

Titre: Conception d'un montage de microfabrication pour les nanocomposites à base de résines thermoplastiques
Title: nanocomposites à base de résines thermoplastiques

Auteur: Mounir Bouchaar
Author:

Date: 2011

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Bouchaar, M. (2011). Conception d'un montage de microfabrication pour les nanocomposites à base de résines thermoplastiques [Master's thesis, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/544/>
Citation:

Document en libre accès dans PolyPublie Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/544/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Daniel Therriault, & Martin Lévesque
Advisors:

Programme: Génie mécanique
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

CONCEPTION D'UN MONTAGE DE MICROFABRICATION POUR LES
NANOCOMPOSITES À BASE DE RÉSINES THERMOPLASTIQUES

MOUNIR BOUCHAAR

DÉPARTEMENT DE GÉNIE MÉCANIQUE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE MÉCANIQUE)

AVRIL 2011

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

CONCEPTION D'UN MONTAGE DE MICROFABRICATION POUR LES
NANOCOMPOSITES À BASE DE RÉSINES THERMOPLASTIQUES

Présenté par : BOUCHAAR Mounir

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

Mme HEUZEY Marie-Claude, Ph.D., présidente

M. THERRIAULT Daniel, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. LÉVESQUE Martin, Ph.D., membre et codirecteur de recherche

M. BOUKHILI Rachid, Ph.D., membre

DÉDICACE

À ma mère et mon père

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je commencerai mes remerciements par mes directeurs de recherche : les professeurs Daniel THERRIAULT et Martin LÉVESQUE. Je les remercie pour avoir cru en moi dès mon arrivée à l'École Polytechnique de Montréal, de m'avoir confié un projet très formateur et innovant et surtout d'avoir été présents et à l'écoute tout au long du déroulement de ma maîtrise. Je remercie aussi Mme Nathalie CHAPLEAU pour sa précieuse aide ainsi que toute l'équipe partenaire du projet à l'institut des matériaux industriels, laboratoires de recherches du conseil national de recherches Canada (CNRC-IMI). Je remercie aussi M. Guy Gironne pour ses conseils lors de la conception et du dimensionnement du module de microfabrication. Je remercierai aussi les associés de recherche : Mme Isabelle Nowlan, Mme Weawkamol Leelapornpisit et Mme Catherine Billote. Je n'oublie pas mes collègues du laboratoire mécaniques multi-échelles LM² pour leur temps et leur gentillesse et avec qui j'ai partagé des moments agréables. Pour finir, je souhaiterai remercier mes parents qui étaient toujours à mes côtés et n'ont cessé de me soutenir.

RÉSUMÉ

L'introduction des nano-charges dans le milieu des résines donna naissance aux nanocomposites et révolutionna l'univers des matériaux. Les nanocomposites sont à l'instar des composites traditionnels un mélange de résine et d'une charge avec au moins une dimension nano-scopique. Dans le cadre de notre projet, nous avons travaillé avec un nanocomposite à base de résine thermoplastique : acide polylactique, combinée avec un nano-argile « Cloisite 30B ». Ce nanocomposite a été préparé par l'Institut des Matériaux Industriels utilisant la méthode de la voie fondu. L'avantage de cette résine réside dans sa dégradabilité ainsi que sa biocompatibilité. Ainsi, le produit final peut facilement s'adapter à des applications portants sur l'alimentaire ou le biomédical.

L'objectif principal du projet est l'amélioration des propriétés barrières des nanocomposites par l'orientation des charges. Cette orientation est la conséquence du cisaillement qui se produit à l'intérieur du module de microfabrication. Pour réaliser tout ceci, on a dans un premier temps conçu un montage spécifique pour la microfabrication par écriture-directe, ensuite on a fabriqué des filaments, des microfilms et des structures 3d pour les caractériser à la fin et mesurer les performances de ces structures.

Les résines thermoplastiques et plus particulièrement l'acide polylactique possède une viscosité assez importante. Cette caractéristique nous oblige à travailler avec des hautes pressions et des températures à la limite d'endommagement de la résine et des agents tensio-actifs présents sur les nano-argiles. Malheureusement cette combinaison engendre aussi des problèmes d'étanchéités qui prennent une ampleur ingérable lors de l'utilisation des aiguilles dont le diamètre est inférieur à 250 µm. Malgré ceci et après de multiples réglages, on a réussi à réaliser des microfilaments de 150 µm de diamètre, des films de 600 µm d'épaisseur et des micro-échafaudages sur une surface de 4 cm².

Dans le but de mesurer les performances de ces structures, nous avons réalisé des tests mécaniques, des tests de propriétés barrières et des analyses aux différents microscopes électroniques pour essayer de comprendre les résultats obtenus suites à ces tests. Au sujet des tests mécaniques nous avons remarqué une chute de la performance des microfilaments, expliquée par l'endommagement par la température à la fois de la résine et des agents tensio-actifs présent sur les lamelles de nano-argiles. Pour les propriétés barrières, nous avons comparé

deux films l'un fabriqué par écriture directe et l'autre par presse et nous avons remarqué un gain impressionnant pour l'échantillon de l'écriture directe. Pour finir, les travaux de ce mémoire serviront de base pour le développement de plusieurs applications autour des microstructures en matériaux biocompatibles performants comme des structures à porosité contrôlée ou des capsules pour médicaments avec de meilleures propriétés barrières qui permettrait de les préserver pour une plus longue durée.

ABSTRACT

The introduction of nano-materials into resins field lead to the creation of the nanocomposites. Nanocomposites are similar to traditional composites; the main difference is the nanosize of one component. This creation is starting up a new revolution into the world of materials.

The following report deals with a nanocomposite based on a thermoplastic resin (Polylactic acid PLA) and a nanoclay (Cloisite 30B). This nanocomposite was engineered by the Institute of Industrial Material (IMI-CNRC) using a twin screw extruder machine. The main objective of the project is to enhance the mechanical and the barrier properties by working on the orientation of nanoclay-layers. This control of the orientation is possible thanks to the shearing that is happening inside the microfabrication module. To achieve this goal, we started by designing the direct-write module for thermoplastic materials, then we made different structures like microfilaments, microfilms, and micro-scaffolds and finally we analyzed these structure's performance.

Creating thermoplastics based on nanocomposites is still being a new process, many calibration tests were needed to find the limits and the optimal setting for the setup. The main hurdles were directly linked to the higher viscosity of the thermoplastic resins. Because of this property, we were forced to use settings close to the limits of the setup. This choice sometimes generated leaks specially while using the 250 μm needle. Regardless of these difficulties, the module was able to produce microfilaments with a diameter of 150 μm and microfilms with a thickness of 600 μm and microscaffolds with an area of 4 cm^2 .

Preliminary mechanical tests were performed on the microfilaments, so as to define barrier properties. An electronic microscope analysis was done to better understand mechanical results. The mechanical tests showed a drop in the performances of the microfilaments. This is might be due to the high temperature used during the process. Through microscope analysis, aggregates of the nanoclays were observed.

While comparing the barrier properties between two samples (one made by direct-write technique and the other one using a press machine) an impressive improvement becomes clear on the direct-write sample. These results represent the basis for many future works that are going to use these structures for biomedical or food industry applications.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	III
REMERCIEMENTS	IV
RÉSUMÉ.....	V
ABSTRACT	VII
TABLE DES MATIÈRES	VIII
LISTE DES TABLEAUX.....	XI
LISTE DES FIGURES	XII
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1. REVUE CRITIQUE DE LA LITTÉRATURE	3
1 Définition d'un nanocomposite	3
1.1 Présentation des nano-charges	3
1.1.1 Les Phyllosilicates	3
1.1.2 Traitements des nano-argiles	5
1.2 Fabrication des nanocomposites.....	7
1.2.1 Principe du procédé de polymérisation in-situ	7
1.2.2 Principe du procédé par voie fondue	7
1.2.3 Influence des paramètres de mise en œuvre	8
1.3 Types de nanocomposites.....	9
1.3.1 Morphologie exfoliée.....	10
1.3.2 Morphologie intercalée	10
1.4 Techniques de microfabrication	11
1.4.1 Fabrication par micro-injection	11
1.4.2 Stéréolithographie	12

1.4.3 Écriture directe.....	13
1.5 Principales techniques de caractérisations des matériaux thermoplastiques et ses nanocomposites	17
1.5.1 Essais mécaniques	17
1.5.2 Propriétés barrières	19
1.6 Bilan de la revue de littérature	20
CHAPITRE 2 MONTAGE DE MICROFABRICATION POUR RÉSINES THERMOPLASTIQUES	22
2.1 Objectifs	22
2.2 Éléments de conception et dimensionnement	23
2.2.1 Montage de microfabrication par écriture directe	23
2.2.2 Support de seringue	26
2.2.3 Seringue métallique	26
2.2.4 Collier chauffant	29
2.2.5 Vérin pneumatique.....	30
2.2.6 Isolation thermique	32
2.3 Bilan de la conception du montage	33
CHAPITRE 3 MATÉRIAUX ET PROCÉDURE DE FABRICATION	34
3.1 Matériaux nanocomposites.....	34
3.2 Procédure d'utilisation du montage de microfabrication	35
3.2.1 Préparation	35
3.2.2 Calibration du montage.....	38
3.2.3 Procédure de fabrication	40
3.2.4 Démontage et entretien	41
3.2.5 Limites du montage	42

CHAPITRE 4 FABRICATIONS DES MICROSTRUCTURES THERMOPLASTIQUES....	43
4.1 Fabrication de filaments	43
4.2 Fabrication de films.....	46
4.3 Fabrication d'échafaudages 3d.....	48
4.4 Bilan des différentes fabrications	50
CHAPITRE 5 CARACTÉRISATION MÉCANIQUE ET ANALYSES MICROSCOPIQUES.	
.....	51
5.1 Tests mécaniques.....	51
5.1.1 Tests de traction.....	51
5.1.2 Propriétés barrières	56
5.2 Imagerie.....	59
5.3 Bilan	62
CONCLUSION	63
BIBLIOGRAPHIE	65
ANNEXE	72

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 Synthèse des différentes réalisations par les procédés d’écriture directe.....	15
Tableau 2.1 Synthèse des différents critères de conception du module de microfabrication	23
Tableau 2.2 Liste des éléments du montage de microfabrication	25
Tableau 2.3 Résumé des éléments constituants la seringue métallique	27
Tableau 3.1 Exemple de valeurs de hauteur prises lors de la calibration en hauteur.....	39
Tableau 4.1 Paramètres utilisé pour la fabrication de filaments à base de PLA chargé à 2% de Cloisites 30B et les résultats des fabrications	45
Tableau 4.2 Paramètres utilisés lors de la fabrication des films (3x3 cm) avec les épaisseurs obtenues. Le matériau utilisé est un nanocomposite à base de PLA avec un chargement de 2% de nano-argiles 30B.	47
Tableau 4.3 Paramètres de fabrications utilisées pour fabriquer des micro-échafaudages composés de 6 plans et une base de superficie de 4 cm ²	49
Tableau 5.1 Résultats des tests mécaniques obtenus à l'aide du montage de micro-tension	53
Tableau 5.2 Résultats obtenus lors des tests de tension sous DMA. Les microfilaments utilisés ont été fabriqués à partir de résine pure PLA, de nanocomposites PLA+2% 30B et de PLA+4% 30B.	55

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 Structure cristallographique des Kaolinites. On voit les deux couches tétraédriques et octaédriques dont se compose cette famille d'argiles [14].	4
Figure 1.2 Structure cristallographique d'un Smectites : la montmorillonite. On remarque l'empilement des trois couches T.O.T [14].....	5
Figure 1.3 Différentes possibilités théoriques d'arrangement des chaines d'ions d'alkyles entre les feuilles de nano-argiles : a) Configuration monocouche: Les feuillets de nano-argiles sont séparés par une seule couche de chaines hydrocarbonées b) configuration bicouche c) et d) configurations dites paraffiniques qui apparaissent lors de l'augmentation de la quantité des agents tensioactifs [17].....	6
Figure 1.4 a) Schéma représentant la technique de polymérisation in situ. b) Schéma représentant la technique du procédé par voie fondue.....	8
Figure 1.5 a) Exemple d'une vis fournissant un haut cisaillement mécanique. On remarque que les pas de la vis varient tout le long de cette dernière. b) Dispositif de mélange avec une extrudeuse bi-vis et module d'ultrasons.	9
Figure 1.6 a) Schéma d'une morphologie exfoliée, les lamelles sont séparées et orientées dans des directions différentes. b) Schéma d'une morphologie intercalée, les différents feuillets restent regroupés mais la distance entre eux est augmentée suite à l'insertion des molécules de la résine à l'intérieur des espaces les séparant [3, 16, 29, 30].....	11
Figure 1.7 Schéma d'un montage pour la fabrication par micro-injection. L'installation se compose d'un vis de mélange traditionnel et un encart qui détaille la partie d'injection [33].	12
Figure 1.8 Processus de fabrication d'un objet par stéréolithographie. Sur ce schéma, on voit deux possibilités : la première selon laquelle on part d'un produit nouveau et la deuxième avec un article déjà existant.....	13
Figure 1.9 (a) Schéma représentant les différents paramètres importants dans le procédé d'écriture par encre. (b) différents profils de vitesse à travers le seringue pour : i fluide Newtonien, ii fluide rhéofluidifiant, iii fluide à seuil et iv un écoulement piston [39].....	14

Figure 1.10 a) Modélisation du module d'écriture directe avec durcissement de la résine par rayon ultraviolet. Ce procédé permet la fabrication de structures tridimensionnelles complexes comme les ressorts [36]. b) L'image supérieure est une modélisation du micro-ressort qui va être fabriqué par écriture directe. L'image inférieure est une photo du micro-ressort en nanocomposites chargés avec des nanotubes de carbones [36]. c) Schéma montrant les différents composants du montage de microfabrication de structures à base de résine thermoplastique [45]. d) Micro-ressort fabriqué à base de PLA pure par écriture directe. Le diamètre de l'aiguille utilisée est 0.2 mm et la température de fabrication est 175°C [45].....	16
Figure 1.11 Schéma d'un des premiers modèles d'écriture directe. Ce modèle était adaptable aux résines thermoplastiques et thermodurcissables, aux verres et même à certains métaux. [43]	17
Figure 1.12 Effet du taux de charge sur le module de Young (▲) et l'allongement à la rupture (●). Les matériaux utilisés sont des nanocomposites à base de PLA et de Nano-argiles (Cloisite 20A) [5].	18
Figure 1.13 Schématisation de la tortuosité au sein d'un nanocomposite à charge lamellaire et du cheminement probable des particules de gaz [3].	19
Figure 2.1 a) Dessin d'assemblage des différents éléments du module. b) Schéma du module de microfabrication de filaments à base de résines thermoplastiques avec un encart qui montre le module spécifique pour les résines thermoplastiques.	24
Figure 2.2 (a) Modélisation du support de seringue en vue isométrique et en section (b). Dans le creux à l'intérieur du support vient s'insérer la seringue métallique et le thermocouple. Ce dernier s'insère à travers un trou qui se trouve à l'intérieur de la rainure présente en bas du support.....	26
Figure 2.3 a) Modélisation et b) photo des différents constituants de la seringue	28
Figure 2.4 a) Section de la partie inférieure de la seringue avec l'aiguille et le joint métallique (en gris). b) Vue de coupe d'une moitié du joint avec l'aiguille.	29
Figure 2.5 a) Schéma indiquant les éléments de simplifications prises en compte dans les calculs [22, 56] b) modélisation de l'aiguille avec schématisation des paramètres de calcul r et R ..	30

Figure 2.6 Évolution de la vitesse d'écoulement en fonction de la position par rapport à l'axe de l'aiguille	31
Figure 2.7 a) Modélisation du module de microfabrication à base de résines thermoplastiques avec la couche d'isolation thermique. b) Modélisation du piston de compression où l'on voit les joints d'étanchéité en PTFE.....	32
Figure 3.1 Schéma synthétisant les grandes étapes de la fabrication de nanocomposites à base de résines thermoplastiques par procédure de mélange par voie fondue et utilisant l'étape du Masterbatch.	34
Figure 3.2 Photographie montrant la seringue métallique assemblée	36
Figure 3.3 Schéma des étapes principales de l'installation du module d'écriture directe à base de résines thermoplastiques. a) Installation du collier chauffant, le thermocouple et la tige de fixation sur le support de seringue. b) Mise en place des vis du support de vérin et insertion de la seringue. c) Fixation du module sur le robot de déposition. d) Déposition de la couche d'isolation thermique et insertion du piston de compression. e) Installation du vérin pneumatique. f) Branchement du module avec le régulateur thermique et le régulateur pneumatique du vérin.	37
Figure 3.4 a) Photo de coupe de différents filaments réalisés avec des hauteurs d'aiguilles dont la valeur est inscrite en bas de chaque section. b) et c) Résine sortant de l'aiguille. Cette dernière a une hauteur respectivement de 0,4 et 0,8mm du sol. Le matériau utilisé est le nanocomposite PLA + 2% Cloisite 30B.	39
Figure 3.5 Schéma des principales étapes suivies lors de l'utilisation du montage de microfabrication de nanocomposites à base de résines thermoplastiques.....	41
Figure 4.1 a) Photos de filaments PLA+2% 30B réalisés par écriture directe avec leurs diamètres moyen b) Photo réalisée au microscope optique d'un filament PLA+2% 30B dont le diamètre est 500 μm	44
Figure 4.2 Schéma montrant les paramètres mesurés sur les filaments	44
Figure 4.3 a) Schéma de fabrication des filaments en utilisation le robot de déposition. b) Modélisation de fabrication des filaments sans robot de déposition.....	45

Figure 4.4 a) Photo d'un exemple de film fabriqué par écriture directe. Ce film a été réalisé à l'aide d'une aiguille de diamètre 580 μm et un nanocomposites à base de PLA+ 2% de Cloisites 30B. b) et c) Photo d'une vue latérale et celle de la section du film précédent (Figure 4.1-d).	47
Figure 4.5 a) Modélisation de superposition de deux filaments avec une distance d trop importante ce qui implique la déformation du filament de la couche supérieur. b) Modélisation d'une parfaite superposition avec une bonne valeur d qui évite la déformation du filament de la couche supérieure	48
Figure 4.6 a) b) et c) Vues en perspective isométrique et vue de face de l'échafaudage 3d réalisé par une aiguille de 330 μm et un nanocomposite PLA+2% 30B, à l'aide d'un microscope optique (a et c) et au MEB (b). d) Image prise par un MEB d'une structure d'échafaudage en 3d réalisée avec une aiguille de 580 μm et un nanocomposite PLA+4% 30B. On remarque sur la partie encerclée une discontinuité des filaments due à une interruption de l'écoulement de résine.....	49
Figure 5.1 Résultats mécaniques obtenus lors de tests de traction. A travers les différents tests, les membres de l'IMI ont tenté de quantifier le gain des différents nano-argiles sur les propriétés mécaniques. Les éléments comparés sont la contrainte maximale et le module de Young	52
Figure 5.2 Montage expérimental de la machine de test en micro-tension. Ce montage est utilisé pour mesurer les propriétés mécaniques de filaments fabriqués par écriture directe[58]. Lorsqu'on déplace le support mobile, les poutres a et b fléchissent sous la tension relayée par le filament et grâce aux jauge d'extension, on peut mesurer cette contrainte.	54
Figure 5.3 évolution du taux de transfert pour deux films l'un fabriqué par écriture directe et l'autre par presse. On remarque que le film réalisé par écriture directe possède de meilleures propriétés barrières comparé au film réalisé par presse. Les films testés sont fabriqués en nanocomposites à base de PLA+2% Cloisites 30B.....	58
Figure 5.4 Modélisation d'un parallélépipède de tests, on voit les films orientés selon la direction des filaments et encapsulés dans une matrice d'époxy.	59

Figure 5.5 a) Image MEB d'un film en nanocomposites à base de PLA+2% Cloisites 30B. Le nanocomposite possède une bonne dispersion des nano-argiles b) Image MEB agrandie du même échantillon. On remarque la présence de petits agrégats ne dépassant pas 4 μm . c) Image TEM qui montre l'absence d'orientation majeure des lamelles de nano-argiles et la présence d'agrégat encerclé. d) Image TEM dans laquelle on remarque deux structures existantes : en haut une structure intercalée et en bas une structure parfaitement exfoliée. ..61

INTRODUCTION

De nos jours, la science des matériaux fait face à une multitude de défis dont la flambée massive des prix des matières premières ou encore les nouvelles contraintes environnementales imposées par les autorités nationales. Tous ces éléments poussent les chercheurs et scientifiques à redoubler d'efforts pour améliorer, voire créer, de nouvelles familles de matériaux. Ainsi, on a vu naître les matériaux nanocomposites, tout particulièrement les nanocomposites à base de nano-argiles. Cette technologie a pu voir le jour grâce aux récents exploits qui ont été réalisés en matière de microscopies électroniques. Ainsi, on a pu découvrir une nouvelle gamme de matériaux encore méconnus et dont on ignorait l'existence [1].

Une nano-charge est un renfort qui possède au moins une dimension de l'ordre nanométrique. Parmi les plus connues on cite : les nanotubes de Carbone, le fullerène, les nano-argiles ou encore les poudres métalliques. Tous ces éléments (nano-charges) représentent les ingrédients clefs des matériaux du futur. Ils permettent même sous de faibles taux de charges d'améliorer les propriétés des résines en fonction du besoin ou du cahier de charges que l'on veut lui imposer [1-5].

C'est dans cette optique que s'illustre le projet intégrateur sur les nano-argiles. Ce projet regroupe plusieurs universités et institutions spécialisées en recherche (exemple CNRC-IMI) dans le but d'étudier l'un de ces nanomatériaux : le nano-argile. Ce projet est subventionné par une multitude de grandes entreprises agroalimentaires qui sont intéressées par l'apport des nanotechnologies aux précédés d'emballage et conservation des aliments. Cet apport peut se mesurer au niveau des matériaux vis à vis des propriétés mécaniques, de leurs biodégradabilités et de leurs inflammabilités. Dans cette optique, les différents protagonistes de ce projet se sont répartis la mission pour couvrir au maximum le sujet. Les missions ont été reparties selon le domaine d'expertise de chacun des laboratoires, ces domaines regroupent la fabrication, la rhéologie, la modélisation numérique et la caractérisation mécanique des matériaux développés.

Le laboratoire de mécanique multi-échelles LM² avec l'expertise développée par le professeur Daniel Therriault s'est fixé comme objectif de travailler sur l'alignement des nano-argiles par cisaillement mécanique dans le but d'améliorer les performances des nanocomposites. La

deuxième étape consiste en l'exploration de la mise en forme des nanocomposites à base de résine thermoplastique à l'échelle microscopique.

Le premier chapitre sera axé autour de la revue de littérature. Dans un premier temps, on va présenter les nanocomposites de manière succincte pour introduire ensuite les nano-charges et plus spécifiquement les nano-argiles. Ensuite on détaillera les différents procédés existants de fabrication de nanocomposites. Dans cette partie, on fera aussi une présentation de la microfabrication de ses applications et des différentes techniques de mise en forme dont l'écriture directe que l'on a utilisée dans le cadre de ce projet. Pour finir cette revue, une partie décrivant les différentes morphologies de nanocomposites possibles et leurs impacts sur les propriétés du matériau viendra compléter l'ensemble du chapitre.

Le chapitre 2 est axé essentiellement autour de l'outil de microfabrication par écriture directe développé pour ce projet. Le laboratoire LM2 utilise cette technique depuis des années pour la mise en forme de structures microscopiques. Cette fois-ci, la propriété thermoplastique de la résine nous a obligés à adapter le savoir-faire acquis à travers les matériaux thermodurcissables pour cette mission. Ainsi à travers le deuxième chapitre, on découvrira les différents éléments dont se compose le nouveau module, les critères de conception ainsi que ses limites.

Le chapitre suivant a pour thématique la présentation des différentes microstructures réalisées. Nous avons commencé par des microfilaments de différents diamètres, ensuite des microfilms et pour finir, suite à la bonne maîtrise du processus de fabrication, on a réussi à réaliser des micro-échafaudages tridimensionnels.

Une dernière partie intitulée caractérisation et analyse viendra clôturer ce mémoire. Dans un premier temps, on a essayé d'obtenir des résultats préliminaires sur la caractérisation des propriétés mécaniques des microfilaments puis les comparer aux résultats donnés par l'IMI-CNRC. Ensuite nous avons essayé de quantifier l'apport de la technique d'écriture directe et de l'orientation des charges par cisaillement sur les propriétés barrières. L'autre partie importante de ce chapitre était l'analyse des microfilaments. Ainsi, on a utilisé deux types de microscopes électroniques pour mieux comprendre les résultats obtenus précédemment. Pour finir, nous avons réalisé une critique des résultats obtenus, aux obstacles rencontrés et on proposera quelques solutions pour améliorer le procédé actuel.

CHAPITRE 1. REVUE CRITIQUE DE LA LITTÉRATURE

1 Définition d'un nanocomposite

Le nanocomposite à base polymérique est un mélange de nanoparticules appelées nano-charges et d'une résine polymérique. Le produit qui en découle possède de meilleures propriétés mécaniques, barrières et thermiques que la résine de base [1-5].

1.1 Présentation des nano-charges

Il existe deux grandes familles de nano-charges, les nano-charges organiques et les non-organiques. Les nano-charges à base organique sont multiples comme les nanotubes de carbones ou les fullerènes qui sont reconnues pour leurs impressionnantes propriétés mécaniques, électriques ou encore pour leurs propriétés magnétiques [3, 6-10]. Concernant les nano-charges inorganiques, on peut citer des exemples comme les nano-argiles ou les nano-silice cependant les plus utilisées actuellement sont les nano-argiles comme le talk ou la montmorillonite. Ce succès vient du bon compromis qu'ils offrent entre un coût très faible (matériau très abondant dans la nature), une facilité d'utilisation et la propriété d'être biodégradable [1]. Malheureusement leurs propriétés hydrophiles rend leur association avec la résine plus difficile d'où la nécessité d'intervenir pour les adapter aux résines organiques [3, 6, 7, 11, 12].

1.1.1 Les Phyllosilicates

Les Phyllosilicates font partie de la famille des nano-charges lamellaires. Elles sont structurées sous une forme de feuillets d'une épaisseur d'un nanomètre chacun avec une surface qui peut aller d'une dizaine de nanomètres carrés jusqu'à quelques micromètres carrés. Ces feuillets sont formés de petits cristaux comme illustré à la Figure 1.1. La structure, le nombre des différents cristaux et leur nombre de cations, ces éléments permettent la différenciation entre tous les nano-argiles [3, 7, 10, 13]. Il existe deux grandes familles de Phyllosilicates que l'on différencie par leurs structures cristallines au niveau de l'enchainement des couches tétraédriques et octaédriques (T:O)

La famille des Phyllosilicates 1 :1 ou T:O

Les Kaolinites : les argiles kaolinites sont des nanomatériaux qui possèdent une composition chimique variable avec une prédominance de Kaolites $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$. La structure élémentaire de ce type de nano-argile est composée d'un empilement d'une couche tétraédrique (T) et une autre octaédrique (O) comme on voit sur la Figure 1.1. Ces deux couches sont liées entre elles par une liaison Hydrogène forte [3, 6, 7].

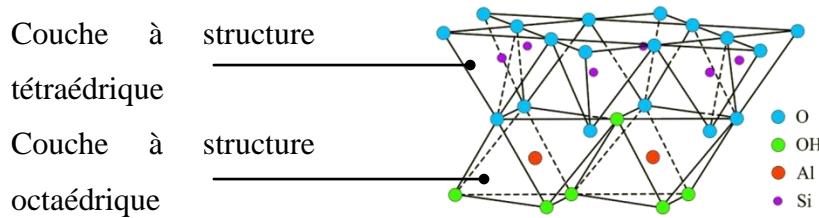


Figure 1.1 Structure cristallographique des Kaolinites. On voit les deux couches tétraédriques et octaédriques dont se compose cette famille d'argiles [14].

La famille des Phyllosilicates 1 :2 :1 ou T:O:T

Les Smectites : ils représentent les argiles les plus répandus, on peut citer parmi les plus connus des Smectites : le mica, le talc ou encore la montmorillonite. Leur structure cristalline est sous forme de T:O:T c'est à dire deux couches tétraédriques entre lesquelles se trouve une couche octaédrique comme illustrée sur la Figure 1.2. Cette structure particulière confère aux Smectites une charge globale négative. Pour établir la neutralité de la structure, des cations K^+ ou Ca^+ appelés aussi cations de compensation viennent se glisser entre ces feuillets pour rétablir l'équilibre des charges [3, 6]. Dans le domaine des nano-argiles, la montmorillonite demeure l'un des nano-argiles les plus prisés. La raison de ce succès est une combinaison entre ses faibles dimensions et la présence de radicaux hydroxyles qui lui confèrent une meilleure compatibilité avec les molécules organiques des résines [14].

La structure de feuillets qu'offre les nano-argiles participe à l'amélioration, non seulement des propriétés mécaniques, mais aussi et surtout les propriétés de barrières ainsi que la résistance au feu [11].

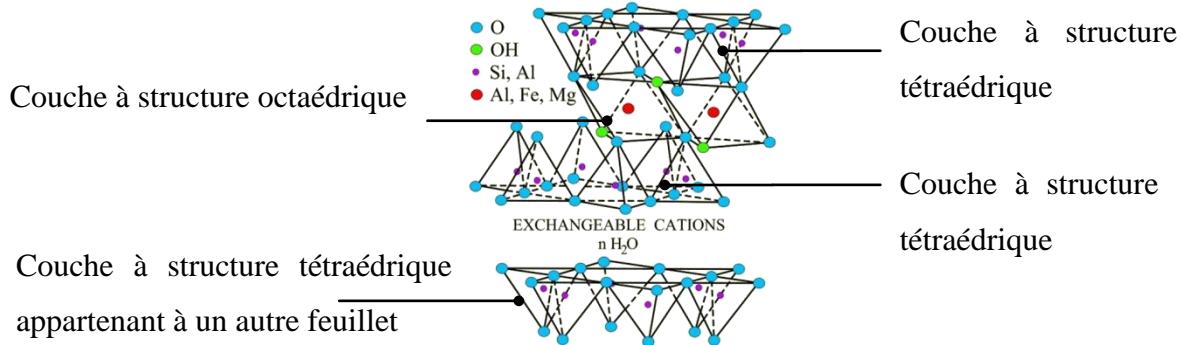


Figure 1.2 Structure cristallographique d'un Smectites : la montmorillonite. On remarque l'empilement des trois couches T.O.T [14].

1.1.2 Traitements des nano-argiles

Dans la liste des différentes nano-argiles et nano-charges que l'on a détaillée précédemment, la montmorillonite se distingue tout particulièrement du lot. Cette distinction est reliée à une liste d'avantages dont ce matériau jouit : très faible coût d'acquisition, son aspect biodégradable et surtout la présence d'un radical hydroxyle sur la surface de chaque feuillet. La montmorillonite, par la nature de ses cations de compensations (Ca^{2+}) possède à l'état naturel un fort caractère hydrophile. Combiné au caractère hydrophobe de la résine, ce phénomène induit la formation d'agrégats qui empêche l'intercalation des différents feuillets, ainsi que la réalisation d'une bonne dispersion des charges. La solution à cette problématique repose sur le remplacement des cations de compensation par des cations organiques comme le phosphonium ou l'ammonium [3, 15, 16]. Ces derniers sont agrafés à de longues chaînes alkyles qui ont la particularité d'être lipophiles (affinité avec les éléments organiques). Ces chaînes alkyles peuvent prendre plusieurs configurations comme le montre la Figure 1.3 et en fonction de cette configuration, la distance inter-lamellaire peut augmenter de manière très significative et améliorer ainsi l'insertion des molécules de résine entre les différents feuillets.

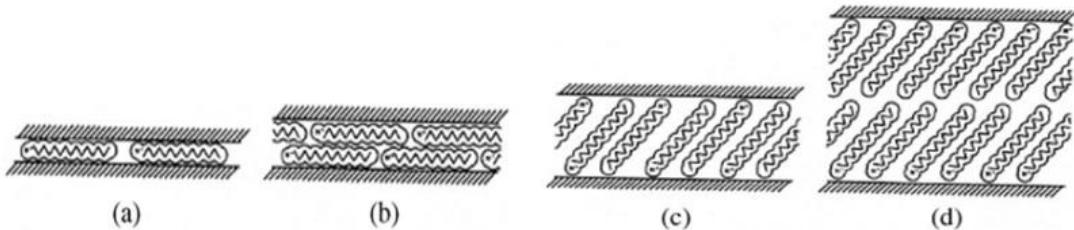


Figure 1.3 Différentes possibilités théoriques d'arrangement des chaînes d'ions d'alkyles entre les feuilles de nano-argiles : a) Configuration monocouche: Les feuillets de nano-argiles sont séparés par une seule couche de chaînes hydrocarbonées b) configuration bicouche c) et d) configurations dites paraffiniques qui apparaissent lors de l'augmentation de la quantité des agents tensioactifs [17].

Modification de la propriété hydrophobe du nano-argile

Globalement, la manipulation se déroule en deux étapes. La première a pour but de disperser, délaminer et séparer au maximum les feuillets en dispersant l'ensemble des charges dans l'eau. La deuxième étape consiste en l'ajout de la solution contenant des agents tensioactifs à la solution primaire. Ensuite, le mécanisme d'absorption dit échange cationique démarre. Les cations organiques libérés de l'agent tensioactif viennent remplacer les cations minéraux présents à la surface du nano-argile [18]. Par ailleurs, plusieurs paramètres comme la température, la nature de l'argile et sa capacité d'échange cationique (CEC) influencent le résultat final [19].

Capacité d'échange cationique

La CEC est une caractéristique cruciale pour la modification des propriétés hydrophiles des nano-argiles. Ce paramètre nous renseigne sur la capacité d'une argile à échanger des cations compensateurs [3, 7]. Elle est la combinaison de deux types de charges différentes : la charge permanente et la charge variable.

La charge permanente est une charge négative qui se localise à la surface. Elle résulte des substitutions ioniques (Al^{3+} pour Si^{4+} dans les structures tétraédriques, Mg^{2+} ou Fe^{2+} pour Al^{3+} dans les structures octaédriques). La charge variable est une charge située aussi à la surface mais dont la polarité dépend du pH du milieu. Autrement dit, elle est liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux ou suite à l'absorption d'un surfactant. En variant ces deux paramètres, on influence directement le nombre de cations que l'on peut substituer par des cations compensateurs. Cette valeur est exprimée en Meq/100g: milliéquivalents pour 100

grammes d'argile. Par exemple les Smectites (dont fait partie la montmorillonite possèdent un haut taux d'échange cationique : 80-150 Meq/100g alors que les Kaolinite n'ont que 1-10 Meq/100g d'où une meilleur compatibilité des Smectites avec les résines.

1.2 Fabrication des nanocomposites

La fabrication des nanocomposites consiste en une procédure de mélange et dispersion des nano-charges dans la résine, meilleure est la dispersion, plus le produit sera homogène meilleur sera le nanocomposite. Cela dit, en fonction du type de résine, il existe plusieurs procédures adéquates dont on distingue deux courants majeurs: Le principe de polymérisation in-situ et le principe de la voie fondu.

1.2.1 Principe du procédé de polymérisation in-situ

Le principe de la polymérisation in-situ repose sur la croissance des chaînes de polymères à travers les espaces qui séparent les différentes couches des silicates. On mélange les monomères directement avec les charges dans un premier temps comme illustré sur la Figure 1.4-a, ensuite on rajoute un initiateur de polymérisation au mélange pour démarrer la polymérisation. Par conséquent, le choix du type de résine utilisée pèse énormément sur les moyens employés et sur la facilité du procédé. Dans le cas des résines thermodurcissables par exemple, un mélangeur à rouleaux suffit tandis que pour les résines thermoplastiques, au procédé de polymérisation plus complexe [18] requiert des installations très onéreuses et un protocole très complexe ce qui restreint son utilisation à certains laboratoires très spécialisés.

1.2.2 Principe du procédé par voie fondu

Dans ce procédé, on utilise le polymère à l'état solide. Son principe de base repose sur l'élévation de la température du polymère pour atteindre la T_m , ensuite on insère les charges tout en cisaillant l'ensemble par le biais des vis d'extrusion comme illustré sur la Figure 1.4-b. Le protocole de mélange est semblable à celui utilisé pour l'insertion des charges traditionnelles (pigments colorants, fibres de verre, avec l'usage des gammes de températures usuelles exemple du PET : entre 240 et 330 °C). Un autre aspect qui joue en faveur de cette technique outre sa facilité, est le fait que les outils nécessaires à ce procédé (extrudeur à vis) existent déjà chez les industriels des matériaux plastiques. Ainsi, les extrudeuses mono-vis ou bi-vis figurent parmi les installations de

base pour ce type d'industries et par conséquent, l'introduction de cette technologie ne nécessitera pas d'investissements significatifs.

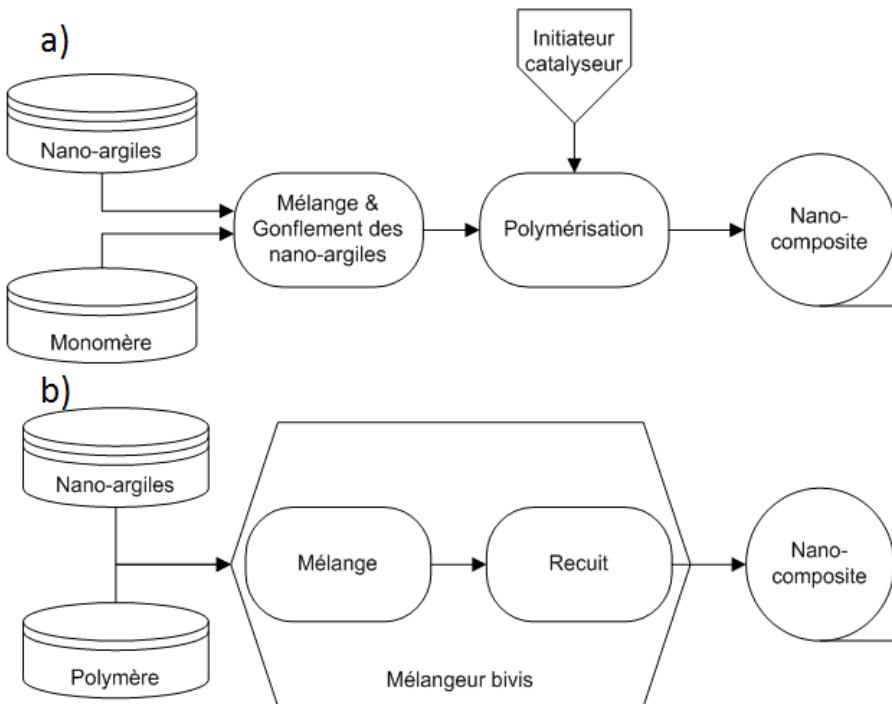


Figure 1.4 a) Schéma représentant la technique de polymérisation in situ. b) Schéma représentant la technique du procédé par voie fondue

1.2.3 Influence des paramètres de mise en œuvre

Aujourd'hui, la majeure partie des nanocomposites à base de nano-argiles qui sont fabriqués, le sont par voie fondue. Tout a commencé avec les premiers travaux de Dennis et al qui avaient pour but d'utiliser plusieurs types de mélangeurs (mono-vis, bi-vis) [20], ensuite d'autres travaux ont entamé la modification des profils de vis pour rechercher la meilleure morphologie [21-23]. Maintenant, le développement de cet outil est concentré autour de l'apport du cisaillement sur l'homogénéité de la structure, la dégradation des charges et les propriétés mécaniques qui en découlent. Une partie de ces travaux a commencé à porter fruit avec l'arrivée des nouvelles vis à haut taux de cisaillement. Leur particularité réside dans la variation et le mélange de différents profils, pas et orientations tout au long de la vis comme illustré à la Figure 1.5-a [21]. D'autres travaux ont tenté de combiner mélangeurs bi-vis et ultrasons à l'aide d'un dispositif comme schématisé sur la Figure 1.5-b. Les résultats ont montré une augmentation de la viscosité dans les échantillons traités aux ultrasons à la sortie due à une meilleure dispersion des nanotubes de

carbone. Quant aux propriétés mécaniques, le module d'Young a augmenté de 5 à 10% selon le taux de chargement [24]. Il est à signaler que tous les différents taux de chargements illustrés tout au long de ce mémoire sont des taux nominaux. Ils représentent les pourcentages massiques des charges mélangés avec la résine, le taux de charge final présent dans le nanocomposite est généralement inférieur à celui utilisé lors du processus de mélange. Pour trouver le taux exact de chargement, il faudrait réaliser un test au ATG : analyse thermogravimétrique.

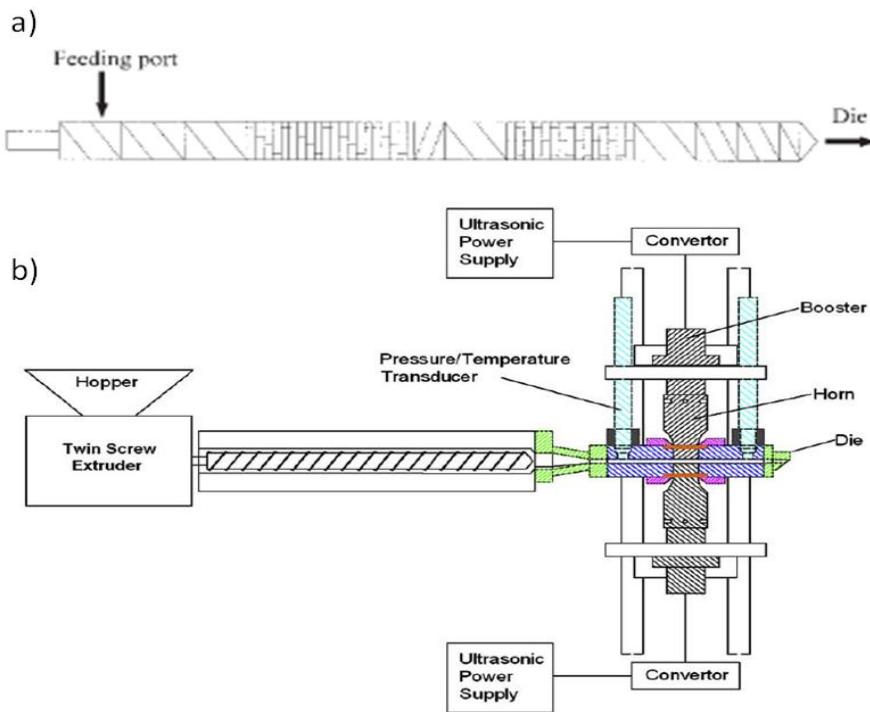


Figure 1.5 a) Exemple d'une vis fournissant un haut cisaillement mécanique. On remarque que les pas de la vis varient tout le long de cette dernière. b) Dispositif de mélange avec une extrudeuse bi-vis et module d'ultrasons.

1.3 Types de nanocomposites

L'un des soucis les plus récurrents lors de la fabrication est la formation d'agrégats. Les différents feuillets restent assemblés entre eux et ne permettent pas l'insertion de la résine. Certains travaux [7, 25-27] utilisent le CO₂ à l'état critique pour casser ces agrégats et obtenir un état plus homogène malgré un chargement élevé. Dans le cas contraire, on distingue deux types

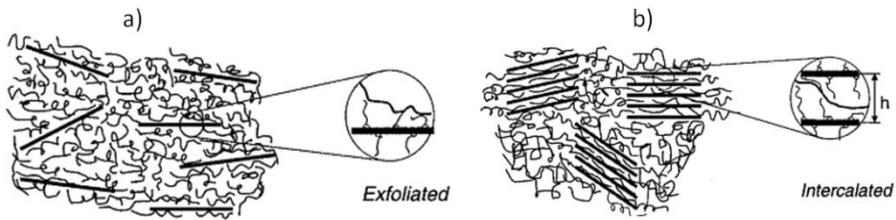
de morphologies dans le cas des nanocomposites à base de nano-argiles : exfoliée ou intercalée [24].

1.3.1 Morphologie exfoliée

La morphologie exfoliée (appelée aussi délaminée) reste la plus prisée car elle confère au nanocomposite de très bonne propriétés mécaniques (Figure 1.6-a). La raison de ce succès vient de l'équilibre qu'elle assure entre stochasticité des charges minérales et bonne dispersion. Le résultat est une matrice très homogène. La synthèse de ce type de nanocomposite requiert un bon protocole de mélange (une polymérisation in-situ) avec les moyens adaptés pour mettre en place les principaux ingrédients (un nano-argile organo-modifiée + une résine compatible) pour la réussite d'une morphologie exfoliée.

1.3.2 Morphologie intercalée

Cette morphologie (Figure 1.6-b) est une conséquence directe d'une capacité d'échanges cationiques élevées qui provoque une insertion des chaînes de polymères à travers les espaces créés entre les feuillets. Le produit final est un nanocomposite dont les propriétés sont proches de celui des céramiques. Malheureusement cette configuration est difficile à obtenir car lors du processus de mélange le cisaillement ou encore la polymérisation produite dans certains cas, sépare et éloigne les différents feuillets des nano-argiles. Certains travaux étudient l'orientation de ces feuillets individuels qui ont été séparés par un post- traitement. Ce dernier consiste en l'étirement des pièces extrudées ou des films selon une direction choisie pour réorienter ces feuillets [28].



1.4 Techniques de microfabrication

Avec le souci de miniaturisation des composants électroniques, le monde de la microfabrication a connu une croissance effrénée, le transistor est un exemple représentatif ; ses dimensions ont été réduites de l'ordre d'un centimètre lors des années 50 (exemple le modèle SB128 de la compagnie Semiconductor Limited) à l'échelle nanoscopique avec des dimensions ne dépassant guère 75 nm [31]. Cette percée technologique n'aurait pu voir le jour sans les différentes techniques et procédés qui ont été créés au fur et à mesure que le besoin de miniaturisation évoluait. Ainsi une multitude de technologies se sont développées, créant elles-mêmes la voie à de nouveaux outils de microfabrication. On va présenter brièvement deux procédés majeurs utilisés lors de la microfabrication et puis introduire le procédé d'écriture directe qui va être utilisé dans le cadre de ce projet.

1.4.1 Fabrication par micro-injection

Plusieurs brevets dont [32, 33] ont été publiés autour de la micro-injection. Ce procédé reprend les outils de base de la fabrication par injection: réchauffer la résine tout au long de son avancement à travers la vis de mélange puis l'injecter dans une filière pour remplir un moule (Figure 1.7). Dans le cas de la micro-injection, les dimensions des moules sont de l'ordre millimétrique entre $0,001 \text{ cm}^3$ et $3,5 \text{ cm}^3$ et donc la complexité des géométries à cette échelle requiert des pressions bien élevées.

Dans un premier temps, on injecte la résine directement dans la vis de mélange. Tout au long de cette dernière, les granules vont être broyés, cisaillés et chauffés pour atteindre un état liquide. Ensuite ce liquide remplit un réservoir intermédiaire maintenu à la température de fusion du matériau. Une fois ce dernier rempli, un piston vient injecter la résine contenue dans ce réservoir directement dans le moule. Ce procédé en deux étapes réunit les avantages des deux technologies : un mélangeur à vis permet une très bonne fusion homogène des granules et une pression rajoutera de la précision et de l'efficacité.

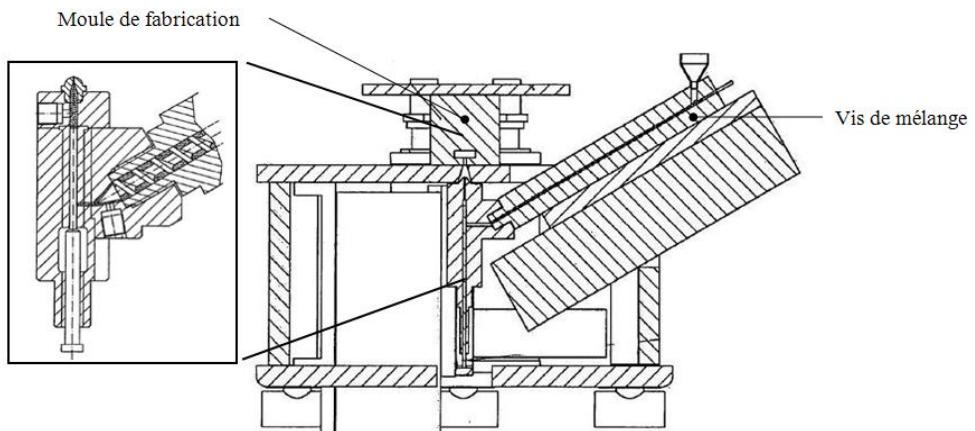


Figure 1.7 Schéma d'un montage pour la fabrication par micro-injection. L'installation se compose d'un vis de mélange traditionnel et un encart qui détaille la partie d'injection [33].

Cette technique reste limitée au domaine de fabrication en très grande série à cause du coût excessif de fabrication du moule requis pour chaque nouvelle pièce sans oublier les frais d'acquisition des infrastructures nécessaires. Par contre, les avantages de cette technique dont la grande uniformité des pièces permet alors l'automatisation du processus et par conséquent de réaliser des fabrications à très grande échelle avec des coûts minimes et une bonne qualité.

1.4.2 Stéréolithographie

La stéréolithographie regroupe un ensemble de procédés de fabrication d'objets en trois dimensions par empilement de couches. La réalisation de ces couches se fait par le biais d'un processus continu en utilisant différents procédés comme la polymérisation d'une résine ou encore le frittage d'une poudre par un rayon laser.

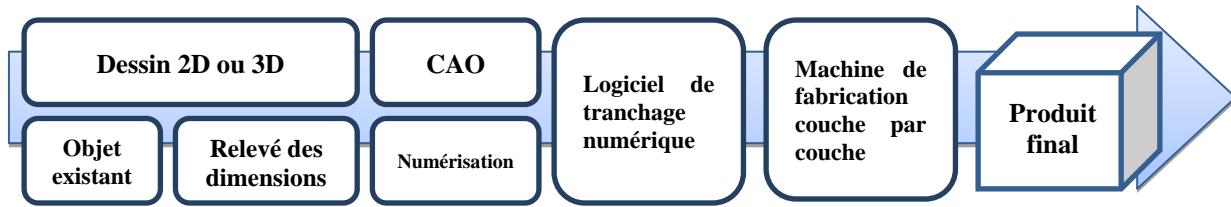


Figure 1.8 Processus de fabrication d'un objet par stéréolithographie. Sur ce schéma, on voit deux possibilités : la première selon laquelle on part d'un produit nouveau et la deuxième avec un article déjà existant.

A partir d'un objet existant que l'on numérise dans un second temps ou à partir d'un fichier CAO que l'on a créé, on peut avoir une image virtuelle de l'objet final. Maintenant que cette étape est achevée, on soumet notre modèle à un logiciel de tranchage numérique, opération durant laquelle on découpe la pièce en un ensemble de sections de même épaisseur. Ainsi, ces sections vont être converties en un ensemble de points qui représenteront la trajectoire de l'outil de microfabrication [34].

Les polymères restent le matériau de prédilection car la limitation au principe de travail par couche rend la tâche difficile aux autres types de matériaux même si ces dernières années ont vu apparaître des travaux utilisant des métaux [35]. Actuellement, l'un des exemples les plus répandus est celui de la photolithographie où les rayons UV agissent comme inhibiteurs de la réaction de polymérisation [36].

1.4.3 Écriture directe

Le terme d'écriture directe décrit de manière générale les méthodes de fabrication dans lesquels on utilise un support mobile dont le déplacement est contrôlé par ordinateur. En utilisant un injecteur d'encre fugitive ou un laser de fabrication comme support mobile, on peut créer des structures dont on contrôle l'architecture et la composition. De cette technologie, plusieurs autres techniques ont découlé comme l'impression 3D, écriture par micro-stylet (Micropen writing) ou encore la fabrication par dépôt de fil (Fused déposition) [37]. On distinguera ainsi deux courants de fabrication par écriture directe celles qui se font à base d'encre et celles par laser [38].

L'écriture par laser utilise le laser pour déclencher une réaction de polymérisation, fritter ou encore ablater un volume à partir d'un solide pour former une structure 2D ou 3D [38]. Tandis que l'écriture par encre repose sur la déposition de filaments ou de gouttelettes à base d'encre

organiques ou à base de nanoparticules ou de colloïdes sur un plan dit plan de déposition. Le choix de l'encre dépend de plusieurs paramètres comme sa viscosité apparente, sa limite élastique et ses propriétés viscoélastiques. La mécanique des fluides représente l'outil principal nécessaire à la maîtrise de ce procédé. Exemple : le calcul de la vitesse de l'écoulement se fait en utilisant équation de Hagen-Poiseuille en prenant compte des paramètres externes (température, pression, cisaillement) et des propriétés rhéologiques du matériau comme la viscosité par exemple [39]. Dans la Figure 1.9 on voit un exemple de différents profils de vitesse en fonction de la nature du matériau.

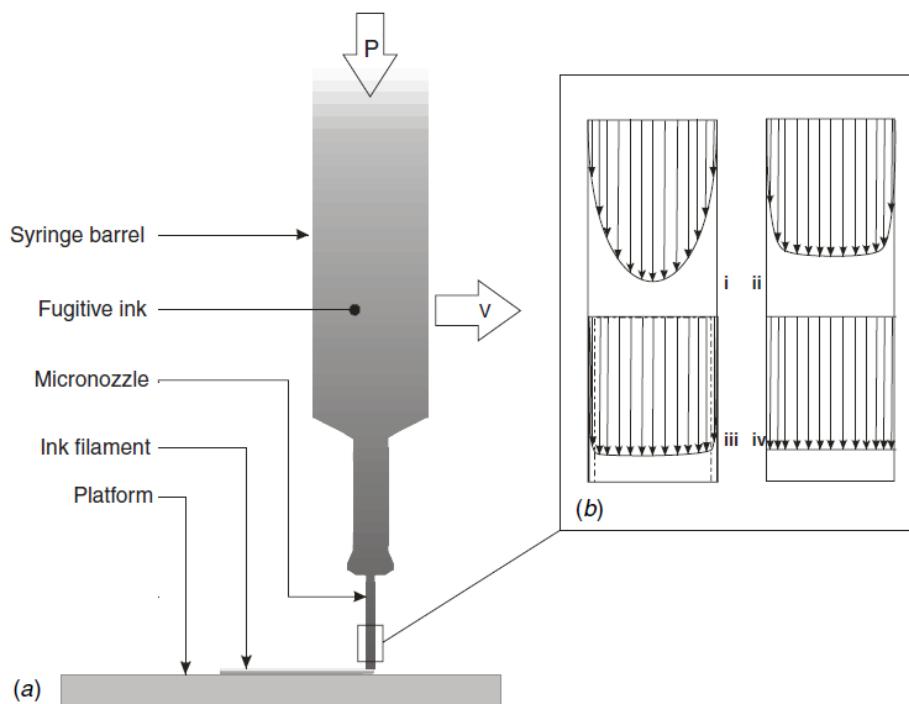


Figure 1.9 (a) Schéma représentant les différents paramètres importants dans le procédé d'écriture par encre. (b) différents profils de vitesse à travers le seringue pour : i fluide Newtonien, ii fluide rhéofluidifiant, iii fluide à seuil et iv un écoulement piston [39].

Pour les résines thermodurcissables, en plus des travaux conventionnels de microfabrication [40], on voit maintenant de plus en plus de nouveautés sur la microfabrication de nanocomposites. Ces derniers, en utilisant des nano-charges comme les nanotubes de carbone, améliorent fortement les propriétés mécaniques. Plusieurs travaux en ce sens ont été réalisés au sein du laboratoire LM² [41]. Sur la Figure 1.10-a on présente les travaux autour de la fabrication de micro-ressorts en nanocomposites à base de nanotubes de carbones. D'autres techniques comme l'électrospinning

combiné à l'écriture directe permet d'atteindre des échelles de nanofabrications encore jamais atteintes auparavant [42]. On a illustré l'ensemble de ces techniques sur le Tableau 1.1.

Pour les résines thermoplastiques, l'écriture directe a commencé dès le début des années 90 avec l'invention illustrée sur la Figure 1.11 [43]. Malheureusement, la difficulté du procédé pour ce type de résine a limité les travaux réalisés à ce sujet. L'ABS (acrylonitrile butadiène styrène) est le Polyéthylène (PE) étaient les matériaux les plus utilisés pour leur faible température de fusion (120°C). De plus la technique de dépôt de fil ne requiert pas la fonte du matériau et donc la combinaison de ces matériaux et de cette technique permet d'utiliser un montage avec une température moins élevée [44]. Plus récemment, le professeur Yamada et son équipe, ont repris le flambeau avec des résines thermoplastiques et biodégradables comme le PLA (acide polylactique) [45]. Pour réaliser ceci, ils ont utilisé un robot comportant un plateau amovible selon les 3 axes, avec un système d'injection de résine immobile. La résine qui est stockée à l'état fondu dans une seringue chauffée est injectée à travers l'aiguille. L'ordinateur contrôle aussi la pression d'injection qui est avec la température, les éléments majeurs qui contrôlent la vitesse de l'écoulement. L'ensemble du montage est détaillé sur la Figure 1.10-c.

Tableau 1.1 Synthèse des différentes réalisations par les procédés d'écriture directe

Technologie	Diamètres minimaux	Matériau	Charge	Géométrie
Écriture directe avec écoulement simple	Électrospining	2 μm	Polyfluorure de vinylidène (PVDF) [42]	Nanotube de carbone 1D
	Encre fugitive	10 μm	Encre fugitive [46]	Microcristaux 3D
	Résine thermodurcissable	100 μm	Polyuréthane [41]	Nanotubes de carbone 3D
Résine thermoplastiques		40 μm	Acide polylactique (PLA) [45]	Pas chargé 3D

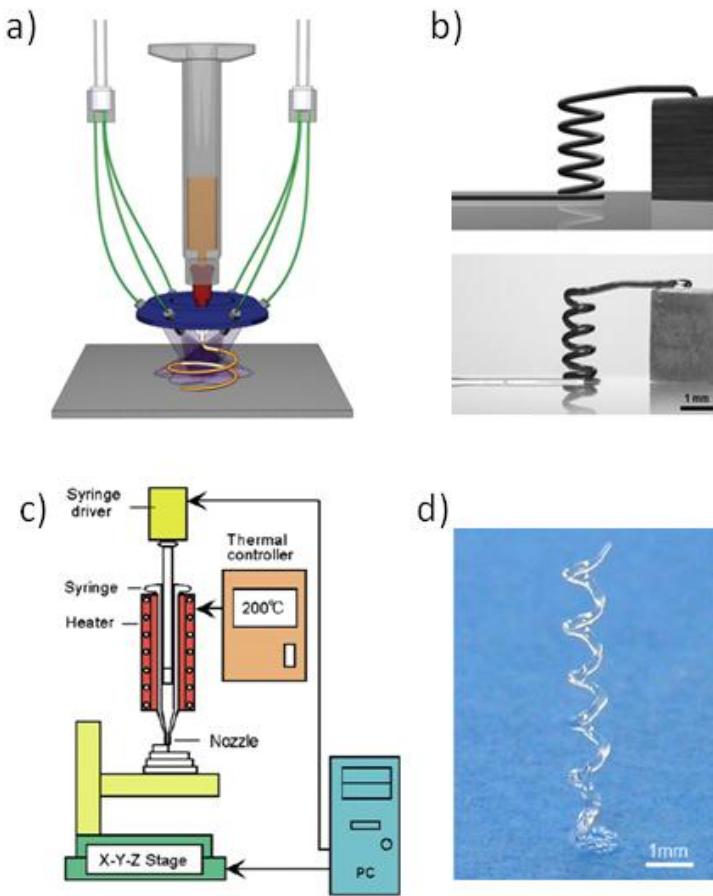


Figure 1.10 a) Modélisation du module d'écriture directe avec durcissement de la résine par rayon ultraviolet. Ce procédé permet la fabrication de structures tridimensionnelles complexes comme les ressorts [36]. b) L'image supérieure est une modélisation du micro-ressort qui va être fabriqué par écriture directe. L'image inférieure est une photo du micro-ressort en nanocomposites chargés avec des nanotubes de carbones [36]. c) Schéma montrant les différents composants du montage de microfabrication de structures à base de résine thermoplastique [45]. d) Micro-ressort fabriqué à base de PLA pure par écriture directe. Le diamètre de l'aiguille utilisée est 0.2 mm et la température de fabrication est 175°C [45].

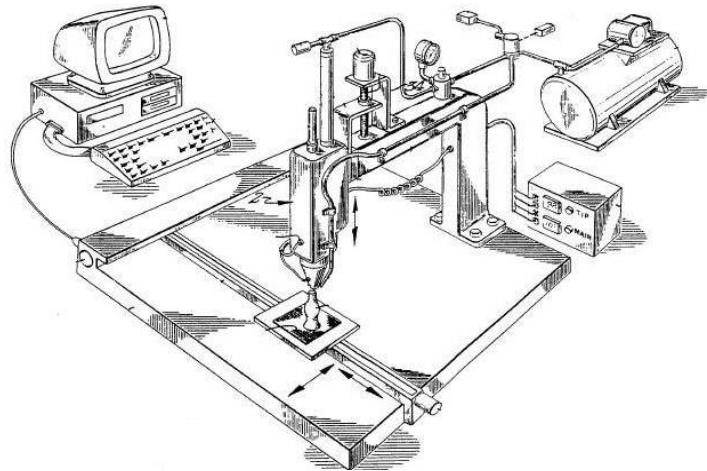


Figure 1.11 Schéma d'un des premiers modèles d'écriture directe. Ce modèle était adaptable aux résines thermoplastiques et thermodurcissables, aux verres et même à certains métaux. [43]

1.5 Principales techniques de caractérisations des matériaux thermoplastiques et ses nanocomposites

1.5.1 Essais mécaniques

Parmi la multitude des tests mécaniques utilisés pour la caractérisation des nanocomposites, le test de traction demeure l'un des plus répandus.[3, 8, 26, 47-52] Le succès de ce test résulte de sa facilité et du nombre important de renseignements qu'il apporte citons l'exemple de la contrainte maximale à l'elongation ou encore le module de Young (E). Ce dernier représente le rapport de la traction appliquée par rapport à l'elongation induite ($E = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon}$). Ainsi, il nous renseigne sur le comportement élastique du matériau et combiné avec d'autres caractéristiques, nous permettra de réaliser le dimensionnement mécanique.

L'introduction des nano-charges dans les résines vient pour améliorer diverses propriétés mécaniques des résines. Dans la Figure 1.12, on remarque l'importance du choix du taux de chargement par rapport aux propriétés mécaniques. La majeure partie des travaux réalisés sur des nanocomposites chargés avec des nano-argiles, montrent un très faible gain en propriétés mécaniques qui est généralement inférieur à 30% [7]. Cela dit, certains travaux qui se sont concentrés autour de l'orientation promettent de meilleurs résultats comme celui d'augmenter

considérablement le module de Young et ceci avec des charges de l'ordre de 5% [45]. Pour obtenir cela, les chercheurs se sont concentrés sur la modification des argiles. Les matériaux utilisés sont le PolyButylene Succinate Adipate (PBSA) pour la résine et la fluorohectorite comme nano-argile. Pour ce qui concerne le traitement des argiles, trois agents de surfaces ont été utilisés : Dimethyl dialkyl ammonium, Trioctyl methyl ammonium et le Di poly(oxyethylene) alkyl methyl ammonium. Le premier s'est avéré le plus efficace. Il a permis des gains atténuant 28% pour un chargement de 1% jusqu'à 115% pour un chargement de 5%.

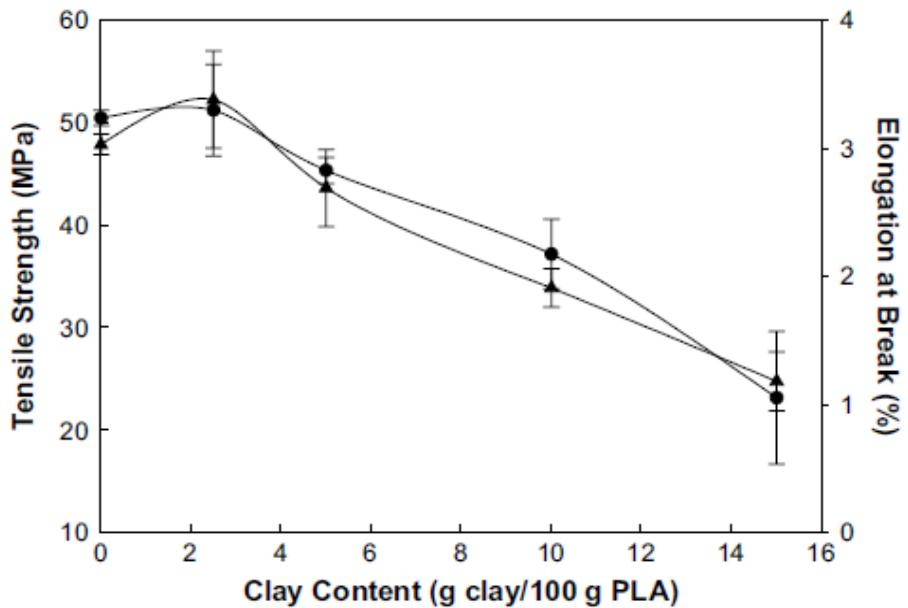


Figure 1.12 Effet du taux de charge sur le module de Young (\blacktriangle) et l'allongement à la rupture (\bullet). Les matériaux utilisés sont des nanocomposites à base de PLA et de Nano-argiles (Cloisite 20A) [5].

En conclusion, la simple introduction des nano-argiles dans la résine ne suffit guère à engendrer des améliorations des propriétés mécaniques. Il faut impérativement veiller à avoir des argiles compatibles avec la résine, des agents de surface efficaces et surtout une très bonne morphologie dotée d'une orientation adéquate sans oublier la distribution uniforme et une concentration optimale des nano-charges dans le matériau [7].

1.5.2 Propriétés barrières

L'un des grands atouts des nanocomposites à base de nano-argiles est l'amélioration des propriétés barrières. Il est connu que la présence de charges lamellaires dans la matrice augmente significativement la tortuosité au sein du matériau. Cette tortuosité forme des obstacles au déplacement des molécules d'oxygène ou de CO₂. Le résultat est une décroissance de la perméabilité du matériau avec l'augmentation des nano-charges. Cette diminution pouvant atteindre dans certains cas 40%. L'une des raisons envisagées dans la littérature de cette baisse provient de la tortuosité du nanocomposite à charges lamellaires comme l'on voit sur la Figure 1.13. Plus cette tortuosité est élevée, moins les particules de gaz peuvent circuler facilement à travers le nanocomposite [3].

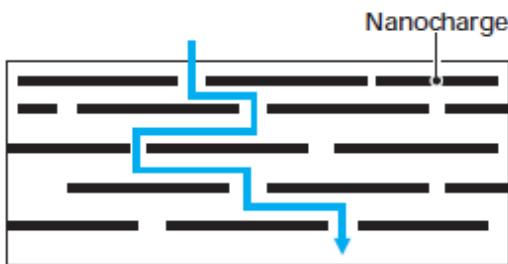


Figure 1.13 Schématisation de la tortuosité au sein d'un nanocomposite à charge lamellaire et du cheminement probable des particules de gaz [3].

L'augmentation de charge dans la résine contribue à l'augmentation de cette valeur, toutefois les travaux restent assez limités quant à l'utilisation de hauts taux de charge pour cause la formation d'agrégats [7, 49]. Certains récents travaux utilisent le CO₂ à l'état critique comme solution. Cette technique consiste en l'enrichissement sous haute pression du milieu de polymérisation avec du CO₂ à l'état critique. Ce dernier participe à l'élimination des agrégats et la formulation d'une morphologie parfaitement homogène et ceci même à des taux de chargement atteignant les 50% [53, 54].

1.6 Bilan de la revue de littérature

Dans cette revue, on a commencé par présenter les nano-argiles de manière générale et de manière particulière les Smectites dont fait partie la montmorillonite, nano-argile utilisée dans ce projet. On a remarqué que le gros défi lors de la fabrication des nanocomposites à base de charge minérale réside dans l'incompatibilité des caractères hydrophobiques des résines et hydrophiliques des nano-argiles. La montmorillonite par la présence d'un radical Hydroxyde permet de réduire cette incompatibilité mais cela ne suffit pas. La montmorillonite industrielle utilisée dans ce projet a subi un traitement spécial pour améliorer sa compatibilité mais des efforts sont encore à fournir à ce sujet pour avoir de très bons résultats.

Par la suite, on a étudié la fabrication des nanocomposites où on a examiné les technologies utilisées dépendamment des deux types de résines existantes. On remarque que pour les résines thermoplastiques, le moyen le plus efficace de réaliser des structures parfaitement exfoliées reste celui de la polymérisation *in situ*, technique qui est très compliquée à réaliser ce qui limite son usage aux laboratoires spécialisés aujourd'hui. La majorité des travaux existants dans la littérature utilisent la voie fondue pour sa simplicité et son faible coût. Cette technique connaît aujourd'hui beaucoup d'innovations visant à améliorer la dispersion des charges et l'élimination d'agrégats mais elles atteignent rarement les performances de la polymérisation *in situ*.

Dans le chapitre suivant, on a d'abord présenté plusieurs technologies de microfabrication, ensuite on s'est attardé sur celui de l'écriture directe que l'on utilise dans ce projet. On a remarqué que les résines thermoplastiques étaient peu nombreuses dans ce domaine à cause de la difficulté du processus de mise en forme. Récemment, on commence à observer de plus en plus de travaux prometteurs en ce sens poussés notamment par l'industrie biomédicale.

Au sujet des propriétés mécaniques, on a remarqué que la majorité des travaux dépassent très rarement le seuil de 30% (que ce soit au niveau du module d'Young ou en contrainte maximale à la rupture). À noter que le taux de chargement doit rester relativement faible (entre 2% et 6%), plus on augmente le taux de charges plus les propriétés chutent de manière instantanée à cause de la formation d'agrégats. Les rares travaux qui ont réussi à passer outre la limite de 30%, ont été le fruit d'utilisation de nouveaux agents tensio-actifs pour la modification des nano-argiles combiné souvent avec une fabrication par polymérisation *in situ*. Pour les propriétés barrières, les critères

sont moins sévères mais une meilleure fabrication de nanocomposites conduit à des matériaux avec de meilleures propriétés barrières.

En somme, on remarque le potentiel des matériaux nanocomposites et plus spécialement dans notre cas celui des nano-argiles. Leurs biodégradabilités, leurs coûts extrêmement faibles et leurs propriétés barrières font de ces matériaux le centre d'intérêt de beaucoup d'industries et plus particulièrement celles reliées à l'alimentaire ou encore du biomédical. Aujourd'hui, pour bien exploiter les différents atouts de ces matériaux, beaucoup d'efforts doivent être déployés. Comme décrit précédemment, le secret majeur des nanocomposites à base de nano-argiles repose sur deux piliers principaux: la procédure de mélange et la modification des argiles. Il existe néanmoins certains résultats très prometteurs, qui encouragent les chercheurs à continuer dans cette voie et même à en explorer de nouvelles.

CHAPITRE 2 MONTAGE DE MICROFABRICATION POUR RÉSINES THERMOPLASTIQUES

2.1 Objectifs

L'objectif général du projet est la fabrication à l'échelle microscopique de structures en nanocomposite à base de résine thermoplastique. Pour atteindre cet objectif, on a mis au point deux objectifs spécifiques : le premier est de développer un module de microfabrication par écriture directe adapté aux résines thermoplastiques. Le deuxième est l'utilisation du cisaillement mécanique qui se produit à l'intérieur du module pour améliorer l'orientation des charges lamellaires du nanocomposites. Les hautes températures (180°C-300°C) ainsi que les hautes viscosités (pouvant atteindre 4300 Pa.s pour le PLA [27, 54, 55]) présentes lors de la mise en forme de ces matériaux représentent des défis de taille à la micro-échelle. Le PLA a été choisi pour son aspect biocompatible et recyclable, deux critères importants qui font de ce matériau le centre d'intérêt de beaucoup de centres de recherches.

La mission retenue du module est la suivante : être capable de réaliser des microfilaments de taille microscopique à base de résines thermoplastiques. En ce qui concerne des caractéristiques, elles sont détaillées dans le Tableau 2.1. Pour la détermination du volume; la quantité que doit contenir la seringue représente le volume nécessaire pour la fabrication d'un film d'une épaisseur minimale de 0.2 mm et d'une superficie minimale de 25 cm². Cette valeur représente les dimensions requises par l'appareil de caractérisation des propriétés barrières (MOCON OX_TRAN 2/21 et la norme ASTM F2622). La pression est un critère important et par conséquent on va utiliser un vérin pneumatique à pression variable. Ainsi on pourra doser la pression dépendamment de la température et du diamètre de l'aiguille. Finalement, pour la température, une valeur maximale de 300 °C a été retenue. Ce choix est justifié par les propriétés des matériaux que l'on utilise actuellement (PLA) et d'autres que l'on utilisera dans des projets à venir comme le PET (polyéthylène téréphthalate) par exemple. Notons que ce dernier possède des températures de fusion de l'ordre de 245 °C.

Pour finir, la facilité d'usage, d'entretien et d'accès à la seringue représentaient aussi des critères importants lors de l'établissement du cahier des charges. L'ensemble a été pensé de manière à

privilégier un accès facile à la seringue métallique et pouvoir désassembler rapidement et facilement les éléments critiques.

Tableau 2.1 Synthèse des différents critères de conception du module de microfabrication

Critères	Conditions
Température	Température maximale : 300°C
Pression	La pression appliquée par le vérin doit être variable pour s'adapter aux conditions expérimentales : (1-49 bar)
Volume seringue	Quantité suffisante pour fabriquer des films de 25 cm ² .
Assemblage, montage et démontage	L'accès à la seringue et au vérin pneumatique doit être très facile à tout moment et ne doit demander aucun outil ni mouvement complexe. Facilement assemblable sur le robot présent au LM2
Entretien et nettoyage	Après le désassemblage de la seringue, l'ensemble des parties en contact avec la résine doivent être facilement nettoyables dans un bain d'acétone.
Poids	Ne doit pas dépasser 10 kg : limite imposée par le robot sur lequel il va être installé

2.2 Éléments de conception et dimensionnement

2.2.1 Montage de microfabrication par écriture directe

Le montage d'écriture directe requiert un ensemble d'éléments qui sont synthétisés sur le Tableau 2.2 et la figure 2.1. L'élément central du montage est le robot de déposition. La précision de la microfabrication dépend en grande partie de cet outil car son rôle est de déplacer une seringue selon trois dimensions suivant une trajectoire et une vitesse de déplacement définies par l'utilisateur. Pour l'outil de microfabrication, la pression appliquée à l'intérieur de ce dernier est contrôlée par le régulateur de pression et la température par le biais du régulateur de température. Ces deux derniers éléments permettent d'agir en temps réel sur le débit de fabrication et de rectifier les conditions en cas d'anomalie pendant la microfabrication. La Figure 2.1 et le Tableau 2.2 présentent les éléments du module de microfabrication :

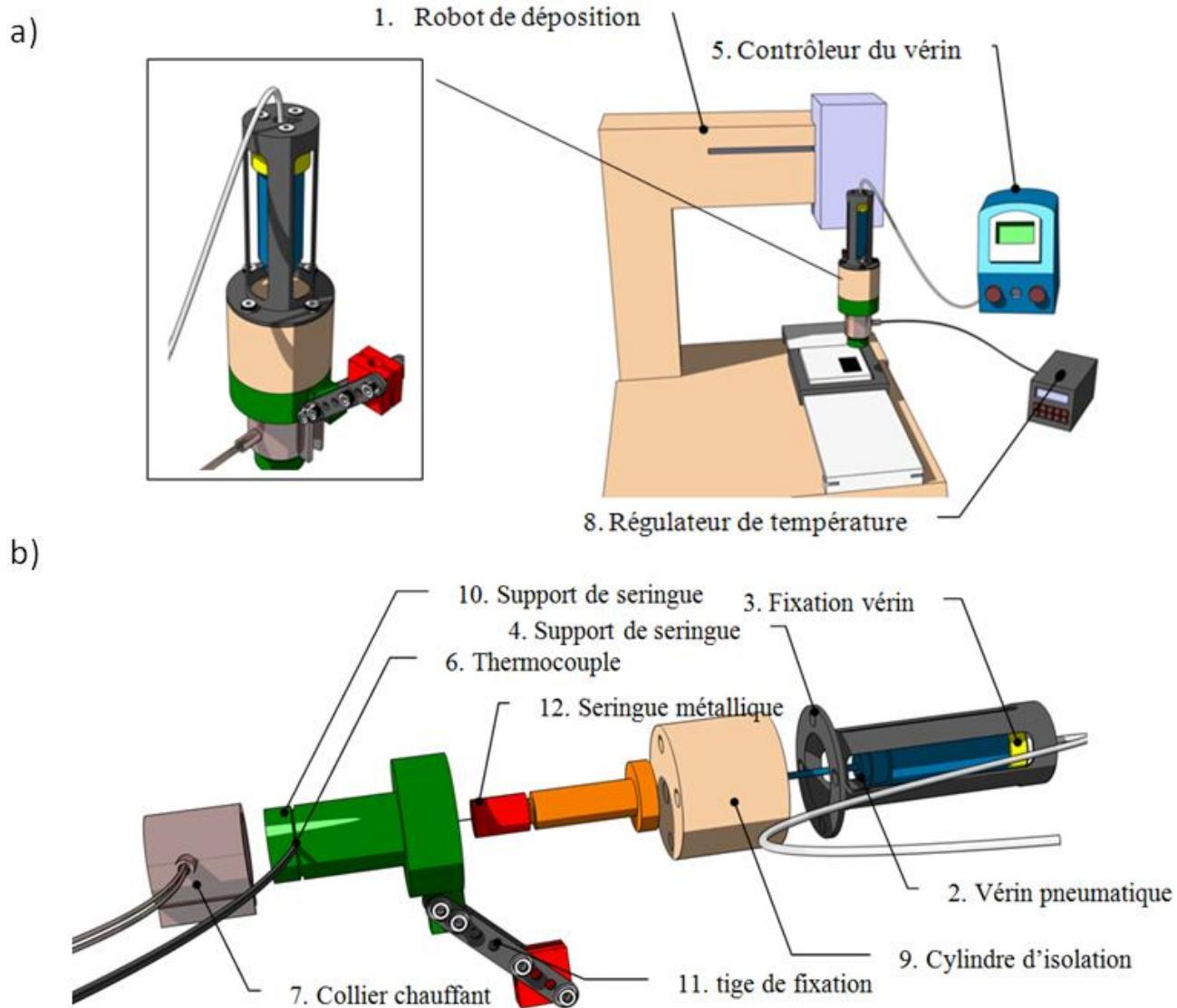


Figure 2.1 a) Dessin d'assemblage des différents éléments du module. b) Schéma du module de microfabrication de filaments à base de résines thermoplastiques avec un encart qui montre le module spécifique pour les résines thermoplastiques.

Tableau 2.2 Liste des éléments du montage de microfabrication

Numéro	Éléments	Description	Fournisseur
1	Robot de déposition	Robot de déposition assisté par ordinateur.	Modèle I&J2200 de la compagnie FISNAR.
2	Vérin pneumatique	Vérin pneumatique à simple effet.	Modèle HP7X de la compagnie Nordson EFD.
3	Fixation vérin	Pièce mécanique permettant de limiter les mouvements du vérin à l'intérieur de son support. Voir dessin n°41103 dans les annexes.	Pièce en acier fabriquée par Usinage FB.
4	Support du vérin pneumatique	Support permettant la fixation du vérin sur le support de l'aiguille. Voir dessin n°41104 dans les annexes.	Pièce en alliage d'aluminium usinée chez Usinage FB.
5	Contrôleur du vérin	Outils permettant de contrôler la pression délivrée au vérin. La capacité maximale livrable au vérin est de 49 bar.	Modèle Ultimus I de la compagnie Nordson EFD.
6	Thermocouple	Thermocouple de type K.	Chevrier Instruments
7	Collier chauffant	Réalisé sur mesure à base de mika pour une puissance maximale de 300 W, un diamètre de 50 mm.	Modèle COL-40x50 de la compagnie Chevrier Instruments
8	Régulateur de température	Régulateur de température programmable avec une sortie relais 3A et une alarme.	Modèle CB100 de la compagnie Chevrier Instruments
9	Cylindre d'isolation	Permet d'isoler thermiquement le vérin et son support de la partie chaude. Il est formé de plusieurs disques en céramiques.	Modèle Superwool board 607 de la compagnie Thermal Ceramics
10	Support de seringue	Support où l'on insère la seringue métallique et sur lequel on installe le collier chauffant. Voir dessin n°41105 dans les annexes.	Pièce en alliage d'aluminium usiné chez Usinage FB
11	Tiges de fixation	Permettant de fixer le support de seringue au robot de déposition. Voir dessin n°41150 dans les annexes.	Tiges en acier usinées chez Usinage FB
12	Seringue métallique	Contenant de résine. Voir Tableau 2.3	Pièce en acier inoxydable usinée par Usinage FB

2.2.2 Support de seringue

Le vérin, le collier chauffant, la seringue et les tiges de fixation du robot se fixent sur le support de seringue. Pour le support, on a choisi l'aluminium car il offre une bonne conductivité thermique avec un poids moindre comparé au cuivre par exemple. Le poids du module est un critère important lors de la conception. Plus ce dernier est lourd, plus son inertie sera importante et donc lors des changements de direction du robot, l'ensemble se mettra à osciller.

La géométrie de la pièce est de forme cylindrique avec sur la face supérieure quatre trous taraudés dans lesquels se fixent les tiges qui lient le support de seringue au support de vérin et à l'intérieur la chambre où vient s'installer la seringue métallique. Sur le côté, on a les trous de fixation du support qui le lie directement au robot de déposition comme l'on voit sur la Figure 2.2

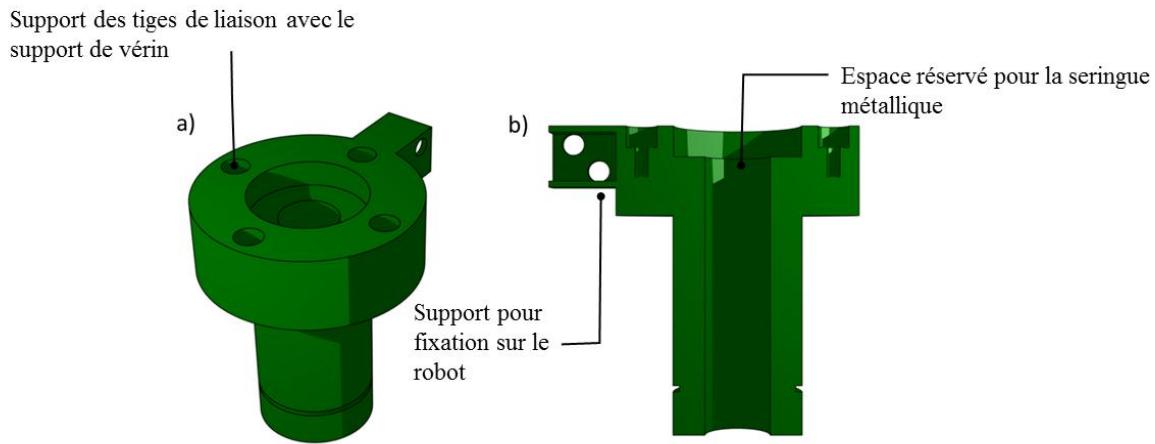


Figure 2.2 (a) Modélisation du support de seringue en vue isométrique et en section (b). Dans le creux à l'intérieur du support vient s'insérer la seringue métallique et le thermocouple. Ce dernier s'insère à travers un trou qui se trouve à l'intérieur de la rainure présente en bas du support.

2.2.3 Seringue métallique

Le thermoplastique mis en forme dans cette étude nous contraint à travailler dans une gamme de températures relativement élevées et à appliquer de fortes pressions pour l'extruder. Une seringue métallique s'impose pour cette situation. Les seringues en plastique ou en verre ne résisteront pas

aux conditions de température et de pression requises dans notre situation. Un autre critère que nous imposent les thermoplastiques concerne le nettoyage. La conception de la seringue doit permettre un accès facile aux différents éléments se trouvant à l'intérieur pour en faciliter le nettoyage.

La solution finale retenue consiste en un partage de la seringue en deux parties; l'une appelée partie supérieure et l'autre partie inférieure. Les deux parties se vissent ensemble pour ne former qu'une seule pièce étanche comme illustré sur la Figure 2.3. Dans le tableau 2.3, on a résumé l'ensemble des composants qui constituent la seringue métallique que l'on développera dans la suite du chapitre.

Tableau 2.3 Résumé des éléments constituants la seringue métallique

Numéro	Éléments	Description	Fournisseur
1	Partie supérieure	Partie représentant le réservoir principal de la seringue. (Voir dessin n°41107)	En acier inoxydable, usiné chez Usinage FB
2	Piston	Élément mécanique pour transmettre l'effort du vérin à la résine	Cylindre plein en titane usiné à Polytechnique
3	Joint d'étanchéité	Élément en PTFE permettant d'assurer l'étanchéité de la seringue	Diamètre de 9,43 mm acheté chez McMaster
4	Partie inférieure	Partie d'installation de l'aiguille et des joints métalliques. (Voir dessin n°41108)	Fabriqué à base d'acier inoxydable chez Usinage FB
5	Joint métalliques	Deux demi-cylindres qui s'assemblent pour épouser la forme de l'aiguille. (Voir dessin n°41109)	Fabriqué à base d'alliage d'aluminium chez Usinage FB
6	Aiguilles métallique	Aiguille en acier inoxydable (diamètres internes : 580µm, 320 µm et 250 µm).	Nordson EFD modèles cités précédemment.

Partie supérieure

Celle-ci permet, quand les deux parties sont séparées, de sortir le piston de l'intérieur de la seringue avec une géométrie qui lui permet aussi de fixer l'aiguille sur le support de seringue et de minimiser tout mouvement.

Partie inférieure

Cette partie schématisée sur la Figure 2.4, contient essentiellement l'aiguille et le joint métallique qui fixe l'aiguille à l'intérieur de la seringue et assure l'étanchéité de la partie inférieure. Elle contient deux trous taraudés qui sont bouchés avec des vis M8. À la fin de la fabrication, ces vis sont enlevées et remplacées par des vis plus longues que l'on tourne pour ouvrir la seringue.

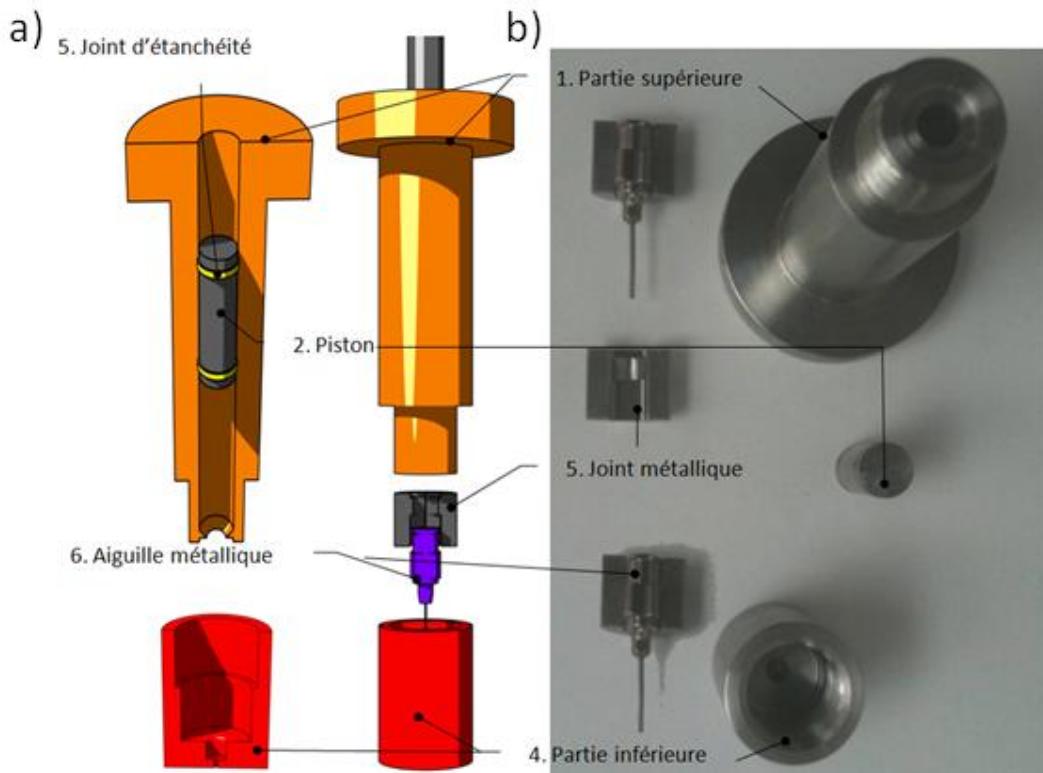


Figure 2.3 a) Modélisation et b) photo des différents constituants de la seringue métallique

Aiguille métallique

Les trois types d'aiguilles métalliques utilisées sont: 26GA0.25MM.1/2" SS, 23GA0.33MM.1/2" SS et la 20GA0.58MM.1/2" SS de la compagnie EFD. Les diamètres respectifs de ces aiguilles sont 250 μm , 330 μm et 580 μm et une longueur de 12,25 mm. L'embout des aiguilles a été découpé de sorte qu'il ne dépasse pas 8 mm. Au-delà de cette valeur, l'écoulement à l'intérieur de l'embout de l'aiguille requiert une pression élevée ce qui provoque certaines fuites. Le procédé de découpe se déroule en deux parties. Dans un premier temps, on réalise la découpe à l'aide de la scie de précision (modèle Isomet low speed saw de la compagnie Buehler). Dans un

second temps, on polit la surface de la section pour s'assurer de la forme lisse de l'embout de l'aiguille.

Après avoir réalisé des tests préliminaires d'étanchéité avec l'eau, on a découvert effectivement quelques fuites. Pour y remédier, on a ajouté une couche à base de films en PTFE aux endroits où on a contact métal métal, ainsi que des joints circulaires en PTFE autour du piston et des joints métalliques autour de la seringue.

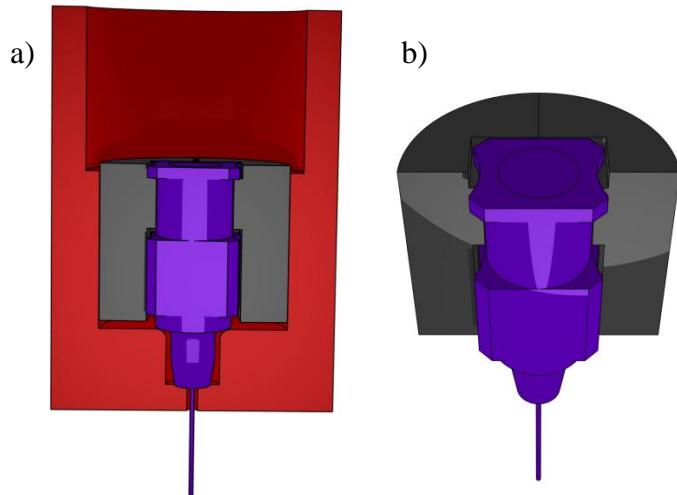


Figure 2.4 a) Section de la partie inférieure de la seringue avec l'aiguille et le joint métallique (en gris). b) Vue de coupe d'une moitié du joint avec l'aiguille.

Piston

Le piston assure la transmission de la force fournie par le vérin pneumatique à la résine. Pour améliorer l'étanchéité du piston, des joints ont été insérés dans deux rainures. Ces derniers sont à base de PTFE et peuvent résister à des températures allant de -70 °C jusqu'à 270 °C. Leurs diamètres internes sont de 6.74 mm et leurs diamètres externes sont de 9,43 mm. L'ensemble de tous ces éléments a été repris et récapitulé sur le Tableau 2.3 à la page 28.

2.2.4 Collier chauffant

Pour le dimensionnement thermique, on a utilisé le théorème d'enthalpie régissant des règles de la thermodynamique. La quantité de chaleur Q alors est égale au produit de la masse de l'ensemble du module à chauffer m par la capacité calorifique C_p et de la variation de température entre la valeur maximale qui pourrait être atteinte et la température ambiante $\Delta T = T_{max} - T_{amb}$.

$$Q = m * Cp * \Delta T \quad (2.1)$$

Nous avons utilisé $m = 2 \text{ kg}$ et $C_p = 460 \text{ J/ kg.K}$. De plus, on travaille à une température ambiante d'environ 22°C , donc on a $\Delta T = 278^\circ\text{C}$. En calculant l'ensemble de ces éléments, on obtient une quantité de chaleur de $2,56 \times 10^2 \text{ kJ}$. Pour finir, la puissance représente le rapport entre l'énergie par rapport au temps :

$$P = \frac{Q}{\Delta t} \quad (2.2)$$

Dans notre situation, en choisissant un délai de 15 minutes pour la surchauffe, on obtient une puissance de 285 W, dans notre cas on va arrondir la valeur à 300 W. Cette valeur correspond au produit disponible auprès de la compagnie Chevrier Instrument. La même compagnie nous a vendu aussi le régulateur électronique de température.

2.2.5 Vérin pneumatique

Calcul de la vitesse d'extrusion

On va simplifier les différents éléments du montage selon le schéma illustré sur la Figure 2.5 avec R le rayon interne de l'aiguille, L la longueur de l'aiguille, P la pression appliquée sur la résine et μ la viscosité du matériau.

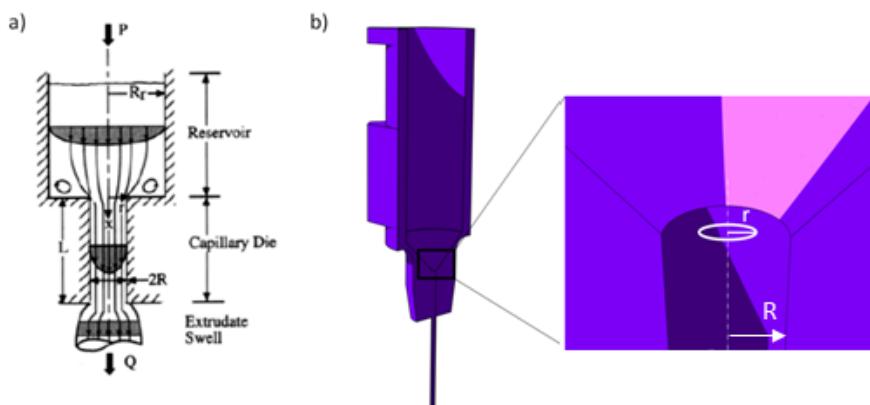


Figure 2.5 a) Schéma indiquant les éléments de simplifications prises en compte dans les calculs [22, 56] b) modélisation de l'aiguille avec schématisation des paramètres de calcul r et R .

Pour calculer la vitesse de sortie de la résine $u(r)$, on applique les formules du champ de vitesse d'un fluide newtonien qui s'écoule dans un cylindre avec un contact collant à la paroi :

$$u(r) = \frac{\Delta P R^2}{4\mu L} \cdot \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] \quad (2.3)$$

ΔP représente la pression fournie par le vérin équivaut à 49 bar, R est le rayon de l'aiguille: 200 μm , μ la viscosité du matériau : 4500 Pa.s, L la longueur de l'aiguille : 10 mm et r est la position du point analysé par rapport à l'axe de l'aiguille comme expliqué sur la Figure 2.5.

Le diagramme final de la variation de la vitesse en fonction de la position est illustré dans la Figure 2.6. On constate qu'au centre de l'aiguille le débit est largement suffisant pour notre microfabrication; le robot de déposition peut se déplacer à des vitesses égales à celles de l'écoulement à travers l'aiguille ce qui nous évitera d'avoir une discontinuité dans les filaments.

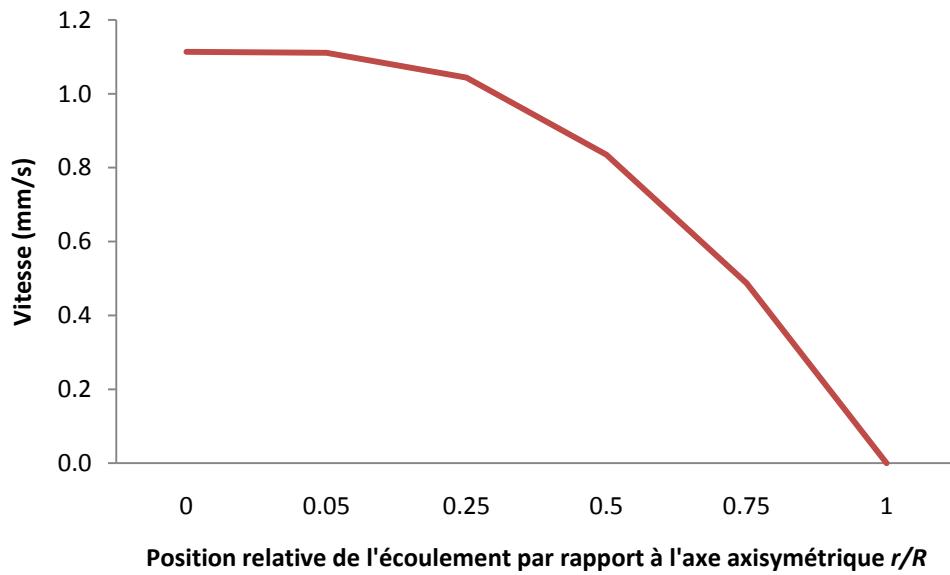


Figure 2.6 Évolution de la vitesse d'écoulement en fonction de la position par rapport à l'axe de l'aiguille

2.2.6 Isolation thermique

Dans un souci de sécurité et de prévention, certaines parties notamment les parties chaudes, ont été isolées thermiquement avec différents matériaux pour minimiser les risques d'altérer d'autres éléments du montage qui ne supporteraient pas les hautes températures comme par exemple le robot de déposition, le vérin pneumatique ou encore les usagers du montage.

Les isolants utilisés sont tous à base de céramique et sont fabriqués à partir du (Superwool board 607) de la compagnie Thermal Ceramics. Les couches d'isolant sont collées entre elles par le biais d'un mortier pour hautes températures dans le but de rigidifier l'ensemble afin d'éviter qu'il ne s'effrite. Le collier chauffant lui est isolé par une couverture en céramique (Superwool blanket 607) afin de minimiser les échanges thermiques avec l'environnement extérieur.

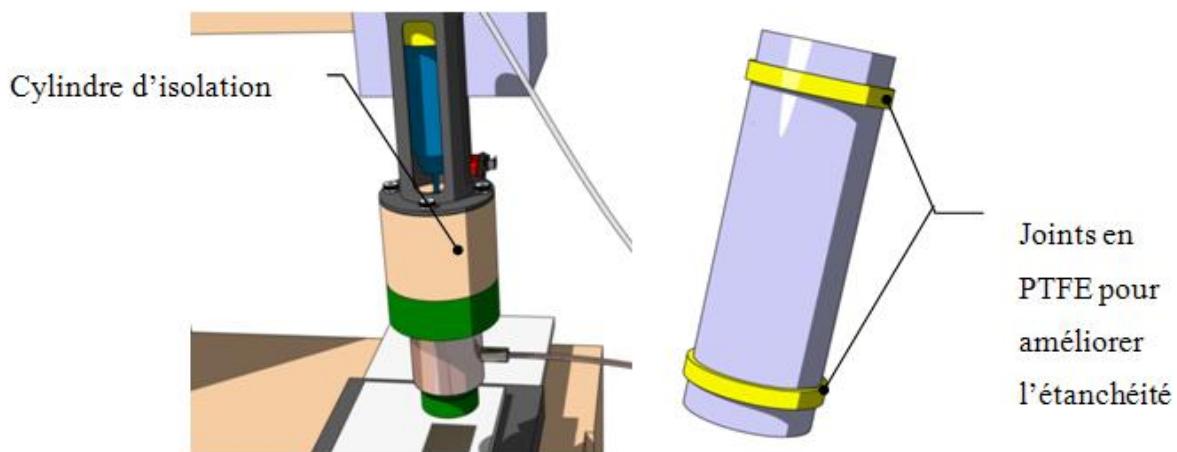


Figure 2.7 a) Modélisation du module de microfabrication à base de résines thermoplastiques avec la couche d'isolation thermique. b) Modélisation du piston de compression où l'on voit les joints d'étanchéité en PTFE

2.3 Bilan de la conception du montage

La conception mécanique s'est réalisée en respectant plusieurs critères comme la légèreté, la facilité d'assemblage, l'adaptabilité du module aux outils présents au laboratoire et surtout travaillé sur l'étanchéité pour minimiser les possibilités de fuite de résine. D'ailleurs à ce sujet, les tests préliminaires que l'on a réalisés avec l'eau comme liquide nous ont permis d'anticiper et de colmater les fuites restantes. Le dimensionnement thermique quant à lui était orienté autour de l'optimisation du flux de chaleur vers la résine afin d'éviter tout endommagement des autres protagonistes qui interviennent lors du processus de fabrication. Ainsi, tous ces éléments et d'autres du cahier de charge ont fait de ce module un produit sécuritaire, fiable et remplissant les fonctionnalités du cahier de charges.

CHAPITRE 3 MATÉRIAUX ET PROCÉDURE DE FABRICATION

3.1 Matériaux nanocomposites

Les granules de nanocomposites à base de nano-argiles que l'on a utilisés ont été fabriqués par les laboratoires du CNRC-IMI selon le protocole décrit dans le paragraphe suivant. Les laboratoires du CNRC-IMI se sont concentrés lors de ce projet sur la maîtrise des processus de fabrication utilisant ainsi ses nombreuses infrastructures et une expertise spécialisée en résines thermoplastiques. Les granules utilisées sont à base de résines thermoplastiques PLA4032D de la compagnie Natureworks. La Cloisite 30B de la compagnie Southern ClayProducts a été utilisée comme renfort.

Fabrication à l'IMI



Figure 3.1 Schéma synthétisant les grandes étapes de la fabrication de nanocomposites à base de résines thermoplastiques par procédure de mélange par voie fondue et utilisant l'étape du Masterbatch.

La fabrication se déroulait selon différentes étapes comme expliqué sur la Figure 3.1. On a commencé par la préparation des composants, ainsi les nano-argiles et les granules de PLA ont été mis dans un four sous vide pendant une durée de 24h et à une température de 60 °C pour les assécher. Ensuite, le mélange s'est réalisé en utilisant une extrudeuse bi-vis (Leistritz) avec comme diamètre des vis de 34 mm, une vitesse de rotation de 200 tours/min ce qui nous donne un débit par heure entre 5 et 10 kg, ainsi que l'application d'un diagramme de température variant de 190 °C à l'entrée et diminuant tout au long de la vis jusqu'à la sortie $T_{sortie}=160^{\circ}\text{C}$. Afin d'obtenir de très bonnes propriétés de mélange avec les faibles taux massiques de charges, le mélange se réalise en deux parties distinctes pour optimiser l'homogénéité du nanocomposite: Le mélange maître (Masterbatch) et la dilution. Le mélange maître sert de base pour tous les autres mélanges

qui viennent par la suite, son taux de chargement est assez élevé (dans notre cas, 20% massique). Lors de la dilution, le mélange maître est mélangé avec la résine pure pour le diluer et atteindre les taux de charge voulus. Les taux massiques retenus sont « 2% » et « 4% ». La raison de ce choix provient de la littérature [57] qui prouve que cette gamme représente le parfait équilibre entre chargement et gain en propriétés mécaniques.

3.2 Procédure d'utilisation du montage de microfabrication

3.2.1 Préparation

La préparation des échantillons commence par la déshumidification des granules de nanocomposites pendant 24h dans le four sous vide. Pour l'assemblage, on commence par entourer la partie supérieure de la seringue avec une fine couche de Téflon, ensuite on insère l'ensemble de l'aiguille munie des joints métalliques dans la partie inférieure de la seringue. Le faible espacement entre le joint métallique et les parois de la partie inférieure de la seringue requiert l'application d'une pression uniforme sur la surface du joint pour réussir cette opération.

Pour finir, il suffit de visser les deux parties de la seringue métallique en appliquant du Téflon sur le filetage pour éviter toute fuite à travers ce dernier comme illustré sur la Figure 3.2. Par la suite on peut procéder au remplissage de la seringue avec un volume total de $4,5 \text{ cm}^3$ de granules de nanocomposites à température ambiante.

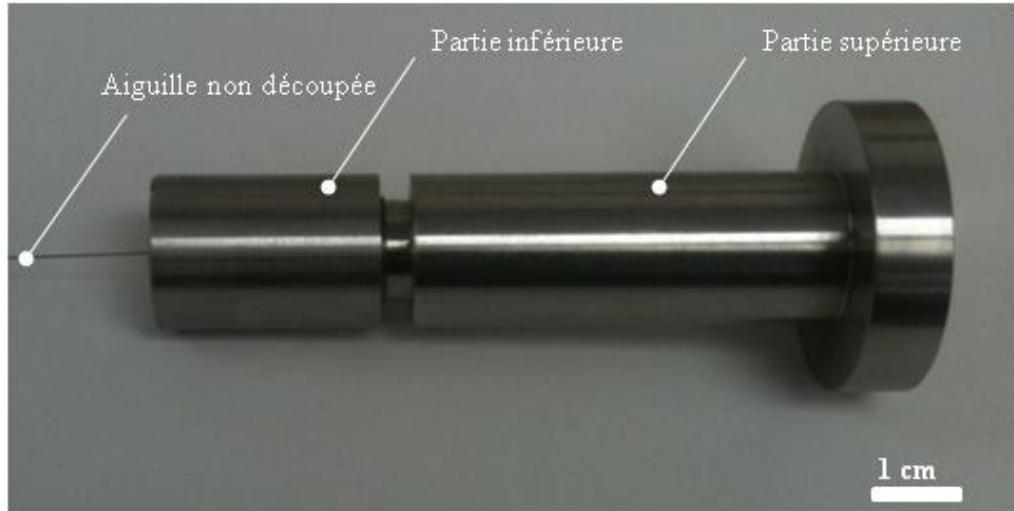


Figure 3.2 Photographie montrant la seringue métallique assemblée

Après le remplissage de la seringue, les différents éléments du module de microfabrication par écriture directe sont installés comme illustré sur la Figure 3.3. Dans un premier temps, on commence par la pièce centrale du montage qui est le support de seringue et on met en place les différentes vis qui lient le support de seringue au support du vérin ainsi que la seringue métallique comme indiqué sur les Figures 3.3-a et-b. L'étape suivante consiste en la fixation du module sur le bras mobile du robot de déposition en vissant les tiges du support directement sur le bras du robot comme illustré sur la Figure 3.3-c. Maintenant on peut insérer le piston et déposer la couche d'isolation thermique figure 3.3-d. Pour finir, il suffit de fixer le support de vérin et de brancher le module avec le régulateur thermique et le régulateur de pression pneumatique comme illustré sur la Figure 3.3- e et -f.

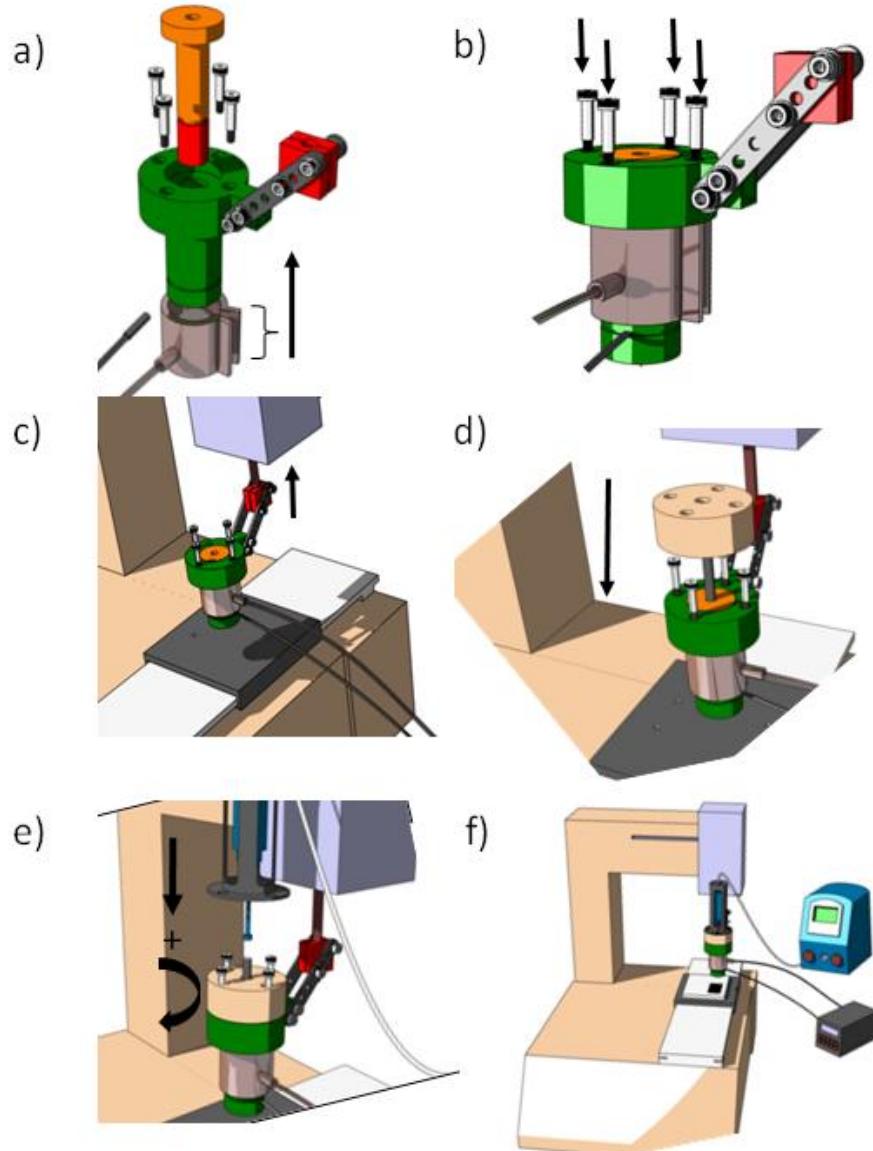


Figure 3.3 Schéma des étapes principales de l'installation du module d'écriture directe à base de résines thermoplastiques. a) Installation du collier chauffant, le thermocouple et la tige de fixation sur le support de seringue. b) Mise en place des vis du support de vérin et insertion de la seringue. c) Fixation du module sur le robot de déposition. d) Déposition de la couche d'isolation thermique et insertion du piston de compression. e) Installation du vérin pneumatique. f) Branchement du module avec le régulateur thermique et le régulateur pneumatique du vérin.

3.2.2 Calibration du montage

La calibration est une étape très importante afin de réaliser des fabrications avec caractéristiques désirées. Les paramètres importants pour notre montage sont les suivants: la vitesse du déplacement du robot, la pression du vérin pneumatique, la température de chauffe et la hauteur de l'aiguille par rapport au plan de déposition. La calibration initiale a été réalisée en utilisant un nanocomposite chargé à 2%. Par la suite, on adaptait les réglages en fonction de l'aiguille et de la charge utilisée en réalisant des tests avant chaque fabrication.

Pour commencer les calibrations, on a testé le comportement de la seringue aux hautes pressions pour visualiser l'évolution des fuites en fonction de la pression. À partir de 20 bars, des fuites commencent à se produire et compromettent la fabrication. Ainsi on a choisi la valeur de 10 bars comme pression d'extrusion pour les aiguilles de diamètre 580 μm et de 16 bars pour celles de 330 μm . Par la suite, on a réalisé des tests sur la vitesse de déplacement du robot. Ces tests ont pour but de déterminer la valeur optimale de la vitesse de déplacement qui crée un minimum de vibrations lors des changements de directions causés par l'inertie du module. La valeur optimale qui a découlé du calibrage initial était $v = 2\text{mm/s}$.

Concernant la température, la plage possible est limitée par les caractéristiques de la résine: la température de fusion de la résine (170 °C) et de la température de décomposition de la résine (250 °C). Pour calibrer la température, on a fixé la pression à 10 bars et réalisé plusieurs tests à différentes températures à partir de 170 °C. Pour cette dernière valeur, la viscosité du matériau était trop élevée et donc la résine n'a pas pu s'écouler à travers l'aiguille. On a donc augmenté la température graduellement à échelle de 5 °C toute les 15 min (temps jugé nécessaire pour atteindre le régime permanent de la régulation thermique). À partir de 200 °C, la résine a commencé à s'écouler mais à très faible débit. Au-delà de 230 °C, la résine était trop liquide et on ne pouvait pas réaliser des filaments. La température de 210 °C est la température qui nous a fourni un débit optimal qui concorde avec la vitesse de déplacement du robot.

Pour la calibration de la hauteur, on a fixé la valeur de la température puis on variait la hauteur de l'aiguille. Par la suite, on découvrait les filaments produits pour observer la section au microscope comme le montre la Figure 3.4. Un exemple des tests réalisés lors de cette procédure est illustré dans le Tableau 3.1. On peut tirer les conclusions suivantes : une température de 210 °C et une

pression de 10 bar munie d'une vitesse de déplacement de 2 mm/s, la hauteur idéale pour avoir les meilleurs filaments est d'environ 800 μm .

Tableau 3.1 Exemple de valeurs de hauteur prises lors de la calibration en hauteur

Pression (bar)	Température ($^{\circ}\text{C}$)	Vitesse de déplacement (mm/s)	Hauteur (μm)	Remarque
10	210	2	115	Impossible d'avoir le moindre filament
10	210	2	450	Filament trop aplati
10	210	2	650	Filament légèrement meilleur
10	210	2	750	Fonctionne bien avec moins difficultés au début de la ligne
10	210	2	800	Filaments presque parfaits
10	210	2	850	Fonctionne bien avec quelques difficultés au début de la ligne
10	210	2	950	Aiguille trop haute. Impossible d'écrire

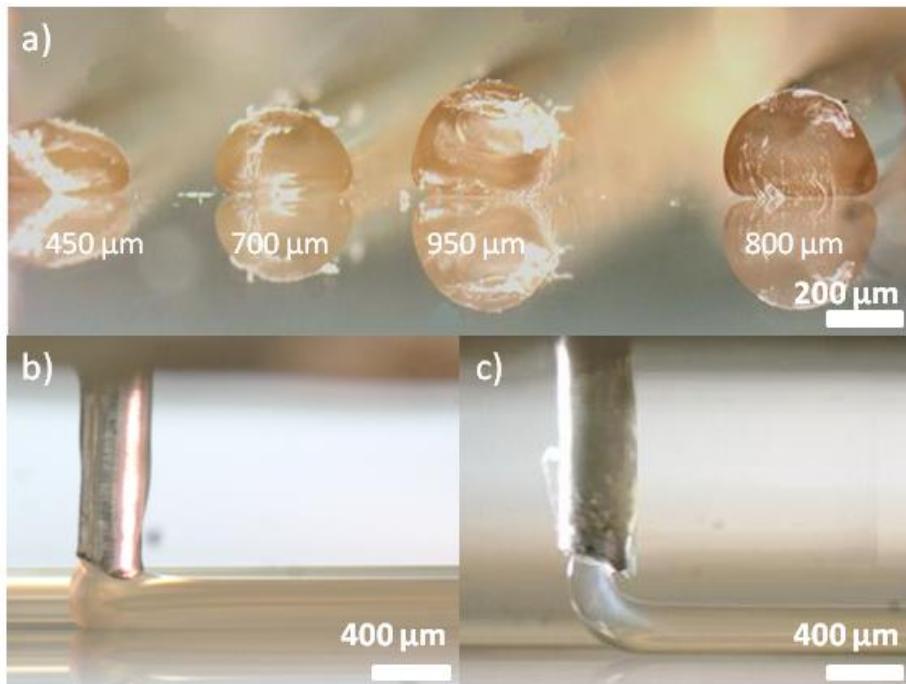


Figure 3.4 a) Photo de coupe de différents filaments réalisés avec des hauteurs d'aiguilles dont la valeur est inscrite en bas de chaque section. b) et c) Résine sortant de l'aiguille. Cette dernière a une hauteur respectivement de 0,4 et 0,8mm du sol. Le matériau utilisé est le nanocomposite PLA + 2% Cloisite 30B.

3.2.3 Procédure de fabrication

Tout d'abord, sur la Figure 3.5 on a synthétisé l'ensemble des étapes suivies pour la fabrication depuis la préparation jusqu'à l'entretien. Pour la fabrication, on utilisait un robot de déposition (I&J2200 de la compagnie I&J Fisnar Inc) qui est programmé en fonction de la structure à fabriquer. Lors de la fabrication, les températures du support du vérin ainsi que celle de la tige liant le robot et le support à aiguille ont été mesurés à l'aide du thermomètre infrarouge (modèle OS8880 de la compagnie Omegaette). La température du support de vérin ne doit pas excéder 35°C au risque d'altérer le vérin pneumatique qui se trouve à son intérieur. Pour la tige liant le robot au support, celle-ci ne doit pas dépasser la température de 45°C comme stipulé sur la documentation fournie par le constructeur I&J Fisnar Inc. Si l'une des deux températures dépasse le seuil autorisé, on active le ventilateur pour refroidir ces éléments.

Le déroulement de la fabrication est suivi à l'aide d'une caméra (Evolution VF Fastcolor 12bit de la compagnie MediaCybernetics). Cette dernière est reliée directement à l'ordinateur, ce qui permet de suivre en temps réel le procédé de microfabrication. Des ajustements de la pression et de la température du montage ont été nécessaires en cours de fabrication car le débit de sortie de résine a diminué à certaines occasions. Ces diminutions de débit étaient plus fréquentes (1 fois sur un total de 2 fabrications) lors de l'utilisation des nanocomposites chargé à 4% voire même une interruption d'écoulement qui nécessitait le changement d'aiguille. La cause de ces phénomènes pourrait être liée à différentes raisons comme la présence de granules n'ayant pas été entièrement fondu à l'intérieur de la seringue ou la présence d'agrégats de nano-argiles à l'entrée de l'aiguille.

3.2.4 Démontage et entretien

Le protocole de démontage est le suivant :

1. Éteindre le collier chauffant
2. Démonter le support du vérin pneumatique et le cylindre d'isolation
3. Sortir la seringue métallique de son support
4. Installer la seringue métallique sur l'étau et dévisser les deux parties de la seringue
5. Extraire l'aiguille métallique de la partie basse de la seringue
6. Extraire le piston de la partie haute de la seringue
7. Déposer l'ensemble des joints métalliques, l'aiguille, le piston et la partie inférieure de la seringue métallique dans un contenant fermé
8. Mettre le contenant rempli d'acétone dans un bain à ultrasons à température ambiante. On laisse le contenant dans les ultrasons pendant un minimum de 3h
9. Sortir le contenant du bain à ultrasons et le laisser pour un délai de 24h (temps nécessaire pour que l'acétone attaque la résine) pour pouvoir nettoyer manuellement les pièces.

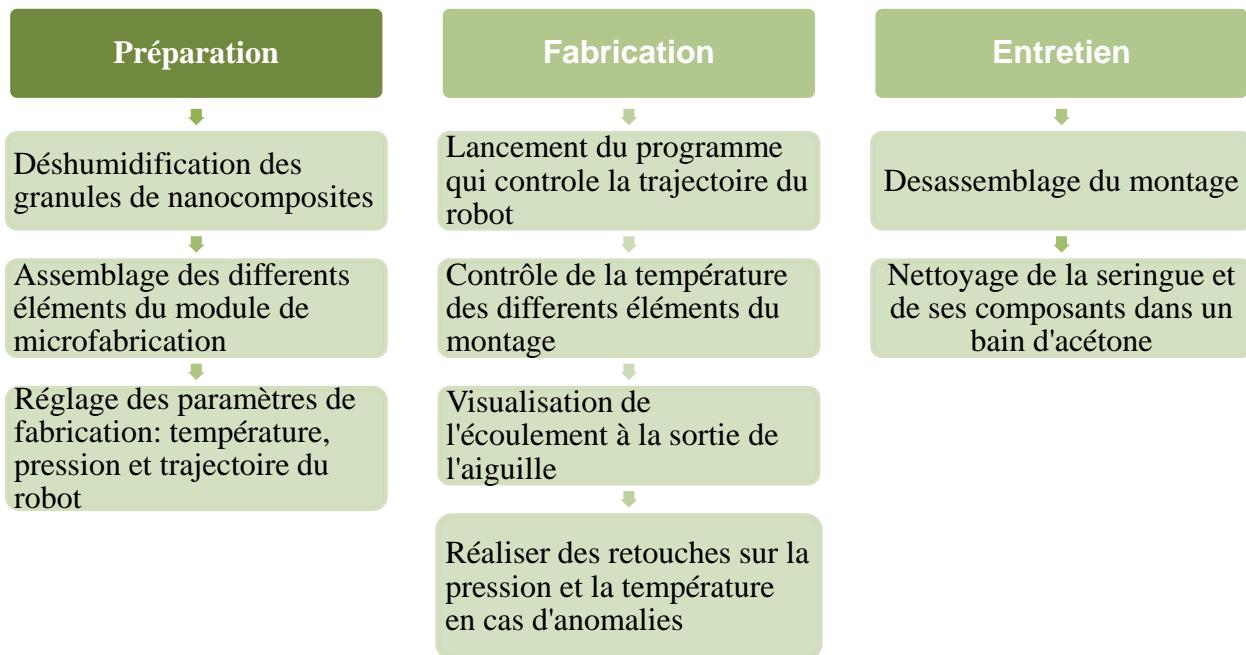


Figure 3.5 Schéma des principales étapes suivies lors de l'utilisation du montage de microfabrication de nanocomposites à base de résines thermoplastiques

3.2.5 Limites du montage

Les limites concernent deux points essentiels : le plus petit diamètre d'aiguille utilisable et le taux de chargement. Pour le diamètre des aiguilles, on a essayé de réaliser des fabrications avec une aiguille de diamètre 250 μm . Celle-ci demandait des conditions de chauffage et de pression qui dépassaient les limites instaurées lors du calibrage. Le résultat : il y a eu beaucoup de fuites de résine accompagnées d'une irrégularité dans le débit.

Le deuxième point concerne le taux de charges: plus le taux de charges est important, plus on a d'irrégularités dans le débit. Ce phénomène s'explique par la présence d'agrégats qui bloquent l'entrée de l'aiguille et empêchent l'écoulement. Ce genre d'anomalies requiert l'arrêt de la fabrication et le débouchage de l'aiguille pour recommencer la fabrication dès le début. Il est d'autant plus embarrassant quand ce genre de problèmes survient lors d'une fabrication que toute discontinuité du flux de matériau engendrerait une nécessité de recommencer la fabrication dès le début.

CHAPITRE 4 FABRICATIONS DES MICROSTRUCTURES THERMOPLASTIQUES

4.1 Fabrication de filaments

Dans un procédé d'écriture directe, les filaments produits représentent l'armature principale de fabrication. Cette importance est reliée au fait que les microfilaments servent de base pour construire des structures 2d ou 3d. Lors de différentes fabrications réalisées, on a utilisé deux types de diamètres internes d'aiguilles, dans un premier temps on a commencé par la 20G (550 μm) et ensuite 23G (350 μm) qui ont permis de fabriquer des filaments dont le diamètre varie de 150 μm à 650 μm comme illustré sur la Figure 4.1.

Concernant le procédé de fabrication, deux techniques ont été suivies pour la production des filaments. La première repose sur l'utilisation du robot de déposition : on programme le robot pour qu'il effectue des lignes droites à la longueur désirée puis on ajuste la température pour faire varier la valeur du diamètre. L'avantage de cette technique réside dans la régularité du diamètre du filament, tandis que son inconvénient est lié à l'impossibilité d'avoir une forme de filament parfaitement circulaire comme le prouve la Figure 3.4 du chapitre précédent. Les filaments sont encore assez chaud au moment du dépôt et se déforment au contact de la paroi ainsi, ils perdent légèrement leur forme circulaire comme illustré sur la Figure 4.2.

Dans la deuxième méthode illustrée sur la Figure 4.3, on dépose le module de microfabrication sur un support fixe, ensuite on règle la température de chauffage ainsi que la pression appliquée par le vérin et on attend l'écoulement du filament à la sortie de l'aiguille. On peut tirer doucement sur le filament à vitesse constante pour diminuer le diamètre de ce dernier. L'avantage de cette technique est la parfaite circularité des filaments mais l'inconvénient réside dans l'irrégularité du diamètre.

Lors de la fabrication des filaments, on constate toujours à la sortie de la filière (l'aiguille dans notre cas) un gonflement des filaments. Cela cause une augmentation du diamètre du filament comparé au diamètre interne de l'aiguille (filament avec un diamètre de 350 μm alors que le diamètre interne de l'aiguille mesure 330 μm). Cela dit on peut pallier à ce phénomène par l'augmentation de la vitesse de déplacement du robot. Ainsi, les filaments sont étirés manuellement ce qui réduit l'effet de gonflement. Cette technique nous permet ainsi de fabriquer

des filaments avec des diamètres de l'ordre de 150 μm . Sur la Figure 4.2, on voit les paramètres dimensionnels mesurés sur les filaments fabriqués et le Tableau 4.1 résume les paramètres de fabrication utilisés pour les filaments de nanocomposites avec les différentes variations de hauteur et d'épaisseur.

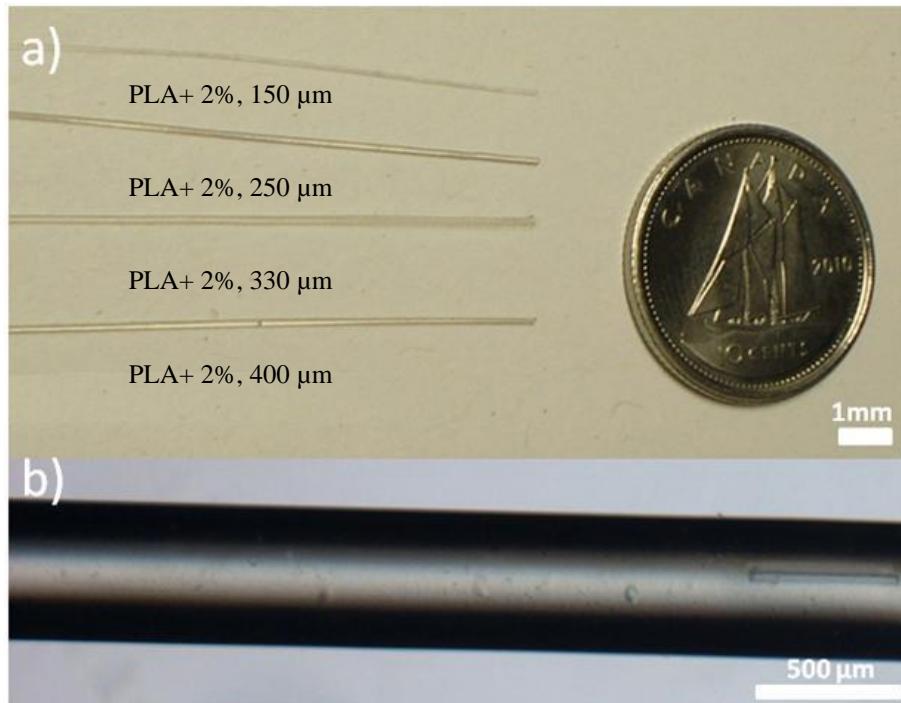


Figure 4.1 a) Photos de filaments PLA+2% 30B réalisés par écriture directe avec leurs diamètres moyen b) Photo réalisée au microscope optique d'un filament PLA+2% 30B dont le diamètre est 500 μm .

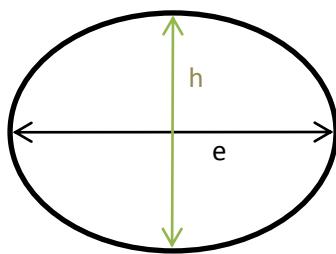


Figure 4.2 Schéma montrant les paramètres mesurés sur les filaments

Tableau 4.1 Paramètres utilisé pour la fabrication de filaments à base de PLA chargé à 2% de Cloisites 30B et les résultats des fabrications

Paramètres de fabrication		Résultats (μm)	
Longueur des filaments (mm)	45	Paramètre h mesuré maximal	230
Espacement entre les filaments (mm)	2	Paramètre h mesuré minimal	210
Vitesse (mm/s)	2	Moyenne du paramètre h	220
Hauteur de l'aiguille (mm)	0,8	Écart type	9%
Nombre de filaments (mm)	6	Paramètre e mesuré maximal	360
Diamètre d'aiguille (mm)	0,25	Paramètre e mesuré minimal	310
Température ($^{\circ}\text{C}$)	230	Moyenne du paramètre e	335
Pression (kPa)	220	Écart type	14,9%

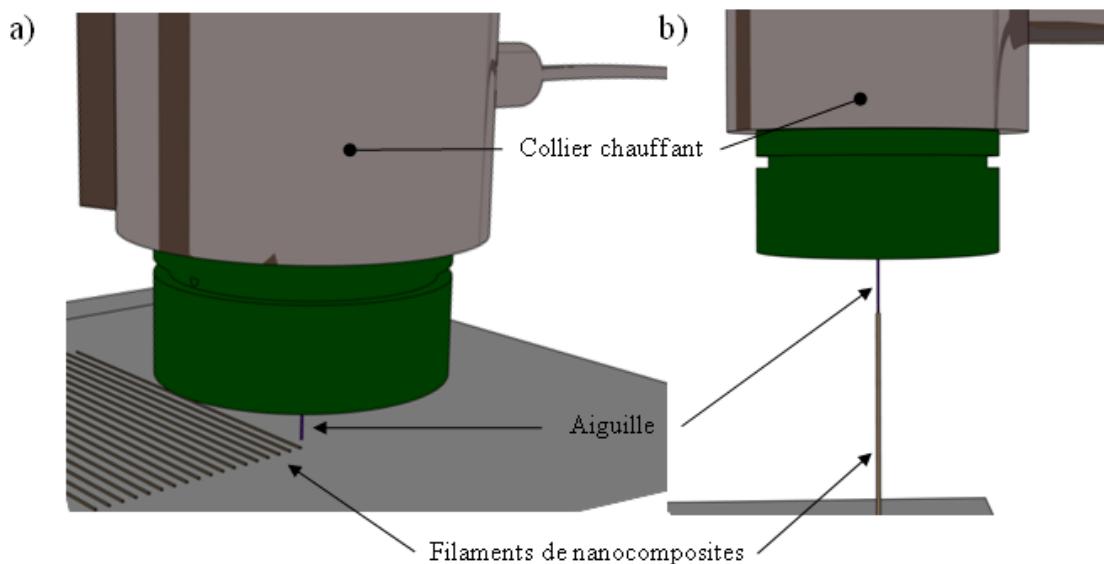


Figure 4.3 a) Schéma de fabrication des filaments en utilisant le robot de déposition. b) Modélisation de fabrication des filaments sans robot de déposition

4.2 Fabrication de films

Dans le cas de notre projet, la propriété la plus importante que l'on souhaite améliorer en utilisant l'écriture directe concerne les propriétés barrières de films thermoplastiques. Cette dernière intéresse tout particulièrement l'industrie alimentaire et biomédicale.

Pour fabriquer des films (un exemple de films fabriqué est illustré sur la Figure 4.4-a), on a utilisé essentiellement un nanocomposite PLA+2% pour minimiser les chances d'avoir des irrégularités dans le débit comme présenté sur le chapitre précédent. Pour les infrastructures, on a utilisé le montage d'écriture directe pour les résines thermoplastiques avec les mêmes réglages que pour la fabrication de microfilaments. La différence surgit lors de la programmation du robot de déposition car on spécifie un espacement entre les différents filaments qui est inférieur au diamètre des filaments de manière à partiellement juxtaposer les filaments. Ce type de manipulation a pour but d'assurer une étanchéité maximale des films et ceci malgré d'accidentelles variations de débit menant à un changement de diamètre qui peuvent intervenir lors de la fabrication. L'aspect négatif de ce choix réside dans l'augmentation d'épaisseur qui se produit à cause des chevauchements comme le montre la Figure 4.4 (b, c). Pour cette même référence, on a utilisé une aiguille de diamètre 330 μm , les films réalisés ont comme dimensions 3 x 3 cm. Le Tableau 4.2 détaille les paramètres utilisés lors de la fabrication de cinq films 3 x 3 cm ainsi que les épaisseurs des films réalisés. Ainsi, on remarque une grande variabilité de la valeur de l'épaisseur comme le démontre la valeur élevé de l'écart type (30 %). La raison expliquant ce phénomène est liées aux variations de débits qui se produisent le long de la fabrication du film comme expliqué dans le paragraphe sur les limites du montage.

Tableau 4.2 Paramètres utilisés lors de la fabrication des films (3x3 cm) avec les épaisseurs obtenues. Le matériau utilisé est un nanocomposite à base de PLA avec un chargement de 2% de nano-argiles 30B.

Paramètres de fabrication		Épaisseur du film fabriqué (μm)	
Longueur des filaments (mm)	30	Valeur maximale moyenne	580
Largeur du film (mm)	30	Valeur minimale moyenne	420
Vitesse (mm/s)	6	Valeur moyenne des mesures d'épaisseur	510
Hauteur de l'aiguille (mm)	0,8	Variation des épaisseurs	160
Espacement entre les filaments (mm)	0,4	Écart type $((V_{\max}-V_{\min})/V_{\text{moy}}) \times 100$	30%
Diamètre d'aiguille (mm)	0,33		
Température (°C)	210		
Pression (kPa)	220		

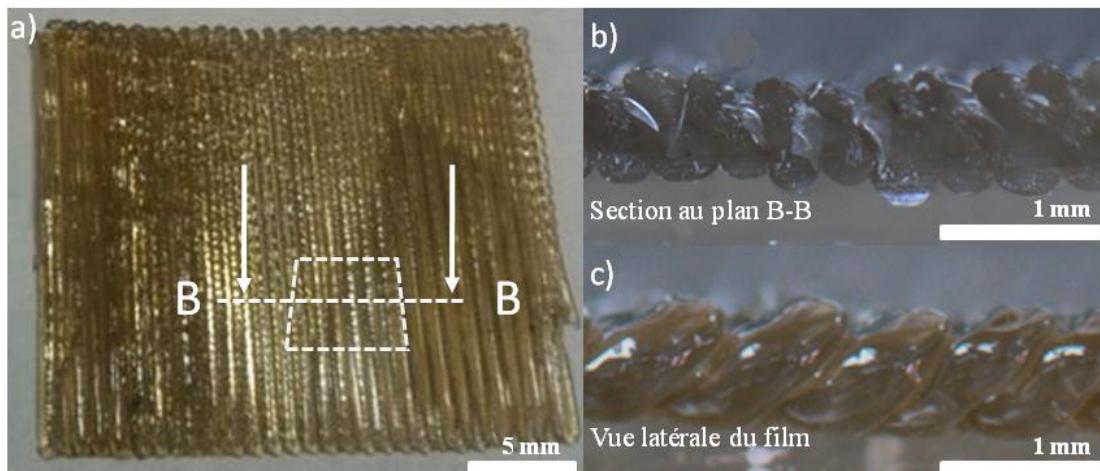


Figure 4.4 a) Photo d'un exemple de film fabriqué par écriture directe. Ce film a été réalisé à l'aide d'une aiguille de diamètre 580 μm et un nanocomposite à base de PLA+ 2% de Cloisites 30B. b) et c) Photo d'une vue latérale et celle de la section du film précédent (Figure 4.1-d).

4.3 Fabrication d'échafaudages 3d

La fabrication de structures 3d est dans la continuité des autres projets réalisés par notre laboratoire de microfabrication. Tout a commencé avec l'encre fugitive, ensuite différents types de nanocomposites à base de résines thermodurcissables ou photodurcissables. Dans le cadre du projet actuel, on a réalisé différentes structures 3d sous forme d'échafaudages comme illustré sur la Figure 4.6. Les micro-échafaudages réalisés étaient composés de six couches de filaments avec une alternance du sens de déposition. L'espacement L choisi entre les différents filaments est un critère important lors de la fabrication de structures 3d. Si cette valeur est trop importante, les filaments se courbent entre les différents points d'ancre ce qui compromet la réussite de la fabrication du micro-échafaudage comme schématisé sur la Figure 4.5. Après diverses tentatives, la valeur de L qui nous permettaient de réaliser de belles structures comme montré sur la Figure 4.5 était 1.2 mm pour une pression de 220 kPa, une température de 210 °C.

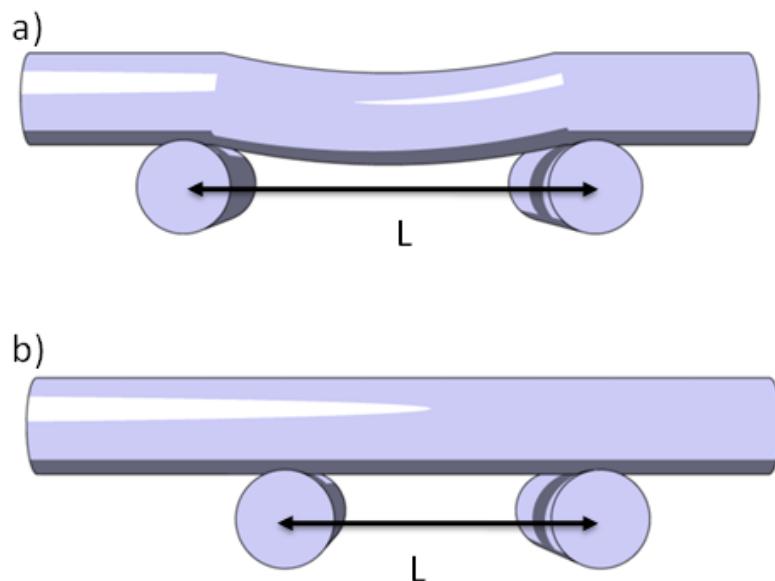


Figure 4.5 a) Modélisation de superposition de deux filaments avec une distance d trop importante ce qui implique la déformation du filament de la couche supérieur. b) Modélisation d'une parfaite superposition avec une bonne valeur d qui évite la déformation du filament de la couche supérieure

Tableau 4.3 Paramètres de fabrications utilisées pour fabriquer des micro-échafaudages composés de 6 plans et une base de superficie de 4 cm²

Paramètres de fabrication de micro-échafaudages 3D	
Longueur des filaments (mm)	20
Largeur de la structure (mm)	20
Vitesse (mm/s)	6
Hauteur de l'aiguille (mm)	0,8
Espacement entre les filaments (mm)	1,2
Distance entre deux plans (mm)	0,3
Diamètre d'aiguille (mm)	0,33
Température (°C)	210
Pression (kPa)	220

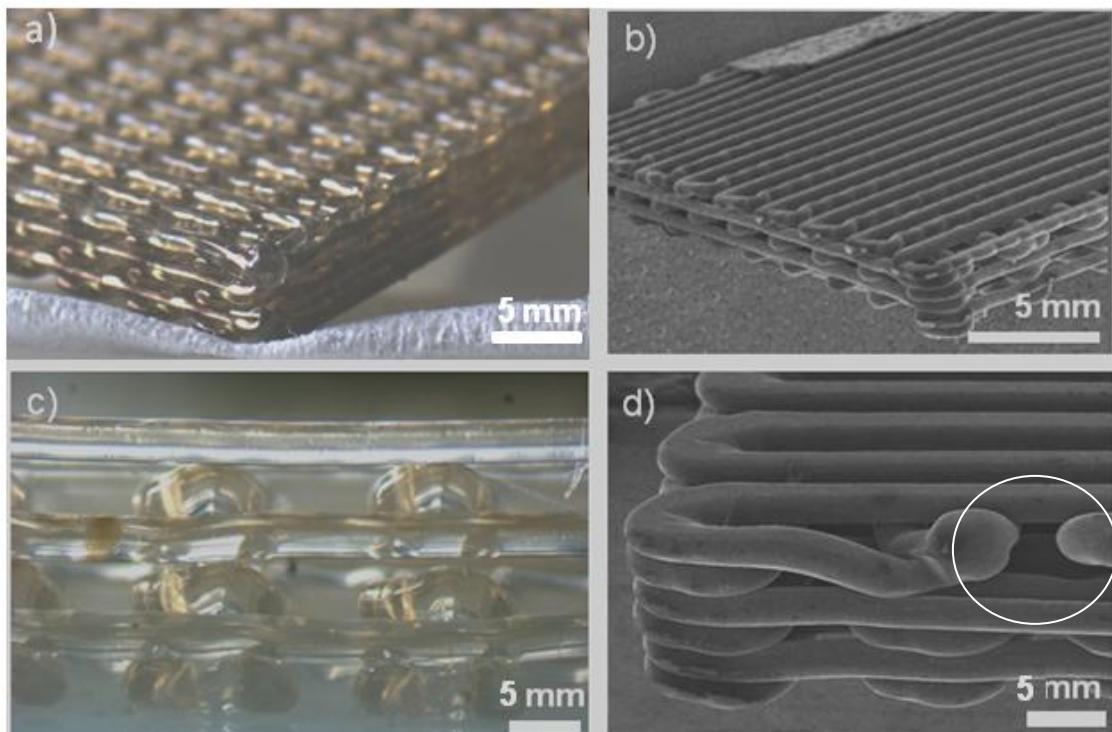


Figure 4.6 a) b) et c) Vues en perspective isométrique et vue de face de l'échafaudage 3d réalisé par une aiguille de 330 µm et un nanocomposite PLA+2% 30B, à l'aide d'un microscope optique (a et c) et au MEB (b). d) Image prise par un MEB d'une structure d'échafaudage en 3d réalisée avec une aiguille de 580 µm et un nanocomposite PLA+4% 30B. On remarque sur la partie encerclée une discontinuité des filaments due à une interruption de l'écoulement de résine.

4.4 Bilan des différentes fabrications

On a réussi durant ce projet à réaliser différentes microstructures et notamment celles en 3d. Ces dernières requièrent une excellente maîtrise que ce soit au niveau du procédé de fabrication ou du comportement du matériau. De plus le cisaillement qui se produit à l'intérieur de la seringue permettrait une meilleure orientation des lamelles de nano-argiles ce qui améliorerait les propriétés mécaniques et barrières de ces structures.

Maintenant que cette expertise a été développée, on peut l'élargir à d'autres résines thermoplastiques et nano-charges et faire profiter de cette technologie à d'autres domaines plus enclins à cette nouvelle échelle de fabrication telle que le milieu biomédical par exemple.

CHAPITRE 5 CARACTÉRISATION MÉCANIQUE ET ANALYSES MICROSCOPIQUES

5.1 Tests mécaniques

Les propriétés en tension ainsi que les propriétés barrières des filaments ont été mesurées dans un premier temps. Afin de relier la microstructure aux propriétés obtenues, les matériaux ont été observés au Microscope Électronique à Balayage (MEB) ainsi qu'au Microscope Électronique à Transmission (MET).

5.1.1 Tests de traction

Des tests de traction ont été réalisés sur les microfilaments en utilisant deux dispositifs différents : a) le montage de micro-traction de filaments viscoélastiques et nanocomposites développé au sein du laboratoire LM² [58] et b) une machine de tests DMA (Dynamic mechanical analysis) possédant un module spécial pour tester des fibres.

Tests de traction effectués à l'IMI

Les tests standards délivrés par l'IMI ont été réalisés selon la norme ASTM D638 sur plusieurs types de nano-argiles. Dans notre cas, on va s'intéresser essentiellement aux résultats mécaniques relatifs à la résine pure PLA et les nanocomposites formés de PLA et d'argile Cloisite 30B. Ainsi dans la Figure 5.1, le premier graphe concerne le module d'Young. On remarque que ce dernier augmente en augmentant la charge : 3,7 GPa pour la résine pure puis 4,05 GPa pour la résine chargée à 2% et 4,6 GPa pour la 4%. Le deuxième graphe est dédié à la contrainte maximale. On note une quasi-invariabilité concernant la valeur de la contrainte maximale pour le nanocomposite chargé à 2% et une augmentation inférieure à 1% pour le nanocomposite chargé à 4%. Ces résultats sont en accord avec le comportement publié dans la littérature [7]. L'ajout des nano-argiles a pour effet l'augmentation de la rigidité du matériau. Concernant la contrainte maximale, cette dernière dépend des propriétés mécaniques du nano-argile. Grâce à toutes ces données, on pourra comparer les résultats des tests mécaniques effectués sur les éprouvettes de la norme ASTM D638 avec ceux des microfilaments que l'on a testé comme illustré sur le paragraphe suivant.

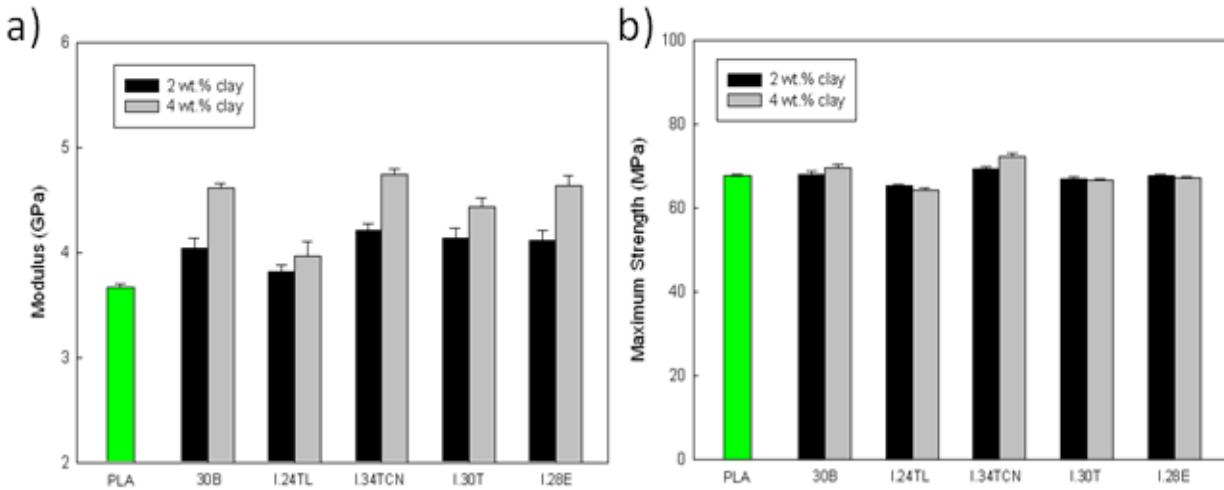


Figure 5.1 Résultats mécaniques obtenus lors de tests de traction. A travers les différents tests, les membres de l'IMI ont tenté de quantifier le gain des différents nano-argiles sur les propriétés mécaniques. Les éléments comparés sont la contrainte maximale et le module de Young

Montage de micro-traction

Le montage de micro-traction illustré à la Figure 5.2 a été développé au laboratoire LM²[58]. Le montage fonctionne de la manière suivante. Dans un premier temps, on vient déposer par le biais du robot un filament entre un support fixe et un autre mobile. Ce dernier est supporté par une platine de nano-positionnement qui permet d'effectuer des déplacements avec une grande précision. Pendant ce déplacement, le filament s'allonge et les poutrelles fléchissent. Les déformations axiales sont mesurées sur les poutrelles et reliées à la force appliquée par une calibration préalable avec des masses de précision. La force appliquée par la platine de positionnement est utilisée pour calculer la contrainte imposée au filament.

Méthodologie

La première étape dans la procédure consiste en la calibration des capteurs de force. Pour ceci, on a utilisé différentes masses puis on a relevé le signal correspondant. Par la suite, du fait de l'élasticité des tiges d'aluminium et à partir d'un signal relevé, on a pu remonter à la contrainte correspondante.

Dans un second temps, on a mesuré les dimensions : longueur normalisé à 15 mm et diamètre variant de 150 µm jusqu'à 670 µm, puis on a installé les filaments sur les supports de tests. On a utilisé une colle d'époxy qui polymérise sous rayons ultra-violets pour fixer les filaments et éviter

toute contrainte parasite découlant d'un serrage contre les filaments. Pour finir, on a programmé le robot pour imposer un déplacement régulier de 0,150 mm/min et un taux de déformation de 0,01 s⁻¹.

Résultats

À partir du Tableau 5.1 on note l'augmentation de la contrainte maximale suite à une diminution du diamètre: $\sigma_{max} = 17,9$ MPa pour $d = 0,32$ à $\sigma_{max} = 5,3$ MPa pour $d = 0,67$. La cause expliquant ce gain pourrait être liée à une meilleure orientation des chaînes du polymère et des lamelles de nano-argiles. Par conséquent, une diminution du diamètre des microfilaments d'environ 50% a eu pour conséquence l'augmentation de la valeur de la contrainte maximale à la rupture de 300%. Toutefois, on remarque que les valeurs de la contrainte maximale à la rupture sont inférieures à ceux obtenus par l'IMI : 68 MPa lors des tests de l'IMI alors qu'on a obtenu un maximum de 17,9 MPa avec le montage de micro-tension cette différence nous a poussé à passer au DMA pour pouvoir vérifier ces résultats.

Tableau 5.1 Résultats des tests mécaniques obtenus à l'aide du montage de micro-tension

Matériel	Paramètres géométriques			Déformations		Contraintes et rigidités			Nombre de tests
	d (mm)	L (mm)	L/d	ε (%)	$\Delta\%$	σ_{max} (MPa)	$\Delta\%$		
PLA30B-2%	0,32	15	46,9	6,4	10	17,9	4	2	
	0,35	15	42,9	7,5	8	16,4	11	5	
	0,38	15	39,5	8,3	12	13,4	7	3	
	0,43	15	34,9	7,3	13	11,2	8	6	
	0,45	15	33,3	6	10	9	13	4	
	0,67	15	22,4	9,5	3	5,3	4	2	

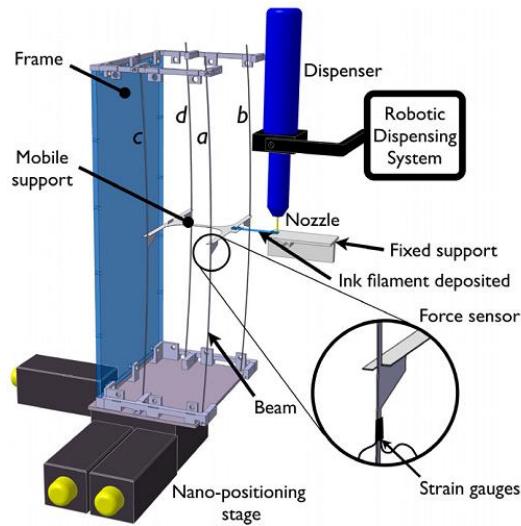


Figure 5.2 Montage expérimental de la machine de test en micro-tension. Ce montage est utilisé pour mesurer les propriétés mécaniques de filaments fabriqués par écriture directe[58]. Lorsqu'on déplace le support mobile, les poutres a et b fléchissent sous la tension relayée par le filament et grâce aux jauge d'extension, on peut mesurer cette contrainte.

Tests DMA

Pour les tests sous DMA, on a utilisé la machine DMA Q800 de la compagnie TA Instruments. Cette installation appartient au laboratoire de la Chaire des Composites Hautes Performances (CCHP) qui participe aussi au projet intégrateur sur les nanocomposites à base de nano-argiles. La norme utilisée lors de ce test est la norme ASTM D 3822-07 : méthode de tests pour déterminer les propriétés en traction des fibres textiles.

Méthodologie

Dans un premier temps, on a fabriqué une multitude de filaments suivant différents diamètres (150 μm -650 μm) et matériaux (PLA, PLA +2% Cloisites 30B, PLA +4% Cloisites 30B) pour ensuite, les découper à la même longueur (20 mm).

Pour les conditions de test, on a imposé une faible vitesse de déplacement : 100 $\mu\text{m}/\text{min}$, une température constante 25 °C tout au long du test et pas de charge initiale. L'ensemble des tests n'a été réalisé qu'à deux reprises.

Résultats

Les filaments que l'on a utilisé pour les tests ont de très faibles propriétés au cisaillement ce qui a engendré des ruptures au niveau des mors de fixation. Souvent les microfilaments cassaient juste après l'installation sur les mors ceci malgré l'application d'un très faible couple de serrage. Ce phénomène ne s'est pas produit dans le montage de micro-tension car les filaments étaient collés sur une longueur de 5 mm aux deux cotés support et donc ne subissaient pas de contrainte due à la fixation.

Les rares résultats obtenus par les tests DMA partagent le même ordre de grandeur que celui des résultats transmis par l'IMI mais avec des valeurs bien inférieures. Le Tableau 5.2 illustre un comparatif entre différents microfilaments testés, on remarque la diminution de la valeur du module de Young et de la contrainte maximale suite à l'ajout des nano-argiles et une augmentation de l'elongation maximale pour le PLA + 2% 30B. La raison de cette chute importante des propriétés mécaniques est liée à l'augmentation de température opérée lors des fabrications pour diminuer la viscosité. Par conséquent, le matériau a dû s'altérer et donc perdu de ses propriétés mécaniques.

Tableau 5.2 Résultats obtenus lors des tests de tension sous DMA. Les microfilaments utilisés ont été fabriqués à partir de résine pure PLA, de nanocomposites PLA+2% 30B et de PLA+4% 30B.

Matériau	Module d'Young (MPa)	Contrainte maximale (MPa)	Élongation maximale
PLA	2557	31,9	4,8%
PLA+2% 30B	1989	21,6	6,9%
PLA+4% 30B	2133	11,7	3,8%

Conclusion

Du point de vue des résultats, on conclut une baisse des propriétés mécaniques mesurées sur les échantillons réalisés par microfabrication et surtout sur les échantillons de nanocomposites : la contrainte maximale à la rupture qui baisse de 68 MPa (IMI) à 21,6 MPa (DMA) pour le nanocomposites PLA+2% 30B et de même pour le module d'Young de 4 GPa (IMI) à 1,9 GPa (DMA). L'une des raisons qui pourrait justifier cette baisse est la détérioration des lamelles de nano-argiles à cause de la chauffe du matériau dans la seringue. Ce qui prouve l'importance de

retravailler le procédé de chauffage pour éviter toute altération des nano-argiles et donc par la suite la baisse des propriétés mécaniques.

À travers les différents tests mécaniques que l'on a réalisés, on a noté la difficulté de tester mécaniquement les microfilaments de nanocomposites à base de résine thermoplastique. Pour y remédier, il faudrait développer un module spécifique aux microfilaments qui s'installera sur une machine de DMA ou une machine de traction standard. Sur ce module la fixation des filaments doit se faire sans engendrer de contrainte supplémentaire qui provoquerait la rupture prématuée des filaments.

Pour finir, il est conseillé de fabriquer à partir des même nanocomposites et en utilisant les mêmes températures, des échantillons de tests de tractions standards et des microfilaments et de s'assurer que les tests mécaniques des deux échantillons se déroulent dans les mêmes conditions. Tous ces éléments nous permettront de mieux comparer entre les propriétés mécaniques des deux échantillons et par conséquent mieux juger de l'apport de la microfabrication sur les propriétés mécaniques.

5.1.2 Propriétés barrières

L'apport essentiel de la microfabrication se situe au niveau de l'orientation à la fois des charges et des chaînes polymériques. Une meilleure orientation apportera un gain non négligeable aux propriétés barrières du film. Ainsi, le test des propriétés barrières a pour but de mesurer la perméabilité d'un matériau quelconque c'est-à-dire sa propriété à empêcher des particules de gaz à transiter. Faute de temps et de disponibilité de machine de tests, on n'a pu malheureusement ne réaliser qu'un seul test dans lequel on a voulu comparer l'apport de la technique d'écriture directe au niveau des propriétés barrières.

Méthodologie

On a fabriqué des films par écriture directe (Figure 4.4) et d'autres films par presse en utilisant un four et des plaques d'aluminium entre lesquelles on a mis la résine et appliqué une pression pour aplatisir les granules sous forme de films. Les dimensions de ces films étaient 3 cm x 3cm avec une épaisseur d'environ 800 μm . Deux films ont été réalisés en nanocomposites à base de PLA et chargés à 2% en Cloisites 30B et une aiguille de diamètre 330 μm . Les tests ont été réalisés par la machine de mesure de perméabilité à l'oxygène MOCON OX-TRAN 2/21 disponible au

département de génie chimique. Cette installation répond aux conditions imposées par les normes : ASTM F2622 - 08e1 et ASTM D3985 - 05.

Résultats

Les tests ont duré 24h pendant lesquels on a observé l'évolution du taux de transmission des gaz comme illustré sur la Figure 5.3. On note une grande différence entre les deux échantillons. Le film fabriqué par écriture directe possède un taux de transmission de 27.97 cc/[m²-jour] avec une perméation de 1517.90 mil-cc/[m²-jour] alors que le film réalisé par presse 864.13 cc/[m²-jour] et une perméation de 18371.41 mil-cc/[m²-jour] ce qui représente une diminution d'environ 11x de la valeur de perméation. On rappelle que ces résultats restent des résultats préliminaires. On recommande de refaire ces tests à plusieurs reprises et de comparer à la fois le gain par rapport à la présence de charge et à l'usage de la microfabrication sur les propriétés barrières.

Conclusion

Les résultats préliminaires montrent que l'écriture directe pourrait permettre un gain remarquable en matière de propriété barrière. L'une des explications possibles à ce gain pourrait être liée à l'orientation des lamelles et des chaînes polymériques. Une orientation des lamelles augmenterait la tortuosité du matériau, cette dernière pourrait être responsable du blocage du déplacement des particules de gaz à l'intérieur du matériau ce qui entraîne la diminution de la perméation du matériau. Pour confirmer cette hypothèse, il faudrait faire davantage de tests pour confirmer les résultats obtenus en plus des tests où l'on comparerait deux échantillons réalisés par écriture directe mais l'un à base de nanocomposite et l'autre en résine pure. L'ensemble nous fournirait assez de données pour tirer de meilleures conclusions.

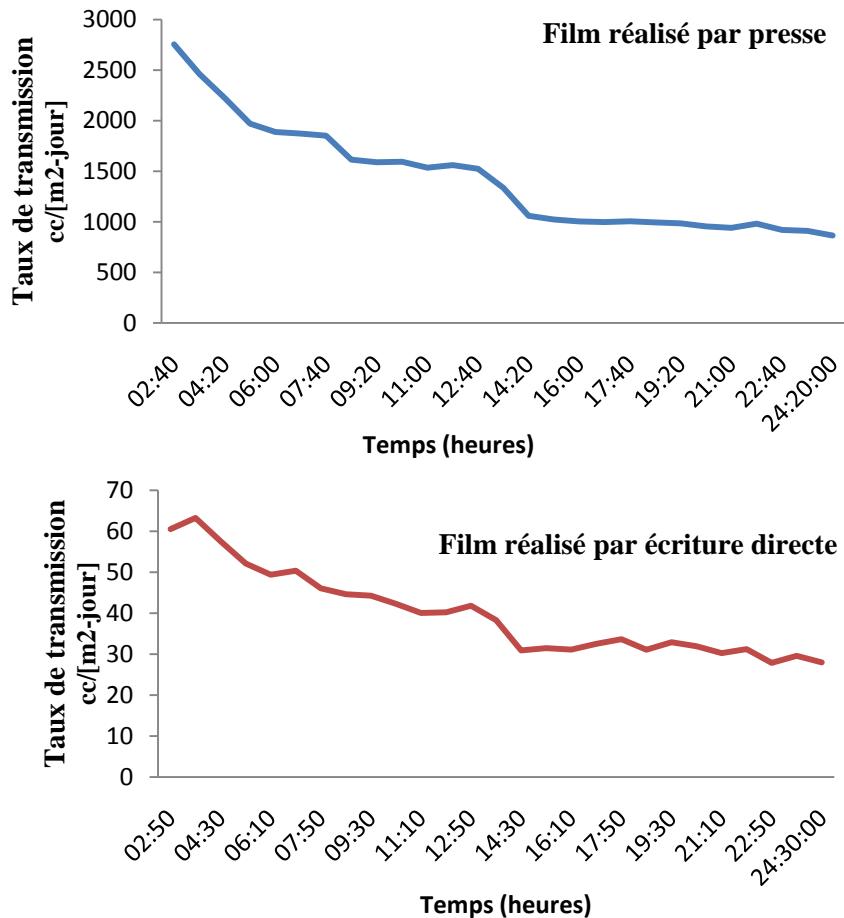


Figure 5.3 évolution du taux de transfert pour deux films l'un fabriqué par écriture directe et l'autre par presse. On remarque que le film réalisé par écriture directe possède de meilleures propriétés barrières comparé au film réalisé par presse. Les films testés sont fabriqués en nanocomposites à base de PLA+2% Cloisites 30B.

5.2 Imagerie

MEB

Les analyses au MEB ont été réalisées à l'aide des installations de l'IMI. Pour ceci, on a fabriqué plusieurs films d'épaisseur 600 μm en nanocomposites à base de PLA avec un chargement de 2% de Cloisites 30B. L'aiguille utilisée pour cette opération est une aiguille de diamètre 330 μm . Pour des raisons de rigidité, on a encapsulé les différents films réalisés dans une matrice d'époxy, puis découpés pour obtenir trois parallélépipèdes ayant comme dimension 7 mm x 7 mm x 15 mm. Dans le but d'observer l'orientation des lamelles, lors de la découpe on a veillé à ce que les filaments dont est constitué le film soient parallèles à la surface analysée comme indiqué sur la Figure 5.4. Les différents parallélépipèdes ont été collés sur leur base carrée sur une plaque métallique puis les surfaces à analyser ont été couvertes par une fine couche d'or pour les rendre conductrices.

Les Figures 5.5 -a et -b montrent deux images MEB, la première à faible énergie (2 kv) et la deuxième à plus haute énergie (20 kv). Dans l'image a), on remarque que le mélange des nanocomposites utilisés est bien homogène et qu'il possède une bonne dispersion des nano-argiles. Dans l'image b), on a une vue agrandie de l'image précédente et on remarque que les nano-argiles sont restés sous formes de petits agrégats dont la taille ne dépasse pas 4 μm de longueur et 1 μm de largeur avec toujours une bonne dispersion à ce niveau.

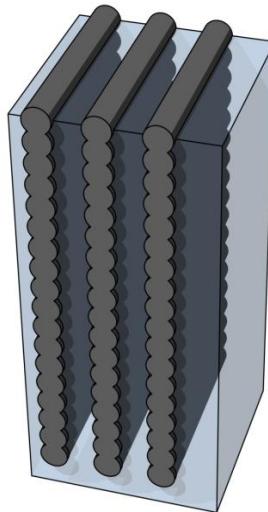


Figure 5.4 Modélisation d'un parallélépipède de tests, on voit les films orientés selon la direction des filaments et encapsulés dans une matrice d'époxy.

TEM

Les analyses au TEM ont pour but de déterminer la structure du nanocomposite à l'échelle nanoscopique. Pour cela, on a utilisé les mêmes échantillons analysés au MEB pour le TEM. Sur la Figure 5.5 -c et -d on ne remarque pas d'orientation majeure et uniforme des lamelles des nano-argiles par contre, on note la présence d'un mélange de structures intercalées et exfoliées. Cette analyse nous revèle aussi la présence de feuillets de nano-argiles sous forme de gros agrégats ($0,6 \mu\text{m} \times 0,2 \mu\text{m}$) indiqués par un cercle sur la Figure 5.5-c. Ces agrégats pourraient être l'une des raisons de la perte des performances mécaniques remarquées sur les micro-filaments des nanocomposites.

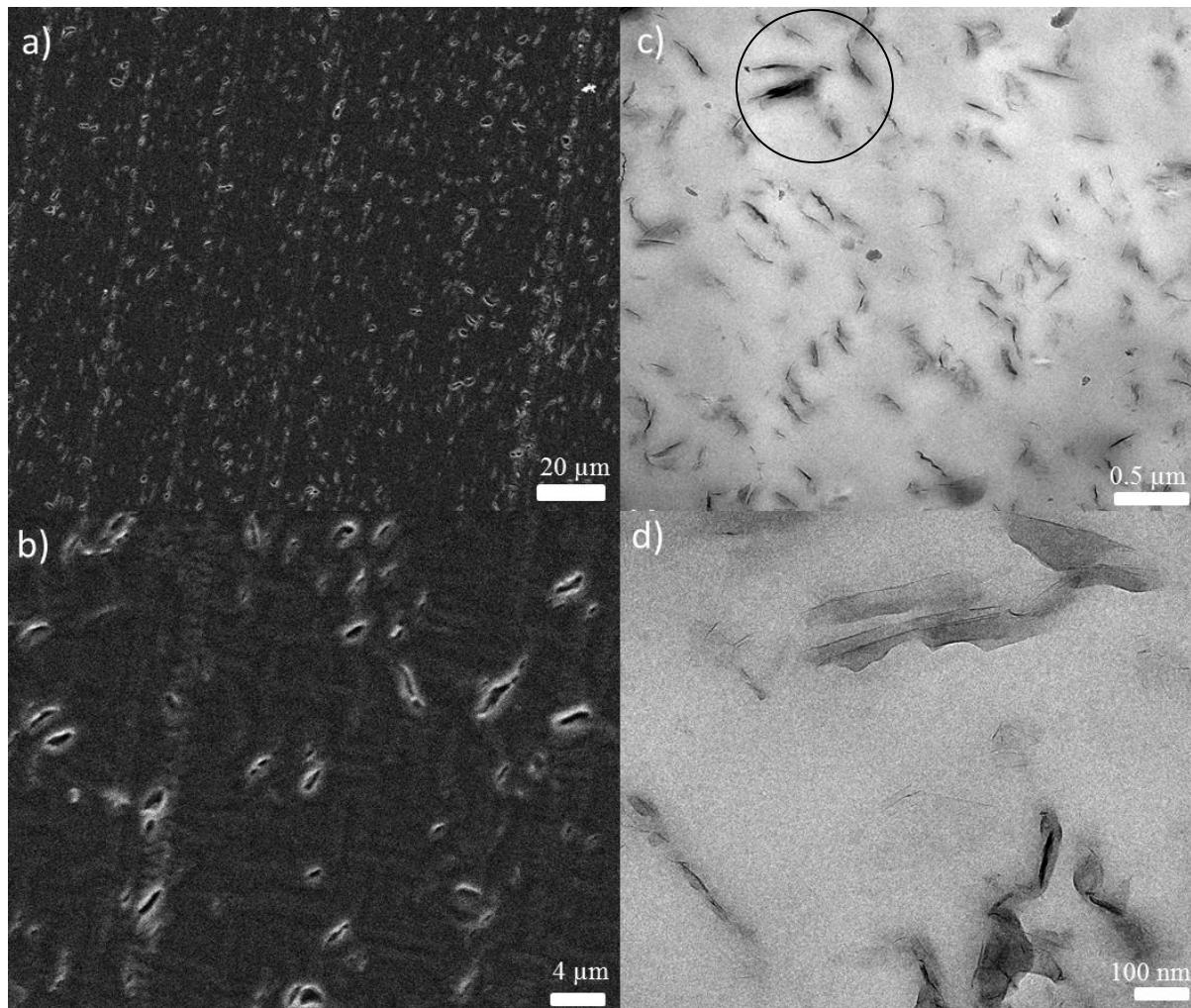


Figure 5.5 a) Image MEB d'un film en nanocomposites à base de PLA+2% Cloisites 30B. Le nanocomposite possède une bonne dispersion des nano-argiles b) Image MEB agrandie du même échantillon. On remarque la présence de petits agrégats ne dépassant pas 4 μm . c) Image TEM qui montre l'absence d'orientation majeure des lamelles de nano-argiles et la présence d'agrégat encerclé. d) Image TEM dans laquelle on remarque deux structures existantes : en haut une structure intercalée et en bas une structure parfaitement exfoliée.

5.3 Bilan

La multitude de tests réalisés au cours de ce projet a confirmé les différents résultats évoqués dans la littérature au sujet du gain apporté par les nano-argiles. Actuellement l'apport des nanocomposites à base de nano-argiles se situe essentiellement au niveau des propriétés barrières. Ainsi, en combinant les nanocomposites avec un procédé de microfabrication tel que l'écriture directe, on est arrivé à minimiser le transfert des gaz de 11 fois comparé au film traditionnel réalisé par une presse.

Du point de vue des propriétés mécaniques, on a remarqué une détérioration des propriétés mécaniques des échantillons réalisés par microfabrication comparé aux échantillons respectant la norme D638 fabriqués et testés par l'IMI. La raison de ce déclin est liée à la probable dégradation à la fois de la résine et des agents tensio-actifs présents dans lamelles de nano-argiles. Néanmoins, on a constaté l'effet de la diminution du diamètre sur les propriétés mécaniques. Ainsi, une diminution du diamètre des microfilaments de 300 μm a permis une large augmentation de la valeur du module d'Young et de la contrainte maximale à la rupture comme illustré précédemment.

Les analyses aux microscopes électroniques MEB et MET ont montré la présence d'agrégats dans les nanocomposites qui pourraient aussi être responsables de la baisse des propriétés mécaniques. L'autre aspect que l'on voulait vérifier par le MET était l'orientation des lamelles. À ce sujet, on a remarqué l'absence d'orientation majeure des lamelles de nano-argiles. Les raisons qui justifieraient cela pourraient être l'insuffisance du cisaillement qui se produit à l'intérieur de la seringue pour orienter les lamelles ou encore la présence d'une réorientation des lamelles lors du dépôt des filaments sur le support.

En somme, cette technologie peut être facilement exploitée par les industries biomédicales pour mettre en place de nouveaux films ou microstructures. Cela dit, à travers les différents tests, on a vu l'apport non négligeable de la diminution du diamètre des filaments sur le point de vue des performances de ces derniers. La microfabrication permet ainsi d'enrichir la gamme d'utilisation des nanocomposites à base de nano-argiles.

CONCLUSION

Le projet a commencé avec pour objectif d'explorer l'orientation des nano-argiles à l'échelle microscopique à l'aide du procédé d'écriture directe. Pour réaliser cet objectif, il a fallu développer un nouveau support pour l'écriture directe à partir de résines thermoplastiques. La création d'un module spécifique à cette mission et la maîtrise du processus de fabrication requis pour la résine thermoplastique ainsi que le contrôle des différents paramètres influents sur le module ont été les défis posés pour ce projet de recherche.

Le nanocomposite avec lequel on a travaillé a été fabriqué par l'IMI à base de PLA et de nano-argile. Le nano-argile utilisé est la montmorillonite car elle permet avec de faibles pourcentages de charges massiques d'obtenir un gain important en matière de propriété barrière. En plus de la facilité du processus d'utilisation de cette technologie, le faible coût des charges lamellaires et sa présence dans la nature en abondance. Tous ces éléments poussent les industriels à s'intéresser de plus en plus à cette charge.

Par la suite, nous avons développé le module d'écriture directe pour résines thermoplastiques à partir d'un cahier de charges bien précis. Lors de la conception, on a essayé de minimiser les possibilités de fuites car il était clair que cela serait l'un des problèmes majeurs de notre module. Une fois le montage réalisé et assemblé, on a entamé une phase de calibration afin de trouver les réglages optimaux de fabrication. L'ensemble nous a permis de réaliser des microstructures 1D (filaments), 2D (films) et 3D (micro-échafaudages) étant biodégradable, recyclable et ayant de meilleures propriétés de barrière.

Les tests mécaniques que l'on a réalisés ont été freinés par l'inadaptation des infrastructures présentes aux microfilaments d'où la nécessité dans le futur de développer un module spécifique aux microfilaments qui s'installerait sur des machines de tractions standards. Cela dit, nous avons tout de même réussi à obtenir quelques résultats, ces derniers nous ont montré une baisse générale dans les propriétés mécaniques des filaments. Cette baisse est plus importante sur les filaments de nanocomposites que les filaments de résine pure. L'une des raisons qui pourraient expliquer cette baisse peut être liée à l'endommagement du matériau lors de la surchauffe dans la seringue. L'une des solutions pour y remédier passerait par une modification du processus de chauffe, c'est-à-dire l'installation de plusieurs colliers chauffants petits tout le long de la seringue

avec plusieurs thermocouples qui permettrait un contrôle plus précis du flux de chaleur tout le long de la seringue.

Au sujet des propriétés barrières, les tests ont montré un gain impressionnant (11x) suite à l'utilisation de la technique d'écriture directe pour la fabrication de films. Ces tests restent préliminaires d'où l'importance de développer un protocole de tests dans lequel on pourra mesurer deux éléments majeurs:

- L'apport de l'écriture directe sur les films à base de résine pure
- L'apport des nanocomposites sur les films réalisés par écriture directe et le comparer aux résultats obtenus sur des films réalisés par presse

Après cette étude et les différents tests opérés pendant l'expérimentation, on conclut qu'une meilleure maîtrise du processus de fabrication du nanocomposite dans un premier temps, puis de chauffe lors de la mise en forme à l'écriture directe permettraient d'améliorer de manière très significative les propriétés mécaniques et barrière des microstructures à base de nanocomposites. De cette technologie découlera ainsi un nombre d'innovations qui serviront les milieux de l'alimentaire et le biomédical. Des innovations telles que des structures tridimensionnelles à porosité contrôlée, biocompatibles et biodégradables ou encore des microréservoirs ayant d'excellentes propriétés barrières.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] P. Costa, "Introduction aux nanomatériaux et nanotechnologies," *Techniques de l'ingénieur*, vol. NM 110, 10-10-2006 2006.
- [2] D. W. Litchfield and D. G. Baird, "The role of nanoclay in the generation of poly(ethylene terephthalate) fibers with improved modulus and tenacity," *Polymer*, vol. 49, pp. 5027-5036, 2008.
- [3] O. M. Dominique DUPUIS, Sylvain BOUCARD, "Nanocomposites à nanocharges lamellaires," *Techniques de l'ingénieur*, vol. 2610, 2007 2007.
- [4] A. Choudhury, *et al.*, "Novel role of polymer-solvent and clay-solvent interaction parameters on the thermal, mechanical and optical properties of polymer nanocomposites," *Polymer*, vol. 50, pp. 201-210, 2009.
- [5] J.-W. Rhim, *et al.*, "Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA/nanoclay composite films," *LWT - Food Science and Technology*, vol. 42, pp. 612-617, 2009.
- [6] M. W. Lertwimolnun, "Realisation des nanocomposites polypropylene/argile par extrusion bivis," Phd, École des Mines de Paris, 2006.
- [7] J. R. G. E. Biqiong Chen, H. Christopher Greenwell, Pascal Boulet, Peter V. Coveney, and A. A. B. a. A. Whitingc, "A critical appraisal of polymer-clay nanocomposites," *Chemical Society Reviews*, vol. 2008, 37, pp. 568–594, 13-12-2007 2007.
- [8] A. U. Akane Okada, "Twenty Years of Polymer-Clay Nanocomposites," *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 291, pp. 1449-1476, 2006.

- [9] S. T. M. B. M. P. M. G. H. Bhattacharjee P K and G. C. Rutledge, *J. Appl. Phys.*, vol. 107, p. 044306, 2010.
- [10] S. Sinha Ray, *et al.*, "New polylactide-layered silicate nanocomposites. II. Concurrent improvements of material properties, biodegradability and melt rheology," *Polymer*, vol. 44, pp. 857-66, 2003.
- [11] G. Smart, *et al.*, "Polypropylene fibers containing dispersed clays having improved fire performance. Part II: characterization of fibers and fabrics from PP-nanoclay blends," *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 19, pp. 658-670, 2008.
- [12] A. Okada and A. Usuki, "Twenty Years of Polymer-Clay Nanocomposites," *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 291, pp. 1449-1476, 2006.
- [13] E. Nieddu, *et al.*, "Preparation and biodegradation of clay composites of PLA," *Reactive and Functional Polymers*, vol. 69, pp. 371-379, 2009.
- [14] G. U. S. Survey. (2001, 13-02-2010). *A Laboratory Manual for X-Ray Powder Diffraction*. Available: URL:<http://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/htmldocs/clay.htm>
- [15] X. Xu, *et al.*, "Degradation of poly(ethylene terephthalate)/clay nanocomposites during melt extrusion: Effect of clay catalysis and chain extension," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 94, pp. 113-123, 2009.
- [16] W. Kim, *et al.*, "Effect of length of hydroxyalkyl groups in the clay modifier on the properties of thermoplastic polyurethane/clay nanocomposites," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 110, pp. 3209-3216, 2008.
- [17] G. Lagaly, "characterization of clays by organic compounds," *Clay Minerals*, vol. 16, pp. 1-21, 1981.

- [18] S. H. Kim and S. C. Kim, "Synthesis and properties of poly(ethylene terephthalate)/clay nanocomposites by in situ polymerization," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 103, pp. 1262-1271, 2007.
- [19] R. A. Vaia, *et al.*, "Interlayer Structure and Molecular Environment of Alkylammonium Layered Silicates," *Chemistry of Materials*, vol. 6, pp. 1017-1022, 1994.
- [20] H. R. Dennis, *et al.*, "Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites," *Polymer*, vol. 42, pp. 9513-9522, 2001.
- [21] L. Zhu and M. Xanthos, "Effects of process conditions and mixing protocols on structure of extruded polypropylene nanocomposites," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 93, pp. 1891-1899, 2004.
- [22] M. O. Suprakas Sinha Ray, "Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing," *Elsevier ScienceDirect*, 22 August 2003 2003.
- [23] Y. Wang, *et al.*, "Twin-screw extrusion compounding of polypropylene/organoclay nanocomposites modified by maleated polypropylenes," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 93, pp. 100-112, 2004.
- [24] A. I. Isayev, *et al.*, "Ultrasound assisted twin screw extrusion of polymer-nanocomposites containing carbon nanotubes," *Polymer*, vol. 50, pp. 250-260, 2009.
- [25] R. S. Rajeev, *et al.*, "Studies on the effect of equi-biaxial stretching on the exfoliation of nanoclays in polyethylene terephthalate," *European Polymer Journal*, vol. 45, pp. 332-340, 2009.
- [26] S. Pavlidou and C. D. Papaspyrides, "A review on polymer-layered silicate nanocomposites," *Progress in Polymer Science*, vol. 33, pp. 1119-1198, 2008.

- [27] J. R. Samaniuk, "Improving the Exfoliation of Layered Silicate in a Poly(ethylene terephthalate) Matrix Using Supercritical Carbon Dioxide," Master of Science, Chemical Engineering, Virginia Tech, Blacksburg, VA, 2008.
- [28] J. R. Ramanan Krishnamoorti, and Adriana S. Silva, "Shear response of layered silicate nanocomposites," *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, 2000.
- [29] E. R. Kurt E. Geckeler, *Functional Nanomaterials*, 2005.
- [30] R. Krishnamoorti and K. Yurekli, "Rheology of polymer layered silicate nanocomposites," *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 6, pp. 464-470, 2001.
- [31] K. T. Kallis, *et al.*, "Lithography independent high accuracy fabrication and characterization of next generation Nano-MOS-transistors with $L = 25$ nm and $W = 75$ nm," *Microelectronic Engineering*, vol. 84, pp. 1484-1487.
- [32] Leopold, "Micro Injection Molding Machine," Uintes states Patent, 2002.
- [33] K. L. Yung, "Vertical Micro-Injection Machine," Hong Kong, China Patent, 2006.
- [34] S. Monneret, "Microstéréolithographie de pièces céramiques complexes," *Techniques de l'ingénieur*, vol. 13, 2004.
- [35] J. Gaspar, "Metallic stereolithography," presented at the Engineering Systems Design and Analysis, Polytechnic institute of Leiria, 2008.
- [36] L. L. Lebel, *et al.*, "Ultraviolet-Assisted Direct-Write Fabrication of Carbon Nanotube/Polymer Nanocomposite Microcoils," *Advanced Materials*, vol. 22, pp. 592-596, 2010.

- [37] J. A. Lewis, *et al.*, "Direct Ink Writing of Three-Dimensional Ceramic Structures," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 89, pp. 3599-3609, 2006.
- [38] J. A. Lewis and G. M. Gratson, "Direct writing in three dimensions," *Materials Today*, vol. 7, pp. 32-39.
- [39] J. Bruneaux and et al., "Micro-extrusion of organic inks for direct-write assembly," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 18, p. 115020, 2008.
- [40] S. M. Berry, *et al.*, "Direct Write Fabrication of Polymer Fibers for Microscale Applications," in *University/Government/Industry Micro/Nano Symposium, 2008. UGIM 2008. 17th Biennial*, 2008, pp. 242-244.
- [41] L. L. Lebel, *et al.*, "Preparation and mechanical characterization of laser ablated single-walled carbon-nanotubes/polyurethane nanocomposite microbeams," *Composites Science and Technology*, vol. 70, pp. 518-524, 2010.
- [42] J. Pu, *et al.*, "Piezoelectric actuation of direct-write electrospun fibers," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 164, pp. 131-136.
- [43] S. S. Crump, "Apparatus and method for creating a three-dimensional objects," 5121329, 1992.
- [44] N. Mostafa, *et al.*, "A Study of Melt Flow Analysis of an ABS-Iron Composite in Fused Deposition Modelling Process," *Tsinghua Science & Technology*, vol. 14, pp. 29-37, 2009.
- [45] A. Yamada, *et al.*, "A three-dimensional microfabrication system for biodegradable polymers with high resolution and biocompatibility," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 18, 2008.

- [46] S. R. F. W. S. R. Therriault D and J. A. Lewis, "Fugitive inks for direct-write assembly of three-dimensional microvascular networks," *Adv. Mater.*, vol. 17, p. 395, 2005.
- [47] K. M. Dean, *et al.*, "Formation of highly oriented biodegradable polybutylene succinate adipate nanocomposites: Effects of cation structures on morphology, free volume, and properties," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 113, pp. 3716-3724, 2009.
- [48] G. Leone, *et al.*, "In situ polymerization of ethylene using metallocene catalysts: Effect of clay pretreatment on the properties of highly filled polyethylene nanocomposites," *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 46, pp. 5390-5403, 2008.
- [49] S. S. Ray, *et al.*, "Polylactide-layered silicate nanocomposite: a novel biodegradable material," *Nano Letters*, vol. 2, pp. 1093-6, 2002.
- [50] S. Sinha Ray and M. Okamoto, "Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing," *Progress in Polymer Science*, vol. 28, pp. 1539-1641, 2003.
- [51] Y. Wang, *et al.*, "Study on mechanical properties, thermal stability and crystallization behavior of PET/MMT nanocomposites," *Composites Part B: Engineering*, vol. 37, pp. 399-407, 2006.
- [52] L. Louis Laberge and et al., "Ultraviolet-Assisted Direct-Write Fabrication of Carbon Nanotube/Polymer Nanocomposite Microcoils," *Advanced Materials*, p. NA, 2009.
- [53] H. K. DavisL. Tomasko, Dehua Liu, Xiangmin Han, Maxwell J. Wingert, L. James Lee, and Kurt W. Koelling, "A Review of CO₂ Applications in the Processing of Polymers," *ACS Publications*, 06-09-2003 2003.
- [54] A. S. Zerda, *et al.*, "Highly Concentrated, Intercalated Silicate Nanocomposites: Synthesis and Characterization," *Macromolecules*, vol. 36, pp. 1603-1608, 2003.

- [55] D. L. Tomasko, *et al.*, "A Review of CO₂ Applications in the Processing of Polymers," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 42, pp. 6431-6456, 2003.
- [56] S. S. Sabet and A. A. Katbab, "Interfacially compatibilized poly(lactic acid) and poly(lactic acid)/polycaprolactone/organoclay nanocomposites with improved biodegradability and barrier properties: Effects of the compatibilizer structural parameters and feeding route," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 111, pp. 1954-1963, 2009.
- [57] P. Technology. (2007, 01-11-2009). *Capillary Rheometer Analysis*. Available: <http://www.polymertechnology.it/bacheca/fluid/Esercitazione081105b.pdf>
- [58] N. Lourdel and et al., "Identification of constitutive theory parameters using a tensile machine for deposited filaments of microcrystalline ink by the direct-write method," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 19, p. 095017, 2009.

ANNEXE

Plans des différents composants du module de microfabrication à base de résines thermoplastiques.

