho_{MMT} \times \frac{m_{MMT}/\rho_{MMT} + m_{PLA}/\rho_{PLA}}{m_{MMT} + m_{PLA}}$$
C-4

L'Équation C-4 peut être écrite avec les fractions massiques en MMT (Équation C-1) et sachant que, dans un système supposé binaire formé de PLA et de MMT (onium négligeable), la fraction massique en PLA dans le système NC vaut la fraction massique de ce qui n'est pas de la MMT, soit $(1 - \Phi_m)$:

$$\frac{\Phi_m}{\Phi_v} = \rho_{MMT} \times \left[\frac{\Phi_m}{\rho_{MMT}} + \frac{(1 - \Phi_m)}{\rho_{PLA}}\right]$$
C-5

L'Équation C-5 peut ensuite être réécrite comme suit en séparant la fraction volumique de la fraction massique puis en développant :

$$\Phi_{v} = \frac{\Phi_{m}}{\Phi_{m} + \rho_{MMT} / \rho_{PLA} - \Phi_{m} \rho_{MMT} / \rho_{PLA}}$$
C-6

Puisque la densité d'un composé est égale à la masse volumique de celui-ci divisée par la masse volumique de l'eau ($d = \rho/\rho_{H_2O}$), alors le rapport des masses volumiques est égal au rapport des densités et la fraction volumique en MMT s'écrit alors :

$$\Phi_{v} = \frac{\Phi_{m}}{\Phi_{m} + d_{MMT}/d_{PLA} - \Phi_{m}d_{MMT}/d_{PLA}}$$
C-7

Et elle peut être simplifiée comme suit en multipliant le dénominateur et le numérateur par d_{PLA}/Φ_m :

$$\Phi_{\nu} = \frac{d_{PLA}}{d_{PLA} + d_{MMT}/\Phi_m - d_{MMT}}$$
C-8

C.3. Échec d'impression du PLA7

Le PLA7 a passé l'étape de mise en forme sous forme de filament par l'extrudeuse monovis, mais n'a pas pu être imprimé par FFF. Le filament, plus rigide avec le fort ajout de MMT par rapport aux autres formulations, se cassait par deux manières : soit en déroulant le filament depuis sa bobine jusque vers l'imprimante⁸⁴, soit en passant dans la tête d'impression. En effet, le filament passe à travers une roue dentée qui, à la fois, tire le filament depuis sa bobine et le pousse vers la chambre de fusion puis la buse d'impression. Il s'agit de cette roue dentée qui contraint en compression le filament pour permettre le

⁸⁴ La déformation en flexion devient trop importante pour le filament de PLA7 puisque l'ajout de MMT tend à diminuer la contrainte maximale et la déformation à la rupture du matériau [37,78].

mouvement du filament sans glissement⁸⁵. Cette contrainte de compression ne peut pas être modifiée sans changer le système, et le filament de PLA7 n'a pas supporté cette contrainte et donc n'a pas pu être imprimé sous la forme d'éprouvettes de traction. Un système de roue en caoutchouc pourrait réduire la contrainte en compression tout en limitant le glissement et l'utilisation de bobine avec un plus grand rayon de courbure pourrait restreindre la déformation à une valeur sous celle de la déformation à la rupture du PLA7 lors de la sortie du filament de la bobine vers l'imprimante. Le PLA7 pourrait également être imprimé par dépôt de filament fondu en sortie grâce à un système d'impression utilisant des granulés en entrée plutôt qu'un filament (type système Freeformer par ARBURG).

⁸⁵ La vitesse de rotation de la roue dentée permet le contrôle du débit en sortie. Elle est calculée par la machine selon la hauteur de couche déposée, le taux de remplissage de l'éprouvette, la géométrie de la buse d'impression et la vitesse de déplacement de celle-ci. Un glissement entre le filament et la roue conduirait à modifier ce débit et donc le taux de remplissage.

Annexes D. Réponses mécaniques

D.1. Taguchi

Tableau 33 : Valeurs moyennes du module de Young, de la contrainte maximale, de l'allongement à maximum de contrainte et de l'allongement à la rupture obtenues en traction avec les écarts-types correspondants pour chacune des configurations du plan d'expériences Taguchi avec le PLA0

Configuration N°	E (MPa)	σ_M (MPa)	ε_M (%)	$\boldsymbol{\varepsilon}_{r}$ (%)
1	988 ±111	43,9 ±7,3	6,5 ±0,4	7,0 ±0,6
2	499 ±66	19,9 ±2,9	$6,0 \pm 1,4$	$6,5 \pm 1,2$
3	1003 ±60	49,3 ±3,0	7,0 ±0,2	8,5 ±0,9
4	1001 ±66	47,9 ±3,9	6,5 ±0,3	8,0 ±1,3
5	1012 ±53	49,8 ±4,6	7,0 ±0,3	$8,0 \pm 1,1$
6	1046 ±62	50,8 ±4,2	6,5 ±0,3	7,5 ±0,8
7	1158 ±22	57,4 ±1,0	7,0 ±0,3	9,0 ±1,0
8	1072 ± 37	54,3 ±1,8	$7,0\pm 0,1$	9,0 ±0,6

Tableau 34 : Valeurs moyennes du module de Young, de la contrainte maximale, de l'allongement à maximum de contrainte et de l'allongement à la rupture obtenues en traction avec les écarts-types correspondants pour chacune des configurations du plan d'expériences Taguchi avec le PLA05

Configuration N°	E (MPa)	σ_M (MPa)	ε_{M} (%)	$\boldsymbol{\varepsilon}_{r}$ (%)
1	1075 ±15	49,8 ±0,8	6,5 ±0,1	7,5 ±0,4
2	871 ±45	36,8 ±3,5	6,0 ±0,3	$8,0 \pm 1,4$
3	1114 ±39	52,6 ±0,4	6,5 ±0,1	$8,0 \pm 1,1$
4	1077 ±62	49,2 ±4,0	6,5 ±0,1	$7,5 \pm 0,5$
5	1021 ±84	44,7 ±5,2	6,0 ±0,3	7,5 ±0,8
6	1078 ±53	47,9 ±5,0	$6,0\pm0,5$	8,0 ±1,3
7	1086 ± 29	$49,9 \pm 1,5$	6,5 ±0,2	11,0 ±1,3
8	1068 ±44	48,8 ±1,9	6,5 ±0,4	9,0 ±2,3

Configuration N°	E (MPa)	σ_M (MPa)	ε_M (%)	$\boldsymbol{\varepsilon}_{r}$ (%)
1	1176 ± 18	54,7 ±1,0	6,5 ±0,3	12,5 ±4,6
2	1092 ±65	50,7 ±4,2	6,5 ±0,1	10,5 ±3,7
3	1161 ±16	55,9 ±0,7	$7,0\pm 0,2$	14,0 ±4,4
4	1191 ±16	54,9 ±0,6	6,5 ±0,1	12,0 ±1,4
5	1087 ±27	55,8 ±1,8	6,5 ±0,3	10,0 ±2,2
6	1146 ±26	53,2 ±0,7	6,5 ±0,1	10,5 ±2,9
7	1136 ± 19	52,2 ±1,1	6,5 ±0,5	11,5 ±4,5
8	1039 ± 58	51,7 ±1,4	7,5 ±1,0	12,0 ±1,7

Tableau 35 : Valeurs moyennes du module de Young, de la contrainte maximale, de l'allongement à maximum de contrainte et de l'allongement à la rupture obtenues en traction avec les écarts-types correspondants pour chacune des configurations du plan d'expériences Taguchi avec le PLA1

Tableau 36 : Valeurs moyennes du module de Young, de la contrainte maximale, de l'allongement à maximum de contrainte et de l'allongement à la rupture obtenues en traction avec les écarts-types correspondants pour chacune des configurations du plan d'expériences Taguchi avec le PLA3

Configuration N°	E (MPa)	σ_M (MPa)	ε_{M} (%)	$\boldsymbol{\varepsilon}_{r}\left(\boldsymbol{\mathscr{V}}\right)$
1	1291 ±31	55,0 ±0,4	$6,0\pm 0,2$	7,5 ±0,9
2	1083 ±29	46,8 ±5,0	6,5 ±0,7	11,0 ±4,6
3	1134 ±50	49,7 ±2,7	6,5 ±0,4	9,0 ±1,1
4	1190 ±13	49,8 ±0,6	6,5 ±0,3	8,5 ±1,7
5	1141 ±26	$50,5 \pm 1,6$	6,5 ±0,2	9,5 ±1,7
6	1036 ± 30	49,7 ±2,8	6,5 ±0,4	8,5 ±0,9
7	1159 ±21	49,6 ±2,9	6,5 ±0,5	7,5 ±0,7
8	1049 ±21	49,2 ±3,1	7,5 ±1,0	9,0 ±1,2

Configuration N°	E (MPa)	σ_M (MPa)	\mathcal{E}_{M} (%)	$\boldsymbol{\varepsilon}_{r}$ (%)
1	1310 ±48	48,7 ±0,9	6,0 ±0,2	$6,0\pm 0,2$
2	1256 ± 55	50,5 ±1,3	6,5 ±0,2	$7,0\pm 0,3$
3	1247 ±33	$48,8 \pm 1,1$	5,0 ±0,4	$6,0\pm 0,4$
4	1256 ±23	46,2 ±0,9	$6,0\pm0,1$	$6,0\pm 0,4$
5	1354 ± 16	57,5 ±1,4	6,5 ±0,2	$7,0\pm 0,4$
6	1239 ± 14	46,9 ±1,4	6,0 ±0,2	$6,0\pm 0,2$
7	1326 ± 10	48,4 ±0,7	5,5 ±0,4	5,5 ±0,4
8	1257 ±25	49,1 ±0,3	6,5 ±0,2	$6,5 \pm 0,2$

Tableau 37 : Valeurs moyennes du module de Young, de la contrainte maximale, de l'allongement à maximum de contrainte et de l'allongement à la rupture obtenues en traction avec les écarts-types correspondants pour chacune des configurations du plan d'expériences Taguchi avec le PLA5

D.2. Doehlert

Tableau 38 : Valeurs moyennes du module de Young et de la contrainte maximale obtenues en traction avec les écarts-types correspondants pour chacune des configurations des deux plans d'expériences de Doehlert avec le PLA0

Configuration N°	Point N° Premier plan	Point N° Second plan	E (MPa)	σ_M (MPa)
1	1	7	1269 ±5	63,9 ±0,8
2	2	3	1208 ±7	59,9 ±0,6
3	3		1204 ±9	61,4 ±0,5
4	4		1242 ±8	62,1 ±0,6
5	5		1216 ±3	$60,2 \pm 1,5$
6	6	5	1250 ± 13	63,1 ±0,3
7	7	4	$1210 \pm \! 17$	$60,0 \pm 0,2$
8		6	1154 ± 18	60,5 ±1,9
9		1	1182 ± 15	61,1 ±1,2
10		2	1146 ±12	59,6 ±0,6

Doehlert avec le PLA05						
Configuration N°	Point N° Premier plan	Point N° Second plan	E (MPa)	σ_M (MPa)		
1	1	7	1251 ±18	$60,8\pm0,8$		
2	2	3	1296 ±21	62,0 ±0,2		
3	3		1175 ±12	57,7 ±0,7		
4	4		1240 ±9	59,5 ±0,7		
5	5		1217 ± 10	59,1 ±0,7		
6	6	5	1239 ±22	60,4 ±0,6		
7	7	4	1243 ±19	61,9 ±1,7		
8		6	1212 ± 14	60,8 ±2,2		
9		1	1185 ±8	59,5 ±0,8		
10		2	1186 ±13	$62,5 \pm 1,2$		

Tableau 39 : Valeurs moyennes du module de Young et de la contrainte maximale obtenues en traction avec les écarts-types correspondants pour chacune des configurations des deux plans d'expériences de Doehlert avec le PLA05

Tableau 40 : Valeurs moyennes du module de Young et de la contrainte maximale obtenues en traction avec les écarts-types correspondants pour chacune des configurations des deux plans d'expériences de Doehlert avec le PLA1

Configuration N°	Point N° Premier plan	Point N° Second plan	E (MPa)	σ_M (MPa)
1	1	7	1257 ±20	60,6 ±0,3
2	2	3	1201 ±14	57,9 ±0,9
3	3		1226 ± 18	59,1 ±0,8
4	4		1189 ±34	58,5 ±0,5
5	5		1215 ±21	$60,7 \pm 0,5$
6	6	5	1244 ±20	$60,7\pm\!\!0,\!6$
7	7	4	1155 ±35	58,0 ±0,4
8		6	1189 ±8	58,4 ±1,6
9		1	1229 ±9	59,9 ±0,6
10		2	1255 ±12	63,4 ±0,5

Tableau 41 : Valeurs moyennes du module de Young et de la contrainte maximale obtenues en traction
avec les écarts-types correspondants pour chacune des configurations des deux plans d'expériences de
Doehlert avec le PLA3

Configuration N°	Point N° Premier plan	Point N° Second plan	E (MPa)	σ_M (MPa)
1	1	7	1397 ±11	59,4 ±1,4
2	2	3	1338 ± 13	56,3 ±0,6
3	3		1295 ±41	53,0 ±2,0
4	4		1345 ±27	56,7 ±0,9
5	5		1302 ± 19	56,9 ±1,7
6	6	5	1354 ± 19	$58,9 \pm 1,5$
7	7	4	1249 ±32	59,0 ±2,9
8		6	1337 ±12	58,4 ±0,4
9		1	1362 ± 18	58,5 ±0,9
10		2	1357 ±11	56,3 ±2,1

Tableau 42 : Valeurs moyennes du module de Young et de la contrainte maximale obtenues en traction avec les écarts-types correspondants pour chacune des configurations des deux plans d'expériences de Doehlert avec le PLA5

Configuration N°	Point N° Premier plan	Point N° Second plan	E (MPa)	σ_M (MPa)
1	1	7	1516 ±32	57,1 ±2,2
2	2	3	1448 ±24	51,7 ±1,7
3	3		1412 ± 11	48,8 ±2,0
4	4		1422 ±6	52,9 ±0,7
5	5		1506 ±8	58,6 ±2,4
6	6	5	1517 ±23	58,1 ±1,3
7	7	4	1425 ±6	53,9 ±1,3
8		6	1506 ± 17	54,5 ±2,7
9		1	1489 ±9	56,8 ±1
10		2	1500 ± 16	56,4 ±0,7

Annexes E. Modèles mathématiques

E.1. Taguchi

Tableau 43 : Valeur moyenne de l'ensemble des expériences, et effets des facteurs et des interactions du modèle mathématique théorique issu du plan d'expériences Taguchi avec le PLA0 et avec le module de Young et la contrainte maximale en tant que réponses

	<i>E</i> (MPa) 972		σ_M (MPa)
М			46	5,7
Niveau	1	2	1	2
E_A	-100	+100	-6,4	+6,4
E _B	-86	+86	-5,6	+5,6
E _C	+68	-68	+3,4	-3,4
E _D	+76	-76	+3,3	-3,3
I _{AB}	-43	+43	-2,8	+2,8
I _{AC}	+55	-55	+2,9	-2,9
I _{BC}	+46	-46	+2,3	-2,3

Tableau 44 : Valeur moyenne de l'ensemble des expériences, et effets des facteurs et des interactions du modèle mathématique théorique issu du plan d'expériences Taguchi avec le PLA05 et avec le module de Young et la contrainte maximale en tant que réponses

	<i>E</i> (N	MPa)	σ_M (MPa)
М	1049		47	7,5
Niveau	1	2	1	2
E_A	-14	+14	-0,4	+0,4
E _B	-38	+38	-2,7	+2,7
E _C	+25	-25	+1,8	-1,8
E _D	+30	-30	+1,7	-1,7
I _{AB}	-24	+24	-1,1	+1,1
I _{AC}	+35	-35	+2,3	-2,3
I _{BC}	+12	-12	+0,7	-0,7

	E (MPa)		σ_M (MPa)
М	1141		53	3,6
Niveau	1	2	1	2
E_A	+14	-14	+14	-14
E_B	+9	-9	+9	-9
E _C	+24	-24	+24	-24
E _D	+21	-21	+21	-21
I_{AB}	-30	+30	-30	+30
I _{AC}	-10	+10	-10	+10
I _{BC}	+7	-7	+7	-7

Tableau 45 : Valeur moyenne de l'ensemble des expériences, et effets des facteurs et des interactions du modèle mathématique théorique issu du plan d'expériences Taguchi avec le PLA1 et avec le module de Young et la contrainte maximale en tant que réponses

Tableau 46 : Valeur moyenne de l'ensemble des expériences, et effets des facteurs et des interactions du modèle mathématique théorique issu du plan d'expériences Taguchi avec le PLA3 et avec le module de Young et la contrainte maximale en tant que réponses

	<i>E</i> (N	APa)	σ_M (MPa)
М	1148		50,0	
Niveau	1	2	1	2
E_A	+27	-27	+27	-27
E_B	+15	-15	+15	-15
E _C	+33	-33	+33	-33
E _D	+46	-46	+46	-46
I _{AB}	-2	+2	-2	+2
I _{AC}	+5	-5	+5	-5
I _{BC}	+20	-20	+20	-20

	E (MPa)		σ_M (MPa)
М	12	.81	49	9,5
Niveau	1	2	1	2
E_A	-13	+13	-13	+13
E_B	+9	-9	+9	-9
E _C	+29	-29	+29	-29
E _D	+2	-2	+2	-2
I_{AB}	+7	-7	+7	-7
I _{AC}	-17	+17	-17	+17
I _{BC}	+14	-14	+14	-14

Tableau 47 : Valeur moyenne de l'ensemble des expériences, et effets des facteurs et des interactions du modèle mathématique théorique issu du plan d'expériences Taguchi avec le PLA5 et avec le module de Young et la contrainte maximale en tant que réponses

E.2. Doehlert

E.2.1. Modèles numériques

Tableau 48 : Coefficients et résidu du modèle mathématique théorique issu de chacun des plans d'expériences de Doehlert avec le PLA0 et avec le module de Young et la contrainte maximale en tant que réponses, et coefficient de détermination associé à chaque modèle

Terme	Coofficient -	Premier plan		Second plan	
I erine		E	σ_M	E	σ_M
Constante	a_0	1210,0	60,00	1269,0	63,9
Vitesse	a_1	15,3	0,83	-35,7	-0,12
Température	a_2	-15,6	-0,58	-14,4	-1,18
Vitesse x température	<i>a</i> ₁₂	-17,3	-2,54	19,6	1,33
Vitesse x vitesse	<i>a</i> ₁₁	45,5	3,00	-73,0	-3,35
Température x température	a ₂₂	-2,5	0,53	-81,7	-3,05
Résidu	ε	1,8	0,07	21,7	0,67
	R^2	0,9947	0,9982	0,7787	0,8439

Tableau 49 : Coefficients et résidu du modèle mathématique théorique issu de chacun des plans d'expériences de Doehlert avec le PLA05 et avec le module de Young et la contrainte maximale en tant que réponses, et coefficient de détermination associé à chaque modèle

Terme	Coofficient -	Premier	plan	Second]	plan
I erine	Coefficient —	Ε	σ_M	E	σ_M
Constante	a_0	1243,0	61,90	1251,0	60,80
Vitesse	<i>a</i> ₁	27,5	1,37	-42,2	-0,65
Température	<i>a</i> ₂	4,3	0,06	9,0	0,95
Vitesse x température	<i>a</i> ₁₂	57,2	1,73	-47,9	0,06
Vitesse x vitesse	<i>a</i> ₁₁	2,5	-1,75	-37,0	-0,10
Température x température	<i>a</i> ₂₂	-15,8	-2,22	-11,3	0,87
Résidu	Е	22,0	0,72	13,2	0,55
	R^2	0,6356	0,7872	0,8885	0,7264

Tableau 50 : Coefficients et résidu du modèle mathématique théorique issu de chacun des plans d'expériences de Doehlert avec le PLA1 et avec le module de Young et la contrainte maximale en tant que réponses, et coefficient de détermination associé à chaque modèle

Terme	Coofficient	Premier	plan	Second	plan
I erine	Coefficient	Ε	σ_M	E	σ_M
Constante	a_0	1155,0	58,00	1257,0	60,60
Vitesse	a_1	23,3	0,50	24,5	1,17
Température	<i>a</i> ₂	-9,2	-1,27	6,6	0,64
Vitesse x température	<i>a</i> ₁₂	-31,2	-0,69	62,9	4,50
Vitesse x vitesse	<i>a</i> ₁₁	68,0	1,55	-65,0	-1,65
Température x température	<i>a</i> ₂₂	66,0	1,62	-24,7	-0,12
Résidu	ε	10,7	0,55	12,5	0,22
	R^2	0,9046	0,8170	0,8933	0,9879
Tableau 51 : Coefficients et résidu du modèle mathématique théorique issu de chacun des plans d'expériences de Doehlert avec le PLA3 et avec le module de Young et la contrainte maximale en tant que réponses, et coefficient de détermination associé à chaque modèle

Towns	Coofficient -	Premier	Premier plan		plan
I erine	Coefficient	Ε	σ_M	E	σ_M
Constante	a_0	1249,0	59,00	1397,0	59,40
Vitesse	<i>a</i> ₁	33,1	1,78	38,0	-0,25
Température	<i>a</i> ₂	-6,6	-1,88	1,2	-1,36
Vitesse x température	<i>a</i> ₁₂	-5,2	0,75	20,8	0,29
Vitesse x vitesse	<i>a</i> ₁₁	122,0	-0,95	-91,5	-0,65
Température x température	<i>a</i> ₂₂	57,0	-3,32	-36,8	-2,35
Résidu	ε	7,2	0,43	18,5	0,01
	R^2	0,9775	0,9621	0,8355	0,9999

Tableau 52 : Coefficients et résidu du modèle mathématique théorique issu de chacun des plans d'expériences de Doehlert avec le PLA5 et avec le module de Young et la contrainte maximale en tant que réponses, et coefficient de détermination associé à chaque modèle

Towns	Coofficient -	Premier plan		Second plan	
I erine	Coefficient	E	σ_M	E	σ_M
Constante	a_0	1425,0	53,90	1516,0	57,10
Vitesse	a_1	39,2	1,80	28,2	1,15
Température	<i>a</i> ₂	-47,1	-4,68	-21,7	-1,30
Vitesse x température	<i>a</i> ₁₂	14,4	-1,96	36,4	4,79
Vitesse x vitesse	<i>a</i> ₁₁	44,0	1,10	-59,0	-1,75
Température x température	<i>a</i> ₂₂	46,3	0,17	-11,3	-1,98
Résidu	ε	7,8	0,30	3,8	0,30
	R^2	0,9728	0,9932	0,9885	0,9819

E.2.2. Surfaces de réponse



Figure 61 : Surface de réponse pour chacun des modèles mathématiques théoriques issus des plans d'expériences de Doehlert avec le PLA0 et avec le module de Young et la contrainte maximale en tant que réponses en fonction de la vitesse et de la température d'impression en unités codées



Figure 62 : Surface de réponse pour chacun des modèles mathématiques théoriques issus des plans d'expériences de Doehlert avec le PLA05 et avec le module de Young et la contrainte maximale en tant que réponses en fonction de la vitesse et de la température d'impression en unités codées











Figure 65 : Surface de réponse pour chacun des modèles mathématiques théoriques issus des plans d'expériences de Doehlert avec le PLA5 et avec le module de Young et la contrainte maximale en tant que réponses en fonction de la vitesse et de la température d'impression en unités codées

Annexes F. Analyse de la variance

F.1. Modes d'analyse

Quatre cas principaux ont été dégagés pour conduire un plan d'expériences et son ANOVA :

Cas A : Chaque configuration possède une seule réponse non moyennée. Les expériences ne sont pas répétées, la méthode est très rapide mais un fort niveau de confiance dans la réponse doit être présumé.

Cas B : Chaque configuration possède une seule réponse hormis la configuration centrale qui est répétée plusieurs fois (deux à quatre fois supplémentaires) sans être moyennée. La variance sur la réponse centrale sert d'étalon pour vérifier que les résultats sont répétables. Les répétitions peuvent être réalisées en début, en milieu et en fin d'expérimentation pour contrôler que le système ne varie pas dans le temps⁸⁶. L'ajout de points au centre augmente le nombre d'expériences et donc incrémente le degré de liberté associé d'autant. Cependant, la variance de l'erreur doit être présumée constante d'une configuration à une autre.

Cas C : Chaque configuration possède une réponse moyennée. Dans ce cas, une réponse moyenne à chaque configuration permet d'obtenir une meilleure confiance dans les résultats sur l'ensemble du modèle. La moyenne est cependant considérée comme une unique réponse dans le plan, le nombre de points est donc identique et le ddl inchangé.

Cas D : Chaque configuration possède une réponse moyennée et la configuration centrale est répétée plusieurs fois avec des réponses moyennes. Ce cas rassemble la confiance dans la réponse d'une configuration grâce à la moyenne (cas C) et le contrôle de la variabilité d'une réponse moyenne (cas B).

Passer d'un cas au suivant permet d'obtenir un modèle de plus en plus fiable. Cependant, le nombre d'expériences réelles augmente en même temps et un compromis doit être décidé entre le temps et le coût d'expériences, et la précision du modèle. Pour une étude à deux facteurs, le nombre d'expériences réelles passe de 7 expériences pour le cas A, à 9-12 expériences pour le cas B, puis 21-35 expériences au cas C et finalement 27-60 expériences au cas D. Aucun cas n'est préférable à un autre et seul l'expérimentateur peut décider⁸⁷. Toutefois, l'expérience peut conditionner le choix. Dans le cas des essais en traction comme dans cette étude, le résultat est peu fiable et une propriété mécanique n'est obtenue qu'avec un minimum de cinq expériences. Le cas A a automatiquement été rejeté. De même pour le cas B, malgré l'ajout de ddl sur le résidu, la forte variabilité des résultats en traction ne permet pas ce choix. D'ailleurs, les écarts-types expérimentaux pouvant aller du simple au déculpe ne

⁸⁶ Il s'agit d'une observation de la variation des facteurs non contrôlables telle qu'une variation de la température ambiante au cours de la journée ou de l'humidité avec la météo au cours d'une semaine.

⁸⁷ Le cas est B est néanmoins le cas le plus souvent utilisé par défaut pour mener un plan d'expériences. Il est très rapide et l'ajout de quelques répétitions peut suffire pour diminuer drastiquement la variance des résidus.

permettent pas de vérifier que la variance de l'erreur est uniforme sur l'ensemble d'un plan (voir du Tableau 38 au Tableau 42). Le cas C serait alors le cas préférable pour ne pas multiplier les expériences avec le cas D. Cependant, son choix est dépendant de l'influence des facteurs d'étude sur la réponse. Une réponse variant peu avec le choix de C conduirait à des modèles peu significatifs. Toutefois, ce problème peut être contournée. Il existe des variantes aux cas C et D (C' et D') qui ne nécessitent pas plus d'expériences réelles. En effet, utiliser les réponses moyennes cachent les différentes réponses à l'intérieur d'une configuration alors que leur variance peut être inséré dans le modèle en tant que variance des erreurs. De cette manière, le nombre de configurations devient égal au nombre d'expériences. Globalement, choisir le cas C' est une bonne alternative au cas D puisqu'il permet de ne pas multiplier le nombre d'expériences réelles tout en augmentant, dans la plupart des cas, la significativité du modèle. Le cas D' a peu d'intérêt puisque la répétition au centre serait superfétatoire aux répétitions sur chacune des configurations pour l'obtention d'un ddl des résidus correct.

F.2. Doehlert : plan initial

F.2.1. Importance des coefficients

F.2.1.1. Réponses moyennes

Tableau 53 : Analyses statistiques de l'importance des coefficients des modèles mathématiques issus du premier plan d'expériences de Doehlert avec le PLA0 en utilisant comme réponses les valeurs moyennes du module de Young et de la contrainte maximale de chaque configuration

Réponse	Coefficient	Valeur	Écart-type des coefficients	valeur-t	valeur-p
	a_0	1210	1,6973	712,881	0,0009
	a_1	15,3333	1,6973	9,0338	0,0702
E	<i>a</i> ₂	-15,5885	1,6973	-9,1841	0,0690
E	<i>a</i> ₁₂	-17,3205	1,6973	-10,2045	0,0622
	<i>a</i> ₁₁	45,5000	1,6973	26,8067	0,0237
	a ₂₂	-2,5000	1,6973	-1,4729	0,3797
	a_0	60	0,0617	972,111	0,0007
	<i>a</i> ₁	0,8333	0,0617	13,5015	0,0471
_	<i>a</i> ₂	-0,5774	0,0617	-9,3541	0,0678
σ_M	<i>a</i> ₁₂	-2,5403	0,0617	-41,1582	0,0155
	<i>a</i> ₁₁	3,0000	0,0617	48,6056	0,0131
	a ₂₂	0,5333	0,0617	8,6410	0,0733

Réponse	Coefficient	Valeur	Écart-type des coefficients	valeur-t	valeur-p
	a_0	1243	20,3680	61,027	0,0104
	<i>a</i> ₁	27,5000	20,3680	1,3502	0,4058
F	<i>a</i> ₂	4,3301	20,3680	0,2126	0,8666
L	<i>a</i> ₁₂	57,1577	20,3680	2,8062	0,2179
	<i>a</i> ₁₁	2,5000	20,3680	0,1227	0,9222
	a ₂₂	-15,8333	20,3680	-0,7774	0,5793
	a_0	61,9	0,6635	93,2925	0,0068
	<i>a</i> ₁	1,3667	0,6635	2,0598	0,2877
σ_M	<i>a</i> ₂	0,0577	0,6635	0,0870	0,9447
	<i>a</i> ₁₂	1,7321	0,6635	2,6105	0,2329
	<i>a</i> ₁₁	-1,7500	0,6635	-2,6375	0,3305
	a ₂₂	-2,2167	0,6635	-3,3408	0,1852

Tableau 54 : Analyses statistiques de l'importance des coefficients des modèles mathématiques issus du premier plan d'expériences de Doehlert avec le PLA05 en utilisant comme réponses les valeurs moyennes du module de Young et de la contrainte maximale de chaque configuration

Tableau 55 : Analyses statistiques de l'importance des coefficients des modèles mathématiques issus du premier plan d'expériences de Doehlert avec le PLA1 en utilisant comme réponses les valeurs moyennes du module de Young et de la contrainte maximale de chaque configuration

Réponse	Coefficient	Valeur	Écart-type des coefficients	valeur-t	valeur-p
	a_0	1155	9,8754	116,957	0,0054
	<i>a</i> ₁	23,3333	9,8754	2,3628	0,2549
F	<i>a</i> ₂	-9,2376	9,8754	-0,9354	0,5212
L	<i>a</i> ₁₂	-31,1769	9,8754	-3,1570	0,1953
	<i>a</i> ₁₁	68,0000	9,8754	6,8858	0,0918
	a ₂₂	66,0000	9,8754	6,6833	0,0946
	a_0	58	0,5092	113,904	0,0056
	<i>a</i> ₁	0,5000	0,5092	0,9819	0,5058
~	<i>a</i> ₂	-1,2702	0,5092	-2,4944	0,2427
σ_M	<i>a</i> ₁₂	-0,6928	0,5092	-1,3606	0,4035
	<i>a</i> ₁₁	1,5500	0,5092	3,0440	0,2021
	a ₂₂	1,6167	0,5092	3,1749	0,1943

Réponse	Coefficient	Valeur	Écart-type des coefficients	valeur-t	valeur-p
	a_0	1249	6,6505	187,806	0,0034
	<i>a</i> ₁	33,1333	6,6505	4,9821	0,1261
F	<i>a</i> ₂	-6,6395	6,6505	-0,9984	0,5005
L	<i>a</i> ₁₂	-5,1962	6,6505	-0,7813	0,5778
	<i>a</i> ₁₁	121,9500	6,6505	18,3370	0,0347
	a ₂₂	57,0167	6,6505	8,5733	0,0739
	a_0	59	0,4012	147,063	0,0043
	<i>a</i> ₁	1,7833	0,4012	4,4451	0,1409
_	<i>a</i> ₂	-1,8764	0,4012	-4,6771	0,1341
σ_M	<i>a</i> ₁₂	0,7506	0,4012	1,8708	0,3125
	<i>a</i> ₁₁	-0,9500	0,4012	-2,3680	0,2544
	a ₂₂	-3,3167	0,4012	-8,2671	0,0766

Tableau 56 : Analyses statistiques de l'importance des coefficients des modèles mathématiques issus du premier plan d'expériences de Doehlert avec le PLA3 en utilisant comme réponses les valeurs moyennes du module de Young et de la contrainte maximale de chaque configuration

Tableau 57 : Analyses statistiques de l'importance des coefficients des modèles mathématiques issus du premier plan d'expériences de Doehlert avec le PLA5 en utilisant comme réponses les valeurs moyennes du module de Young et de la contrainte maximale de chaque configuration

Réponse	Coefficient	Valeur	Écart-type des coefficients	valeur-t	valeur-p
	a_0	1425	7,2523	196,491	0,0032
	a_1	39,1667	7,2523	5,4006	0,1166
F	<i>a</i> ₂	-47,0540	7,2523	-6,4882	0,0974
L	<i>a</i> ₁₂	14,4338	7,2523	1,9902	0,2964
	<i>a</i> ₁₁	44,0000	7,2523	6,0671	0,1040
	a ₂₂	46,3333	7,2523	6,3889	0,0988
	a_0	53,9	0,2778	194,062	0,0033
	a_1	1,8000	0,2778	6,4807	0,0975
_	<i>a</i> ₂	-4,6765	0,2778	-16,8375	0,0378
σ_M	<i>a</i> ₁₂	1,9630	0,2778	7,0676	0,0895
	<i>a</i> ₁₁	1,1000	0,2778	3,9605	0,1575
	a ₂₂	0,1667	0,2778	0,6001	0,6560

F.2.1.2. Réponses indépendantes

Tableau 58 : Analyses statistiques de l'importance des coefficients des modèles mathématiques issus du premier plan d'expériences de Doehlert avec le PLA0 en utilisant comme réponses chacune des valeurs de module de Young et de contrainte maximale à chaque configuration

Réponse	Coefficient	Valeur	Écart-type des coefficients	valeur-t	valeur-p
	a_0	1210	1,5874	762,257	0,0008
	a_1	15,3333	1,5874	9,6595	0,0657
F	<i>a</i> ₂	-15,5885	1,5874	-9,8202	0,0646
E	<i>a</i> ₁₂	-17,3205	1,5874	-10,9113	0,0582
	<i>a</i> ₁₁	45,5000	1,5874	28,6634	0,0222
	a ₂₂	-2,5000	1,5874	-1,5749	0,3602
	a_0	60	0,1133	529,692	0,0012
	a_1	0,8333	0,1133	7,3568	0,0860
-	<i>a</i> ₂	-0,5774	0,1133	-5,0970	0,1233
σ_M	<i>a</i> ₁₂	-2,5403	0,1133	-22,4266	0,2387
	<i>a</i> ₁₁	3,0000	0,1133	26,4846	0,0240
	a ₂₂	0,5333	0,1133	4,7084	0,1332

Réponse	Coefficient	Valeur	Écart-type des coefficients	valeur-t	valeur-p
	a_0	1243	4,5798	271,409	0,0023
	a_1	27,5000	4,5798	6,0046	0,1051
F	<i>a</i> ₂	4,3301	4,5798	0,9455	0,5178
L	<i>a</i> ₁₂	57,1577	4,5798	12,4804	0,0509
	<i>a</i> ₁₁	2,5000	4,5798	0,5459	0,6819
	a ₂₂	-15,8333	4,5798	-3,4572	0,1793
	a_0	61,9	0,1861	332,543	0,0103
	a_1	1,3667	0,1861	7,3421	0,0862
~	a_2	0,0577	0,1861	0,3102	0,8085
σ_M	<i>a</i> ₁₂	1,7321	0,1861	9,3050	0,3333
	<i>a</i> ₁₁	-1,7500	0,1861	-9,4015	0,3305
	<i>a</i> ₂₂	-2,2167	0,1861	-11,9085	0,2698

Tableau 59 : Analyses statistiques de l'importance des coefficients des modèles mathématiques issus du premier plan d'expériences de Doehlert avec le PLA05 en utilisant comme réponses chacune des valeurs de module de Young et de contrainte maximale à chaque configuration

Tableau 60 : Analyses statistiques de l'importance des coefficients des modèles mathématiques issus du premier plan d'expériences de Doehlert avec le PLA1 en utilisant comme réponses chacune des valeurs de module de Young et de contrainte maximale à chaque configuration

Réponse	Coefficient	Valeur	Écart-type des coefficients	valeur-t	valeur-p
	a_0	1155	4,4251	261,011	0,0024
	a_1	23,3333	4,4251	5,2730	0,1193
F	<i>a</i> ₂	-9,2376	4,4251	-2,0876	0,2844
L	<i>a</i> ₁₂	-31,1769	4,4251	-7,0455	0,0898
	<i>a</i> ₁₁	68,0000	4,4251	15,3669	0,0414
	a ₂₂	66,0000	4,4251	14,9149	0,0426
	a_0	58	0,1338	433,435	0,0015
	a_1	0,5000	0,1338	3,7365	0,1665
_	<i>a</i> ₂	-1,2702	0,1338	-9,4920	0,0668
σ_M	<i>a</i> ₁₂	-0,6928	0,1338	-5,1775	0,1215
	<i>a</i> ₁₁	1,5500	0,1338	11,5832	0,0548
	a ₂₂	1,6167	0,1338	12,0814	0,0526

Réponse	Coefficient	Valeur	Écart-type des coefficients	valeur-t	valeur-p
	a_0	1249	4,3289	288,526	0,0022
	<i>a</i> ₁	33,1333	4,3289	7,6540	0,0827
F	<i>a</i> ₂	-6,6395	4,3289	-1,5338	0,3678
L	<i>a</i> ₁₂	-5,1962	4,3289	-1,2003	0,4422
	<i>a</i> ₁₁	121,9500	4,3289	28,1712	0,0226
	a ₂₂	57,0167	4,3289	13,1712	0,0482
	a_0	59	0,2907	202,967	0,0031
	<i>a</i> ₁	1,7833	0,2907	6,1349	0,1029
~	<i>a</i> ₂	-1,8764	0,2907	-6,455	0,0978
σ_M	<i>a</i> ₁₂	0,7506	0,2907	2,5820	0,2352
	<i>a</i> ₁₁	-0,9500	0,2907	-3,2681	0,1890
	a ₂₂	-3,3167	0,2907	-11,4097	0,0557

Tableau 61 : Analyses statistiques de l'importance des coefficients des modèles mathématiques issus du premier plan d'expériences de Doehlert avec le PLA3 en utilisant comme réponses chacune des valeurs de module de Young et de contrainte maximale à chaque configuration

Tableau 62 : Analyses statistiques de l'importance des coefficients des modèles mathématiques issus du premier plan d'expériences de Doehlert avec le PLA5 en utilisant comme réponses chacune des valeurs de module de Young et de contrainte maximale à chaque configuration

Réponse	Coefficient	Valeur	Écart-type des coefficients	valeur-t	valeur-p
	a_0	1425	3,3740	422,342	0,0015
	a_1	39,1667	3,3740	11,6082	0,0547
F	<i>a</i> ₂	-47,0540	3,3740	-13,9459	0,0456
L	<i>a</i> ₁₂	14,4338	3,3740	4,2779	0,1462
	<i>a</i> ₁₁	44,0000	3,3740	13,0407	0,0487
	a ₂₂	46,3333	3,3740	13,7323	0,0463
	a_0	53,9	0,2918	184,710	0,0034
	a_1	1,8000	0,2918	6,1684	0,1023
~	<i>a</i> ₂	-4,6765	0,2918	-16,0260	0,0397
σ_M	<i>a</i> ₁₂	1,9630	0,2918	6,7270	0,0939
	<i>a</i> ₁₁	1,1000	0,2918	3,7696	0,1651
	a ₂₂	0,1667	0,2918	0,5712	0,6696

F.2.2. Significativité des modèles

F.2.2.1. Réponses moyennes

Tableau 63 : Analyses de variance des modèles mathématiques issus du premier plan d'expériences de Doehlert avec le PLA0 en utilisant comme réponses les valeurs moyennes du module de Young et de la contrainte maximale de chaque configuration

Réponse	Source de variation	Somme des carrés (SC)	ddl	Carré moyen (CM)	valeur-F	valeur-p
	Modèle	3783,5476	5	756,7095	37,5228	0,1233
Ε	Erreur	20,1667	1	20,1667		
	Total	3803,7143	6		R_{aj}^2	0,9682
	Modèle	15,1619	5 3,0324		113,7143	0,0001
σ_{M}	Erreur	0,0267	1	0,0267		
	Total	15,1886	6		R_{aj}^2	0,9895

Tableau 64 : Analyses de variance des modèles mathématiques issus du premier plan d'expériences de Doehlert avec le PLA05 en utilisant comme réponses les valeurs moyennes du module de Young et de la contrainte maximale de chaque configuration

Réponse	Source de variation	Somme des carrés (SC)	ddl	Carré moyen (CM)	valeur-F	valeur-p
	Modèle	5065,4286	5	1013,0857	0,3489	0,8488
Ε	Erreur	2904,0000	1	2904,0000		
	Total	7969,4286	6		R_{aj}^2	-1,1864
	Modèle	11,3983	5	2,2797	0,7398	0,7026
σ_{M}	Erreur	3,0817	1	3,0817		
	Total	14,4800	6		R_{aj}^2	-0,2769

Réponse	Source de variation	Somme des carrés (SC)	ddl	Carré moyen (CM)	valeur-F	valeur-p
	Modèle	6469,0476	5	1293,8095	1,8952	0,4998
Ε	Erreur	682,6667	1	682,6667		
	Total	7151,7143	6		R_{aj}^2	0,4273
	Modèle	8,1021	5	1,6204	0,8928	0,6617
σ_{M}	Erreur	1,8150	1	1,8150		
	Total	9,9171	6		R_{aj}^2	-0,0981

Tableau 65 : Analyses de variance des modèles mathématiques issus du premier plan d'expériences de Doehlert avec le PLA1 en utilisant comme réponses les valeurs moyennes du module de Young et de la contrainte maximale de chaque configuration

Tableau 66 : Analyses de variance des modèles mathématiques issus du premier plan d'expériences de Doehlert avec le PLA3 en utilisant comme réponses les valeurs moyennes du module de Young et de la contrainte maximale de chaque configuration

Réponse	Source de variation	Somme des carrés (SC)	ddl Carré moyen (CM)		valeur-F	valeur-p
	Modèle	13471,5783	5	2694,3157	8,7025	0,2516
Ε	Erreur	309,6017	1	309,6017		
	Total	13781,1800	6		R_{aj}^2	0,8652
	Modèle	28,6276	5	5,7255	5,0818	0,3241
σ_M	Erreur	1,1267	1	1,1267		
	Total	29,7543	6		R_{aj}^2	0,7728

Tableau 67 : Analyses de variance des modèles mathématiques issus du premier plan d'expériences de Doehlert avec le PLA5 en utilisant comme réponses les valeurs moyennes du module de Young et de la contrainte maximale de chaque configuration

Réponse	Source de variation	Somme des carrés (SC)	ddl	Carré moyen (CM)	valeur-F	valeur-p
	Modèle	13153,2619	5 2630,6524		7,1453	0,2763
Ε	Erreur	368,1667	1	368,1667		
	Total	13521,4286	6		R_{aj}^2	0,8366
	Modèle	76,2171	5	15,8434	29,3397	0,1392
σ_M	Erreur	0,5400	1	0,5400		
	Total	76,7571	6		R_{aj}^2	0,9578

F.2.2.2. Réponses indépendantes

Tableau 68 : Analyses de variance des modèles mathématiques issus du premier plan d'expériences de Doehlert avec le PLA0 en utilisant comme réponses chacune des valeurs de module de Young et de contrainte maximale à chaque configuration

Réponse	Source de variation	Somme des carrés (SC)	ddl	Carré moyen (CM)	valeur-F	valeur-p
	Modèle	3783,5476	5	756,7095	8,5801	0,0001
Ε	Erreur	2557,6100	29	88,1934		
	Total	6341,1576	34		R_{aj}^2	0,5271
	Modèle	15,1619	5	3,0324	6,7514	0,0003
σ_{M}	Erreur	13,0233	29	0,4491		
	Total	28,1852	34		R_{aj}^2	0,4583

Tableau 69 : Analyses de variance des modèles mathématiques issus du premier plan d'expériences de Doehlert avec le PLA05 en utilisant comme réponses chacune des valeurs de module de Young et de contrainte maximale à chaque configuration

Réponse	Source de variation	Somme des carrés (SC)	ddl	Carré moyen (CM)	valeur-F	valeur-p
	Modèle	5065,4286	5	1013,0857	1,3800	0,2607
Ε	Erreur	21289,2300	29	734,1114		
	Total	26354,6586	34		R_{aj}^2	0,0529
	Modèle	11,3983	5	2,2797	1,8798	0,1287
σ_M	Erreur	35,1683	29	1,2127		
	Total	46,5667	34		R_{aj}^2	0,1146

contrainte maximale à chaque configuration									
Réponse	Source de variation	Somme des carrés (SC)	ddl	Carré moyen (CM)	valeur-F	valeur-p			
	Modèle	6469,0476	5	1293,8095	1,8878	0,1272			
Ε	Erreur	19875,1800	29	685,3510					
	Total	26344,2276	34		R_{aj}^2	0,1155			
	Modèle	8,1021	5	1,6204	2,5856	0,0473			
σ_M	Erreur	18,1750	29	0,6267					
	Total	26,2771	34		R_{ai}^2	0,1891			

Tableau 70 : Analyses de variance des modèles mathématiques issus du premier plan d'expériences de Doehlert avec le PLA1 en utilisant comme réponses chacune des valeurs de module de Young et de contrainte maximale à chaque configuration

Tableau 71 : Analyses de variance des modèles mathématiques issus du premier plan d'expériences de Doehlert avec le PLA3 en utilisant comme réponses chacune des valeurs de module de Young et de contrainte maximale à chaque configuration

Réponse	Source de variation	Somme des carrés (SC)	ddl Carré moyen (CM)		valeur-F	valeur-p
	Modèle	13471,5783	5	2694,3157	4,1080	0,0061
Ε	Erreur	19020,4083	29	655,8761		
	Total	32491,9867	34		R_{aj}^2	0,3137
σ_M	Modèle	28,6276	5	5,7255	1,9360	0,1188
	Erreur	85,7667	29	2,9575		
	Total	114,3943	34		R_{aj}^2	0,1210

Tableau 72 : Analyses de variance des modèles mathématiques issus du premier plan d'expériences de Doehlert avec le PLA5 en utilisant comme réponses chacune des valeurs de module de Young et de contrainte maximale à chaque configuration

Réponse	Source de variation	Somme des carrés (SC)	ddl	Carré moyen (CM)	valeur-F	valeur-p
	Modèle	13153,2619	5	2630,6524	6,6023	0,0003
Ε	Erreur	11554,9367	29	398,4461		
	Total	24708,1986	34		R_{aj}^2	0,4517
	Modèle	79,2171	5	15,8434	5,3160	0,0014
σ_{M}	Erreur	86,4300	29	2,9803		
	Total	165,6471	34		R_{aj}^2	0,3883

F.3. Doehlert : plan glissé

F.3.1. Importance des coefficients

F.3.1.1. Réponses moyennes

Tableau 73 : Analyses statistiques de l'importance des coefficients des modèles mathématiques issus du second plan d'expériences de Doehlert avec le PLA0 en utilisant comme réponses les valeurs moyennes du module de Young et de la contrainte maximale de chaque configuration

Réponse	Coefficient	Valeur	Écart-type des coefficients	valeur-t	valeur-p
	a_0	1269	20,0594	63,262	0,0101
	<i>a</i> ₁	-35,6667	20,0594	-1,7781	0,3262
E	a_2	-14,4338	20,0594	-0,7196	0,6029
	<i>a</i> ₁₂	19,6299	20,0594	0,9786	0,5069
	<i>a</i> ₁₁	-73,0000	20,0594	-3,6392	0,1707
	a ₂₂	-81,6667	20,0594	-4,0712	0,1533
	a_0	63,9	0,6172	103,530	0,0061
	a_1	-0,1167	0,6172	-0,1890	0,8811
~	a_2	-1,1836	0,6172	-1,9176	0,3060
σ _M	<i>a</i> ₁₂	1,3279	0,6172	2,1515	0,2770
	<i>a</i> ₁₁	-3,3500	0,6172	-5,4276	0,1160
	<i>a</i> ₂₂	-3,0500	0,6172	-4,9416	0,1271

Réponse	Coefficient	Valeur	Écart-type des coefficients	valeur-t	valeur-p
	a_0	1251	12,1900	102,625	0,0062
	a_1	-42,1667	12,1900	-3,4591	0,1792
Ε	<i>a</i> ₂	8,9489	12,1900	0,7341	0,5969
	<i>a</i> ₁₂	-47,9201	12,1900	-3,9311	0,1586
	<i>a</i> ₁₁	-37,0000	12,1900	-3,0353	0,2026
	a ₂₂	-11,3333	12,1900	-0,9297	0,5232
	a_0	60,8	0,5092	119,403	0,0053
	a_1	-0,6500	0,5092	-1,2765	0,4231
~	a_2	0,9526	0,5092	1,8708	0,3125
0 _M	<i>a</i> ₁₂	0,0577	0,5092	0,1134	0,9281
	<i>a</i> ₁₁	-0,1000	0,5092	-0,1964	0,8764
	a ₂₂	0,8667	0,5092	1,7020	0,3382

Tableau 74 : Analyses statistiques de l'importance des coefficients des modèles mathématiques issus du second plan d'expériences de Doehlert avec le PLA05 en utilisant comme réponses les valeurs moyennes du module de Young et de la contrainte maximale de chaque configuration

Tableau 75 : Analyses statistiques de l'importance des coefficients des modèles mathématiques issus du second plan d'expériences de Doehlert avec le PLA1 en utilisant comme réponses les valeurs moyennes du module de Young et de la contrainte maximale de chaque configuration

Réponse	Coefficient	Valeur	Écart-type des coefficients	valeur-t	valeur-p
	a_0	1257	11,5728	108,617	0,0059
	<i>a</i> ₁	24,5000	11,5728	2,1170	0,2809
F	<i>a</i> ₂	6,6395	11,5728	0,5737	0,6684
L	<i>a</i> ₁₂	62,9312	11,5728	5,4379	0,1158
	<i>a</i> ₁₁	-65,0000	11,5728	-5,6167	0,1122
	a ₂₂	-24,6667	11,5728	-2,1314	0,2793
	a_0	60,6	0,2006	302,102	0,0021
	a_1	1,1667	0,2006	5,8161	0,1084
_	<i>a</i> ₂	0,6351	0,2006	3,1660	0,1948
σ _M	<i>a</i> ₁₂	4,5033	0,2006	22,4499	0,0283
	<i>a</i> ₁₁	-1,6500	0,2006	-8,2256	0,0770
	a ₂₂	-0,1167	0,2006	-0,5816	0,6646

Réponse	Coefficient	Valeur	Écart-type des coefficients	valeur-t	valeur-p
	a_0	1397	17,1277	81,5639	0,0078
	a_1	38,0000	17,1277	2,2186	0,2696
F	<i>a</i> ₂	1,1547	17,1277	0,0674	0,9571
L	<i>a</i> ₁₂	20,7846	17,1277	1,2135	0,4388
	<i>a</i> ₁₁	-91,5000	17,1277	-5,3422	0,1178
	a ₂₂	-36,8333	17,1277	-2,1505	0,2771
	a_0	59,4	6,6.10 ⁻¹⁵	9.10 ¹⁵	0,0001
	a_1	-0,2500	6,6.10 ⁻¹⁵	-3,8.1013	0,0001
~	a_2	-1,3568	6,6.10 ⁻¹⁵	$-2,1.10^{14}$	0,0001
σ_M	<i>a</i> ₁₂	0,2887	6,6.10 ⁻¹⁵	4,4.10 ¹³	0,0001
	<i>a</i> ₁₁	-0,6500	6,6.10 ⁻¹⁵	-9,9.10 ¹³	0,0001
	a ₂₂	-2,3500	6,6.10 ⁻¹⁵	-3,6.1014	0,0001

Tableau 76 : Analyses statistiques de l'importance des coefficients des modèles mathématiques issus du second plan d'expériences de Doehlert avec le PLA3 en utilisant comme réponses les valeurs moyennes du module de Young et de la contrainte maximale de chaque configuration

Tableau 77 : Analyses statistiques de l'importance des coefficients des modèles mathématiques issus du second plan d'expériences de Doehlert avec le PLA5 en utilisant comme réponses les valeurs moyennes du module de Young et de la contrainte maximale de chaque configuration

Réponse	Coefficient	Valeur	Écart-type des coefficients	valeur-t	valeur-p
	a_0	1516	3,5490	427,165	0,0015
	<i>a</i> ₁	28,1667	3,5490	7,9366	0,0798
F	<i>a</i> ₂	-21,6506	3,5490	-6,1005	0,1034
L	<i>a</i> ₁₂	36,3731	3,5490	10,2489	0,0619
	<i>a</i> ₁₁	-59,0000	3,5490	-16,6245	0,0382
	a ₂₂	-11,3333	3,5490	-3,1934	0,1932
	a_0	57,1	0,2778	205,583	0,0031
	a_1	1,1500	0,2778	4,1405	0,1509
_	<i>a</i> ₂	-1,2990	0,2778	-4,6771	0,1341
0 <u>M</u>	<i>a</i> ₁₂	4,7920	0,2778	17,2532	0,0369
	<i>a</i> ₁₁	-1,7500	0,2778	-6,3007	0,1002
	a ₂₂	-1,9833	0,2778	-7,1408	0,0886

F.3.1.2. Réponses indépendantes

Tableau 78 : Analyses statistiques de l'importance des coefficients des modèles mathématiques issus du second plan d'expériences de Doehlert avec le PLA0 en utilisant comme réponses chacune des valeurs de module de Young et de contrainte maximale à chaque configuration

Réponse	Coefficient	Valeur	Écart-type des coefficients	valeur-t	valeur-p
	a_0	1269	4,2745	296,875	0,0021
	a_1	-35,6667	4,2745	-8,3440	0,0759
F	<i>a</i> ₂	-14,4338	4,2745	-3,3767	0,1833
E	<i>a</i> ₁₂	19,6299	4,2745	4,5923	0,1365
	<i>a</i> ₁₁	-73,0000	4,2745	-17,0779	0,0372
	a ₂₂	-81,6667	4,2745	-19,1054	0,0333
	a_0	63,9	0,1920	332,873	0,0019
	<i>a</i> ₁	-0,1167	0,1920	-0,6077	0,6523
6	<i>a</i> ₂	-1,1836	0,1920	-6,1655	0,1024
0 _M	<i>a</i> ₁₂	1,3279	0,1920	6,9174	0,0914
	<i>a</i> ₁₁	-3,3500	0,1920	-17,4511	0,0364
	a ₂₂	-3,0500	0,1920	-15,8883	0,0400

Réponse	Coefficient	Valeur	Écart-type des coefficients	valeur-t	valeur-p
	a_0	1251	3,5061	356,805	0,0018
	a_1	-42,1667	3,5061	-12,0266	0,0528
F	<i>a</i> ₂	8,9489	3,5061	2,5524	0,2377
L	<i>a</i> ₁₂	-47,9201	3,5061	-13,6676	0,0465
	<i>a</i> ₁₁	-37,0000	3,5061	-10,5530	0,0601
	a ₂₂	-11,3333	3,5061	-3,2325	0,1910
	a_0	60,8	0,2160	281,543	0,0023
	a_1	-0,6500	0,2160	-3,0099	0,2042
~	<i>a</i> ₂	0,9526	0,2160	4,4113	0,1419
0 _M	<i>a</i> ₁₂	0,0577	0,2160	0,2674	0,8337
	<i>a</i> ₁₁	-0,1000	0,2160	-0,4631	0,7239
	<i>a</i> ₂₂	0,8667	0,2160	4,0132	0,1555

Tableau 79 : Analyses statistiques de l'importance des coefficients des modèles mathématiques issus du second plan d'expériences de Doehlert avec le PLA05 en utilisant comme réponses chacune des valeurs de module de Young et de contrainte maximale à chaque configuration

Tableau 80 : Analyses statistiques de l'importance des coefficients des modèles mathématiques issus du second plan d'expériences de Doehlert avec le PLA1 en utilisant comme réponses chacune des valeurs de module de Young et de contrainte maximale à chaque configuration

Réponse	Coefficient	Valeur	Écart-type des coefficients	valeur-t	valeur-p
	a_0	1257	3,7965	331,096	0,0019
	<i>a</i> ₁	24,5000	3,7965	6,4533	0,0979
E	a_2	6,6395	3,7965	1,7489	0,3307
L	<i>a</i> ₁₂	62,9312	3,7965	16,5762	0,0384
	<i>a</i> ₁₁	-65,0000	3,7965	-17,1211	0,0371
	<i>a</i> ₂₂	-24,6667	3,7965	-6,4972	0,0972
	a_0	60,6	0,1360	445,688	0,0014
	a_1	1,1667	0,1360	8,5804	0,0739
_	a_2	0,6351	0,1360	4,6708	0,1343
σ_M	<i>a</i> ₁₂	4,5033	0,1360	33,1202	0,0192
	<i>a</i> ₁₁	-1,6500	0,1360	-12,1351	0,0523
	<i>a</i> ₂₂	-0,1167	0,1360	-0,8580	0,5485

Réponse	Coefficient	Valeur	Écart-type des coefficients	valeur-t	valeur-p
	a_0	1397	4,3191	323,446	0,0020
	<i>a</i> ₁	38,0000	4,3191	8,7981	0,0720
F	<i>a</i> ₂	1,1547	4,3191	0,2673	0,8337
L	<i>a</i> ₁₂	20,7846	4,3191	4,8122	0,1304
	<i>a</i> ₁₁	-91,5000	4,3191	-21,1849	0,0300
	a ₂₂	-36,8333	4,3191	-8,5298	0,0743
	a_0	59,4	0,2619	226,772	0,0028
	<i>a</i> ₁	-0,2500	0,2619	-0,9544	0,5148
σ_M	<i>a</i> ₂	-1,3568	0,2619	-5,1798	0,1214
	<i>a</i> ₁₂	0,2887	0,2619	1,1021	0,4691
	<i>a</i> ₁₁	-0,6500	0,2619	-2,4815	0,2439
	a ₂₂	-2,3500	0,2619	-8,9716	0,0707

Tableau 81 : Analyses statistiques de l'importance des coefficients des modèles mathématiques issus du second plan d'expériences de Doehlert avec le PLA3 en utilisant comme réponses chacune des valeurs de module de Young et de contrainte maximale à chaque configuration

Tableau 82 : Analyses statistiques de l'importance des coefficients des modèles mathématiques issus du second plan d'expériences de Doehlert avec le PLA5 en utilisant comme réponses chacune des valeurs de module de Young et de contrainte maximale à chaque configuration

Réponse	Coefficient	Valeur	Écart-type des coefficients	valeur-t	valeur-p
	a_0	1516	3,3372	454,267	0,0014
	<i>a</i> ₁	28,1667	3,3372	8,4401	0,0751
F	<i>a</i> ₂	-21,6506	3,3372	-6,4876	0,0974
L	<i>a</i> ₁₂	36,3731	3,3372	10,8991	0,0582
	<i>a</i> ₁₁	-59,0000	3,3372	-17,6793	0,0360
	a ₂₂	-11,3333	3,3372	-3,3960	0,1823
	a_0	57,1	0,2674	213,531	0,0030
	a_1	1,1500	0,2674	4,3005	0,1454
_	<i>a</i> ₂	-1,2990	0,2674	-4,8579	0,4177
σ _M	<i>a</i> ₁₂	4,7920	0,2674	17,9202	0,0131
	<i>a</i> ₁₁	-1,7500	0,2674	-6,5443	0,0965
	a ₂₂	-1,9833	0,2674	-7,4169	0,0853

F.3.2. Significativité des modèles

F.3.2.1. Réponses moyennes

Tableau 83 : Analyses de variance des modèles mathématiques issus du second plan d'expériences de Doehlert avec le PLA0 en utilisant comme réponses les valeurs moyennes du module de Young et de la contrainte maximale de chaque configuration

Réponse	Source de variation	Somme des carrés (SC)	ddl	Carré moyen (CM)	valeur-F	valeur-p
	Modèle	9912,7619	5	1982,5524	0,7039	0,7132
Ε	Erreur	2816,6667	1	2816,6667		
	Total	12729,4286	6		R_{aj}^2	-0,3276
	Modèle	14,4105	5	2,8821	1,0808	0,6197
σ_{M}	Erreur	2,6667	1	2,6667		
	Total	17,0771	6		R_{aj}^2	0,0631

Tableau 84 : Analyses de variance des modèles mathématiques issus du second plan d'expériences de Doehlert avec le PLA05 en utilisant comme réponses les valeurs moyennes du module de Young et de la contrainte maximale de chaque configuration

Réponse	Source de variation	Somme des carrés (SC)	ddl	Carré moyen (CM)	valeur-F	valeur-p
	Modèle	8291,2619	5	1658,2524	1,5942	0,5357
Ε	Erreur	1040,1667	1	1040,1667		
	Total	9331,4286	6		R_{aj}^2	0,3312
	Modèle	4,8193	5	0,9639	0,5311	0,7717
σ_{M}	Erreur	1,8150	1	1,8150		
	Total	6,6343	6		R_{aj}^2	-0,6415

Réponse	Source de variation	Somme des carrés (SC)	ddl	Carré moyen (CM)	valeur-F	valeur-p
	Modèle	7846,2143	5	1569,2429	1,6739	0,5255
Ε	Erreur	937,5000	1	937,5000		
	Total	8783,7143	6		R_{aj}^2	0,3596
	Modèle	22,9355	5	4,5871	16,2855	0,1859
σ_M	Erreur	0,2817	1	0,2817		
	Total	23,2171	6		R_{aj}^2	0,9258

Tableau 85 : Analyses de variance des modèles mathématiques issus du second plan d'expériences de Doehlert avec le PLA1 en utilisant comme réponses les valeurs moyennes du module de Young et de la contrainte maximale de chaque configuration

Tableau 86 : Analyses de variance des modèles mathématiques issus du second plan d'expériences de Doehlert avec le PLA3 en utilisant comme réponses les valeurs moyennes du module de Young et de la contrainte maximale de chaque configuration

Réponse	Source de variation	Somme des carrés (SC)	ddl	Carré moyen (CM)	valeur-F	valeur-p
	Modèle	10430,5000	5	2086,1000	1,0159	0,6333
Ε	Erreur	2053,5000	1	2053,5000		
	Total	12484,0000	6		R_{aj}^2	0,0131
	Modèle	9,8686	5	1,9737	7,4.10 ²⁶	0,0001
σ_{M}	Erreur	0,0000	1	0,0000		
	Total	9,8686	6		R_{aj}^2	1

Tableau 87 : Analyses de variance des modèles mathématiques issus du second plan d'expériences de Doehlert avec le PLA5 en utilisant comme réponses les valeurs moyennes du module de Young et de la contrainte maximale de chaque configuration

Réponse	Source de variation	Somme des carrés (SC)	ddl	Carré moyen (CM)	valeur-F	valeur-p
	Modèle	7542,6905	5	1508,5381	17,1101	0,1814
Ε	Erreur	88,1667	1	88,1667		
	Total	7630,8571	6		R_{aj}^2	0,9307
	Modèle	29,2800	5	5,8560	10,8444	0,2264
σ_{M}	Erreur	0,5400	1	0,5400		
	Total	29,8200	6		R_{aj}^2	0,8913

F.3.2.2. Réponses indépendantes

Tableau 88 : Analyses de variance des modèles mathématiques issus du second plan d'expériences de Doehlert avec le PLA0 en utilisant comme réponses chacune des valeurs de module de Young et de contrainte maximale à chaque configuration

Réponse	Source de variation	Somme des carrés (SC)	ddl	Carré moyen (CM)	valeur-F	valeur-p
	Modèle	9912,7619	5	1982,5524	3,1001	0,0231
Ε	Erreur	18545,6200	29	639,5041		
	Total	28458,3819	34		R_{aj}^2	0,2360
	Modèle	14,4105	5	2,8821	2,2346	0,0776
σ_M	Erreur	37,4033	29	1,2898		
	Total	51,8138	34		R_{aj}^2	0,1537

Tableau 89 : Analyses de variance des modèles mathématiques issus du second plan d'expériences de Doehlert avec le PLA05 en utilisant comme réponses chacune des valeurs de module de Young et de contrainte maximale à chaque configuration

Réponse	Source de variation	Somme des carrés (SC)	ddl	Carré moyen (CM)	valeur-F	valeur-p
	Modèle	8291,2619	5	1658,2524	3,8542	0,0084
Ε	Erreur	12477,2533	29	430,2501		
	Total	20768,5152	34		R_{aj}^2	0,2956
	Modèle	4,8193	5	0,9639	0,5905	0,7072
σ_M	Erreur	47,3350	29	1,6322		
	Total	52,1543	34		R_{aj}^2	-0,0641

contrainte maximale à chaque configuration							
Réponse	Source de variation	Somme des carrés (SC)	ddl	Carré moyen (CM)	valeur-F	valeur-p	
	Modèle	7846,2143	5	1569,2429	3,1107	0,0228	
Ε	Erreur	14629,5000	29	504,4655			
	Total	22475,7143	34		R_{aj}^2	0,2369	
	Modèle	22,9355	5	4,5871	7,0890	0,0002	
σ_M	Erreur	18,7650	29	0,6471			
	Total	41,7005	34		R_{aj}^2	0,4724	

Tableau 90 : Analyses de variance des modèles mathématiques issus du second plan d'expériences de Doehlert avec le PLA1 en utilisant comme réponses chacune des valeurs de module de Young et de contrainte maximale à chaque configuration

Tableau 91 : Analyses de variance des modèles mathématiques issus du second plan d'expériences de Doehlert avec le PLA3 en utilisant comme réponses chacune des valeurs de module de Young et de contrainte maximale à chaque configuration

Réponse	Source de variation	Somme des carrés (SC)	ddl	Carré moyen (CM)	valeur-F	valeur-p
	Modèle	10430,5000	5	2086,1000	3,1951	0,0203
Ε	Erreur	18934,5900	29	652,9169		
	Total	29365,0900	34		R_{aj}^2	0,2440
	Modèle	3,8686	5	1,9737	0,82191	0,5442
σ_{M}	Erreur	69,6400	29	2,4014		
	Total	79,5086	34		R_{aj}^2	-0,1107

Tableau 92 : Analyses de variance des modèles mathématiques issus du second plan d'expériences de Doehlert avec le PLA5 en utilisant comme réponses chacune des valeurs de module de Young et de contrainte maximale à chaque configuration

Réponse	Source de variation	Somme des carrés (SC)	ddl	Carré moyen (CM)	valeur-F	valeur-p
	Modèle	7542,6905	5	1508,5381	3,8700	0,0083
Ε	Erreur	11304,2600	29	389,8021		
	Total	18846,9505	34		R_{aj}^2	0,2968
	Modèle	29,2800	5	5,8560	2,3398	0,0668
σ_M	Erreur	72,5800	29	2,5028		
	Total	101,8600	34		R_{aj}^2	0,1646

Impression 3D et nanocomposites : Étude du comportement de mélanges PLA/argile appliquée à la fabrication additive par extrusion de matériaux

Le développement de la fabrication additive passe par celui de nouveaux matériaux biosourcés et par la modélisation des relations structure-propriétés-procédé. À ce titre, des nanocomposites à base d'acide polylactique et de silicates lamellaires organo-modifiés ont été étudiés en fabrication par filament fondu dans l'optique d'étendre cette technologie vers la production de pièces fonctionnelles et personnalisables. Le comportement de ces nanocomposites a été étudié (i) en matière d'évolution des propriétés à travers les différentes extrusions, (ii) en rhéologie et (iii) en fabrication par filament fondu selon les paramètres de procédé. Les nanocomposites ont été élaborés par extrusion bivis, mis sous forme de filament par extrusion monovis, puis imprimés. Les analyses en DRX et en MET ont montré une évolution de l'état intercalé/exfolié des nanocharges après chaque extrusion. Les analyses en rhéologie linéaire et non linéaire, couplées à la caractérisation des formulations par ATG et par GPC, ont permis d'établir des modèles rhéologiques multidimensionnels. Ces modèles ont été comparés à ceux issus de la méthodologie des plans d'expériences et ont permis avec la tomographie de révéler (i) des interactions thermocinétiques non négligeables sur la mésostructure, (ii) de nouveaux modes de défauts de déposition, (iii) une optimisation des propriétés mécaniques en traction *via* le procédé d'impression fonction de la formulation et (iv) une meilleure imprimabilité pour les nanocomposites chargés entre 3 et 5 % m.

Fabrication additive, fabrication par filament fondu, matériau biosourcé, rhéologie, plan d'expériences

3D printing and nanocomposites: Study of the behavior of PLA/clay mixtures applied to material extrusion additive manufacturing

The development of additive manufacturing involves the development of new biobased materials and the modeling of structure-properties-process relationships. Therefore, nanocomposites based on polylactic acid and organomodified layered silicates have been studied in fused filament fabrication with the aim of extending this technology towards the small series production of functional and customizable parts. The behavior of these nanocomposites has been studied (i) in terms of properties evolution through different extrusions, (ii) in rheology and (iii) in fused filament fabrication in function of process parameters. In that way, the nanocomposites were compounded by twinscrew extrusion, shaped into a filament by single-screw extrusion, and finally printed. The XRD and TEM analyzes showed an evolution of the intercalated/exfoliated state of the nanofillers after each extrusion. The analyzes in linear and nonlinear rheology, associated with the characterization of compounds by TGA and GPC, helped establishing multidimensional rheological. These models were compared with those resulting from the experimental design methodology and revealed thanks to tomography analyzes (i) non-negligible thermokinetic interactions with an effect on the mesostructure, (ii) new modes of deposition defects, (iii) an optimization of tensile mechanical properties *via* the printing process depending on the formulation, and (iv) an enhanced printability for nanocomposites containing 3 to 5 wt% of silicate.

Additive manufacturing, fused filament fabrication, biobased material, rheology, design of experiments

Discipline : CHIMIE

Spécialité : Sciences et Génie des Matériaux

Université de Reims Champagne-Ardenne LISM – EA 4695 UFR Sciences Exactes et Naturelles – Case 18 BP 1039 51687 REIMS Cedex 2