



Valorisation de sables de pouzzolane en impression 3D polymères-composites

Nicola Schiavone

► To cite this version:

Nicola Schiavone. Valorisation de sables de pouzzolane en impression 3D polymères-composites. Matériaux. Université Clermont Auvergne, 2021. Français. NNT : 2021UCFAC006 . tel-03553865

HAL Id: tel-03553865

<https://theses.hal.science/tel-03553865>

Submitted on 3 Feb 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université Clermont Auvergne

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE

Spécialité : Chimie-Physique

Par **Nicola Schiavone**

Ingénieur chimiste

VALORISATION DE SABLES DE POUZZOLANE EN IMPRESSION 3D POLYMERES-COMPOSITES

Soutenue le 21 janvier 2021 devant la commission d'examen :

Rapporteurs	BERGERET ANNE	<i>Professeur, IMT Mines Alès</i>
	HOPPE SANDRINE	<i>Chargée de recherche-HDR, CNRS LRGP Nancy</i>
Examineurs	ASKANIAN HAROUTIOUN	<i>Maître de conférences, Sigma-Clermont, ICCF, Clermont Ferrand</i>
	DUC EMMANUEL	<i>Professeur, Sigma-Clermont, Institut Pascal, Clermont Ferrand</i>
	MOGINGER BERNHARD	<i>Professeur, Université de Bonn (Allemagne)</i>
	PANTANI ROBERTO	<i>Professeur, Université de Salerne (Italie)</i>
Directeur de thèse	VERNEY VINCENT	<i>Chargé de recherche hors classe-HDR, ICCF Clermont Ferrand</i>
Invité	SEBASTIEN MASCLLET	<i>Société Pouzzolane des Dômes, Clermont Ferrand</i>

À Leonardo

Vous ne trouverez jamais la vérité si vous n'êtes pas prêt à accepter même ce que vous ne vous attendez pas.

(Héraclite)

Non troverai mai la verità se non sei disposto ad accettare anche ciò che non ti aspetti.

(Eraclito)

Table des matières

<i>Introduction générale</i>	7
<i>Chapitre 1: Bibliographie</i>	13
1.A. La fabrication additive	14
1.A.1. Généralités	14
1.A.2. Principe de fonctionnement.....	14
1.A.3. Application pour l'impression 3D et relation avec le domaine horticole	15
1.B. Procédé par extrusion de matière	18
1.B.1. Chaîne de production liée à la fabrication additive par fil fondu	19
1.B.2. Matériaux utilisés pour le procédé par extrusion de matière	20
1.C. Bio-polymères	24
1.C.1. Acide poly-lactique	24
1.C.1.1. Synthèse : polymérisation à partir de l'acide lactique	25
1.C.1.2. Propriétés physiques et thermiques du PLA.....	26
1.C.1.3. Photo-dégradation.....	28
1.C.1.4. Applications	28
1.C.2. Polyéthylène dérivé par le bio éthylène	29
1.C.2.1. Polyéthylène généralités et synthèse	30
1.C.2.2. Propriétés physiques et thermiques du Bio-PE	31
1.C.2.3. Applications	33
1.D. Pouzzolane	34
Référence	36
<i>Chapitre 2: Partie Expérimentale</i>	43
2.A. Matériaux	44
2.A.1. Pouzzolane	45
2.A.2. Filaments polymères commerciaux pour l'impression 3D	45
2.A.3. Granules d'acide poly lactique commercial utilisé comme matrice.....	45
2.A.4. Granules de polyéthylène à haute densité commercial utilisé comme matrice	45
2.B. Préparation des échantillons, mise en œuvre	46
2.B.1. Impression 3D des échantillons pour les tests mécaniques : filaments commerciaux	46
2.B.2. Composites à base d'acide poly lactique et pouzzolane	46

2.B.2.1. Extrusion du filament composite.....	46
2.B.2.2. Echantillons imprimés en 3D et préparation d'un prototype comme système d'irrigation intelligent.....	47
2.B.2.3. Mise en œuvre des échantillons utilisés pour l'étude du photo-vieillissement	48
2.B.3. Composites à base de polyéthylène à haute densité et pouzzolane.....	49
2.B.3.1. Extrusion du filament composite.....	49
2.B.3.2. Epruvettes imprimés en 3D et préparation du prototypes d'un système fermé pour l'arrosage goutte à goutte	50
2.C. Techniques analytiques.....	51
2.C.1. Granulométrie laser.....	51
2.C.2. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	51
2.C.3. Analyse de calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	52
2.C.4. Caractérisation rhéologique	54
2.C.4.1. Généralité sur la rhéologie	54
2.C.4.2. Corrélation entre la température et la force normale	58
2.C.4.3. Suivi de l'évolution moléculaire par rhéologie à l'état fondu.....	59
2.C.4.4. Description de l'appareil.....	59
2.C.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)	60
2.C.6. Tomographie aux rayons X	62
2.C.7. Caractérisation mécanique.....	63
2.C.7.1. Essai de traction.....	63
2.C.7.2. Essais d'impact avec éprouvette Charpy	64
2.C.8. Enceinte de photo-vieillissement accéléré.....	65
2.C.9. Spectroscopie ultraviolet-visible	66
Référence	68
<i>Chapitre 3: Effet du profil de température lors de l'impression 3D sur le comportement des matériaux polymères</i>	<i>70</i>
3.A. Introduction	71
3.B. Conclusions	87
<i>Chapitre 4: Développement de composites bio polymères à base de pouzzolane; de la formulation jusqu'à l'application finale dans le domaine de l'irrigation de précision</i>	<i>88</i>
4.A. Introduction	89
4.B. Conclusions	123

Chapitre 5: L'impression 3D, un procédé pour aller vers un contrôle de la durabilité des matériaux polymères	125
5.A. Introduction	126
5.B. Matériaux et méthodes	127
5.B.1. Matériaux	127
5.B.2. Méthode d'analyse de surface avec tomographie aux rayons X	127
5.B.3. Mesure de la transmission du rayonnement UV	127
5.C. Résultats et discussion	128
5.C.1. Analyse de surface par tomographie aux rayons X et reconstruction 3D	128
5.C.2. Mesure de la transmission du rayonnement UV à travers les échantillons imprimés en 3D	130
5.C.3. Suivi du photo-vieillissement accéléré par rhéologie rotationnelle à l'état fondu	131
5.D. Conclusions	134
5.E. Perspectives	134
Références.....	136
Conclusions générales.....	138
Table des illustrations	142
Liste des tableaux	143

Remerciements

Le présent travail à l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand-équipe Photochimie, thématique Cycle de Vie des Polymères (CVP). Il a été financé grâce à une bourse de la fondation Sigma-Clermont et il s'inscrit dans les travaux de recherche de la chaire industrielle Sigma de fabrication additive (Chaire DREAM : Develop Responsive Emergent and Additive Manufacturing process). Je remercie profondément la Fondation Sigma pour la confiance qui m'est accordée pour ce travail de thèse.

Je tiens à remercier Monsieur Vincent Verney, chargé de recherche au CNRS pour avoir assuré avec intérêt la direction scientifique de cette thèse. Qu'il soit assuré de ma profonde gratitude pour son aide précieuse, ainsi que pour la qualité de la formation qu'il m'a permis d'acquérir.

J'associe à ces remerciements Monsieur Haroutioun Askanian, maître de conférences à Sigma-Clermont, pour avoir encadré l'ensemble de ce travail. Qu'il soit assuré de ma reconnaissance pour l'écoute et la disponibilité dont il a toujours su faire preuve.

Je remercie Madame le professeur Anne Bergeret et Madame Sandrine Hoppe, de m'avoir fait l'honneur d'en être les rapporteurs auprès de l'université, ainsi que Monsieur le professeur Roberto Pantani, Monsieur le professeur Bernhard Möglinger et Monsieur le professeur Emmanuel Duc, qui ont accepté de faire partie du jury.

Je remercie également Monsieur Sébastien Masclat directeur de la carrière Pouzzolanes des Dômes pour son soutien constant et pour l'ensemble des échantillons de pouzzolanes qu'il m'a aimablement fournis.

Mes remerciements s'adressent également à Madame Cécile Esparcieux, Madame Safia Laid et Monsieur Yann Faschinetti techniciennes à Sigma-Clermont pour leur aide et également pour leur patience et leur gentillesse.

Je tiens également à remercier Monsieur Nicolas Blanchard, responsable de la plateforme technologique de Sigma Clermont et tout le groupe de travail du FabLab pour leur gentillesse et leur disponibilité.

Je souhaiterais exprimer toute ma sympathie à l'ensemble des membres du laboratoire, des étudiants et des stagiaires, pour leur jovialité et les bons moments passés. J'éviterai de citer tous les noms pour n'oublier personne.

Enfin, je formulerai un remerciement tout particulier à ma petite famille : Paola e Leonardo, sans qui je n'aurai jamais parcouru tout ce chemin. Ce travail est dédié à eux, surtout au petit Leonardo qui m'a permis de rester éveillé pendant la nuit pour me consacrer à l'achèvement de mon travail de thèse.

Introduction générale

Les technologies de fabrication additive appelées aussi « impression 3D », sont de plus en plus utilisées pour une large gamme de nouvelles applications nécessitant la réalisation de produits complexes et multifonctionnels. Les avantages qui ont permis la croissance de ces technologies par rapport aux procédés de fabrications traditionnels sont très spécifiques. Par exemple, la possibilité d'imprimer des pièces avec des structures complexes, la fabrication de pièces directement sous des formes assemblées et la production de produits personnalisés en petites séries. De plus, l'utilisation de moins de quantité de matière ainsi qu'une moindre émission de CO₂ pourrait promouvoir la fabrication additive dans des procédés de fabrication écologiquement durables.

Une des techniques de fabrication additive largement connue est la fabrication par dépôt de filament. Ce type de fabrication fait partie de la famille des procédés d'extrusion de matière qui utilisent un filament en matériau polymère thermoplastique. Le filament de polymère est extrudé et étiré à travers une buse chauffée. Selon les typologies des imprimantes, la buse et/ou le lit d'impression se déplacent horizontalement et/ou verticalement, ce qui permet de construire la pièce en 3D couche sur couche. Ce type de procédé présente l'avantage d'être simple d'utilisation et peu coûteux. Cependant, il présente aussi des limitations liées au procédé et à la matière utilisée, qu'il ne faut pas négliger. En particulier, même si son principe de fonctionnement est simple, le système comporte de nombreuses variables à prendre en compte en fonction du matériau utilisé. Dans les dernières années, l'effet de ces variables sur les propriétés finales des pièces imprimées en 3D, comme la vitesse d'impression, la hauteur d'impression, les températures d'extrusion et angle de déposition ..., ont été étudiés pour différents matériaux polymères, notamment pour des polymères tels que l'acide polylactique (PLA) et le copolymère acrylonitrile butadiène styrène (ABS). Malgré cela, d'autres études et développements doivent être effectués, compte tenu de la variété limitée des matériaux commerciaux pour l'impression 3D par fil fondu disponibles sur le marché comparé aux matériaux disponibles pour les procédés de fabrication classiques.

Un domaine d'application possible pour la fabrication additive par extrusion de matière est celui de l'horticulture. Elle est particulièrement adaptée pour des applications basées sur le concept « d'agriculture de précision » où il est nécessaire de personnaliser des systèmes pour une plus grande efficacité et un plus faible impact environnemental. En outre, une utilisation importante

de matériaux polymères pour les applications agricoles et par conséquent une production de déchets en résultant, a attiré l'attention sur l'utilisation de procédés de production durable. Dans le même temps, la baisse des réserves en énergie fossile, le renchérissement consécutif à la baisse des réserves en pétrole, les difficultés à recycler les déchets et la nécessité de valoriser les sous-produits agricoles donnent un intérêt fort au marché des matériaux respectueux de l'environnement. Pour cette raison, l'utilisation de bio polymères ou bio composites polymères est en développement continu pour de nouveaux procédés de production.

A cette fin, les eco-composites polymères constituent une classe de matériaux particulièrement intéressante pour l'impression 3D qui devrait permettre d'élaborer des nouveaux matériaux pour des nouvelles applications. L'utilisation de charges solides pour les composites polymères est largement développée pour les techniques de fabrication traditionnelles car ils améliorent les propriétés du polymère et réduisent le volume de déchets plastique. Néanmoins, les procédés de production de charges solides nécessitent des quantités importantes de ressources, en particulier de combustibles fossiles, et ont par conséquent de nombreux impacts environnementaux. Une solution possible pour diminuer leur impact environnemental est la valorisation des déchets issus de l'exploitation de carrière. Dans la littérature des nouveaux matériaux composites pour l'impression 3D par fil fondu ont été développés mais le nombre d'études scientifiques sur l'effet des charges de déchets de carrière sur les filaments composites polymères pour l'impression 3D est limité.

Un déchet de carrière non encore étudié comme charge pour polymère est la pouzzolane. La pouzzolane est une roche pyroclastique qui peut provenir des miniers, des déchets industriels et agricoles, elle peut se présenter sous forme d'argile ou de schiste. Les pouzzolanes ont été utilisées pour de nombreuses applications comme la construction de bâtiments et de routes, l'assainissement et l'agriculture. Dans le domaine de l'agriculture elle est utilisée pour le drainage, les amendements du sol, les cultures de substrats et la restauration des sols. En France, il existe plusieurs carrières productrices de pouzzolane d'origine volcanique avec une production importante de sous-produits comme les sables de pouzzolane. Notamment dans les départements du Puy de Dôme et de la Haute-Loire où les matériaux pouzzolane sont essentiellement constitués de scories et de pierres ponce bien stratifiées. Sa couleur varie du rouge au noir suggérant une histoire volcanologique relativement complexe.

Sur la base de ce qui a été mentionné dans les paragraphes précédents, cette thèse a pris en considération un contexte socio-économique dans le cadre de la gestion des ressources naturelles dans le respect de l'environnement. En particulier, ce travail a envisagé la valorisation d'un sable de pouzzolane en tant que charge pour composite polymère dans le domaine de la fabrication additive. La pouzzolane utilisée pour cette thèse a été issue du processus industriel d'élaboration des pouzzolanes de la carrière de Ténusset en partenariat avec la Société Pouzzolanes des Dômes. Actuellement, il y a un déséquilibre entre la production de matériaux faisant l'objet d'une commercialisation et la faible vente de sable dans la gamme de 0/3 mm, entraînant un sur-stockage important, estimé à plus de 200K tonnes auquel vient s'ajouter une production prévisible d'environ 50K tonnes par an. Donc, le développement des formulations à base de pouzzolane et l'imprimabilité de ces formulations par la technologie de la fabrication additive par fil fondu devrait permettre d'élaborer des nouveaux matériaux pour des nouvelles applications.

Après un rappel bibliographique et une présentation des techniques analytiques utilisées, ce travail sera présenté suivant le plan suivant :

I. Première partie : Effet du profil de température d'impression 3D sur le comportement des matériaux polymères

La première partie de ce travail est présentée dans le chapitre 3 sous la forme d'un article publié en 2020 dans le journal *3D printing and additive manufacturing* et intitulé *Effect of 3D printing Temperature Profile on Polymer Materials Behavior*.

Le grand nombre des variables à prendre en compte lors de la fabrication 3D nécessite un engagement pour acquérir une meilleure connaissance du procédé. En ce sens, l'histoire thermique auquel le matériau est soumis lors de l'impression 3D revêt une importance considérable. En fait, cela peut avoir une incidence sur l'efficacité de l'impression et donc sur les propriétés finales de la pièce imprimée. Cependant, l'étude de l'histoire thermique du matériau au cours de l'impression n'est pas immédiatement compréhensible, mais peut être réalisée à l'aide d'une simulation numérique de l'échange thermique entre le matériau et l'environnement.

Donc, cette première phase de ce travail consiste à étudier l'effet de différentes configurations d'impression sur l'histoire thermique au moyen d'une simulation numérique. Cette simulation

a permis de comparer les profils de température sur les propriétés mécaniques des pièces imprimées en corrélation avec la cinétique de cristallisation et en fonction des délais d'impression entre les différentes couches déposées. La gamme de température calculée lors de la simulation a servi d'indication pour choisir les températures pour les expériences rhéologiques. En particulier, les comportements rhéologiques en conditions dynamique et statique ont été explorés avec un rhéomètre rotatif. En ce qui concerne la morphologie, une radiographie par tomographie aux rayons X et une observation au microscope électronique à balayage ont été utilisées pour analyser la structure de porosité des échantillons d'essai de traction ainsi que la section transversale de fracture des éprouvettes de traction.

II. *Deuxième partie : Développement de composites bio polymères à base de pouzzolane; de la formulation jusqu'à l'application finale dans le champ d'irrigation de précision*

La deuxième partie de cette thèse est présentée au chapitre 4, sous la forme de deux articles dont un publié dans le journal Materials (MDPI) et intitulé *Pozzolan based 3D printing composites; from the formulation till the final application in the precision irrigation field* et un second soumis dans le journal Additive Manufacturing e intitulé *High-density bio-PE and pozzolan based composites; formulation and prototype design for control of low water flow*.

Donc, suite à la première partie qui vient d'être exposée et qui nous a permis de mieux comprendre les effets du profil thermique et de la cinétique de cristallisation sur le comportement du matériau lors de l'impression, des nouveaux éco-composites à base d'un sous-produit de pouzzolane ont été élaborés et analysés. En particulier, différents grades d'acide polylactique ainsi que du polyéthylène haute-densité biosourcé ont été utilisés afin de produire des filaments composites pour l'impression 3D. La poudre de pouzzolane a été obtenue à partir de la séparation de la fraction la plus fine suite au processus d'extraction de carrière.

Concernant l'acide polylactique, trois grades avec des pourcentages différents d'énantiomères ont été utilisés pour la production de six mélanges avec des teneurs en pouzzolane différentes. Les propriétés thermiques et rhéologiques ont été analysées par calorimétrie différentielle à balayage et par rhéométrie rotationnelle, respectivement. Ensuite, le composite ayant les propriétés optimales a été choisi pour la production de filaments et de granules. Des tests de traction mécanique et d'impact ont été réalisés sur les éprouvettes imprimées en 3D et injectées. La caractérisation morphologique des échantillons a été réalisée avec un microscope électronique à balayage et une analyse par tomographie aux rayons X. De plus, un pot

d'irrigation intelligent avec une partie de structure perméable pour le contrôle du débit d'eau et un film barrière UV-B a été conçu et imprimé.

Dans le cas du bio polyéthylène à haute densité quatre formulations ont été produites sous forme de filaments d'impression 3D et analysées par caractérisation thermique et rhéologique. Par la suite, les filaments composites obtenus ont été utilisés pour l'impression d'échantillons mécaniques et pour l'impression d'un prototype de système d'arrosage goutte à goutte précédemment conçu. Le prototype a été caractérisé par tomographie aux rayons X pour l'analyse morphologique et les résultats ont été comparés aux mesures de débit d'eau obtenues par test de simulation en condition réelle.

III. Troisième partie : L'impression 3D, un procédé pour aller vers un contrôle de la durabilité des matériaux polymères

Enfin, une étude préliminaire de l'effet du motif d'impression et de la densité de remplissage obtenue par impression 3D sur le photo-vieillissement des composites à base d'acide polylactique et pouzzolane a été effectuée. Le vieillissement accéléré a été réalisé à l'aide d'une enceinte de vieillissement accélérée SEPAP et la cinétique de dégradation a été suivie par rhéométrie rotationnelle à l'état fondu.

Chaque chapitre est précédé d'une introduction et conclu par une courte synthèse. Une conclusion générale reprend les principaux résultats et ouvre sur les perspectives de développements futurs.

Chapitre 1: Bibliographie

1.A. La fabrication additive

1.A.1. Généralités

Un des procédés de fabrication qui a connu une croissance rapide au cours des vingt dernières années est la fabrication additive (FA) aussi appelée impression 3D. La FA est composée de différentes technologies permettant de fabriquer une pièce ou un système en 3 dimensions par ajout de matière déposée couche sur couche. Le principal avantage par rapport aux procédés traditionnels est la possibilité de réaliser des pièces aux géométries complexes, creuses, impossible à obtenir par exemple par usinage, ou des pièces assemblées et entièrement personnalisables.

Depuis le premier brevet du procédé de stéréolithographie déposé en 1984 par Chuck Hull ces technologies ont continué d'évoluer grâce à la possibilité d'obtenir des pièces uniques et en petites séries avec un faible investissement (temps, matière, machine, main d'œuvre). Depuis 1986 les deux entreprises qui se positionnent comme leaders mondiaux dans le domaine sont 3D Systems et Stratasys. Petit à petit, la fabrication additive se démocratise aussi bien auprès du grand public, avec des machines à prix réduits, qu'auprès des industriels avec des équipements performants et offrant de nouvelles perspectives de fabrication.

Aujourd'hui, cette technologie est développée pour plusieurs applications industrielles à haute valeur ajoutée comme l'automobile, l'aérospatial, le secteur des applications médicales (dentaire, prothèse, etc.), artistiques (joaillerie, décoration, etc.), mais aussi auprès du grand public [1, 2].

1.A.2. Principe de fonctionnement

Chaque technologie utilisée dans la fabrication additive suit les mêmes étapes de production pour obtenir une pièce finie et fonctionnelle. Elles sont [3, 4]

- *Modélisation 3D de l'objet et conversion du fichier en un format pour l'étape de découpage* : reconstruction tridimensionnelle numérique à partir d'un objet existant avec un scanner 3D ou d'une idée complètement nouvelle avec un logiciel pour la conception

assistée par ordinateur (CAO). Ensuite une conversion du fichier CAO est faite dans le format .STL (Stereolithography Tessellation Language). Ce format sera lu par le logiciel de découpage (slicing).

- *Slicing*: permet de découper « numériquement » la pièce en plusieurs couches paramétrées et d'épaisseurs égales. Elles représentent virtuellement les couches de matière déposées par l'imprimante lors de la fabrication. Dans cette phase, en fonction de la complexité géométrique de la pièce, il peut être nécessaire d'utiliser un matériau support pour soutenir la matière aux endroits nécessaires afin d'éviter son effondrement et / ou augmenter l'adhérence avec la plateforme de l'imprimante. Dans ces cas, la conception de la pièce est délicate car il est nécessaire de prendre en compte la façon d'éliminer le matériau de support dans le post-traitement (par exemple une pièce avec une cavité).

- *Fabrication de la pièce et post-traitements* : La pièce est construite couche par couche sur le plateau support de l'imprimante 3D. Le temps de fabrication varie suivant le procédé utilisé, la taille des pièces imprimées, la résolution et la complexité demandée (variations de quelques heures). Après la production, il est parfois nécessaire d'éliminer les pièces secondaires. Soit manuellement (pour le matériau support utilisé), soit par l'utilisation de produits chimiques (pour le polissage, pour avoir des surfaces fonctionnelles).

Comme pour tout moyen de production, et également pour chaque type d'impression 3D, l'utilisateur doit vérifier différents paramètres afin d'imprimer une pièce avec des caractéristiques adaptées à l'application finale. En conclusion, si la fabrication additive offre de nouvelles possibilités pour produire des pièces aux géométries et caractéristiques nouvelles et à façon, il ne faut pas oublier qu'elle a des avantages et limitations liés au procédé et à la matière utilisée, qu'il ne faut pas négliger.

1.A.3. Application pour l'impression 3D et relation avec le domaine horticole

Une des principales applications de la fabrication additive est le prototypage rapide. La possibilité de concevoir et d'optimiser une nouvelle pièce finale est devenue plus simple et

moins chère par rapport aux méthodes traditionnelles. Cependant, grâce à l'amélioration qualitative des machines d'impression 3D (précision et vitesse supérieures) et surtout pour les pièces à forte valeur ajoutée, le procédé est également progressivement introduit pour les produits finaux.

Les réussites industrielles les plus importantes pour la production de pièces finales sont [5]:

- *Composants automobiles* : à l'heure actuelle, la FA ne peut pas concurrencer les méthodes traditionnelles de production en série mais elle est de plus en plus utilisée pour les composants automobiles haut de gamme utilisés pour la compétition automobile.
- *Composants aéronautiques* : le potentiel de l'industrie aéronautique est principalement dû au faible volume de production et à la possibilité d'imprimer des composants complexes qui, avec une fabrication traditionnelle, doivent être séparés petites pièces puis assemblées.
- *Prothèses biomédicales et autres pièces personnalisées* : en utilisant des données de scan 3D, il est possible de créer des objets biomédicaux sur mesure qui correspondent parfaitement au patient. En utilisant la FA, il est également possible de construire des lunettes qui correspondent parfaitement à la forme du visage et du crâne à la forme du visage et du crâne de l'individu.
- *Partage open source* : avec la baisse du coût des imprimantes 3D de bureau et avec l'intérêt croissant pour la technologie elle est également devenue une tendance de la mode entre les particuliers.

Ces dernières années, les domaines de la fabrication additive et des applications agricoles ont eu une synergie pour concevoir et développer de nouveaux équipements agricoles. [6-8]. La rencontre de ces deux contextes porte sur le concept d'*agriculture de précision*. En fait, ce concept envisage l'utilisation de technologies capables de personnaliser les systèmes avec une plus grande efficacité, en veillant à assurer un faible impact environnemental. Par exemple, dans le cas de l'horticulture, la fabrication additive peut être utilisée pour des applications en serre afin d'optimiser la forme et la taille des pots, selon la plante cultivée, pour augmenter l'efficacité du système en termes d'irrigation, d'aération, etc. L'irrigation de précision est

particulièrement intéressante ; c'est un domaine de l'agriculture de précision utilisant des systèmes qui contrôlent la quantité d'eau à fournir aux plantes en fonction des conditions environnementales et du type de plante, pour éviter le gaspillage d'eau [9-16]. Un autre exemple d'application est l'utilisation de films polymères anti UV largement adoptés dans le domaine horticole. Les chercheurs ont porté un intérêt particulier à l'effet du rayonnement UV-B (280-315 nm) qui a été reconnu comme un facteur potentiellement dommageable pour les organismes vivants modifiant la morphologie, la biochimie et le développement des plantes. Ce type de rayonnement induit un retard de croissance, des lésions macroscopiques et des dommages oxydatifs pour les plantes [17-21]. Bien qu'un fort intérêt pour ces applications existe, on peut constater un manque d'études scientifiques concernant l'utilisation du procédé d'extrusion de matériaux comme fabrication d'impression 3D dans le domaine de l'horticulture.

1.B. Procédé par extrusion de matière

La technique de fabrication qui fait l'objet de cette thèse et le procédé par extrusion de matière. Ce procédé de FA est un des plus connus du grand public, appelé fil fondu ou Fused Filament Fabrication (FFF) en anglais [22] et est un procédé d'impression 3D rapide et bon marché. Le système est caractérisé par une bobine qui délivre un fil de matière plastique (diamètre 1.75 ou 2.85 mm) à travers une buse d'extrusion. La buse est chauffée au-dessus du point de fusion du matériau, le fil est comprimé afin de produire un écoulement constant de matière visqueuse. La buse vient réaliser la pièce en se déplaçant sur un support couche par couche (épaisseur d'une couche de 50 μm à 300 μm). Après dépôt, le matériau se refroidit et se solidifie. Les temps de solidification sont fonction du comportement thermique et rhéologique du matériau utilisé.

Les matériaux utilisés sont principalement des polymères (ABS, PLA, ...), de la cire, du verre mais il est de plus en plus courant de trouver ce type d'impression dans l'alimentaire (chocolat, pâte à sucre, ...) ou le bâtiment (impression de béton).

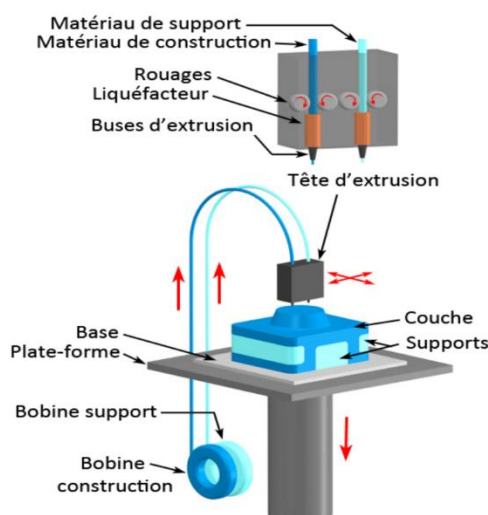


Figure 1 - Schéma de principe du procédé d'impression de fil fondu (FFF).

La figure 1 montre un diagramme schématique de ce procédé soulignant également l'utilisation du matériau de support (matériau de couleur claire). Les avantages principaux de la FFF sont : son coût (faible depuis sa démocratisation), sa simplicité d'utilisation et sa vitesse d'impression. Cependant elle réalise des pièces aux surfaces rugueuses et poreuses.

1.B.1. Chaîne de production liée à la fabrication additive par fil fondu

Ces dernières années les applications de l'impression 3D par fil fondu et le besoin de nouveaux matériaux polymères avec des propriétés spécifiques ont nettement augmenté. En ce sens, l'optimisation de ces matériaux polymères est extrêmement importante afin d'être adaptés à la chaîne de production de cette technologie de fabrication.

La chaîne de production liée au domaine de l'impression 3D par fil fondu se compose de trois phases principales :

- La production de matières premières sous forme de granulés.
- La production de filaments.
- L'impression 3D des pièces finies.

La production de matières premières consiste à préparer des formulations en mélangeant des polymères à l'état fondu avec différentes matières, comme : charges, polymères et/ou additifs. Il existe différents critères critiques pour obtenir un mélange homogène des différentes matières premières et qui garantit des propriétés finales optimales du matériau. Ces facteurs sont le mélange dispersif et distributif de la phase ajoutée dans la matrice polymère ainsi que la température de process. Le mélange se fait généralement par extrusion en utilisant une extrudeuse bi-vis. La trémie alimente le début des vis qui vont transporter progressivement le matériau polymère vers la filière. Les vis sont confinées dans un fourreau qui présente différentes zones qui peuvent être chauffées en fonction des propriétés du matériau polymère. L'extrudât, qui ressemble à un fil continu, est ensuite refroidi dans un bain d'eau puis granulé à l'aide d'un granulateur [23].

La production de filaments se fait aussi par extrusion mais normalement avec une extrudeuse mono vis. Dans ce cas la matière plastique sous forme de granulés est séchée dans des séchoirs afin d'éliminer l'humidité si la matière est hygroscopique, puis elle est placée dans un système fermé d'alimentation vers la trémie de l'extrudeuse. Le matériau passe à travers l'extrudeuse pour atteindre la pression appropriée sur la tête. La filière de la tête de l'extrudeuse régule l'épaisseur et la forme de l'extrudât qui, cependant, est encore déformable et subit un étirement par la tension de la ligne. Il est ensuite refroidi dans un bain d'eau et collecté sur une bobine. Un des principaux défis des activités de développement dans l'industrie du filament est le choix

des formulations de matériaux pour que les propriétés du filament soient adéquates pour être utilisé avec la méthode par fil fondu [24].

Enfin, à ceux-ci s'ajoutent les propriétés d'impression optimales que le matériau doit avoir pour obtenir des pièces en 3D avec des propriétés finales adaptées à l'application d'intérêt et des géométries en accord avec le modèle 3D utilisé.

En d'autres termes, chaque phase de production comporte des points critiques à prendre en compte dans le développement et l'optimisation des matériaux. L'analyse du comportement thermique et rhéologique reste d'une importance fondamentale pour étudier l'adéquation des matériaux aux processus de production. Concernant le comportement rhéologique dans le domaine de fabrication par extrusion de matière, plusieurs études ont été réalisées pour des applications alimentaires. Cependant, pour les matériaux polymères, les mesures rhéologiques les plus couramment utilisées pour analyser le comportement viscoélastique sont les courbes d'écoulement à cisaillement constant et en dynamique, le fluage et les balayages de température. Donc, dans la littérature, la possibilité d'analyser le comportement viscoélastique du matériau polymère dans des conditions statiques (sans déformation externe) par la mesure de la force normale n'est pas encore envisagée [25].

1.B.2. Matériaux utilisés pour le procédé par extrusion de matière

Les matériaux utilisés pour la fabrication sont des matériaux polymères sous forme de filament. Ils existent plusieurs matériaux polymères disponibles et les sélections dépendent des propriétés finales à atteindre.

Certains des polymères les plus importants pour la FA sont l'acrylonitrile-styrène-butadiène (ABS), le polycarbonate (PC), le polylactide (PLA), le polystyrène (PS), le polyamide (PA) et le polyuréthane (PU). Ces matériaux sont principalement utilisés pour des composants à faible performance ou pour des conceptions de prototypage, mais la demande de nouveaux matériaux polymères à hautes performances est en augmentation constante. Des températures élevées et des polymères chimiquement résistants tels que le sulfure de polyphénylène (PPS), le polyétherimide (PEI), le polyphénylsulfone (PPSU) et la polyéther éther cétone (PEEK) sont étudiés ces dernières années pour être appliqués dans la FA en raison de leurs hautes performances [26, 27].

Un grand intérêt pour la fabrication additive émerge dans l'utilisation de matériaux composites et nanocomposites. L'étude de ces matériaux a pour but l'amélioration des propriétés mécaniques ou introduire de nouvelles fonctions pour les polymères disponibles dans le commerce comme la conductivité thermique et électrique mais aussi des réponses matérielles à l'environnement extérieur [28]. Ces matériaux sont légers, solides et relativement peu coûteux, mais difficiles à utiliser pour créer des géométries complexes avec des procédés de fabrication traditionnels. Cependant, le développement de la FA a facilité la production de plastiques renforcés dans des géométries complexes. Au cours des dernières années, divers composites polymères ont été étudiés pour la fabrication additive tels que, par exemple, à base de montmorillonite ou de talc, dans des matrices polymériques comme l'acide polylactique ou le polybutylène succinate, afin de renforcer les matrices polymériques [29].

Une autre étude examine la possibilité d'utiliser des déchets de pierre de Lecce comme renfort polymère pour l'impression 3D (figure 2) [30]

Mais aussi le renforcement de l'ABS avec de l'oxyde de titane (TiO_2) auquel du polyéthylène à haute densité a été ajouté pour obtenir à la fois flexibilité et résistance mécanique. L'utilisation de fibres de carbone comme renfort de l'acide polylactique (PLA) a été systématiquement étudiée. Les impressions ont été réalisées à l'aide d'une fibre de carbone continue coextrudée avec le polymère pur pendant l'impression (figure 3). Cette technique a permis d'obtenir des rigidités élevées avec des modules de flexion de 30 GPa. [31-33].

D'autres études ont été réalisées pour obtenir des fonctionnalités spécifiques des composites. Dans le domaine de l'électronique, un circuit électrique imprimé a été obtenu à l'aide d'un composite constitué de noir de carbone et de polypropylène. Les résultats montrent la possibilité d'imprimer des circuits complexes (figure 4) [34].

Un autre exemple est l'utilisation de graphène pour améliorer la dissipation thermique due au chauffage électrique du polymère soumis à une différence de potentiel électrique [35].

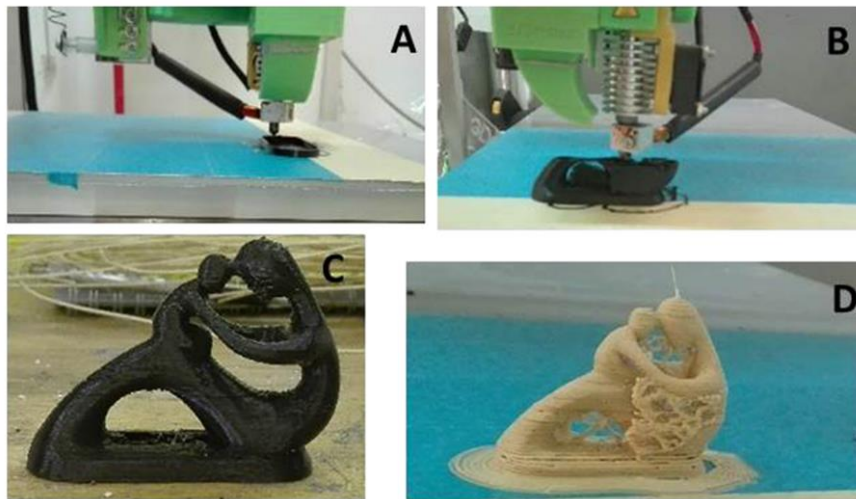


Figure 2 - A) et B) Impression 3D avec PLA commercial, C) exemple d'un objet imprimé en 3D avec PLA commercial, D) exemple d'un objet imprimé en 3D avec déchets PLA-LS [36].

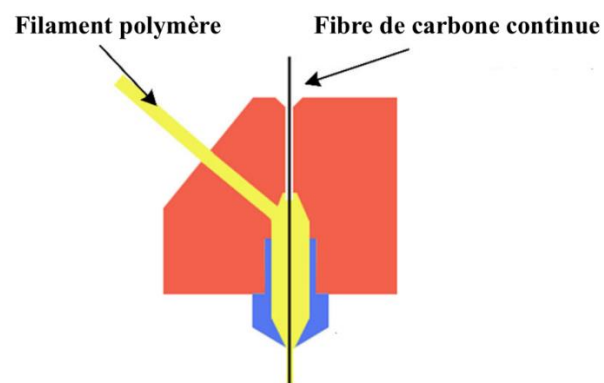


Figure 3 - Méthode d'impression avec fibre de carbone continue [33].

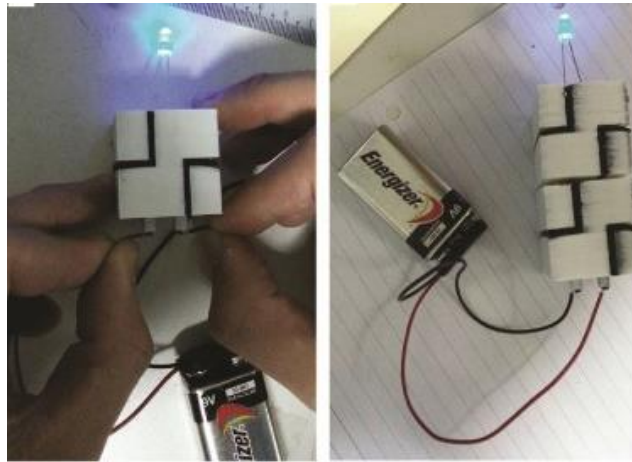


Figure 4 – (Gauche) Un circuit 3D modulaire connecté à une LED bleue. Le circuit est alimenté par une pile 9 V. La piste conductrice (noire) et la structure de support (blanche) ont été imprimées en 3D en utilisant respectivement un composite thermoplastique conducteur (29,8% CB en PP) et de l'ABS non conducteur. (Droit) Deux modules ont été assemblés manuellement et connectés via les prises et les broches pour former un circuit 3D étendu (couleur en ligne) [34].

Néanmoins, les processus de production de charges solides nécessitent des quantités importantes de ressources, en particulier des combustibles fossiles, en conséquence, ils ont de nombreux impacts environnementaux [37]. Dans ce scénario, les charges minérales ont un rôle important depuis leur grande utilisation en tant que charges dans les polymères composites. Une solution possible pour réduire leur impact environnemental est la valorisation des sous-produits en tant que déchets de carrière, avec des avantages possibles tels que : minimisation des émissions de CO₂ dans l'atmosphère, rentabilité accrue (revenus accrus et coûts d'élimination réduits), utilisation efficace des ressources et durabilité améliorée pour les communautés locales [38].

1.C. Bio-polymères

1.C.1. Acide poly-lactique

L'acide polylactique (PLA), un polymère dérivé de l'acide lactique (2-hydroxy-acide propionique), a été largement étudié pour une utilisation dans des applications médicales en raison de ses propriétés biodégradables et biocompatibles dans le corps humain [39, 40]. Les coûts élevés de production ont limité leur développement au seul domaine médical. La production biologique d'acide lactique et les avancées de la chimie ont aidé à réduire les coûts et à trouver des applications industrielles [41-43].

Le PLA présente de nombreux avantages :

- il peut être obtenu à partir d'une source agricole renouvelable (maïs) [44, 45]
- la production consomme des quantités de dioxyde de carbone [46]
- elle permet des économies importantes en énergie [47]
- il est recyclable et compostable [48]
- il peut aider à améliorer les économies agricoles [49 - 51].

La figure 5 montre un modèle de cycle de vie des polymères polylactide.

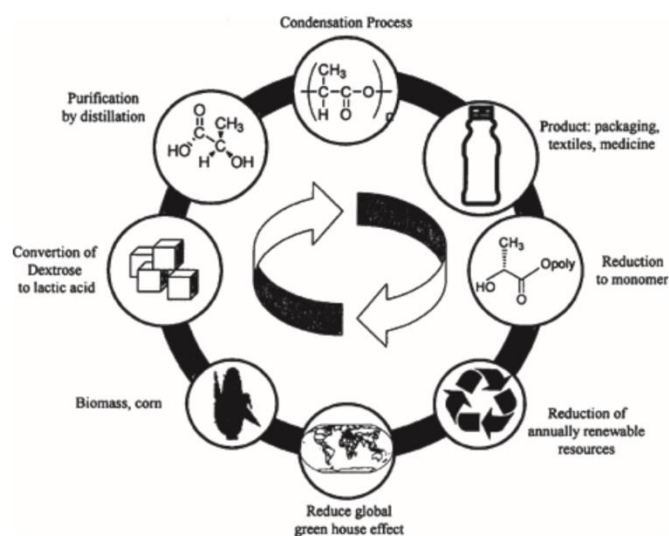


Figure 5 - Le cycle de vie pour les polymères polylactide adaptée de Hartmann [52]

Le PLA peut également l'être par synthèse pétrochimique [53, 54]

1.C.1.1. Synthèse : polymérisation à partir de l'acide lactique

Les poly-lactides sont obtenus à partir de l'acide lactique. Leur fabrication remonte à 1930. L'acide lactique c'est l'une des plus petites molécules chimiques, de formule brute $C_3H_6O_3$. L'acide lactique possède un carbone asymétrique et peut donc exister sous la forme de deux stéréo-isomères : la forme lévo-lactique (L+) qui est présente dans de nombreux organismes et la forme dextro-lactique (D-) qui est très rare dans la nature. La figure 6 présente ces deux isomères.

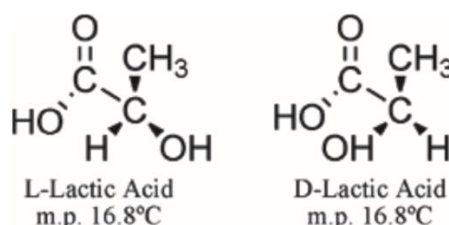


Figure 6 - Structure de L et D-acide lactique.

L'acide lactique dérivant de la fermentation bactérienne existe soit sous chacune des configurations L ou D soit sous forme d'un mélange des deux configurations [54].

La conversion de l'acide lactique en polymère de haute masse moléculaire se fait par deux voies de polymérisation. Les polymères obtenus par polycondensation à partir de l'acide lactique, sont généralement référencés sous le nom de poly (acide lactique) et ceux obtenus par polymérisation par ouverture de cycle du lactide sont dénommés poly (lactide). Les deux sont généralement nommés PLA.

La première voie consiste en une polymérisation par polycondensation de l'acide lactique en un polymère de faible masse moléculaire, cassant et vitreux, inutilisable sans utilisation d'un agent couplant externe pouvant augmenter sa masse moléculaire. Ce polymère peut être composé soit d'une seule configuration d'unités lactyl, soit de combinaisons d'unités L et D dans différentes proportions.

La seconde voie est la polymérisation par ouverture de cycle (ROP), incluant une polycondensation de l'acide lactique, suivie d'une dépolymérisation en un dimère cyclique déshydraté, le lactide, lui-même polymérisé par ouverture de cycle en PLA.

La méthode la moins chère est la polycondensation mais il est difficile d'obtenir de hautes masses moléculaires sans l'ajout de solvant, de plus la nécessité d'agents couplant augmente le prix et la complexité. La polymérisation par ouverture de cycle est la plus utilisée car elle permet un meilleur contrôle de la chimie et des propriétés du PLA résultant

L'intérêt principal du PLA réside dans la disponibilité et le faible coût de l'acide lactique. Ses applications se sont limitées dans un premier temps au domaine médical en raison de sa biocompatibilité et de sa non-toxicité. Cependant, Cargill Dow LLC (USA) a développé une production à partir d'amidon de maïs. L'acide lactique est obtenu par fermentation de l'amidon (figure 7) en D,L- PLA commercialisé par NatureWorks [48].

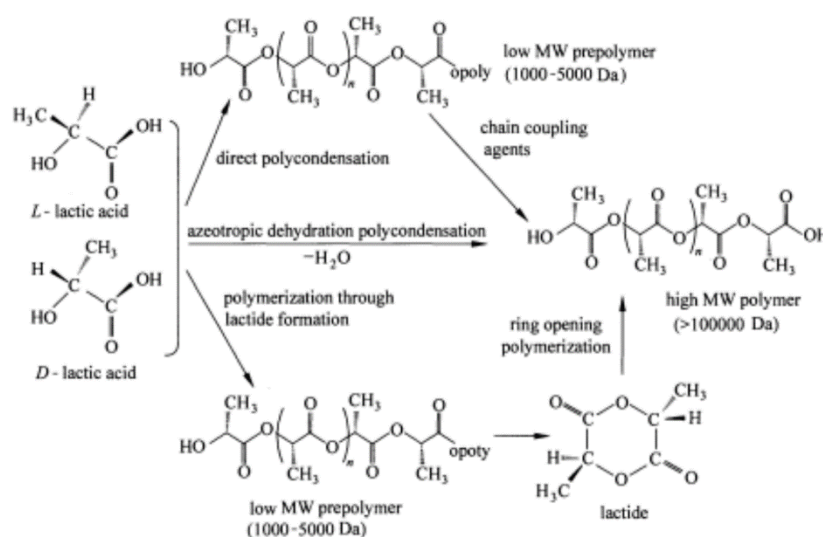


Figure 7 - Synthèse du PLA à partir des acides latiques L et D [4].

1.C.1.2. Propriétés physiques et thermiques du PLA

Les propriétés thermiques, mécaniques et de biodégradation du PLA dépendent largement du mélange initial d'énantiomères d'acide lactique. De nombreuses propriétés importantes comme le degré de cristallinité peuvent être contrôlées par le rapport des énantiomères D et L utilisés dans le mélange initial. Les polymères avec une concentration élevée en isomères L produisent des produits cristallins, tandis que des niveaux plus élevés d'isomères D, plus de 10%, donnent un produit final amorphe. Cependant, le degré de cristallinité dépend de nombreux facteurs, tels

que le poids moléculaire, l'historique thermique et de traitement de recuit. Ainsi, les produits PLA commerciaux sont des polymères semi-cristallins avec un point de fusion élevé égale à 180 °C et une température de transition vitreuse comprise entre 55 et 60 °C.

Les propriétés physiques sont très importantes car elles reflètent la structure hautement ordonnée du polymère et influencent les propriétés mécaniques et la cinétique de dégradation. En général, pour une utilisation particulière, les propriétés mécaniques, physiques et de biodégradabilité du PLLA doivent être prises en compte. Certaines propriétés importantes du PLA sont données dans le tableau 1.

Tableau 1 -Propriétés physiques du PLA produit par DURECT Corporation, Cupertino CA (USA).

	PLLA	PDLA
Température de transition vitreuse	60-65°C	50-60°C
Point de fusion	180°C	Amorphe
Densité spécifique	1,24 g/cm ³	1,25
Module de traction	2760-4140 MPa	1380-2760 MPa
Élongation à la rupture	5-10 %	3-10%

L'acide polylactique peut être transformé en fibre (par exemple, en utilisant des procédés de filage à chaud conventionnels) et en film. Le PLA a des propriétés mécaniques intéressantes par rapport aux thermoplastiques courants tels que le PS et le PET, mais la vitesse de cristallisation est lente, ce qui se traduit par une faible température de distorsion thermique (HDT) et limite l'application à des températures élevées. Plusieurs solutions telles que le recuit, l'ajout d'agents de nucléation, la formation de composites avec des fibres ou des nanoparticules, l'extension de chaîne et l'introduction de ponts de réticulation ont été utilisées pour améliorer les propriétés mécaniques du PLA. L'une des méthodes les plus efficaces pour améliorer le comportement de cristallisation du PLLA est l'ajout d'agents de nucléation, qui fournissent plus de sites de nucléation, raccourcissant ainsi le temps d'induction pour la cristallisation et augmentant la température de déformation thermique et la résistance à la traction [55]. L'orientation mécanique est une autre méthode pour améliorer les propriétés mécaniques du PLA en raison de son changement morphologique lors de l'étirage. Ce processus convertit le

polymère autrement fragile en un matériau polyvalent et utile pour l'emballage et les applications biomédicales [56].

1.C.1.3. Photo-dégradation

Les produits obtenus à partir d'acide poly lactique soumis aux rayons ultraviolets proviennent d'une dégradation photo-oxydative. L'étude de l'effet de la longueur d'onde sur la photo dégradation du PLA dans une plage de 232 à 500 nm, a conclu que la photo dégradation se produit principalement entre 200 et 300 nm et deux mécanismes ont été proposés. Un premier mécanisme conduit à la rupture de la chaîne principale C – O par une réaction de photolyse (figure 8a), et le second conduit à la formation de dérivés d'hydroperoxydes et des composés de dégradation ultérieure contenant des groupes terminaux acide carboxylique et cétone par photooxydation (figure. 8b). L'irradiation UV peut provoquer une diminution ou une augmentation de la distribution de Mw de PLA. Les changements de poids moléculaire ont un effet sur les propriétés mécaniques et thermiques, car le PLA devient fragile avec le temps du fait de changements de la température de transition vitreuse ou de cristallisation. [57, 58].

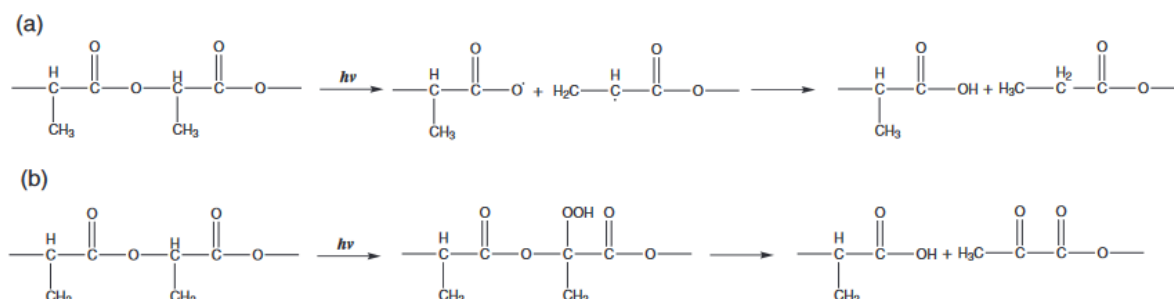


Figure 8 - Photodégradation du PLA [59].

1.C.1.4. Applications

Pouvant se dégrader en acide lactique sans toxicité, le PLA est utilisé comme implants médicaux sous la forme d'ancres, de vis, de plaques, de broches et de tiges. Selon le type exact utilisé, il se décompose à l'intérieur du corps en un temps contrôlé qui peut aller de plusieurs

mois à plusieurs années. Cette dégradation progressive est souhaitable pour une structure de support, car elle transfère progressivement la charge au corps au fur et à mesure que cette zone guérit [60]. Grâce à sa bio-compatibilité et sa biodégradabilité, le PLA a également trouvé un grand intérêt en tant que matrice de support à des fins d'administration de médicaments [61]. Le PLA peut également être utilisé comme matériau d'emballage biodégradable, soit coulé, moulé par injection ou filé. Sous la forme d'un film, il se rétracte lors du chauffage, ce qui lui permet d'être utilisé dans des tunnels de rétraction. [62]. Le PLA est utilisé comme matière première dans les imprimantes 3D de fabrication de filaments fondus de bureau en raison de sa bonne processabilité et de sa température de fusion relativement basse. Les solides imprimés en PLA peuvent être enfermés dans des matériaux de moulage de type plâtre, puis brûlés dans un four, de sorte que le vide résultant peut-être rempli de métal fondu. C'est ce que l'on appelle le moulage par PLA perdu.

1.C.2. Polyéthylène dérivé par le bio éthylène

Une classe de polyéthylène qui est d'une grande importance dans le domaine de l'éco-durabilité est le polyéthylène bio-dérivé.

Les polyéthylènes biodérivés actuels proviennent de la transformation de l'éthanol en éthylène, suivie de sa polymérisation. L'éthylène biosourcé est aussi appelé « bio-éthylène ». Il est commercialisé notamment par la société brésilienne Braskem. Comme les autres bioplastiques, le polyéthylène biosourcé est plus cher à produire que le polyéthylène issu de pétrole et comme son homologue pétrochimique, il n'est pas biodégradable. Avec le développement des gaz de schiste aux États-Unis, l'éthylène peut être produit à partir d'éthane pour un coût largement inférieur à celui du procédé issu de naphta, une fraction légère du pétrole. Cependant, il est attendu un accroissement de la différence de prix entre polyéthylène biosourcé et polyéthylène issu de la pétrochimie en raison des nombreux projets sur le développement du bio-éthylène et bio-polyéthylène. [63].

1.C.2.1. Polyéthylène généralités et synthèse

Le Polyéthylène (PE) fait partie des polyoléfines issues de la polymérisation de l'éthylène. Le polyéthylène constitue, à lui tout seul, un quart de la production des produits en plastique en raison de son faible coût de fabrication et de ses propriétés physiques et mécaniques compatibles avec de nombreuses applications. Il est employé pour la fabrication des sacs plastiques, des bouteilles d'emballage et de certains jouets. En effet, ce polymère permet une mise en forme généralement aisée (extrusion, injection), possède d'excellentes propriétés d'isolation électrique et de résistance aux chocs et présente une grande inertie chimique et biologique (contact alimentaire). [64].

Le polyéthylène est un polymère thermoplastique obtenu par polymérisation de l'éthylène (C_2H_4) ayant le monomère CH_2 comme unités répétitives (figure 9).

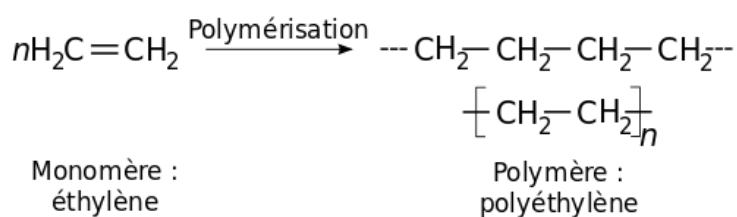


Figure 9 -Synthèse du polyéthylène [65].

Historiquement, différentes façons de synthétiser le polyéthylène ont été brevetées. Chaque procédé de production développé a conduit à différents types de polyéthylène qui ont été représentés schématiquement dans la figure 10.

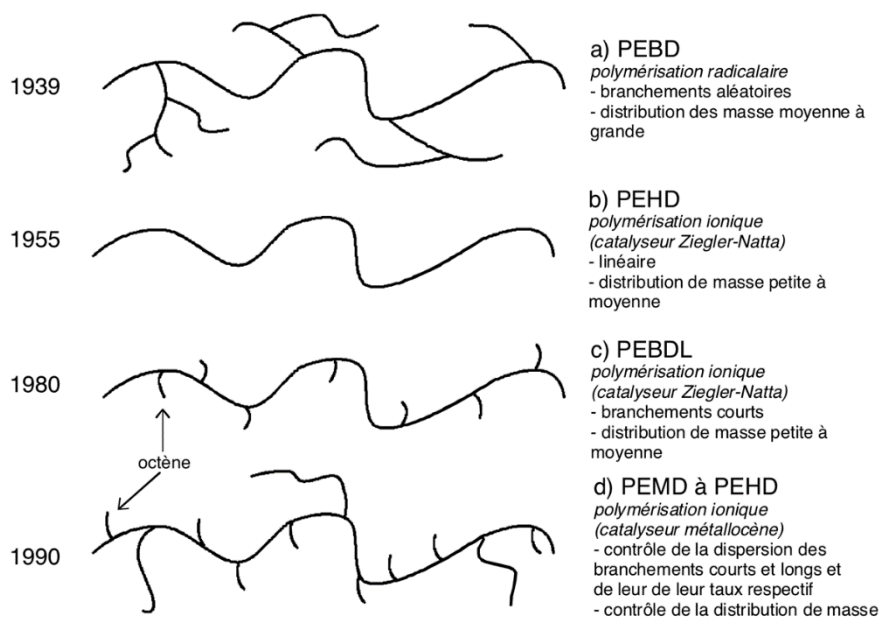


Figure 10 -Évolution du mode de synthèse du polyéthylène (66)

Les principaux facteurs qui ont permis d'obtenir différentes qualités de polyéthylène sont les conditions de pression de réaction (haute et basse pression) et l'utilisation des catalyseurs (réaction radicalaire sans catalyseur, polymérisation ionique catalysé par catalyseur Ziegler-Natta ou catalyseur métallocène). Les effets des différentes méthodes de production se retrouvent dans les différentes structures chimiques, notamment en présence ou en absence de branches, dans la longueur des branches et sur les masses moléculaires et leurs distributions.

1.C.2.2. Propriétés physiques et thermiques du Bio-PE

Les propriétés thermiques, rhéologiques et mécaniques du bio-polyéthylène sont homologues à celles du polyéthylène dérivé de la pétrochimie [67]. En particulier, ces propriétés dépendent de la famille de polyéthylène, c'est-à-dire des différentes structures décrites au paragraphe précédent. En effet, à la fois avec l'augmentation de la longueur des branches et du nombre de branches, la densité du polyéthylène change. La dépendance de la densité sur ces paramètres est illustrée dans la figure 11.

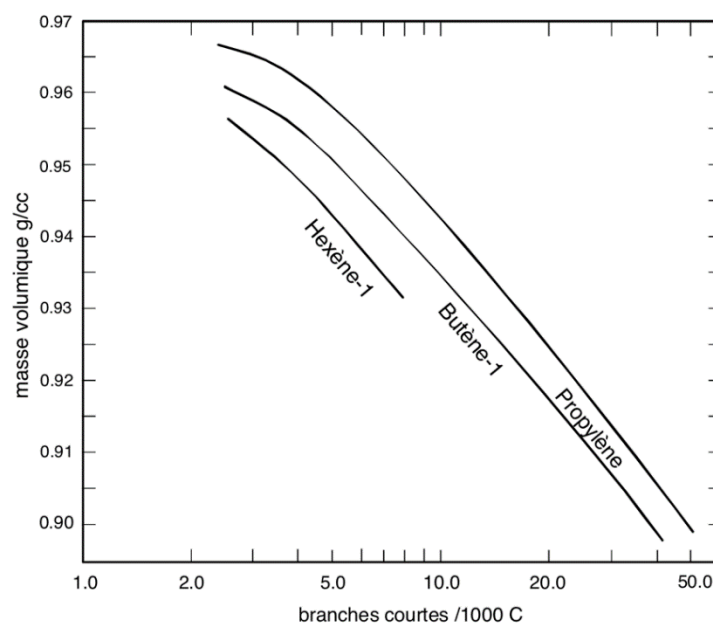


Figure 11 - Variation de la masse volumique du PE en fonction du taux et de la nature des branchements courts (66).

La variation de densité du polymère a un effet direct sur le degré de cristallinité. En particulier, l'augmentation de densité entraîne une augmentation de la phase cristalline et par conséquent une augmentation des propriétés mécaniques. Une comparaison des propriétés physiques entre PEHD et PEBD est présentée dans le tableau 2.

Tableau 2 - Comparaison des propriétés physiques du polyéthylène basse et haute densité.

Propriétés	Unités	PEHD	PEBD
Densité	kg/m ³	952 - 965	910-940
Melting Temperature	°C	130 - 137	105-115
Yield Strength	MPa	26 - 31	15 - 17
Impact Strength (un-notched)	10 ⁵ × J/m ²	1.9 - 2	1.3-1.5
Young's Modulus	GPa	1.07 - 1.09	0.2 - 0.3

Les différents grades de PE se mettent en œuvre par les techniques classiques. L'extrusion est la technique employée pour la fabrication des produits longs. Suivant la géométrie voulue, il existe différents dispositifs de post-extrusion : extrusion de profilés (plaques, joncs, tubes ou

films), extrusion-gonflage (films), extrusion-soufflage (corps creux). Le polyéthylène est également mis en œuvre par les techniques d'injection (pièces moulées) ou de moulage par compression (plaques) [68, 69]. Le choix du grade est lié au type d'application auquel le matériau est destiné et les propriétés rhéologiques et mécaniques sont les facteurs déterminants. En particulier, des viscosités plus faibles sont adoptées pour le moulage par injection pour faciliter le remplissage du moule. Dans le cas de la production de film, des viscosités plus élevées sont nécessaires pour pouvoir contrôler la bavure du polymère fondu sur les rouleaux de refroidissement à la sortie de la tête d'extrusion et gérer l'épaisseur du film. Dans le même temps, les propriétés mécaniques se caractérisent par une excellente flexibilité tout en conservant une résistance à la déformation.

1.C.2.3. Applications

Les principales applications du polyéthylène sont dans le domaine de l'emballage. Pour les emballages rigides, le polyéthylène à haute densité est plus largement utilisé, au contraire pour les emballages souples, ce sera le polyéthylène à basse densité le plus utilisé.

Le polyéthylène de très haute masse moléculaire (Ultra high molecular weight PE - UHWMPE), sont utilisés pour les équipements sportifs (ski, snowboard, surf, cerfs-volants, etc.), le matériel de protection, notamment balistique (gilets pare-balles) ou moto (tenues à haute résistance à l'abrasion), les implants chirurgicaux, les plaques pour remplacer la glace des patinoires, etc. Son coût est très supérieur à celui des autres polyéthylènes [65, 70, 71]. Dans le marché, l'utilisation du polyéthylène comme matériau pour l'impression 3D n'est pas encore très répandue et il existe peu d'études scientifiques sur l'optimisation des conditions d'impression pour ce type de polymère ou le développement des grades de polyéthylène plus adaptés à ce type de fabrication.

1.D. Pouzzolane

Une roche pyroclastique largement utilisée dans différents secteurs est la pouzzolane. Parmi les roches et minéraux industriels, les pouzzolanes sont alvéolaires, essentiellement composées de verre volcanique. [72]. La pouzzolane provient de mines, de déchets industriels et d'agro-déchets et elle peut se présenter sous forme d'argiles ou de schistes très répandus et facilement disponibles dans presque toutes les régions du monde [73, 74]. La pouzzolane est un matériau inorganique qui peut être d'origine naturelle ou de fabrication artificielle. Les pouzzolanes naturelles ont des matériaux mal cristallisés riches en SiO_2 et Al_2O_3 , une forme poreuse et une stabilité thermique élevée [75].

Ces dernières années, les pouzzolanes ont été utilisées pour de nombreuses applications :

- *Bâtiment de construction* : pour réaliser des systèmes et des ciments en béton de bonne qualité. Leur composition chimique permet de réagir en présence d'hydroxyde de calcium pour former des composites aux propriétés de liaison [74, 76].
- *Routes* : structuration des chaussées, construction de drains et de remblais, recouvrement de câblages et de canalisations souterraines. Ils étaient également répandus en hiver sur les routes où le froid est tel que le sel est inefficace. A défaut de faire fondre la neige et la glace, ils servent à maintenir des bonnes conditions d'adhérence pour les véhicules [77].
- *Assainissement* : systèmes de filtration d'eau potable, bacs absorbants et lits bactériens des stations d'épuration, filtre de fosse septique, traitement biologique des eaux usées [78].
- *Agriculture* : drainage, amendements du sol et cultures de substrats. Dans une étude récente, il a été analysé l'effet sur la restauration du sol et il a été observé que les pouzzolanes mélangées à d'autres composants étaient capables de fournir un substrat fertile assurant une bonne revégétalisation potentielle des terres stériles et dégradées [79, 80].

En France, il existe plusieurs carrières productrices de pouzzolane d'origine volcanique avec une importante production latérale de déchets de pouzzolane. Surtout en Auvergne, depuis la présence de chaînes volcaniques dans les départements du Puy de Dôme et de la Haute-Loire. Plus en détail, la carrière du Puy de Tunisset dispose de 50 KT (figure 12) de déchets produits par an, ce qui est nécessaire pour une utilisation principalement à des fins industrielles, conformément aux indications données par les départements des carrières du Puy de Dôme [81]. Les matériaux pouzzolanes qui caractérisaient les carrières du Puy de Dôme et de la Haute-Loire sont constitués essentiellement de scories et de pierres ponce bien stratifiées. Sa couleur

varie du rouge au noir suggérant une histoire volcanologique relativement complexe. La composition chimique est divisée entre les pyroclastiques basaltiques et trash-andésitiques [82].



Figure 12 - Image du stock de déchets de pouzzolane fine issus de la séparation de la carrière du Puy de Tunistet.

Référence

1. Gebler, M., Uiterkamp, A. J. S., & Visser, C. (2014). A global sustainability perspective on 3D printing technologies. *Energy Policy*, 74, 158-167.
2. Weller, C., Kleer, R., & Piller, F. T. (2015). Economic implications of 3D printing: Market structure models in light of additive manufacturing revisited. *International Journal of Production Economics*, 164, 43-56.
3. Forster, A. M., & Forster, A. M. (2015). Materials testing standards for additive manufacturing of polymer materials: state of the art and standards applicability.
4. Rigotti, D. (2019). *Polymer composites for sustainable 3D printing materials* (Doctoral dissertation, University of Trento).
5. Campbell, T., Williams, C., Ivanova, O., & Garrett, B. (2011). Could 3D printing change the world. *Technologies, Potential, and Implications of Additive Manufacturing*, Atlantic Council, Washington, DC, 3.
6. <https://singularityhub.com/2019/10/20/the-technologies-changing-how-we-grow-distribute-and-consume-food/> (accessed March 2020).
7. <https://www.adama.com/en/products-and-services/innovation-in-farming/3d-printing> (accessed March 2020).
8. <https://www.agritechnica.com/en/systems-components/assisted-farming-engineering-agriculture-through-smart-solutions/additive-manufacturing-in-agricultural-technology> (accessed March 2020).
9. Chard, J., van Iersel, M., & Bugbee, B. (2004). Mini-lysimeters to monitor transpiration and control drought stress: System design and unique applications. *Utah State University, Logan, UT*, 1-30.
10. Hess, L., & De Kroon, H. (2007). Effects of rooting volume and nutrient availability as an alternative explanation for root self/non-self discrimination. *Journal of Ecology*, 95(2), 241-251.
11. Schrader, J. A., Kratsch, H. A., & Graves, W. R. (2016). Bioplastic container cropping systems: Green technology for the green industry. *Sustainable Hort. Res. Consortium, Ames, IA*.
12. Poorter, H., Bühler, J., van Dusschoten, D., Climent, J., & Postma, J. A. (2012). Pot size matters: a meta-analysis of the effects of rooting volume on plant growth. *Functional Plant Biology*, 39(11), 839-850.

13. Ray, J. D., & Sinclair, T. R. (1998). The effect of pot size on growth and transpiration of maize and soybean during water deficit stress. *Journal of Experimental Botany*, 49(325), 1381-1386.
14. Biran, I., & Eliassaf, A. (1980). The effect of container size and aeration conditions on growth of roots and canopy of woody plants. *Scientia Horticulturae*, 12(4), 385-394.
15. Nikolaou, G., Neocleous, D., Katsoulas, N., & Kittas, C. (2019). Irrigation of greenhouse crops. *Horticulturae*, 5(1), 7.
16. Massetani, F., Savini, G., & Neri, D. (2014). Effect of rooting time, pot size and fertigation technique on strawberry plant architecture. *Journal of Berry Research*, 4(4), 217-224.
17. Elfadly, E., Abd El-Aal, H., Rizk, A., & Sobeih, W. (2016, May). Ambient UV manipulation in greenhouses: plant responses and insect pest management in cucumber. In *VIII International Symposium on Light in Horticulture 1134* (pp. 343-350).
18. Coffey, A., Prinsen, E., Jansen, M. A. K., & Conway, J. (2017). The UVB photoreceptor UVR8 mediates accumulation of UV-absorbing pigments, but not changes in plant morphology, under outdoor conditions. *Plant, cell & environment*, 40(10), 2250-2260.
19. Jenkins, G. I. (2014). The UV-B photoreceptor UVR8: from structure to physiology. *The Plant Cell*, 26(1), 21-37.
20. Kapanen, A., Schettini, E., Vox, G., & Itävaara, M. (2008). Performance and environmental impact of biodegradable films in agriculture: a field study on protected cultivation. *Journal of Polymers and the Environment*, 16(2), 109-122.
21. Müller-Xing, R., Xing, Q., & Goodrich, J. (2014). Footprints of the sun: memory of UV and light stress in plants. *Frontiers in plant science*, 5, 474.
22. Carrasco, G. C. (Ed.). (2019). *Novel Biocomposite Engineering and Bio-Applications*. MDPI.
23. https://fr.wikipedia.org/wiki/Matériau_composite
24. http://www.zamakmercator.com/news/271/579/Challenges-in-the-production-of-filament-for-3D-printers/d,news_detail.html
25. Torres, M. D. (2017). Role of the rheology in the new emerging technologies as 3D printing. *Rheol*, 1, e103.
26. Hoskins, T. J., Dearn, K. D., & Kukureka, S. N. (2018). Mechanical performance of PEEK produced by additive manufacturing. *Polymer Testing*, 70, 511-519.
27. Haleem, A., & Javaid, M. (2019). Polyether ether ketone (PEEK) and its manufacturing of customised 3D printed dentistry parts using additive manufacturing. *Clinical Epidemiology and Global Health*, 7(4), 654-660.

28. de Leon, A. C., Chen, Q., Palaganas, N. B., Palaganas, J. O., Manapat, J., & Advincula, R. C. (2016). High performance polymer nanocomposites for additive manufacturing applications. *Reactive and Functional Polymers*, 103, 141-155.
29. Weng, Z., Wang, J., Senthil, T., & Wu, L. (2016). Mechanical and thermal properties of ABS/montmorillonite nanocomposites for fused deposition modeling 3D printing. *Materials & Design*, 102, 276-283.
30. Corcione, C. E., Palumbo, E., Masciullo, A., Montagna, F., & Torricelli, M. C. (2018). Fused Deposition Modeling (FDM): An innovative technique aimed at reusing Lecce stone waste for industrial design and building applications. *Construction and Building Materials*, 158, 276-284.
31. Li, N., Huang, S., Zhang, G., Qin, R., Liu, W., Xiong, H., ... & Blackburn, J. (2019). Progress in additive manufacturing on new materials: A review. *Journal of Materials Science & Technology*, 35(2), 242-269.
32. Li, N., Huang, S., Zhang, G., Qin, R., Liu, W., Xiong, H., ... & Blackburn, J. (2019). Progress in additive manufacturing on new materials: A review. *Journal of Materials Science & Technology*, 35(2), 242-269.
33. Hu, Q., Duan, Y., Zhang, H., Liu, D., Yan, B., & Peng, F. (2018). Manufacturing and 3D printing of continuous carbon fiber prepreg filament. *Journal of materials science*, 53(3), 1887-1898.
34. Kwok, S. W., Goh, K. H. H., Tan, Z. D., Tan, S. T. M., Tjiu, W. W., Soh, J. Y., ... & Goh, K. E. J. (2017). Electrically conductive filament for 3D-printed circuits and sensors. *Appl Mater Today* 9: 167–175.
35. Zhuang, Y., Song, W., Ning, G., Sun, X., Sun, Z., Xu, G., ... & Tao, S. (2017). 3D–printing of materials with anisotropic heat distribution using conductive polylactic acid composites. *Materials & Design*, 126, 135-140.
36. Corcione, C. E., Palumbo, E., Masciullo, A., Montagna, F., & Torricelli, M. C. (2018). Fused Deposition Modeling (FDM): An innovative technique aimed at reusing Lecce stone waste for industrial design and building applications. *Construction and Building Materials*, 158, 276-284.
37. Ropota, I., Bratu, M., Dragnea, D., Dumitrescu, O., Muntean, O., & MUNTEANc, M. A. R. C. E. L. A. (2013). RECYCLING SOLID WASTES AS POLYMER COMPOSITES. *Studia Universitatis Babes-Bolyai, Chemia*, 58(4).

38. Mitchell, C. J., Harrison, D. J., Robinson, H. L., & Ghazireh, N. (2004). Minerals from Waste: recent BGS and Tarmac experience in finding uses for mine and quarry waste. *Minerals engineering*, 17(2), 279-284.
39. Ouchi, T., & Ohya, Y. (2004). Design of lactide copolymers as biomaterials. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 42(3), 453-462.
40. Cha, Y., & Pitt, C. G. (1990). The biodegradability of polyester blends. *Biomaterials*, 11(2), 108-112.
41. Kawahima, N.; Ogawa, S.; Obuchi, S.; Matsuo, M.; Yagi, T. Applications and Commercial Products, 1st edition, Y.Do, A.Steinbüchel, Eds., Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim 2002, 251\$274
42. Doi, Y., & Steinbüchel, A. (Eds.). (2002). *Biopolymers, polyesters III-applications and commercial products* (Vol. 4). Wiley-Blackwell.
43. Datta, R., Tsai, S. P., Bonsignore, P., Moon, S. H., & Frank, J. R. (1995). Technological and economic potential of poly (lactic acid) and lactic acid derivatives. *FEMS microbiology reviews*, 16(2-3), 221-231.
44. Gewin, V. (2003). Genetically modified corn—environmental benefits and risks. *PLoS Biol*, 1(1), e8.
45. Sawyer, D. J. (2003, October). Bioprocessing—no longer a field of dreams. In *Macromolecular symposia* (Vol. 201, No. 1, pp. 271-282). Weinheim: WILEY-VCH Verlag.
46. Dorgan, J. R., Lehermeier, H. J., Palade, L. I., & Cicero, J. (2001, October). Polylactides: properties and prospects of an environmentally benign plastic from renewable resources. In *Macromolecular symposia* (Vol. 175, No. 1, pp. 55-66). Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH.
47. Chiellini, E., Chiellini, F., Cinelli, P., & Ilieva, V. I. (2003). Biobased polymeric materials for agriculture applications. In *Biodegradable polymers and plastics* (pp. 185-210). Springer, Boston, MA.
48. Drumright, R. E., Gruber, P. R., & Henton, D. E. (2000). Polylactic acid technology. *Advanced materials*, 12(23), 1841-1846.
49. Miyata, T., & Masuko, T. (1998). Crystallization behaviour of poly (L-lactide). *Polymer*, 39(22), 5515-5521.
50. Hiljanen-Vainio, M., Varpomaa, P., Seppälä, J., & Törmälä, P. (1996). Modification of poly (L-lactides) by blending: mechanical and hydrolytic behavior. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 197(4), 1503-1523.

51. Migliaresi, C., De Lollis, A., Fambri, L., & Cohn, D. (1991). The effect of thermal history on the crystallinity of different molecular weight PLLA biodegradable polymers. *Clinical Materials*, 8(1-2), 111-118.
52. Hartmann, M. H., & Whiteman, N. (2000). 'TAPPI Polymers, Laminations, & Coatings Conference. *Chicago, IL, United States*, 467-474.
53. Södergård, A., & Stolt, M. (2002). Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition. *Progress in polymer science*, 27(6), 1123-1163.
54. Garlotta, D. (2001). A literature review of poly (lactic acid). *Journal of Polymers and the Environment*, 9(2), 63-84.
55. Ren, J. (Ed.). (2011). *Biodegradable poly (lactic acid): synthesis, modification, processing and applications*. Springer Science & Business Media.
56. Jiménez, A., Peltzer, M., & Ruseckaite, R. (Eds.). (2014). *Poly (lactic acid) science and technology: processing, properties, additives and applications* (No. 12). Royal Society of Chemistry.
57. Tsuji, H., Echizen, Y., & Nishimura, Y. (2006). Photodegradation of biodegradable polyesters: A comprehensive study on poly (l-lactide) and poly (ϵ -caprolactone). *Polymer degradation and stability*, 91(5), 1128-1137.
58. Tsuji, H., Echizen, Y., Saha, S. K., & Nishimura, Y. (2005). Photodegradation of Poly (L-lactic acid): Effects of Photosensitizer. *Macromolecular Materials and Engineering*, 290(12), 1192-1203.
59. Castro-Aguirre, E., Iniguez-Franco, F., Samsudin, H., Fang, X., & Auras, R. (2016). Poly (lactic acid)—Mass production, processing, industrial applications, and end of life. *Advanced drug delivery reviews*, 107, 333-366.
60. Maurus, P. B., & Kaeding, C. C. (2004). Bioabsorbable implant material review. *Operative Techniques in Sports Medicine*, 12(3), 158-160.
61. Ramot, Y., Haim-Zada, M., Domb, A. J., & Nyska, A. (2016). Biocompatibility and safety of PLA and its copolymers. *Advanced drug delivery reviews*, 107, 153-162.
62. Castro-Aguirre, E., Iniguez-Franco, F., Samsudin, H., Fang, X., & Auras, R. (2016). Poly (lactic acid)—Mass production, processing, industrial applications, and end of life. *Advanced drug delivery reviews*, 107, 333-366.
63. https://en.wikipedia.org/wiki/Renewable_Polyethylene
64. Douminge, L. (2010). *Etude du comportement du polyéthylène haute densité sous irradiation ultraviolette ou sollicitation mécanique par spectroscopie de fluorescence* (Doctoral dissertation).

65. <https://en.wikipedia.org/wiki/Polyethylene>
66. Audureau, J. (1982). Synthèse industrielle des polyéthylènes. *Initiation à la chimie et à la physicochimie macromoléculaires, Edition Groupement français d'étude et d'application des polymères (GFP)*, 4, 1.
67. Spalding, M. A. Handbook of Industrial Polyethylene and Technology.
68. Walter, R., Friedrich, K., Privalko, V., & Savadori, A. (1997). On modulus and fracture toughness of rigid particulate filled high density polyethylene. *The Journal of Adhesion*, 64(1-4), 87-109.
69. Bekkouche, S. R., Lachouri, T., & Chaoui, K. (2015). Characterization and modeling of the residual deformations in the polyethylene pipes with a high density of gas transport. *Journal of Science and Technology*, 2(2), 33-37.
70. <http://www.kplintl.com/blog/industrial-uses-of-polyethylene/>
71. Chen, W. L., Lee, D. M., Chen, L. T., & Yeh, M. T. (1994). *U.S. Patent No. 5,342,567*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
72. https://www.lasim.org/images/doc_gratuite/la-pouzzolane.pdf
73. Naigaga, E. An Examination of the Sustainability of Pozzolana Mining Processes in Uganda.
74. El Youbi, M. S., & Ahmed, E. (2017). Development and study of physical, chemical and mechanical properties of a new formulation of cement of a varying percentage of natural pozzolan. *J. Chem. Technol. Met*, 52(5), 873-884.
75. Do Thi, V. V. (2011). *Matériaux composites à fibres naturelles/polymère biodégradables ou non* (Doctoral dissertation).
76. Wong, J. K. H., Kok, S. T., & Wong, S. Y. (2020). Cementitious, Pozzolan And Filler Materials For DSM Binders. *Civil Engineering Journal*, 6(2), 402-417.
77. <http://www.ciment.wikibis.com/pouzzolane.php>
78. Kim, H., Choi, S., Lee, B., Kim, S., Kim, H., Cho, C., & Cho, D. (2007). Thermal properties of bio flour-filled polypropylene bio-composites with different pozzolan contents. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 89(3), 821-827.
79. MARTINS, W. B. R. (2020). Restauração de ecossistemas degradados pela mineração na Amazônia Oriental.
80. Kim, H., Choi, S., Lee, B., Kim, S., Kim, H., Cho, C., & Cho, D. (2007). Thermal properties of bio flour-filled polypropylene bio-composites with different pozzolan contents. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 89(3), 821-827.
81. Préfecture du Puy-de-Dôme, 2014. Schéma Départemental des Carrières du Puy-de-Dôme, version révisée 2014

82. Colak, A. (2002). The long-term durability performance of gypsum–Portland cement–natural pozzolan blends. *Cement and Concrete research*, 32(1), 109-115.

Chapitre 2: Partie Expérimentale

2.A. Matériaux

Vous trouverez ci-dessous (figure 13) un résumé des matériaux utilisés pour chaque partie de cette thèse. En particulier, ils ont été divisés selon la présentation dans les différents chapitres.

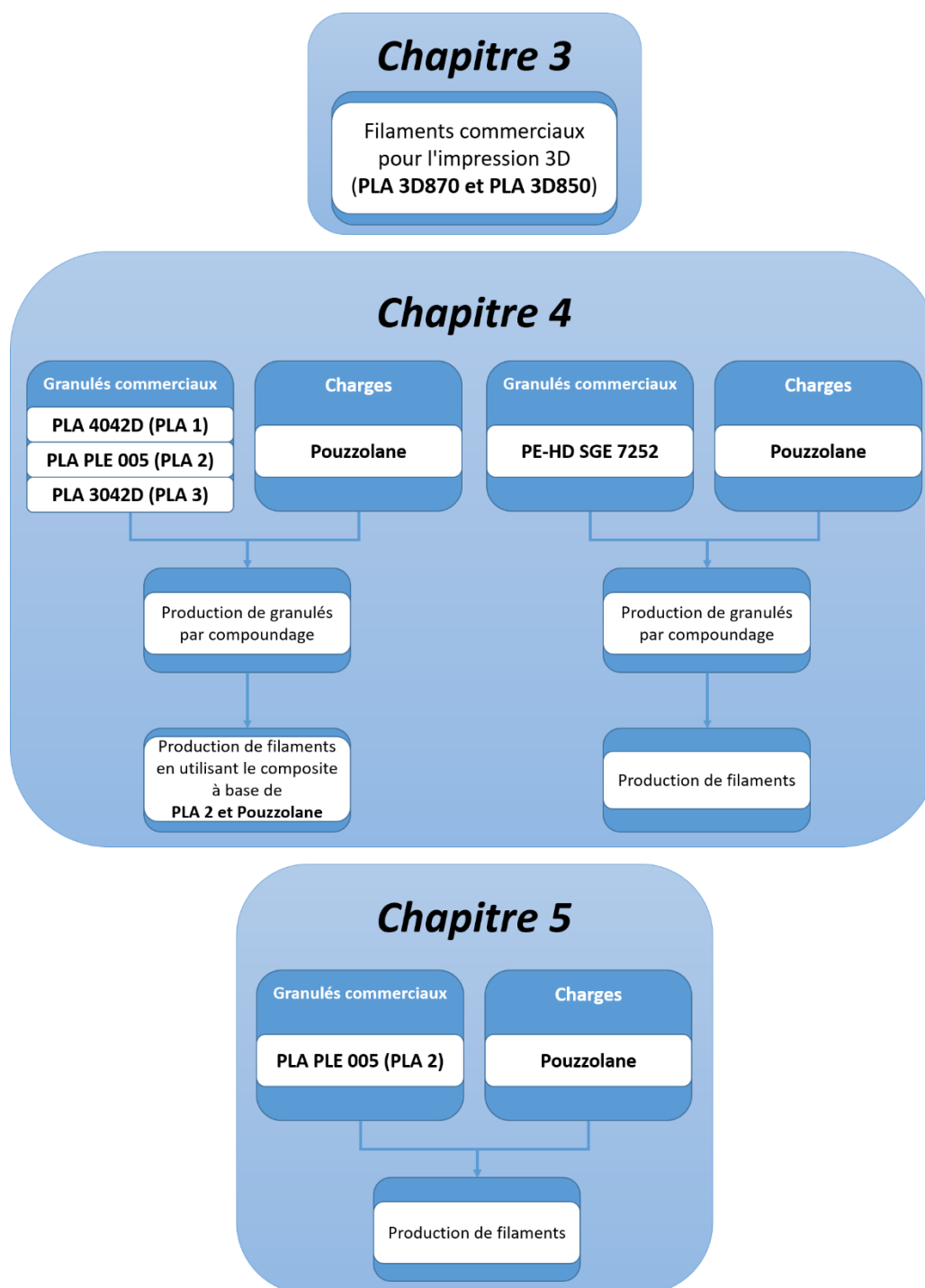


Figure 13 - Schéma récapitulatif des matériaux utilisés dans cette thèse divisé pour chaque chapitre.

2.A.1. Pouzzolane

La poudre de pouzzolane utilisée dans ce travail de thèse a été fournie par la société «Pouzzolanes des dômes S.A.S». Il s'agit d'un sous-produit industriel extrait de la carrière du Puy de Ténusset située dans le département du Puy-de-Dôme en France. Les déchets de poudre faisaient partie du stockage sur le site de la carrière et ont été obtenus par séparation du procédé après chauffage pendant 15 minutes à une température de 600 ° C pour éliminer l'humidité présente. Sa couleur est rouge et sa composition chimique, selon la classification TAS (Total Alkali Silica), l'a place à la limite inférieure des trachy-basaltes [1, 2].

2.A.2. Filaments polymères commerciaux pour l'impression 3D

Deux filaments polymères commerciaux à base de PLA pour l'impression 3D ont été utilisés dans ce travail. Les filaments ont été fournis par NatureWorks nommé Ingeo Biopolymer 3D850 (transparent) et 3D870 (blanc) avec un diamètre de 2,85 mm et une densité spécifique de 1.24 et 1.22 g/cm³ respectivement [3].

2.A.3. Granules d'acide poly lactique commercial utilisé comme matrice

Les granulés commerciaux de poly (acide lactique) - NatureWorks PLA Polymère 4042D, Natureplast PLE 005, NatureWorks PLA Polymère 4032D ont été étudiés comme matrices pour les composites à base de pouzzolane. Pour simplifier, les PLA 4042D, PLE 005 et PLA 4032D ont été appelés respectivement PLA 1, PLA 2 et PLA 3. Un résumé de leurs propriétés, fourni par les fabricants de résines, est présenté dans le tableau 1 chapitre 4.

2.A.4. Granules de polyéthylène à haute densité commercial utilisé comme matrice

Comme matrice polymère, on a utilisé le polyéthylène à haute densité (PE-HD) SGE 7252 Braskem. Les valeurs de densité et d'indice de fluidité à chaud (190 ° C / 2,16 kg) sont respectivement de 0,952 g / cm³ et 2 g / 10 min.

2.B. Préparation des échantillons, mise en œuvre

2.B.1. Impression 3D des échantillons pour les tests mécaniques : filaments commerciaux

Les éprouvettes pour les tests mécaniques ont été produits à l'aide d'une imprimante 3D Ultimaker³. Le motif de remplissage, l'orientation de construction (horizontale et verticale) et l'ordre d'impression sur les propriétés mécaniques du PLA ont été étudiés. Pour ce travail, la valeur de l'angle de dépôt à 0 ° / 90 ° a été définie (direction du dépôt par rapport à la direction de la contrainte de chargement avec un motif de remplissage de ligne) en considérant la pièce tournée de 45 ° (figure 2 - chapitre 3).

La figure 2 dans le chapitre 4 montre schématiquement la référence des éprouvettes pour différents types d'échantillons avec leurs abréviations. La signification de chaque abréviation a été indiquée dans le tableau 3 - chapitre 3.

Cinq exemplaires pour chaque type ont été construits avec deux ordres d'impression différents ; le premier ensemble d'échantillons a été produit simultanément (indiqué par A1), ce qui signifie que l'impression de la deuxième couche pour n'importe quel échantillon n'a eu lieu que lorsque la première couche a été imprimée pour tous les échantillons. En revanche, le deuxième ensemble d'échantillons a été fabriqué en séquence (indiqué par A2).

Tous les échantillons ont été imprimés selon les paramètres donnés dans le tableau 4 - chapitre 3 et sans paroi autour de la structure du motif de remplissage. Pour les échantillons imprimés dans le sens vertical de la construction, un support a été utilisé.

2.B.2. Composites à base d'acide poly lactique et pouzzolane

2.B.2.1. Extrusion du filament composite

La préparation des granules composites à différentes quantités de pouzzolane (10%, 30% en masse) a été effectuée avec une extrudeuse double vis Thermo Fisher Scientific Pharma 11.

Avant l'alimentation des matériaux dans l'extrudeuse, le PLA et la pouzzolane a été séchée dans une étuve pendant 24 heures à 60 ° C. Les conditions du procédé ont été rapportées dans le tableau 2 chapitre 4 (article 1). Chaque PLA 1, PLA 2 ou PLA 3 a été mélangé avec une fraction massique de 10% et 30% en poids de poudre de pouzzolane. Les codes d'échantillonnage ont été indiqués comme suit : type de résine -% PR, où % PR est la valeur du pourcentage massique de pouzzolane.

Les granulés composites en PLA 2 et pouzzolane ont été choisis pour la production des filaments d'impression 3D, le compoundage a eu lieu à l'échelle industrielle par la société Ad-Majoris et les filaments obtenus avaient un diamètre de 2.85 mm.

2.B.2.2. Echantillons imprimés en 3D et préparation d'un prototype comme système d'irrigation intelligent

Les filaments en composites ont été utilisés pour l'impression d'échantillons pour les tests mécaniques et pour les prototypes des systèmes d'irrigation intelligents. L'imprimante utilisée était l'Ultimaker³ et les fichiers « gcode » ont été élaborés via le logiciel CURA 4. Tous les échantillons sont imprimés directement sur la plaque chauffante avec un taux de remplissage réglé à 100% et un motif de remplissage linéaire. Tous les échantillons sont imprimés deux fois, une fois simultanément et une deuxième fois en séquence [4].

Les prototypes d'irrigation intelligents ont été imprimés à partir des modèles développés avec le logiciel de CAO 3D Autodesk Fusion 360. Le système a été conçu en assemblant deux pièces. La première partie est un pot auto-arrosant. Il a été conçu de manière à ce que la base du récipient soit caractérisée par une structure poreuse perméable (figure 1 chapitre 4 (article 1)). La structure poreuse a été obtenue en changeant la densité de remplissage (ID) de la pièce en utilisant une géométrie de motif gyroïde sans parois. Pour l'analyse de l'effet de la structure poreuse sur le débit d'eau liquide, trois ensembles d'impression avec un ID différent ont été utilisés égaux à 70, 75 et 85%. La deuxième partie sert de couverture et est placée sur la partie supérieure du récipient. Il a pour but de protéger la plante des rayons UV-B dans la gamme de radiations 280 -315 nm. La géométrie est représentée dans la figure 1 chapitre 4 (article 1). La couverture a été imprimée séparément et le sens d'impression est défini à partir du haut de la pièce, par conséquent le modèle a été tourné de 180 ° par rapport à l'axe x. Le résumé des paramètres est présenté dans le tableau 3 chapitre 4 (article 1).

En outre, les spécimens pour les études mécaniques ont été également produits avec le procédé de moulage par injection pour comparer les différences entre les échantillons injectés et imprimés en 3D. L'alimentation de la vis de la presse à injecter a été effectuée avec les granules obtenues à partir de l'extrusion de mélange. Les conditions de travail sont reportées dans le tableau 4 chapitre 4 (article 1).

2.B.2.3. Mise en œuvre des échantillons utilisés pour l'étude du photo-vieillissement

Les échantillons pour l'étude du photo-vieillissement accéléré sous rayonnement UV ont été produits sous la forme de plaques circulaires de dimensions égales à 25x1.4 mm en utilisant les composites à base de PLA2 et 0% / 10% de pouzzolane. Trois modèles de remplissage différents ont été choisis tels que : linéaire, cubique et gyroïde. De plus, trois pourcentages de remplissage (ID) différents de 70, 80, 90% ont été utilisés. L'imprimante utilisée était Ultimaker³ et les fichiers « gcode » ont été élaborés via le logiciel CURA 4. Les conditions d'impression utilisé pour chaque échantillon sont reportées dans le tableau 3 et les motifs d'impression sont représentés dans la figure 14.

Tableau 3 - Paramètres du procédé d'impression 3D.

Paramètre	Valeur
Diamètre de la buse (mm)	0.4
Température de la buse (° C)	230
Épaisseur de couche (mm)	0.15
Température du lit (° C)	60
Vitesse d'impression pour la 1ère couche (mm / s)	20
Vitesse d'impression pour les autres couches (mm / s)	80

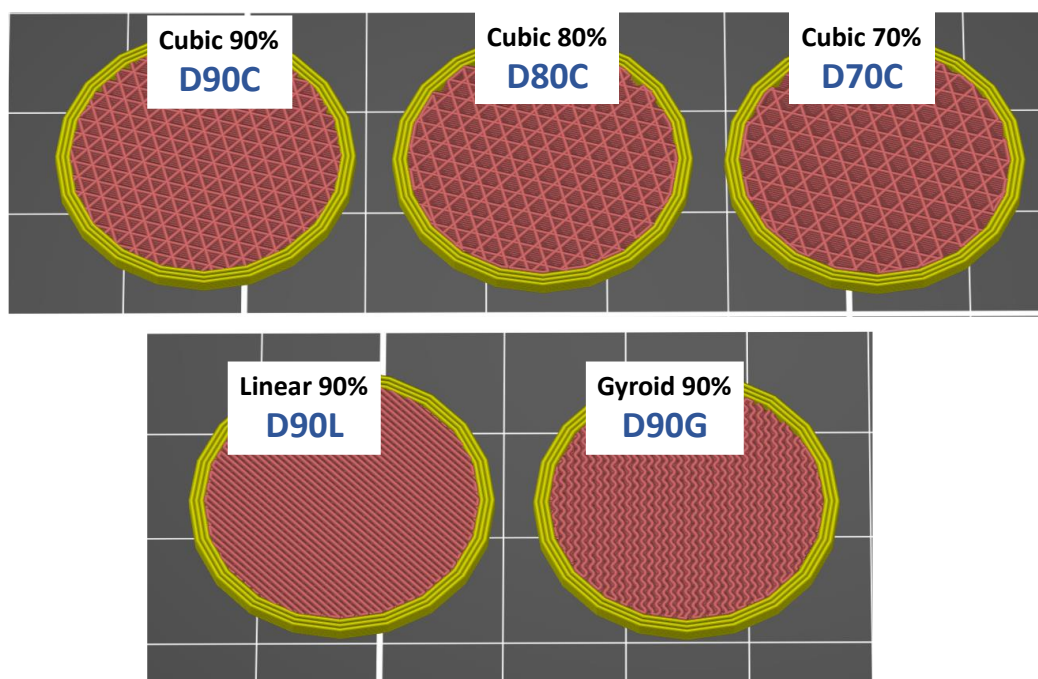


Figure 14 - Images de la structure des motifs d'impression utilisés pour l'étude du photo-vieillissement accéléré.

Avec les mêmes composites utilisés pour l'impression 3D (PLA2/pouzzolane), des films ont été produits avec une épaisseur moyenne de 130 microns. Les films composites ont été obtenus à partir de granulés par compression entre deux feuilles de téflon. Ces feuilles sont ensuite placées entre deux plaques métalliques qui sont elles-mêmes disposées entre les deux plateaux d'une presse hydraulique manuelle. Ces plateaux ont préalablement été chauffés à une température suffisamment supérieure à la température de fusion de chaque échantillon (190°C). La pression a été ajustée à 200 bars pendant 30 secondes. Les films ont été refroidis à température ambiante.

2.B.3. Composites à base de polyéthylène à haute densité et pouzzolane

2.B.3.1. Extrusion du filament composite

La préparation des granules composites et des filaments d'impression 3D a été effectuée avec une extrudeuse à double vis Thermo Fisher Scientific Pharma 11 (7 x 5 L/D zones de chauffage / refroidissement +1 zone de chauffage pour la filière) et les conditions du procédé ont été indiqué dans le tableau 1 chapitre 4 (article 2). Pour la production des granulés composites, l'alimentation de la pouzzolane a été placée entre les zones 6 et 7 de l'extrudeuse et le débit

massique a été réglé pour obtenir un rapport pouzzolane/polymère égal à 0%, 20%, 40%, 60 %. Pour produire un filament d'impression 3D d'un diamètre régulier de 1.75 mm, une seconde extrusion a été réalisée en utilisant les granulés composites obtenus précédemment. Ce choix a été préféré afin d'éviter une seconde alimentation qui conduit à une instabilité d'écoulement et à une régularité moindre de la masse fondue du polymère à la sortie de la filière d'extrusion. Les codes d'échantillons ont été indiqués comme suit : type de résine -% PR, où % PR est la valeur du pourcentage massique de pouzzolane.

2.B.3.2. Eprouvettes imprimés en 3D et préparation du prototypes d'un système fermé pour l'arrosage goutte à goutte

Les filaments en composites ont été utilisés pour l'impression des échantillons pour les tests mécaniques et pour les prototypes du système d'arrosage fermé. L'imprimante utilisée était la Prusa i3 MK3S et les fichiers « gcode » ont été élaborés via le logiciel PrusaSlicer. Tous les spécimens sont imprimés sur un film adhésif en polypropylène placé sur la plaque chauffante et acheté chez Gocableties. Le taux de remplissage et le motif de remplissage utilisés pour les échantillons d'essai mécanique ont été respectivement 100% et linéaires à un angle de $\pm 45^\circ$ par rapport à l'axe longitudinal. Les prototypes d'arrosage goutte à goutte ont été imprimés à partir des modèles développés avec le logiciel de CAO 3D Autodesk Fusion 360. Le système a été conçu comme un bouchon de bouteille ayant une structure géométrique qui facilite l'insertion dans le sol, en ancrant le système. De plus, une structure poreuse perméable a été obtenue en utilisant un motif de remplissage d'impression gyroïde sans parois. Pour l'analyse de l'effet de la structure poreuse sur le débit d'eau liquide, trois ensembles d'impression avec une densité de remplissage (ID) différente du motif de remplissage ont été utilisés et sont égaux à 50, 60 et 70%. Le modèle 3D du système a été montré dans la figure 1b chapitre 4 (article 2) et les conditions des procédés utilisées pour l'impression ont été rapportées dans le tableau 1 chapitre 4 (article 2).

2.C. Techniques analytiques

2.C.1. Granulométrie laser

La granulométrie laser est une technique utilisée pour la mesure de la taille des particules. Par rapport à la technique par tamis elle est bien plus précise avec la possibilité de mesurer une gamme de tailles comprises entre 0,05 et 900 μm . Elle convient donc particulièrement à tout type de poudre (minérale ou non). Le principe de fonctionnement (figure 15) de la granulométrie laser est basé sur la diffraction de la lumière et il respecte la théorie de Fraunhofer [5, 6]. Lorsqu'un faisceau laser éclaire une particule, on peut observer des franges de diffraction. Selon Fraunhofer, l'intensité du rayonnement diffracté et l'angle de diffraction sont fonction de la taille des particules. Plus la particule est petite, plus l'angle de diffraction est grand. La théorie de Mie complète et remplace la théorie de Fraunhofer pour les particules inférieures à 10 μm . La norme ISO 13320 précise la théorie et les bonnes conditions d'utilisation des granulomètres laser [6, 7].

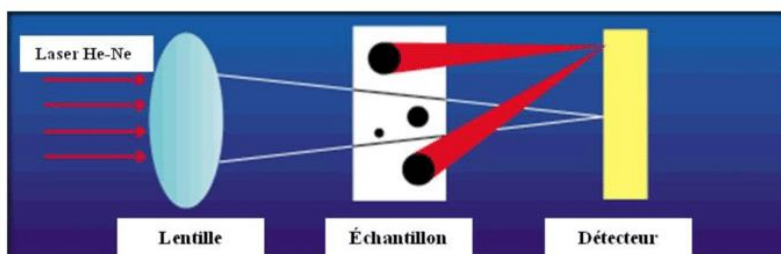


Figure 15 - Schéma du principe de la granulométrie Laser [8].

2.C.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)

La thermogravimétrie ou en anglais thermogravimetric analysis (TGA), est une technique d'analyse qui consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. Une telle analyse suppose une bonne précision pour les trois mesures : poids, température et variation de température.

L'ATG se compose typiquement d'une enceinte étanche permettant de contrôler l'atmosphère de l'échantillon, d'un four permettant de gérer la température, d'un module de pesée (microbalance), d'un thermocouple pour mesurer la température et d'un ordinateur permettant de contrôler l'ensemble et d'enregistrer les données. La microbalance est normalement sous atmosphère inerte (Azote dans ce travail). L'appareil utilisé est Mettler Toledo TGA/SDTA851.

Le protocole expérimental mis au point dans le cadre de cette thèse est décrit dans le chapitre 3 et 4.

2.C.3. Analyse de calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Cette méthode repose sur l'étude des échanges thermiques entre un échantillon et une référence soumise au même programme de température. La mesure est basée sur la différence d'énergie à fournir pour maintenir l'échantillon à la même température que la référence [9]. En figure 16 est représenté le schéma de fonctionnement de l'appareil.

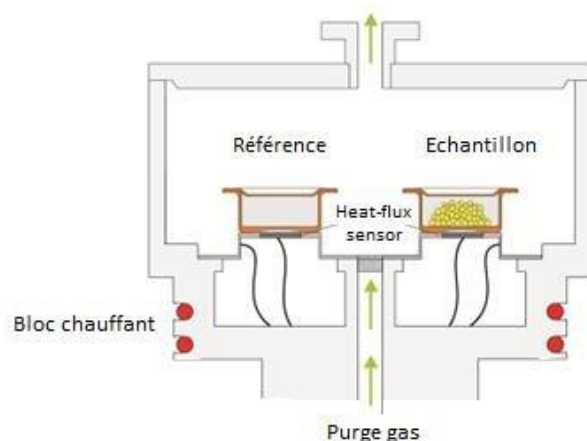


Figure 16 - Représentation schématique de l'appareil DSC [10].

Les transitions physiques ou les réactions chimiques mettant en jeu des phénomènes calorifiques endo- ou exothermiques peuvent ainsi être mises en évidence. En ce qui concerne les polymères, les principales transitions envisagées sont (figure 17) :

- La transition vitreuse, rendant compte d'une augmentation de capacité calorifique C_p lors du passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. Cela se traduit par un changement de ligne de base sur le thermogramme. Cette transition ne concerne que la partie amorphe du polymère.
- La cristallisation, se traduisant par une augmentation du flux de chaleur qui rend compte de l'énergie fournie par le polymère lors de la formation des cristaux (ordonnancement de chaînes). Le thermogramme laisse apparaître un pic exothermique.
- La fusion rend compte de la fusion de la partie cristalline du polymère. Un pic endothermique se manifestera sur le thermogramme.

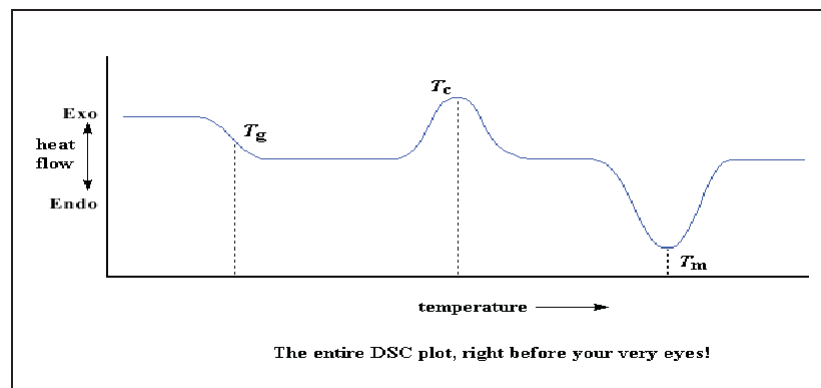


Figure 17 - Courbe type obtenue par DSC : T_g - température de transition vitreuse, T_c - température de cristallisation, T_m - température de fusion

Avec l'analyse de calorimétrie différentielle à balayage est possible aussi d'analyser la cinétique de cristallisation des matériaux polymères. En particulier, dans ce travail, il a été mesuré le degré de cristallinité relative $\alpha(t)$. Cette valeur rapporte l'évolution du degré cristallin en fonction du temps pour chaque température de cristallisation. Il est obtenu à partir des valeurs de flux de chaleur mesuré en conditions isothermes, puis interprété selon l'équation d'Avrami [11] :

$$\alpha(t)=[1-\exp(-Kt^n)] \quad (1)$$

La régression linéaire obtenue à partir de la linéarisation logarithmique de l'équation d'Avrami, nous permet de retrouver des valeurs de n et k , où k est la fonction cinétique d'Avrami qui caractérise l'aptitude du polymère à cristalliser et n est l'exposant d'Avrami qui dépend de la

géométrie de la structure semi-cristalline et du type de germination. Ces paramètres permettent de calculer le temps de demi-cristallisation $t_{1/2}$ qui correspond à la moitié de la cristallisation confèrent des informations importantes pour l'analyse de la cinétique de cristallisation [11-13]

$$t_{0.5} = (\ln 2 / K)^{1/n} \quad (2)$$

L'appareil utilisé est le DSC 3+ commercialisés par Mettler Toledo. La prise d'essai est d'environ 10 milligrammes et placée dans des capsules en aluminium munies de couvercle et serties à l'aide d'une presse. Les couvercles sont percés pour permettre le balayage d'un flux constant d'azote d'environ 40 mL.min⁻¹ à la surface de l'échantillon et éviter les surpressions causées par des dégagements éventuels de produits volatils.

Les protocoles expérimentaux mis au point dans le cadre de cette thèse pour les analyses thermiques sont décrits dans les chapitres 3 et 4.

2.C.4. Caractérisation rhéologique

2.C.4.1. Généralité sur la rhéologie

La rhéologie est une des techniques les plus utilisées pour déterminer les propriétés d'écoulement et de déformation des polymères.

En effet, on peut par cette méthode découpler le caractère visqueux et le caractère élastique du matériau. Elle permet l'étude de systèmes complexes, intermédiaires entre le solide élastique et le fluide newtonien. Ce qui est particulièrement intéressant pour des matériaux viscoélastiques comme les polymères.

En régime dynamique, le matériau est soumis à une déformation sinusoïdale $\gamma^*(t)$, d'amplitude γ_0 . Si cette amplitude est suffisamment faible pour que la réponse soit linéaire, la contrainte résultante $\sigma^*(t)$ est également sinusoïdale d'amplitude σ_0 et de même pulsation que la déformation.

$$\gamma^*(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (3)$$

$$\sigma^*(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (4)$$

Pour un matériau viscoélastique, l'angle de perte δ qui représente le déphasage entre σ et γ est compris entre 0 et $\pi/2$ selon que le comportement de l'échantillon se rapproche plus ou moins d'un solide élastique ($\delta \rightarrow 0$) ou d'un liquide ($\delta \rightarrow \pi/2$). A partir de $\sigma^*(\omega)$ et $\gamma^*(\omega)$, on peut définir le module complexe de cisaillement $G^*(\omega)$ [14].

$$G^*(\omega) = \gamma^*/\sigma^* = G'(\omega) + iG''(\omega) \quad (5)$$

La partie réelle $G'(\omega)$ de ce module est appelée module élastique ou module de conservation et représente la composante élastique du milieu proportionnelle à l'énergie emmagasinée dans le matériau. La partie imaginaire $G''(\omega)$ est appelée module visqueux ou module de perte, c'est la composante visqueuse du milieu proportionnelle à l'énergie dissipée (énergie dispensée sous forme d'écoulement visqueux). On peut alors définir $\tan \delta$ comme le facteur de perte. La détermination des modules G' et G'' d'un milieu macromoléculaire en fonction de la fréquence de sollicitation permet de caractériser le comportement viscoélastique du milieu et renseigne sur sa structure moléculaire. Le module G^* dépend par exemple des mouvements des segments de chaîne, de la durée de vie des enchevêtrements et de la densité des zones de jonction. La figure 18 montre la variation du module complexe d'un matériau polymère, découpé en ses deux composantes viscoélastiques, en fonction de la fréquence angulaire de sollicitation.

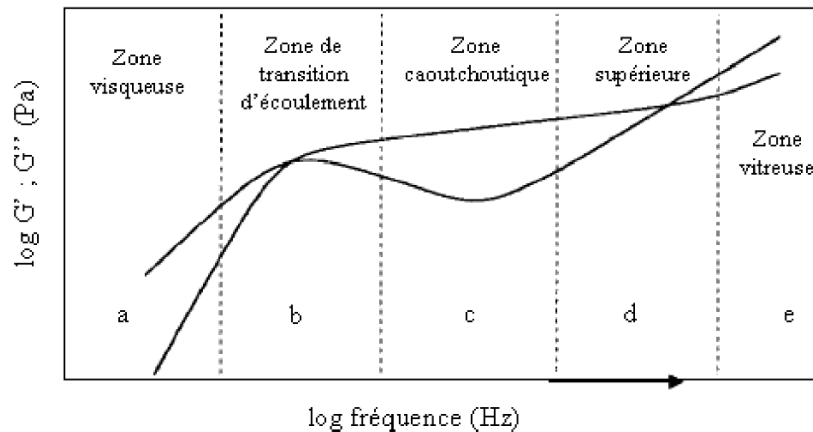


Figure 18 - Modules G' et G'' en fonction de la fréquence angulaire [15]

5 zones sont alors déterminées [15]

- Zone visqueuse ou terminale* : l'écoulement est visqueux $G' < G''$, $G' \propto 2\omega$ et $G'' \propto \omega$. Tous les matériaux possèdent cette zone. Son apparition dépend du rhéomètre qui peut la détecter ou non, puisque dans cette région les temps de relaxation sont très longs et donc nécessitant des fréquences de sollicitations très faibles.
- Zone de transition d'écoulement* : elle est nommée ainsi car dans cette zone, les deux modules sont du même ordre de grandeur. Le point d'intersection des deux modules ($G' = G''$) apparaît souvent.
- Le plateau ou la zone caoutchoutique* : dans cette région, le comportement élastique domine. Cette zone est marquée par un plateau de G' , avec une légère augmentation avec la fréquence. Le module de perte G'' est toujours inférieur à G' .
- Zone supérieure* : c'est la zone du deuxième point de croisement entre les deux modules ($G' = G''$). La deuxième fréquence critique définit un deuxième temps de relaxation. A ce stade et aux fréquences élevées, G'' est supérieur à G' .
- Zone vitreuse* : cette zone est caractérisée par une augmentation rapide du module de perte G'' qui devient dominant par rapport au module de conservation G' .

Une autre façon de représenter les propriétés viscoélastiques que nous venons de décrire est par la viscosité dynamique complexe. Elle est une mesure de la résistance générale du matériau à l'écoulement en fonction de la vitesse de cisaillement. Elle s'exprime suivant :

$$\eta^* = G^*(\omega)/i\omega = \eta'(\omega) - i \eta''(\omega) \quad (6)$$

D'où découlent les relations :

$$\eta'(\omega) = G''(\omega)/\omega; \quad \eta''(\omega) = G'(\omega)/\omega \quad (7)$$

La viscosité dynamique peut être représentée sur un plan complexe ($\eta''(\omega)$ en fonction de $\eta'(\omega)$) en repère orthonormé (figure 19), et la courbe résultante suit une distribution Cole-Cole.

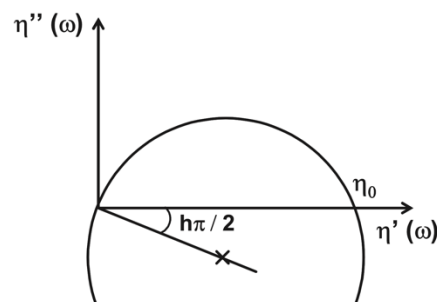


Figure 19 - Représentation de Cole-Cole [16]

Ceci conduit à un arc de cercle qui passe par l'origine et le point d'intersection avec l'axe des abscisses donne la viscosité à cisaillement nul η_0 ou viscosité Newtonienne :

$$\eta_0 = |\eta^*|_{\omega \rightarrow 0} = |\eta'|_{\omega \rightarrow 0} \quad (8)$$

La viscosité Newtonienne constitue une mesure de la masse moléculaire d'un polymère, puisque :

$$\eta_0 = K M_w^a \quad (9)$$

$a = 3,4$ pour les polymères de haute masse moléculaire.

Ainsi, des variations de viscosité permettront de mettre en évidence des variations de longueur des chaînes macromoléculaires. Étant donné la puissance affectée à la masse, une petite

variation de masse moléculaire moyenne engendrera une variation de viscosité de grande amplitude.

Selon le diagramme Cole-Cole, le paramètre appelé h est un indicateur de la largeur de la distribution des masses moléculaires. Il caractérise l'excentricité par rapport à l'axe des réels et peut être déterminé par l'angle entre l'axe des abscisses et le rayon de l'arc de cercle passant par l'origine ; cet angle vaut en fait $h\pi/2$. [16] :

2.C.4.2. Corrélation entre la température et la force normale

La forme générale du tenseur des contraintes σ associé à un cisaillement s'exprime selon la forme suivante pour un repère orthonormé où 1, 2, et 3 sont les directions des axes respectifs [17]

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \quad (10)$$

En rhéologie, les quantités suivantes ont été définies :

$$N_1 = \sigma_{11} - \sigma_{22} \quad (11)$$

$$N_2 = \sigma_{22} - \sigma_{33} \quad (12)$$

$$\tau = \sigma_{ij} \text{ avec } i \neq j \quad (13)$$

Où N_1 est première différence de contraintes normales, N_2 est deuxième différence de contraintes normales et τ la contrainte de cisaillement. Cependant, une déformation peut être due non seulement à une contrainte mécanique mais également à une variation de température qui modifie la densité du matériau, selon les équations : [18].

$$\gamma = \gamma^M + \gamma^T \quad (14)$$

$$\gamma^T = \alpha \times \Delta T \quad (15)$$

Où γ^M et γ^T sont respectivement les déformations mécaniques et thermiques, α est le coefficient de dilatation thermique et ΔT la variation de température. Dans le cas des matériaux polymères, les déformations thermiques sont orthotropes. Par conséquent, sont prises en compte les contraintes d'extension, c'est-à-dire la diagonale principale du tenseur σ (σ_{11} , σ_{22} , σ_{33}) [19]. Ainsi sur la base de ce qui a été vu, en cas de déformations thermiques, il est possible d'analyser les contraintes à travers les valeurs de N_1 et N_2 . N_2 est par contre beaucoup plus délicat à mesurer et peu de valeurs fiables existent dans la littérature [17].

2.C.4.3. Suivi de l'évolution moléculaire par rhéologie à l'état fondu

Ainsi, les propriétés rhéologiques sont très sensibles à toute évolution de la structure moléculaire du matériau. En particulier les grandeurs rhéologiques déterminées dans la zone terminale (viscoélasticité à l'état fondu) rendant compte de l'évolution physique (paramètre moléculaire) du matériau au cours de son vieillissement UV [20]. Au cours du photo-vieillissement, coupures de chaînes et/ou recombinaisons sont observées de façon compétitive. Généralement, l'une de ces réactions est prédominante et définit le comportement global du matériau sous exposition UV. Les coupures de chaînes conduisent à une plus grande mobilité moléculaire (diminution des masses) et se traduisent par un renforcement du caractère visqueux du matériau. Au contraire, les recombinaisons génèrent des liaisons covalentes interchaînes susceptibles de conduire à la formation d'un réseau tridimensionnel (réticulation). Ce phénomène se traduit par un renforcement du caractère élastique du matériau. [16].

2.C.4.4. Description de l'appareil

Le rhéomètre utilisé est un ARES-Rheometric Scientific (avec le logiciel TA ORCHESTRATOR). Ce rhéomètre travaille à déformation imposée, et est destiné à évaluer les propriétés viscoélastiques des matériaux. Les rhéomètres à déformation contrôlée utilisent un

moteur pour soumettre l'échantillon à une déformation et un capteur séparé pour mesurer la contrainte induite dans l'échantillon.

Nous travaillons avec des plateaux parallèles de 8mm de diamètre et un entrefer d'environ 1mm (figure 20) à température fixée légèrement au-dessus de la température de fusion de chaque matériau. Pour toutes les analyses en dynamique, les valeurs de l'amplitude de la déformation ont été vérifiées afin de s'assurer que toutes les mesures ont été effectuées dans le domaine de viscoélasticité linéaire, un balayage de fréquences allant de 0,1 à 100 rad/s a été réalisé.

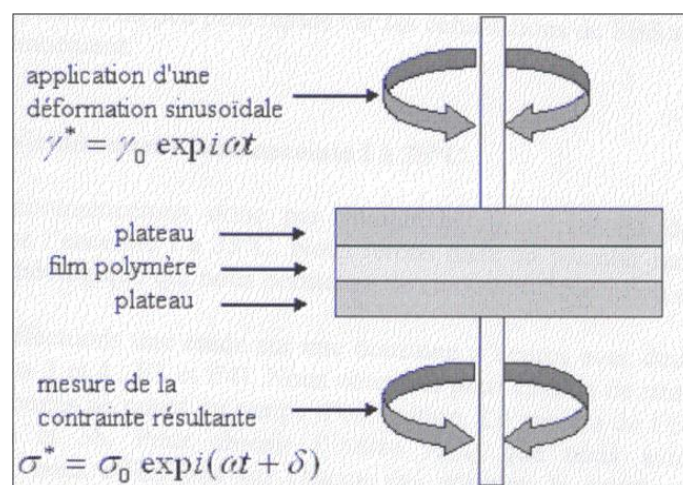


Figure 20- Schéma des plateaux du rhéomètre [16]

Les protocoles expérimentaux mis au point dans le cadre de cette thèse pour les analyses de rhéologie sont décrits dans les chapitres 3 et 4.

2.C.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou *Scanning Electron Microscopy (SEM)* en anglais est une technique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière.

Le principe d'un MEB (figure 21) se base sur l'utilisation d'une sonde électronique fine (faisceau d'électrons) qui vient être projetée sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont

accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée.

En particulier, un microscope électronique à balayage est essentiellement composé d'un canon à électrons et d'une colonne électronique, dont la fonction est de produire une sonde électronique fine sur l'échantillon, d'une platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions et de détecteurs permettant de capter et d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon. En outre l'appareil doit nécessairement être équipé d'un système de pompes à vide [21].

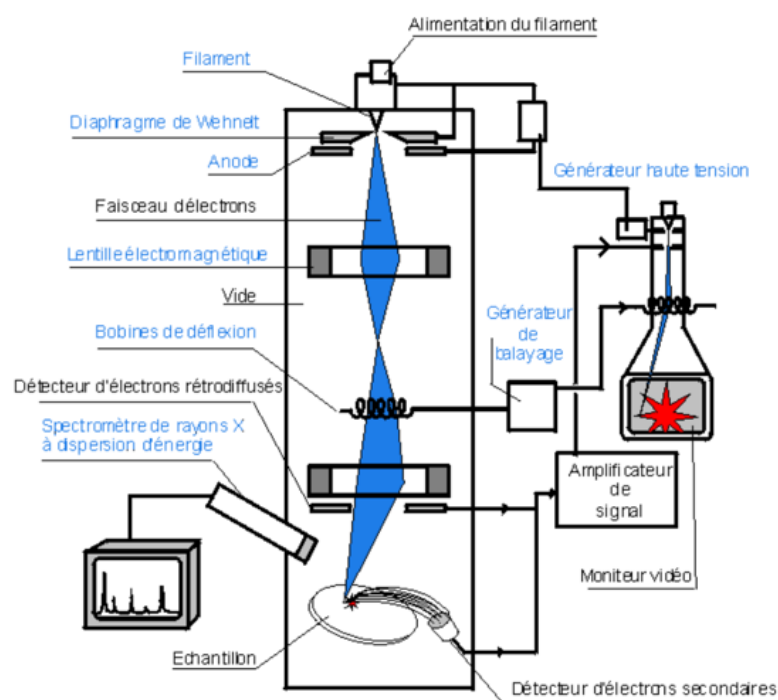


Figure 21 - Schéma simplifié du microscope électronique à balayage [21].

2.C.6. Tomographie aux rayons X

La tomographie aux rayons x est une technique d'imagerie, très utilisée dans l'imagerie médicale, ainsi qu'en géophysique, en astrophysique et en mécanique des matériaux. Cette technique permet de reconstruire le volume d'un objet à partir d'une série de mesures effectuées depuis l'extérieur de cet objet. Ces mesures peuvent être effectuées à la surface même ou à une certaine distance. Le résultat est une reconstruction de certaines propriétés de l'intérieur de l'objet, selon le type d'information que fournissent les capteurs (capture d'une particule, pression acoustique, atténuation d'un faisceau lumineux, différence de vitesse ou de polarisation d'ondes sismique etc.) [22].

La tomographie est basée sur l'absorption différentielle des rayons X en fonction de la densité de matière mais elle exploite un grand nombre de vues réalisées suivant différents angles par rotation de l'objet et suivant plusieurs positions en hauteur (figure 22). Les différentes vues permettent de déterminer l'absorption de chaque élément de volume appelé « voxels » et ainsi de reconstituer l'objet en trois dimensions. Il est alors possible d'obtenir plusieurs représentations du volume de l'objet, dont la visualisation sous forme de coupes virtuelles. Cette représentation est la plus conventionnelle et la plus pratique pour déterminer des taux de porosités ou mesurer des discontinuités. Pour examiner la totalité du volume, il suffit de faire défiler à l'écran les coupes 2D.

Dans la recherche et le développement, on a particulièrement utilisé la micro-tomographie (ou la nano-tomographie). Cette typologie de tomographie permet l'analyse fine des microstructures de matériaux ou la détection et la reconstruction de la géométrie de défauts internes à des fins de calcul de structure pour quantifier par exemple l'impact des imperfections et/ou de la porosité sur la tenue mécanique [23].

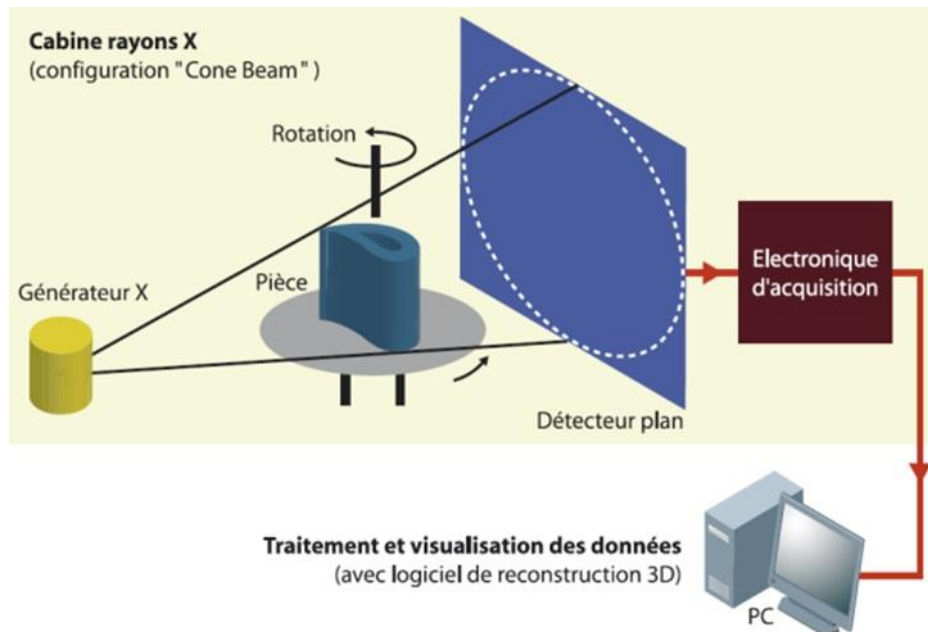


Figure 22 - Schéma simplifié du principe de fonctionnement de la tomographie aux rayons X [23].

2.C.7. Caractérisation mécanique

2.C.7.1. Essai de traction

L'essai de traction constitue un des essais les plus utilisés pour la caractérisation mécanique des matériaux. Étant purement uniaxial - du moins tant qu'il n'y a pas de striction (diminution catastrophique de la section de l'éprouvette au centre de celle-ci), il permet de s'affranchir des méthodes de calcul inverse pour aboutir directement à une loi de comportement uniaxial. Il permet de déterminer de nombreuses grandeurs normalisées, comme le module de Young, la contrainte à rupture, la contrainte maximale, la limites d'élasticité, etc. Nous donnons ici tout d'abord la description générale d'une machine de traction.

Une machine de traction (figure 23) est constituée d'un bâti portant une traverse mobile. L'éprouvette de traction, vissée ou enserrée entre des mors, selon sa géométrie, est amarrée à sa partie inférieure à la base de la machine et à sa partie supérieure à la traverse mobile. Le déplacement de la traverse vers le haut réalise la traction. Une machine de traction comporte une cellule de charge, qui permet de mesurer l'effort appliqué à l'éprouvette et le déplacement de l'éprouvette peut être suivi de diverses façons. Les dispositifs expérimentaux sont

généralement asservis et peuvent être pilotés à vitesse de montée en charge, à charge constante, à vitesse de déformation constante, etc. selon ce qui peut être proposé par le système de pilotage.

Pour ce travail, toutes les méthodes de test de traction et toutes les géométries des éprouvettes sont conformes à la norme ASTM D638.

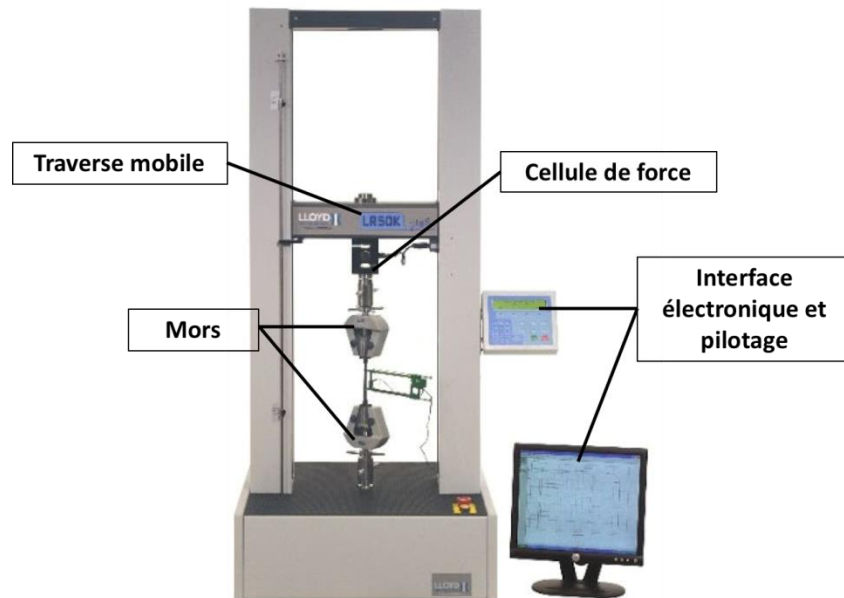


Figure 23 – Exemple de machine pour essais mécanique de traction.

2.C.7.2. Essais d'impact avec éprouvette Charpy

Les essais d'impact permettent de caractériser la fragilisation d'un matériau. Ils consistent à rompre une éprouvette entaillée (l'entaille a pour but de fragiliser le matériau) - éprouvette Charpy - sous l'impact d'un "mouton-pendule" (figure 24). On mesure l'énergie absorbée par la rupture, ce qui permet de remonter à la résilience du matériau (énergie absorbée ramenée à la surface en J/cm^2). Les valeurs d'énergie obtenues dépendent de différents phénomènes et paramètres, tels que la géométrie de l'éprouvette et du couteau, une plastification potentiellement intense (si le matériau n'est pas fragile). Pour ce travail, toutes les méthodes de test d'impact et toutes les géométries des éprouvettes sont conformes à la norme ASTM D256.

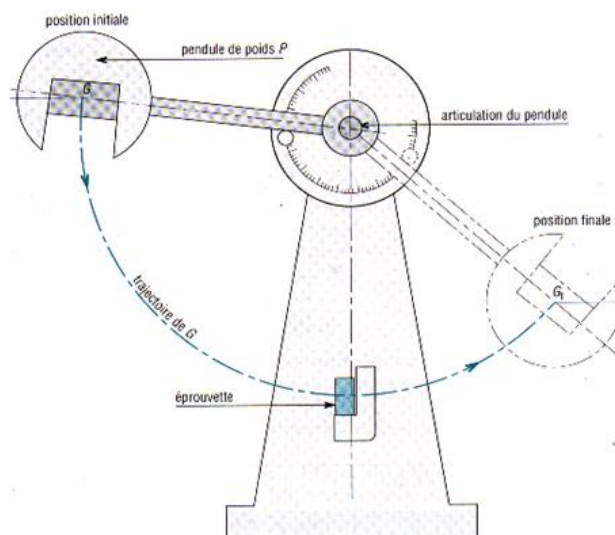


Figure 24 – Exemple de machine pour essais mécanique de choc Charpy [24].

2.C.8. Enceinte de photo-vieillissement accéléré

Les échantillons sont soumis à un vieillissement UV accéléré pour reproduire le vieillissement climatique naturel en accélérant la cinétique de photooxydation sans déformer les mécanismes. Il existe différents dispositifs développés par le Laboratoire, nous avons utilisé une enceinte elliptique de type SEPAP (Service d'Etude du Photovieillissement Accéléré des Polymères) [16]. Cette enceinte comporte une lampe moyenne pression à vapeur de mercure 400W qui émet un spectre de raies (figure 25) à des longueurs d'onde supérieures à 300nm. Les échantillons dans leur porte-échantillon sont placés sur une tourelle cylindrique animée d'un mouvement de rotation circulaire uniforme. La distance des lampes aux surfaces des échantillons est de 20 cm. La température à la surface des échantillons est contrôlée et régulée à l'aide d'une sonde qui commande le fonctionnement d'un ventilateur permettant l'évacuation de la chaleur produite par la lampe. Pour notre travail, ces irradiations ont été menées à 60°C.

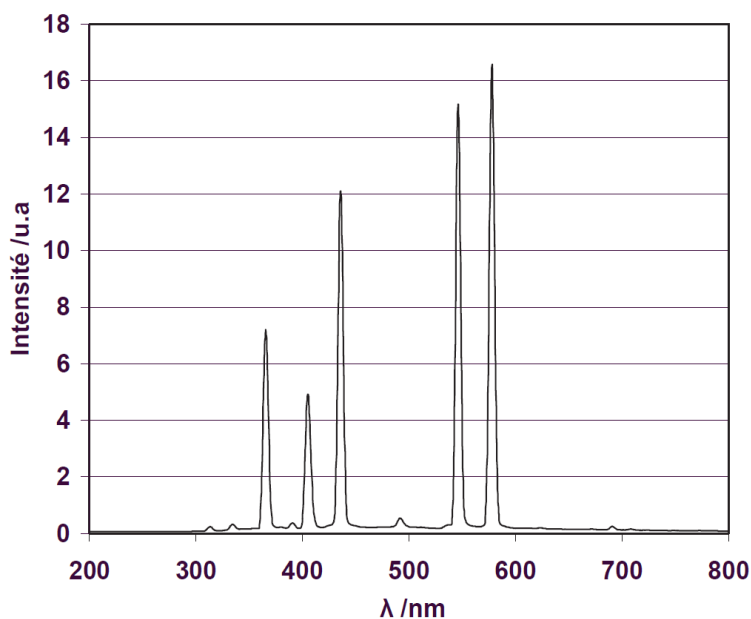


Figure 25 - Spectre d'émission des lampes à moyenne pression à vapeur de mercure 400W [16].

2.C.9. Spectroscopie ultraviolet-visible

La spectroscopie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (100 nm – 400 nm), du visible (400 nm – 750 nm). Soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions électronique(s). Le spectre électronique est la fonction qui relie l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde. La spectroscopie ultraviolet-visible est une méthode utilisée en routine pour l'étude quantitative des solutions de métaux de transition et des composés organiques fortement conjugués. Les substrats analysés peuvent être en phase gazeuse, liquide et solide. L'instrument utilisé pour effectuer un spectre UV-visible est appelé spectrophotomètre UV-visible. Il mesure l'intensité de la lumière (I) passant au travers d'un échantillon et la compare à l'intensité de la lumière passant dans un échantillon de référence identique (I_0). Le rapport, appelé transmittance T est habituellement exprimé en pourcent (%). L'absorbance, A , est exprimée à partir de la transmittance:

$$A = -\log(T) \quad (16)$$

Les éléments de base du spectrophotomètre sont une source lumineuse, un support pour l'échantillon, un monochromateur (généralement équipé d'un réseau de diffraction) afin de séparer les différentes longueurs d'onde de la lumière, et un détecteur [25].

Référence

1. El Youbi, M. S., & Ahmed, E. (2017). Development and study of physical, chemical and mechanical properties of a new formulation of cement of a varying percentage of natural pozzolan. *J. Chem. Technol. Met*, 52(5), 873-884.
2. Sbaffoni, S., Boni, M. R., & Vaccari, M. (2015). Potential of compost mixed with tuff and pozzolana in site restoration. *Waste Management*, 39, 146-157.
3. Ingeo Resin. https://www.natureworkslc.com/~media/Files/NatureWorks/Technical-Documents/One-Pagers/ingeo-resin-grades-brochure_pdf.pdf. (accessed 28 July 2019).
4. H. Askanian, D. Muranaka de Lima, S. Commereuc, & V. Verney, Toward a better understanding of the fused deposition modeling process: comparison with injection molding, 3D Printing and Additive Manufacturing. 5(4) (2018) 319-327.
5. Born, M., & Wolf, E. (1999). Principles of Optics, 7th (expanded) edition. *United Kingdom: Press Syndicate of the University of Cambridge*, 461.
6. https://fr.wikipedia.org/wiki/Granulométrie_laser
7. Mie, G. (1908). Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Annalen der physik*, 330(3), 377-445.
8. Mereib, D. (2018). *Fabrication et caractérisation des matériaux composites lamellaires à matrice Ti et TA6V* (Doctoral dissertation, Bordeaux).
9. Chartoff, R. P., & Sircar, A. K. (2002). Thermal analysis of polymers. *Encyclopedia of polymer science and technology*.
10. Faraj, J. (2016). *Analyse thermocinétique de la cristallisation en milieu confiné d'un composite à base d'une résine thermoplastique (Polyamide 66)* (Doctoral dissertation, Nantes).
11. Avrami, M. (1939). Kinetics of phase change. I General theory. *The Journal of chemical physics*, 7(12), 1103-1112.
12. Boyard, N., Pignon, B., Sobotka, V., & Delaunay, D. (2018). Crystallization kinetics of thermoplastic polymers by rapid cooling and under pressure. *REVUE DES COMPOSITES ET DES MATERIAUX AVANCES-JOURNAL OF COMPOSITE AND ADVANCED MATERIALS*, 28(1), 111-134.
13. BOUTAOUS, M. H., REFAA, Z., ROUSSET, F., ZINET, M., XIN, S., & BOURGIN, P. (2013, December). Analyse de la cristallisation du PLA (Acide PolyLactique) sous écoulement: quantification des effets thermique et mécanique. In *Congrès français de mécanique*. AFM, Maison de la Mécanique, 39/41 rue Louis Blanc, 92400 Courbevoie, France (FR).

14. Ferry, J. D. (1980). *Viscoelastic properties of polymers*. John Wiley & Sons.
15. Couarraze, G., & Grossiord, J. L. (2000). Initiation à la rhéologie, 3è éd. *Editions TEC & DOC, Paris, France*.
16. Askanian, H. (2011). *Etude de la durabilité de matériaux respectueux de l'environnement/biocomposites* (Doctoral dissertation).
17. Agassant, J. F., Avenas, P., Sergent, J. P., Vergnes, B., & Vincent, M. (1996). *La mise en forme des matières plastiques*.
18. McGowan, J. C. (1969). The effects of pressure and temperature on the densities of liquid polymers. *Polymer*, 10, 841-848.
19. Paul A. Lagace © 2001-diapositiveCommereuc, S. *Journal of Chemical Education* 1999, 76, 1528-1532.
21. https://fr.wikipedia.org/wiki/Microscopie_électronique_à_balayage
22. https://fr.wikipedia.org/wiki/Microtomographie_aux_rayons_Xhttps://metalblog.ctif.com/2017/11/09/le-controle-des-pieces-par-tomographie-aux-rayons-x
24. <https://www.cours-et-exercices.com/2016/04/essai-de-resilience-les-essais.html>
25. https://en.wikipedia.org/wiki/Ultraviolet-visible_spectroscopy

*Chapitre 3: Effet du profil de température
lors de l'impression 3D sur le
comportement des matériaux polymères*

3.A. Introduction

Un aspect important du procédé d'impression 3D par le fil fondu est l'influence de l'échange thermique entre le matériau polymère et le milieu environnant pendant l'impression. En particulier, l'échange thermique est lié à nombreux facteurs tels que : le temps de dépose du polymère, la température de la buse, la température du lit d'impression et du milieu environnant, les propriétés thermiques du matériau, etc. Ces facteurs affectent par conséquent la vitesse de refroidissement du matériau et donc la cohésion entre les couches de la pièce imprimée. Cependant, la mesure du profil thermique lors de l'impression avec les techniques actuellement disponibles est extrêmement complexe. L'utilisation de simulations peut être une alternative pour analyser plus en détail l'histoire thermique et l'évolution de la cristallisation dans différentes conditions d'impression.

Ce chapitre présente une publication traitant de l'étude de l'effet de l'histoire thermique lors de l'impression de deux filaments polymères commerciaux sur les propriétés finales des échantillons imprimés en 3D. En particulier, le profil thermique et l'évolution de la cristallisation lors de l'impression ont été analysés avec une simulation numérique et les résultats ont été comparés aux propriétés rhéologiques du matériau et morphologiques/mécaniques des pièces imprimées en 3D.

3D PRINTING AND ADDITIVE MANUFACTURING
Volume 00, Number 00, 2020
© Mary Ann Liebert, Inc.
DOI: 10.1089/3dp.2020.0175

ORIGINAL ARTICLE

Effect of 3D Printing Temperature Profile on Polymer Materials Behavior

AU1 ► Nicola Schiavone, Vincent Verney, and Haroutioun Askanian

Abstract

This article presents the effect analysis of the printing time sequences on the mechanical properties in correlation with the crystallization kinetics and rheological behavior. For this purpose, two printing order of 3D printed samples (printed simultaneously or in sequence) were chosen. In addition, two different infill patterns (line and gyroid) and building directions (horizontal and vertical) have been used. Concerning the polymer filaments, two commercial polylactic acid (PLA 3D870 and PLA 3D850) having different crystallization kinetics were used. The effect of the printing time delay between each layer on the temperature profile and the crystallization evolution was studied using a finite element analysis method simulation. The simulation results show a greater thermal excursion for longer delay times between the layers and with a crystallization degree evolution characterized by a step pattern. Moreover, a major density of crystals appears in the center of the final part. A new approach was adapted to measure the volumetric contraction of the material as a function of the temperature; it was performed with a gap test using a rotational rheometer under static conditions (without external deformation). The normal force measured from the test has shown a faster and higher increase of the contraction for the material with faster crystallization kinetics and with a higher degree of crystallinity. The results concerning the tensile properties show better rigidity for the samples printed in sequence due to the minor time of delay between the deposited layers. The mesostructure of the printed parts was analyzed with an X-ray tomography and a scanning electron microscope. The highest difference is presented from the PLA 3D870 characterized by the highest rate of crystallization resulting in more microvoids compared with the PLA 3D850, due to the less welding cohesion between the layers.

Keywords: material extrusion process, thermal simulation, crystallization kinetics, DSC, rheology, mechanical properties, X-ray tomography

Introduction

AU2 ► IN THE FIELD of additive manufacturing (AM), different AM technologies are developed continuously to give more flexibility to the choice of materials (metals, polymers, ceramics, etc.). There was a strong interest for the material extrusion process (MEP), and in the literature, the effects of process parameters on the mechanical properties of different commercial polymer filaments as ABS, PLA, PEEK, and PC have been studied.^{1–3}

Although different studies have been conducted from various points of view, there is a lack of experimental information concerning the effect of printing time sequences on the mechanical properties in function of the 3D infill pattern

and crystallization kinetics/rheological behavior of the polymers used. This knowledge could be of interest in case of studies such as the one presented by Li *et al.*,⁴ they have studied a way to minimize the material consumption by optimizing the internal density shape modeling of 3D printing objects, without loss of the mechanical properties. Also, the case study analyzed by Podroužek *et al.*,⁵ which regard the bio-based 3D infill pattern used in 3D printing. This approach is useful for generative design, such as the presented branching structure, or any complex shape and boundary condition.

About the rheological behavior of the polymers used in MEP fabrication, several studies have been performed for food application. However, for the 3D printing polymers, the

current most used rheological measurements to analyze the viscoelastic behavior are steady-shear flow curves, oscillatory data, creep, and temperature sweeps.⁶ In other words, in the literature, the possibility of analyzing the viscoelastic behavior of the polymeric material under static conditions (without external deformation) through the measure of the normal force is not yet considered. Concerning the effect of the crystallinity degree of the materials used in MEP, higher crystallinity of the printed part corresponds to a high tensile and impact strength.^{7–13} Specifically, the results obtained in the literature suggest that the final properties of the final piece can be modulated as a function of the applied thermal history, which has an effect on the crystalline structure of the material.

An important point is related to the influence of surrounding heat transfer of the printed part in the printer chamber. Concerning this aspect, the cooling rate has a relevant effect on the mesostructure, the bond strength, and the residual strain of the printed part.

However, the analysis of the thermal profile that occurs during printing is complex to measure given the complexity of the process. Although some studies on the effect of crystallinity on the mechanical properties of parts 3D printed using PLA or PEEK have been conducted,^{14,15} there is a lack of experimental information concerning the effect of printing time sequences on the crystallization kinetic behavior of the polymers used in the field of the MEP.

In the literature, researchers have obtained different mathematical models and implemented simulations to better describe the temperature profile during the deposition process. Therefore, the use of simulations can be an alternative to analyze in more detail the thermal history and the crystallization evolution in different printing conditions.^{16–22}

In a previous article,⁸ the effect of the printing order was studied on the mechanical properties of the final printing part with different build orientation obtaining interesting results.

In this work, two kinds of commercial PLA filaments for MEP fabrication with different thermal behaviors were used. The thermal decomposition was studied with a thermogravimetric analysis (TGA), whereas the thermal parameters and the kinetics of crystallization were investigated with a differential scanning calorimetry analysis. Finite element analysis was used to determine the temperature history and crystallization kinetics of the raster lines for different deposition time sequences of printing. The same two kinds of PLA filaments for MEP fabrication were used to compare the effect of the delay printing times on the mechanical properties in correlation with the crystallization kinetics. The temperature range calculated during the simulation was used as an indication to choose the temperatures for the rheological experiments. In particular, the rheological behaviors in dynamic and quiescent condition were explored with a rotation rheometer. Concerning the morphology, an X-ray radiography and tomography was used to analyze the porosity structure of the tensile test samples, while the fracture cross section of the tensile specimens was observed with a scanning electron microscope (SEM).

Simulation of Heat Transfer During Raster Line Deposition

The temperature and the crystallization kinetic evolution on the raster line section of the printed part were evaluated by

the finite element analysis method based on the continuous media theory. This simulation aims to analyze the temperature and crystallization kinetic evolutions for different deposition times of the 3D printing part layers.

Crystallization evolution prevision by the Nakamura model

To calculate the overall crystallization kinetic profiles in function of temperature and time, the model developed by Nakamura (1972) was used in the time differential form: ◀AU5

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = nK(T)(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1-1/n},$$

where $\alpha(t, T)$ is the crystallization degree defined as the ratio between the crystallized volume x_c and the crystallizable volume x_∞ , n is the Avrami exponent, and $K(T)$ is the Nakamura and Avrami rate constant.

Nakamura and Avrami rate constant

The Nakamura and Avrami rate constant can be expressed by the Hoffman-Lauritzen theory:

$$K(T) = \ln(2)^{1/n} K_0 \exp\left(\frac{-U}{R(T-T_\infty)}\right) \exp\left(\frac{-K_g(T+T_0)}{2T^2(T_0-T)}\right),$$

where K_0 is the pre-exponential constant and $U=6270$ J/mol, which is the universal value of the activation energy of the crystallization transport. R is the universal gas constant (8.314 J/mol K) and $T_\infty = T_G - 30$ K is the temperature at which the crystallization transport finishes in relation of the glass transition temperature T_G . T_0 is the equilibrium melting point, which can be determined by the Hoffman-Weeks construction, while K_g is related to the nucleation.^{23,24}

Heat transfer process during raster line deposition

The model that governs the heat transfer process during the deposition is given by the energy equation coupled with the crystallization latent heat term. The crystallization latent term is equal to:

$$\rho \Delta H_c \frac{\partial \alpha}{\partial t}$$

and the final equation is given as follows:

$$\rho C \frac{\partial T}{\partial t} = k \nabla^2 T + \rho \Delta H_c \frac{\partial \alpha}{\partial t},$$

where ρ is the material density (kg/m³), C is the specific heat (W/kg K), T is the temperature (K) function of x , y and t , t is time (s), k is the thermal conductivity (W/m K), and ΔH_c is the crystallization enthalpy. For this simulation, the following approximations were considered: material density, specific heat, and thermal conductivity had constant value, and no irradiation phenomena were studied. The boundary conditions for an MEP system are function of the deposition sequence. For this study, it was used for adjacent raster lines the transport by conduction, while the convection was considered for the heat transport between the material and the 3D

EFFECT OF 3D PRINTING TEMPERATURE PROFILE

3

printer room environment since the movement of the head and the extrusion plate perturb the surrounding air.²²

- F1 ► The simulation was performed with COMSOL[®] 5.5 software using 2D domain. The used deposition sequence is schematically described in Figure 1 where the raster line deposition starts with L1 and finishes with L18. Two different deposition time sequences were simulated (DTS1 and DTS2) using different delay time per layer. In particular, 0 s of delay per layer was used for DTS1 and 30 s for DTS2. Moreover, the simulation of the last layer is completed after 30 s for both case studies. The parameters used for the calculus are reported in Table 1. The average printer room temperature was measured experimentally.
- T1 ►

AU6 ► Materials and Methods

Materials

The polymer filaments used in this work are the commercial PLA provided by NatureWorks named Ingeo Biopolymer 3D850 (transparent) and 3D870 (white) with a diameter of 2.85 mm. The supplier's properties are reported in Table 2. Before each experiment, the polymer was dried to remove all the water content.

T2 ►

Thermal characterization

TGA was performed using a PerkinElmer TGA 4000, at a heating rate of 10°C/min under N₂ atmosphere from 30°C to 600°C.

The study of the thermal properties and crystallization kinetics was carried out on samples using a differential scanning calorimetry (Mettler DSC-3+), calibrated with high-purity standards. A mass ranging between 6 and 12 mg was used for analysis, and the samples were covered in an aluminum pan. The calorimetric measurement was performed under inert atmosphere (N₂ flow) at a heating rate of 10°C/min in the temperature range from 25°C to 210°C using a heat/cool/heat method. The glass transition temperature (T_g), melting temperature (T_m), and crystallization enthalpy (ΔH_c) were measured from the cooling and second heating thermograms. The degree of crystallinity (x_c) from the second heating and the crystalline phase amount can be estimated by

TABLE 1. MODEL PARAMETERS

Parameters	Values	
Raster line geometry	Rectangular: 0.4 × 0.15 mm	
Material density, kg/m ³	1200 ⁴⁶	
Initial temperature T_0 , K	488.15	
Average printer room temperature T_a , K	310.15	
Bed temperature, K	337.15	
Specific heat, W/kg K	15500 ⁴⁷	
Thermal conductivity, W/m ² K	0.15 ⁴⁸	◀ AU24
Convective heat transfer coefficient, W/m K	70 ²²	

dividing the measured melting enthalpy by the enthalpy of theoretical 100% crystalline PLA:

$$x_c = \frac{\Delta H_{cc} - \Delta H_m}{\Delta H^0 \times (x_{pol})},$$

where the value of x_{pol} was the fraction of polymer. In the case of MEP filament with a white colorant, the fraction was measured from the TGA. In this work, x_c was determined considering the enthalpy of fusion equal to 93 J/g for 100% crystalline PLA.²⁵

To study the crystallization kinetics in isothermal condition, the samples were heated from 25°C to 210°C at 40°C/min and held at 210°C for 3 min. Subsequently, it was rapidly cooled (−40°C/min) to the isothermal evaluation temperatures of 105°C, 110°C, 115°C, and 120°C. The samples were held at the isothermal temperature for a sufficient time to allow the complete crystallization. Therefore, only four temperature isotherms are performed in a temperature range (105–120°C, step 5°C). The crystallization kinetics, based on these data, is mainly extrapolated, which may expand a bit the range of uncertainty. After that a heating was performed at 10°C/min until 210°C to estimate the equilibrium melting point (T_0) by the Hoffman–Weeks construction.

The half crystallization time ($t_{0.5}$) is an important parameter, which can be obtained from the plot of relative crystallinity versus the time in isothermal conditions. It is defined

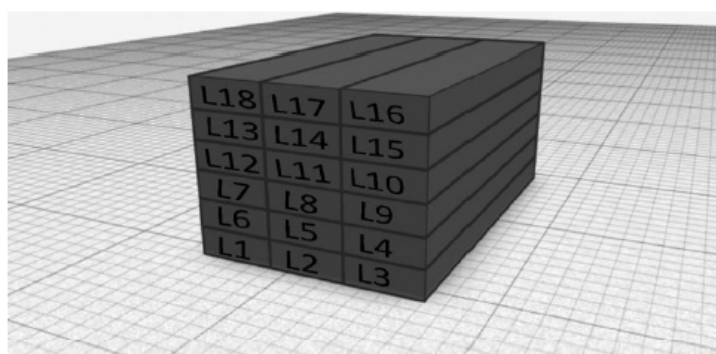


FIG. 1. Schematic representation of the deposition sequence used for the simulation.

TABLE 2. THE POLYMER FILAMENT PROPERTIES⁴⁹

Properties	3D870	3D850	ASTM method
Specific gravity, g/cc	1.22	1.24	D792
Ultimate strength, MPa	40	51	D638
Young's modulus, MPa	2865	2315	D638
Notched Izod impact, J/m	160	118	D256

as the time needed to attain 50% crystallinity. The $t_{0.5}$ is calculated using the following equation:

$$t_{0.5} = (\ln 2 / K)^{1/n},$$

where K is the Avrami rate constant and n the Avrami exponent. The equation of the half crystallization time was obtained starting from the equation of Avrami, which is mostly used to determine the time-dependent relative crystallinity $\alpha(t)$.

$$\alpha(t) = [1 - \exp(-Kr^n)]$$

K and n are parameters related to the temperature, morphology, and nucleation type of the crystalline phase.²⁶

Rheological measurements

An ARES Rheometric Scientific rotational rheometer manufactured by TA instruments, working in oscillatory

shear mode, was used in this work for different rheological analyses. Parallel plate geometry with a diameter of 8 mm was used for all the tests. In all cases, strain amplitude values were verified to ensure the experiments within the linear viscoelastic region.

In the case of shear dynamic measurements, the tests were carried out at different constant temperatures: 185°C, 190°C, 200°C, 210°C, 220°C and a gap height of 1 mm. The range of frequency sweeps was from 0.1 to 100 rad/s. From the data, the storage modulus (G') and loss modulus (G'') were measured and used to plot the master curve. The master curve was represented by the complex viscosity in function of the frequencies. The complex viscosity is the vector form of the complex number given from the real component $\eta' = G'/\omega$ and the imaginary component $\eta'' = G''/\omega$; therefore, it was calculated using the equation $\eta^* = [(\eta')^2 + (\eta'')^2]^{0.5}$.^{27,28}

To investigate the complex viscosity variation through the quiescent isothermal crystallization, the following thermomechanical method has been used: The annealing treatment has been realized at 200°C for 5 min to erase any crystalline fragments that could affect the subsequent crystallization process. Then, a cooling step to the crystallization temperature has been performed with a rate of about 50°C/min. The isothermal crystallization has been investigated at temperature of 105°C, 110°C, 115°C, and 120°C. The complex viscosity has been monitored by dynamic time sweep test at the constant deformation and frequency equal to 0.1% and 1 rad/s, respectively. The choice of a small amplitude oscillatory shearing is crucial to reduce, as much as possible, the disturbance during the crystallization.^{29,30}

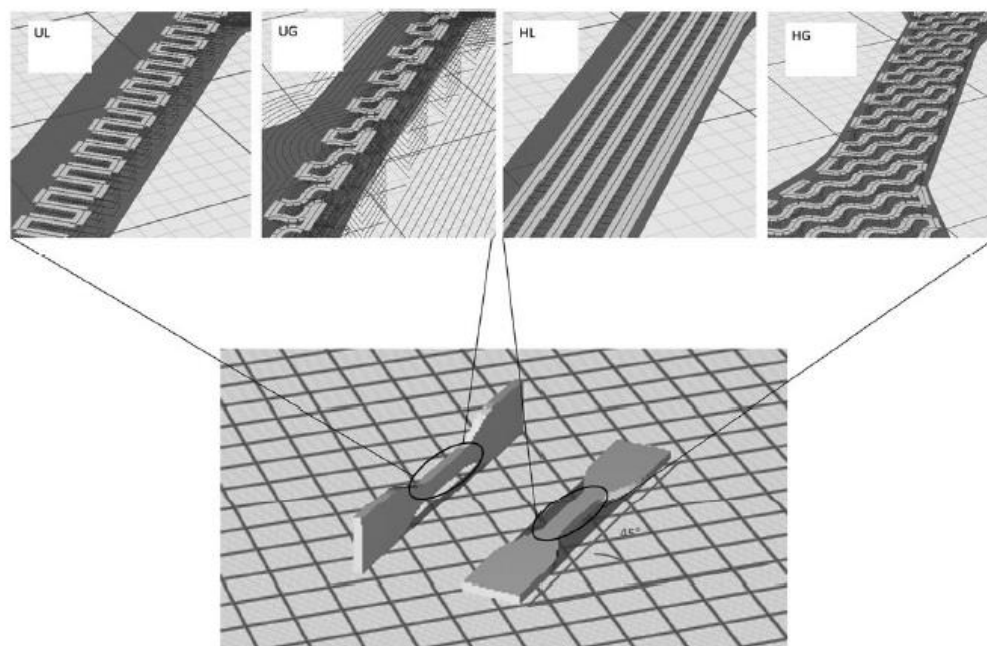


FIG. 2. Simplified scheme of the printing methods and raster angle used.

EFFECT OF 3D PRINTING TEMPERATURE PROFILE

5

The last case of rheological study for this work was the force gap measurement in function of the temperature and time. This test was performed with a force gap test in sequence configuration. The gap was fixed at 1 mm and the temperature profile was characterized by a series of steps, each of 5°C. The initial and final temperatures are 190°C and 100°C, respectively. To ensure a sufficient time range to analyze possible material relaxation which may occur during the layers printing, a duration of 2 min has been set for each step.

Sample printing for mechanical test

The MEP samples were produced using an Ultimaker³ 3D printing machine. The infill pattern, build orientation (horizontal and vertically), and printing order on the mechanical properties of PLA were investigated. For this work, the value of raster angel at 0°/90° was defined (the direction of raster with respect to the loading stress direction with a line infill pattern) considering the part rotated through 45° (Fig. 2).

F2► Figure 2 shows schematically the specimens reference for different types of samples with their abbreviations. The meaning of each abbreviation is reported in Table 3.

T3► AU7► Five specimens for each type were built with two different printing orders; the first set of samples was produced simultaneously (indicated with A1), which means that the printing of the second layer for any sample did not occur until the first layer had been printed for all samples. By contrast, the second set of samples was manufactured in sequence (indicated with A2).

T4► All the samples were printed according to the parameters given in Table 4 and without wall around the infill pattern structure. For the samples printed in vertical build direction, a support was used.

Mechanical tests

The tensile properties were evaluated according to ASTM D638 (IV), using a Lloyd EZ50 mechanical test machine at a crosshead speed of 5 mm/min. Specimen dimensions were 25 mm length, 4 mm width, and 2 mm thickness. Tests were carried out at room temperature; at least five specimens were tested for each sample, and the results were averaged to obtain a mean value. The impact properties were also evaluated according to ASTM D256 using a Pendulum impact testers Zwick/Roell HIT with a pendulum of 50J in Charpy configuration.

X-ray microtomography analysis and scanning electron microscopy

To analyze the morphological structure, a SkyScan 1174 (SkyScan, Belgium) X-ray radiography and tomography was

TABLE 3. SAMPLE REFERENCES FOR THE 3D PRINTED SPECIMENS

Sample types	Printing order	Infill pattern	Built direction
UL-A1	Simultaneously	Line	Vertical
UL-A2	In sequence		
UG-A1	Simultaneously	Gyroid	Horizontal
UG-A2	In sequence		
HL-A1	Simultaneously	Line	
HL-A2	In sequence		
HG-A1	Simultaneously	Gyroid	
HG-A2	In sequence		

TABLE 4. PARAMETERS USED FOR THE PRINTING

Parameter	Value
Nozzle diameter, mm	0.4
Nozzle temperature, °C	215
Layer thickness, mm	0.15
Bed temperature, °C	60
Printing speed for the first layer, mm/s	20
Printing speed for the other layers, mm/s	80
Infill pattern density, %	100

used for image acquisition of the tensile test samples central part. Each sample was placed on a rotating plate while the X-ray beam passed through. The images were recorder by a CCD camera with resolution of 1024×1024 pixels, which revealed different levels of X-ray absorption of the sample. The total exposure time for each sample was 450 s, and the pixel size was 29.7 μm. Two images were taken per angular position and were averaged. After reconstruction of the 3D structure part of about 1.5 cm, the CT analysis software was used to measure the open/close porosity and specific surface of the voids. Furthermore, the isometric projections of the printed parts were obtained using the DataViewer software.

The fractured cross section from the tensile test printed samples was analyzed using the HIROX SH4000M SEM. The coated samples were left to dry at room temperature before SEM could be performed. The SEM analyses were performed at 20 kV and a magnification equal at 41×.

Results and Discussion

Thermal properties

The TGA was carried out to analyze the thermal stability of the polymers used for the MEP filaments and to measure the amount of colorant used for the PLA 3D870. Regarding the kinetics of decomposition, no significant differences between the two PLA are observed, showing the mass loss in the temperature range of 300–550°C and the residual value read for the PLA 3D870 is 2.9% of white colorant.

Differential scanning calorimetry analysis was performed to measure and compare the thermal parameters. The values recovered from the cooling and second heating thermograms are reported in Table 5 for each kind of used PLA (3D850, T5 3D870).

The materials do not show important differences in respect to the glass and melt temperature; furthermore, the PLA 3D870, for the experimental condition used, is characterized by the highest crystallization degree (x_c) and crystallization enthalpy (ΔH_c) compared with the PLA 3D850.

Regarding the crystallization kinetics, the PLA 3D850 and PLA 3D870 have been analyzed in isothermal condition. To visualize the isothermal crystallization kinetics, the degree of crystalline conversion could be used in function of time and constant temperature. The relative crystallinity at different crystallization time, $\alpha(t)$, can be calculated according to the equation:

$$\alpha(t) = \frac{Q_t}{Q_\infty} = \frac{\int_0^t (dH/dt) dt}{\int_0^\infty (dH/dt) dt},$$

where Q_t and Q_∞ is the heat generated at time t and infinite time, respectively, and dH/dt is the rate of heat evolution.

AU25 ► TABLE 5. THERMAL PARAMETERS MEASURED FROM DSC ANALYSIS FOR PLA 3D870 AND PLA 3D850

Polymers	T_g , °C	T_m , °C	X_c , %	ΔH_c , J/g	T_0 , °C	K_0 , 1/s	K_g , K ²
PLA 3D870	64.0	176.0	46.0	28.0	187.2	3.9×10^9	4.4×10^5
PLA 3D850	61.0	177.0	7.0	1.0	195.5	1.1×10^{10}	5.3×10^5

F3 ► Figure 3 shows the relative crystallinity as a function of the time for each polymer and at different crystallization temperatures. As can be seen from the curves, the crystallization half-time increase with the increase of crystallization temperature under the experimental conditions, which meant that slower crystallization rate appears at a higher crystallization temperature. As well known, the changing of the temperature has an effect on the rate of nucleation. In particular, the nucleation decreases when the temperature increase and then the overall crystallization rate decreases.^{31–35}

Instead, it is interesting to observe the large difference between the PLA 3D850 and PLA 3D870 in terms of $t_{1/2}$. In particular, the 3D870 has a higher rate of crystallization with a slight dependent of the $t_{1/2}$ with the crystallization temperature. From 105°C to 120°C, the $\Delta t_{1/2}$ for 3D870 is 0.5 min and for 3D850 is 16 min. The Avrami index measured for the two PLA is 3.6 and 3.3 for PLA 3D870 and PLA 3D850, respectively. The Hoffman–Lauritzen parameters are shown in Table 3. T_0 was estimated finding the cutoff line with the graphic T_m versus T_c , whereas the K_0 and K_g were obtained by a linear least square fitting.^{23,24}

The evident difference in the crystallization behavior observed for the materials used in this study is a point of interest considering the different time of printing in the field of MEP fabrication. Moreover, the crystallization behavior can have an effect of the rheological behavior, very important for the bound welding of the material between the raster lines during the deposition.^{30,36,37}

Temperature profile simulation

The temperature history has a significant impact on the thermal and rheological properties of the polymers. In particular, the MEP could be an important parameter for the bonding quality between each deposited layer and therefore of the mechanical properties of the final product. In the case of semi-crystalline polymers, the cooling rate and the range of temperature during the printing can have a significant effect on the viscous flow mechanism that appears during the sintering of adjacent raster lines.^{16,20–22,38} About these considerations, it was interesting to analyze the effect of the crystallization kinetics respect to the viscosity variation from the molten state to the solid state of the material. For this reason, a simulation was used to analyze more in detail the temperature profile and the crystallization kinetic evolutions of the deposited raster lines during the 3D printing.

The simulation was implemented considering a printing rate of 80 mm/s to print the final 3D part. A rectangular elements were considered as raster lines with a volume dimensions equal to $0.8 \times 0.6 \times 75$ mm, obtaining a printing time of each raster line of 0.9 s. It was considered a perfect contact between each raster line. The average temperatures and crystallization degree on the x - y section for each raster line deposited during printing are shown in Figures 4 and 5, respectively. All the graphs in the figures are arranged on the left column for the sequence DTS1 and right column for DTS2. As can be observed, the average temperature (Fig. 4a, b) at the

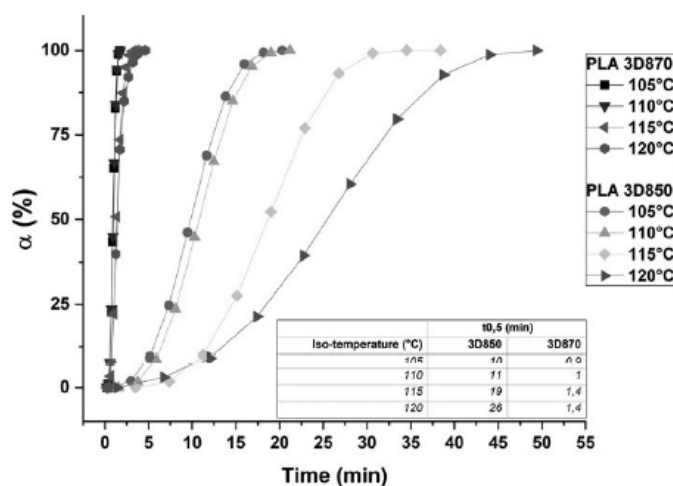


FIG. 3. Relative crystallinity and half-crystallization time at 105°C, 110°C, 115°C, and 120°C for the PLA 3D870 and PLA 3D850.

EFFECT OF 3D PRINTING TEMPERATURE PROFILE

7

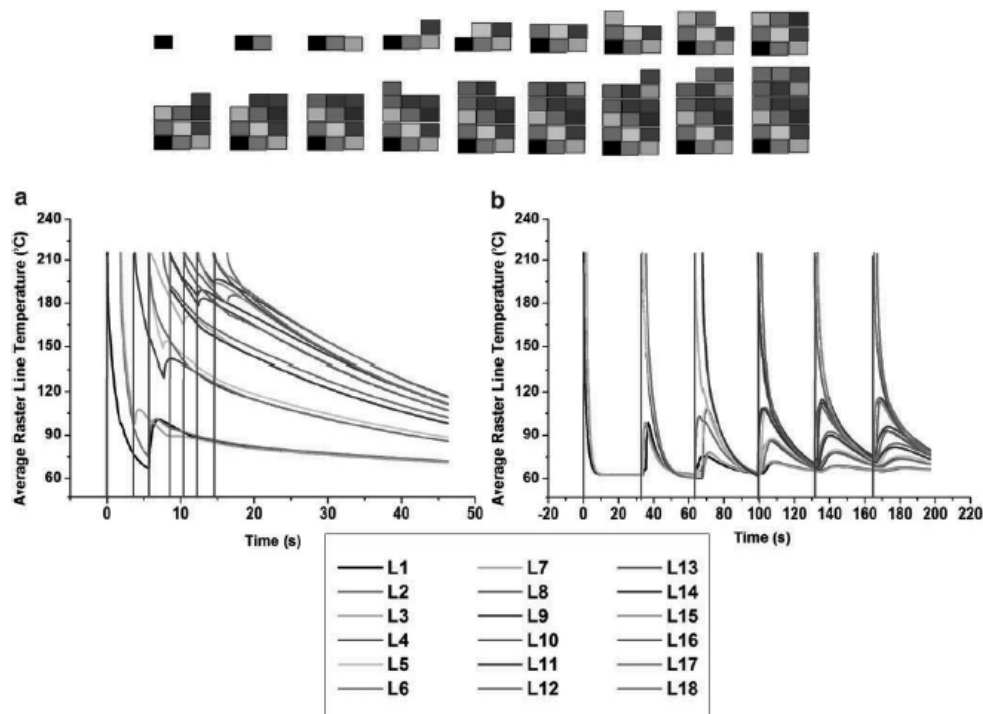


FIG. 4. Average raster line temperature for the DTS1 (a) and DTS2 (b). Initial deposition time of the layers: the perpendicular blue lines. Color images are available online.

beginning of the deposition was the same for each raster line, corresponding at the initial condition value (215°C) used for the calculus. From the temperature profiles, it was possible to analyze the cooling rate during the deposition, marking that the cooling rate slows down adding the raster lines.

The cooling rate depends on the heat exchange that is formed between the raster line deposited and the room of the 3D printer. Thus, the cooling rate reduction denoted in the DTS1 case (Fig. 4a) is due to the low temperature difference that is established by adding a new raster line. In fact, in these set conditions, the previously deposited layers do not have sufficient time to reach a stationary temperature before the arrival of a new raster line.

In contrast, the DTS2 (Fig. 4b) presents a different thermal history since the deposition sequence of each layer had 30 s of delay compared with the DTS1. In this case, the average temperature presents significant heating of the underlying raster lines to the new additions one. Then upon a cooling step that with the addition of successive layers reduces the global rate of cooling.

The graphs in Figure 5 show the average crystallization degree evolution for each raster lines in the case of the PLA 3D870 (Fig. 5a, b) and the PLA 3D850 (Fig. 5c, d). Concerning the case DTS1, no considerable differences are observed between the two types of PLA, remaining close to

0.1% before final cooling. Instead, the crystallization degree of the PLA 3D870 at the end of the simulation is slightly higher for all the raster lines. Regarding the DTS2, a stepwise effect is observed for each layer, highlighting the increase of the crystallization degree rate starting from the fourth layer. This behavior is linked to the re-heating due to the addition of the new layers as analyzed from the temperature profiles. Consequently, the raster lines remain in a more favorable temperature range for the crystallization. In this range, the crystal growth rate raises, which is described by a higher value of the Nakamura and Avrami constant rate. In terms of crystallization profile evolution, the PLA 3D870 presents the highest values, nevertheless, the stairs pattern has no significant differences.

Figure 6 depicts the temperature and the degree of crystallization contour on the section of each raster line at three different times in the case of the PLA 3D870 and for the DTS1 sequence.

As shown in the graphs, the temperature is higher in the center of the piece due to the presence of the surrounding layers, which cause a lower heat exchange and a lower cooling rate. This thermal behavior leads to a higher density of crystals in the center of the layers, consequently on the overall central region of the geometry (time = 189 s). Moreover, if it examines the distribution of crystallinity for the single raster line sections, and it grows from the bottom to the

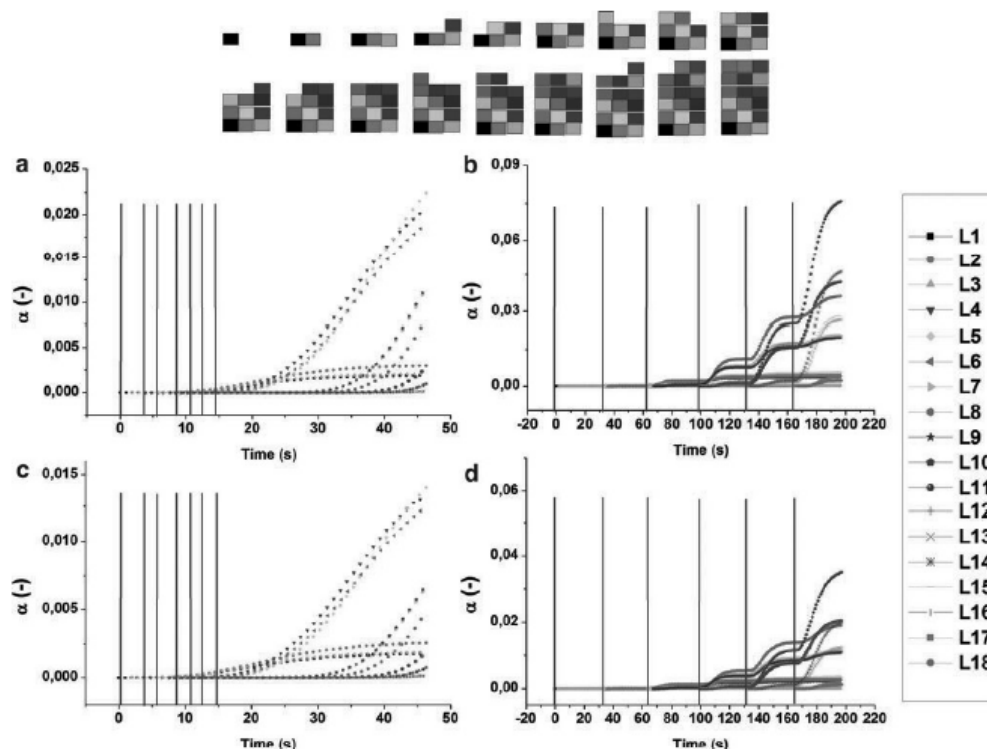


FIG. 5. Average raster line crystallization degree for PLA 3D870 (a, b) and PLA 3D850 (c, d). Initial deposition time of the layers: the perpendicular blue lines. Color images are available online.

up. This result is strictly connected to the temperature difference that occurs in the deposition step, in fact, the bases of the raster lines coincide with a lower temperature being in contact with the cooled layer.

Rheological behavior

The master curve obtained with a frequency sweep test is reported in Figure 7a. The figure displays the complex viscosity at different temperatures for both studied PLAs. The results show a viscosity reduction with the increase of the temperature, and a negligible difference of the shear thinning behavior between the materials. As noted in other studies,⁸ the typical temperatures used for the printing are relatively high concerning the thermal stability of the PLA, including in the range equal to 200–230°C. However, the residence time of the material in the 3D printer nozzle is short; in consequence, an unimportant thermodegradative effect appears. The frequency sweep test can describe only the viscosity changes during the extrusion through the nozzle, but not the real material viscosity after leaving the nozzle.⁵

In fact, after the material leaves the nozzle, the mechanical stresses due to the walls of the nozzle disappear and the viscosity change is mostly due to the molecular relaxation

and the material cooling.³⁶ To analyze the rheological behavior during the quiescent crystallization, the measurement of the viscosity was performed in function of the time and at various constant temperatures equal to 105°C, 110°C, 115°C, and 120°C. The induction time of crystallization (t_0) is used. It is defined as the intersection between the largest slope and the line through the initial plateau of the complex viscosity–time curve and represents the onset of the crystallization kinetics (indicated by two red lines in Fig. 7b).^{30,37}

The square symbol curves in Figure 7b represent the evolution of the complex viscosity for the PLA 3D850 in function of the time. It can be observed that the induction time increases with the increase of the temperature. As observed with the scanning calorimetry analysis, the quiescent crystallization kinetics of the PLA 3D870 (empty dot symbols) also shows a significant difference compared with the PLA 3D850. It presents a short induction time and a negligible dependence with the temperature. In addition, the maximum viscosity reached at the end of the crystallization is similar for both PLA types, and this is true for different crystallization temperatures.

The effect of the cooling on the residual stresses of the PLA was analyzed with a gap test at a constant gap by monitoring the normal force. The analysis was performed for

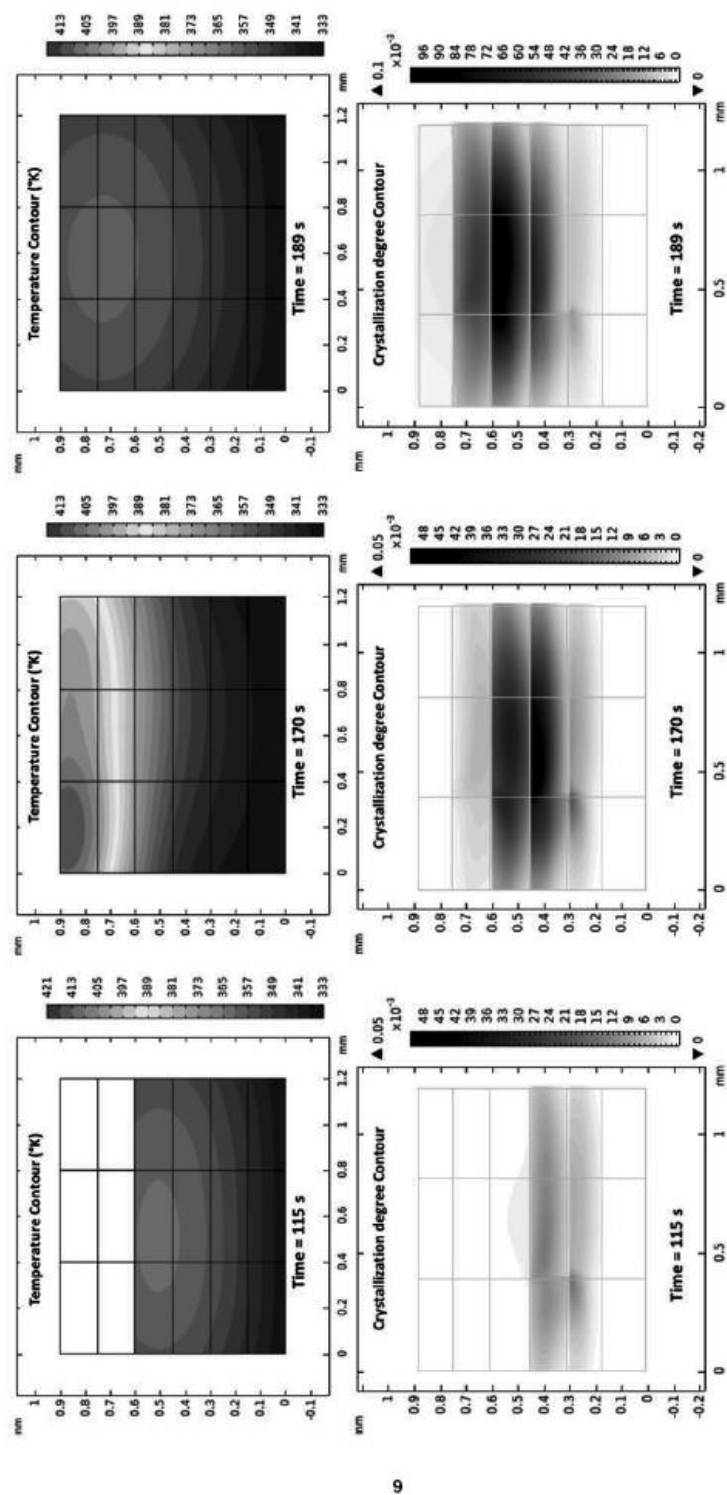


FIG. 6. Temperature (*first row*) and crystallization degree (*second row*) contour simulated for the PLA 3D870 and DTS1. Color images are available online.

10

SCHIAVONE ET AL.

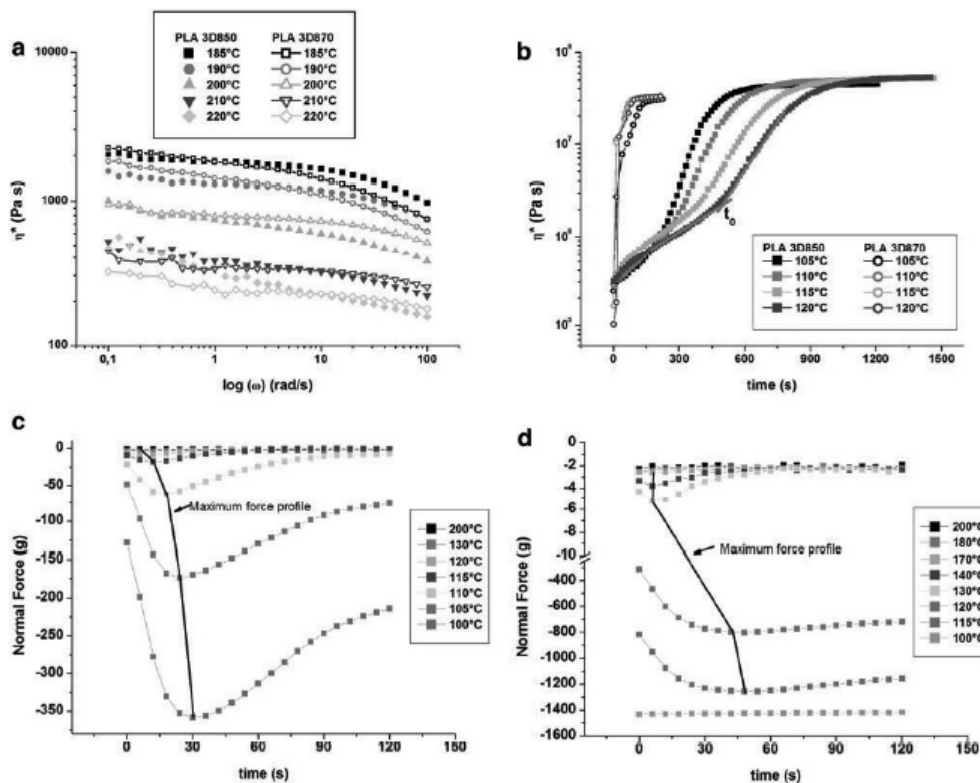


FIG. 7. Master curves of the PLA 3D870 and PLA 3D850 at different temperatures: 185°C, 190°C, 200°C, 210°C, and 220°C (a). Evolution of the complex viscosity (η^*) during quiescent isothermal crystallization at different temperature values: 105°C, 110°C, 115°C, and 120°C (b). Normal force evolution measured with a static gap test during a sequence of consecutive cooling for PLA 3D850 (c) and PLA 3D870 (d). Color images are available online.

2 min at various temperatures. Figure 7c and d shows the results obtained for the PLAs used. The normal force variation for the PLA 3D870 is significant in the temperature range of 120–130°C. It takes place in correspondence with the crystallization transition because of a volume retraction of the material. The same behavior is also observed for the PLA 3D850 in the temperature range of 110–115°C, but with less intensity in terms of increase in normal force. From the curves, for each temperature, a minimum can be detected corresponding to the maximum force value of retraction for each PLA used. This characteristic of the materials can indicate that after each temperature change, there is a reorganization time of the polymer chains. In the first moment, when the temperature reduces, the contract force increases. However, after a peak force, the macromolecules are brought to restore an internal energy balance. By joining the minimum of each curve, maximum retraction force profiles were been drawn. It can be noted that as the temperature decreases, the peak reaches more slowly. This phenomenon can be associated to the increase in the crystalline phase, which

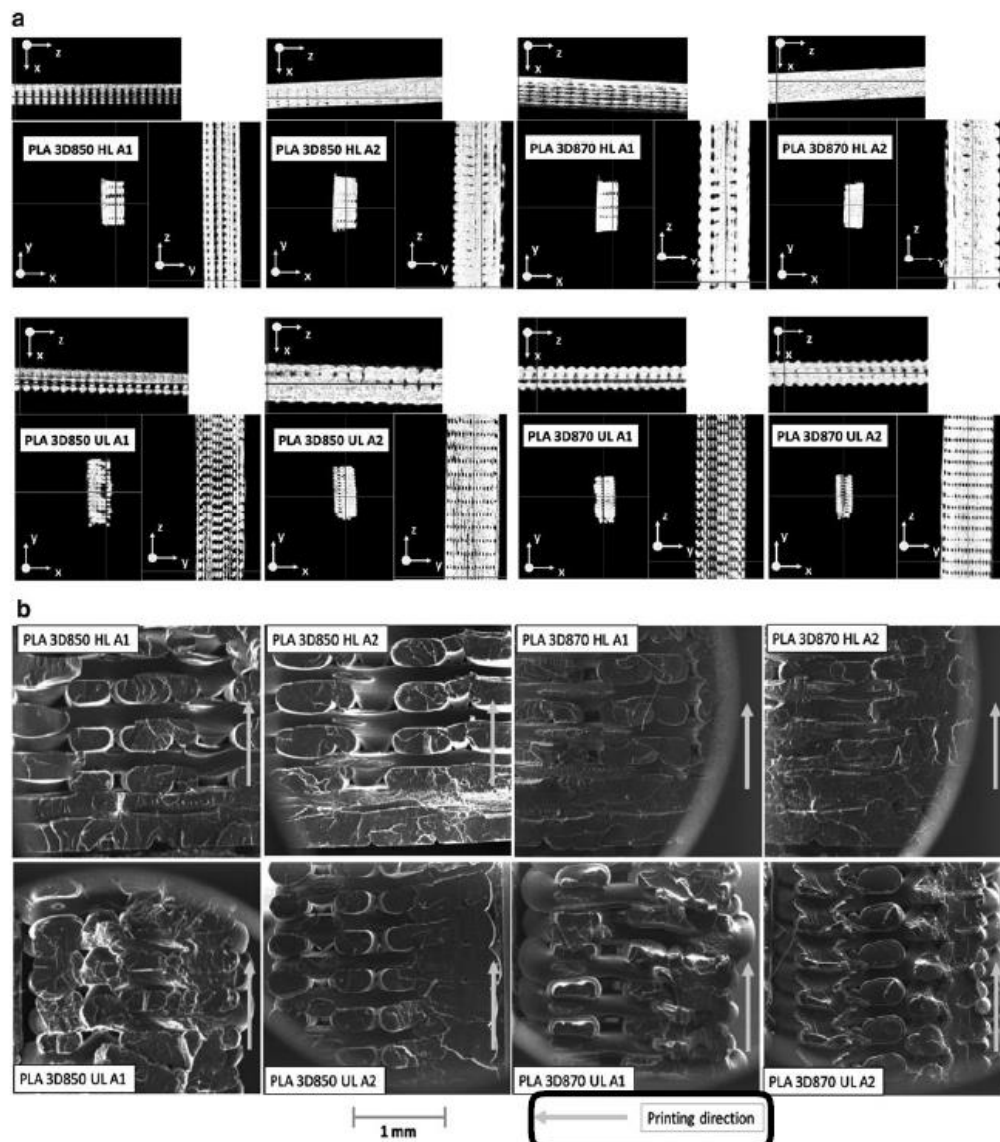
reduces the mobility of macromolecules.^{38,39} The different intensities of the variation in the retention force between the analyzed polymers agree with the results obtained at the DSC (part 1 of this work). In fact, the greatest variation occurred for the PLA 3D870, which presented a higher crystalline content (degree of crystallinity equal to 46%).

Morphological properties

In Figure 8a, the images show the isometric projections obtained with X-ray tomography of the tensile specimens printed with different fabrications (A1 and A2) and building directions (vertical and horizontal). As it is possible to observe, the presence of voids (black regions in the object section) are more evident in the case of the samples produced simultaneously compared with the samples produced in sequence, where the final parts are less dense and uniform in the microstructure. That observation is confirmed by the values of porosity reported in Table 6 and by the SEM images of fracture cross section of the samples subjected to traction

EFFECT OF 3D PRINTING TEMPERATURE PROFILE

11



AU26 ► FIG. 8. The isometric projections obtained with X-ray tomography (a) and SEM pictures of the cross-section fracture (b) of the samples printed with vertical direction, horizontal direction, and linear pattern. SEM, scanning electron microscope.

shown in Figure 8b. The presence of voids and the poor uniformity of the microstructure found in the case A1 can be explained by the different thermal history of the layers during the printing. In fact, the time delay between every layer deposition is higher than in the case A2, having an effect on the bound welding. As observed previously from the simulation (part 1), when the time delay increases, the temperature

profile of the materials during the printing has several fluctuations, passing over a large range. As consequence, the material presents significant viscosity variations and different crystallization rates along the print volume and between the top and bottom sections of each raster lines, interfering on the uniform diffusion time of the macromolecules chains between the filaments layers. In conclusion, the bound welding

TABLE 6. POROSITY ANALYSIS VALUES

PLA samples	Specific surface of the voids	Open porosity	Closed porosity	Total porosity
Units	1/mm	%	%	%
3D850 HL A1	5.6	6.6	0.1	6.7
3D850 HL A2	2.9	1.8	0.5	2.2
3D850 UL A1	6.9	12.9	1.6	14.3
3D850 UL A2	3.6	1.7	1.3	3.0
3D870 HL A1	4.6	3.0	0.5	3.4
3D870 HL A2	3.3	0.5	0.0	0.5
3D870 UL A1	4.2	9.2	0.1	9.3
3D870 UL A2	3.1	0.9	1.2	2.1

can be arrested when the material does not achieve significant coalescence, obtaining less interlayer cohesion.^{4,40}

Bakrani compared experimental and simulation results of the welding depth of PEEK polymer for different temperatures, concluding that a higher temperature profile increases

the contact area between the raster lines.⁴¹ Similar results were obtained by Seppala *et al.* In this work, the evolution of welding times for samples printed with mono-raster lines layers was analyzed. The experimental results showed a similar effect of the temperature on the material welding.⁴² These results are in accordance with this article, the sequentially printed samples (higher temperature profile) show greater cohesion between the layers.

Mechanical properties

The elastic modulus of the specimens prepared by 3D printing is reported in Figure 9a and b. Generally, for each sample, the fabrication in sequence (A2) has shown a higher value than simultaneously one (A1). Concerning the results obtained for PLA 3D870, the difference in elastic modulus between the A1 and A2 fabrication was more evident. In particular, A2 samples have about 35% higher values than A1 samples made in the vertical direction and about 20% for

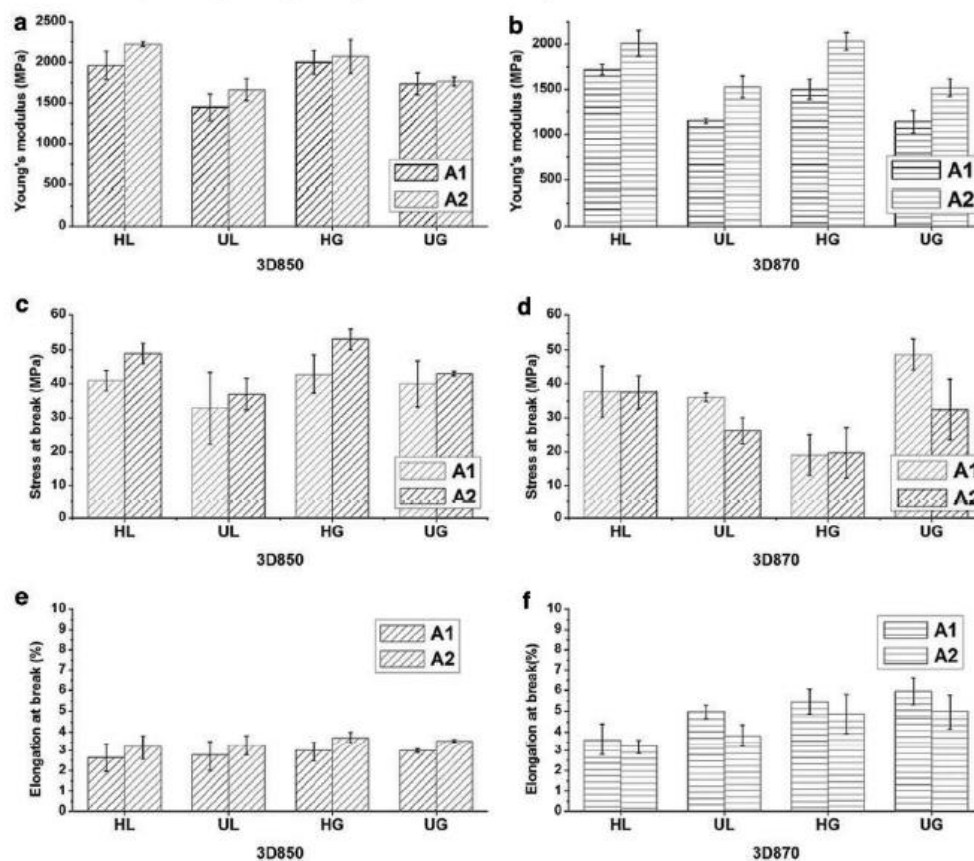


FIG. 9. Young's modulus of the tensile specimens printed: (a) PLA 3D850 and (b) PLA 3D870. Ultimate strength of the tensile specimens printed: (c) PLA 3D850 and (d) PLA 3D870. Elongation at break of the tensile specimens printed: (e) PLA 3D850 and (f) PLA 3D870. Color images are available online.

EFFECT OF 3D PRINTING TEMPERATURE PROFILE

13

samples made in the horizontal direction. However, the PLA 3D850 shows slight differences between the printing A1 and A2. These differences in elastic modulus between the samples printed with both kinds of PLA can be explained considering the different thermal/rheological behaviors of the materials. In accordance with what is shown in the previous paragraphs, the PLA 3D870 has a strong increase in viscosity during the printing because of the high crystallization rate and higher crystallinity content. This phenomenon causes the reduction of the reptation time of the macromolecules and their intramolecular diffusion between the deposited layers during the printing, consequently, more voids in the final parts appear as observed from the morphological analysis.⁴³ The voids formed during printing generate discontinuities of the polymeric phase causing a reduction in tensile strength of the printed parts. Yang *et al.* and Liao *et al.* showed similar results by analyzing the mechanical properties as a function of the porosity of the 3D printed samples.^{14,15} Instead, for PLA 3D850, greater cohesion has been observed as it has almost an amorphous character, showing slight differences in terms of elastic modulus.

Between line and gyroid patterns, enormous variations are not observed for both the case A1 and A2. If it considers the absolute value of the elastic modulus concerning the building direction, it can be noted from the graphs in Figure 9a and b that the values are higher than the vertical direction one. Thus, the horizontal direction is the most convenient option for mechanical tensile rigidity. The ultimate strength and the elongation at break are reported in Figure 9c, d, and e, f. The samples produced with the PLA 3D850 (Fig. 9c) show an ultimate strength trend of the mean values higher for the pieces printed in sequence and in the horizontal direction, where the highest is for gyroid pattern. However, if one takes into account the standard deviations shown in the column chart, it can be observed that the deviation dispersion of the ultimate strength is relatively large, mostly for the samples printed simultaneously. This result can be linked to several factors, such as unevenness of the temperature on the printing

plate, unevenness of the PLA filament coming from the roll, and temperature profile in the printing chamber. The results obtained for the elongation at break in the case of the PLA 3D850 (Fig. 9e) present higher mean value for the samples printed in sequence, but there are no differences between the values related at building direction and infill pattern. Indeed, the PLA 3D870 shows higher mean value for the samples printed simultaneously and with gyroid pattern. However, also for the elongation at break, the standard deviation is noted with a relatively large dispersion, confirming the previous considerations about the several factors during the printing, which have an effect on the variability properties of the final part. The ultimate strength measured for the specimens produced with PLA 3D870 is reported in Figure 9d. The most evident difference is observed between the samples produced with A1 and A2 fabrication and in the vertical direction, showing lower values for A1. A reduction is also examined for the elongation at break (Fig. 9f) for all the samples. A great uniformity of the microstructure, as observed for the final part printed in sequence, normally gives higher ultimate strength and elongation at break.⁴⁴ Thus, a possible explanation of the behavior shown for the 3D870 printed samples may be related to the less crystallinity degree of the final part printed in sequence, as observed in the simulation performed in the first part of this work. In this case, the highest values for the PLA 3D870 are presented by the samples printed in the vertical direction and gyroid pattern.

The Charpy impact strength is shown in Figure 10. As shown in this figure, the samples printed with PLA 3D870 have higher values than those printed with PLA 3D850. The results are consistent with what is observed from the supplier's data (Table 2). The Charpy impact of the samples made in the vertical direction is about 21% higher than samples made in the horizontal direction for PLA 3D870 but does not present a significant difference between the fabrication strategies A1/A2 and the infill pattern. In the same way, the PLA 3D850 samples present a trend where the

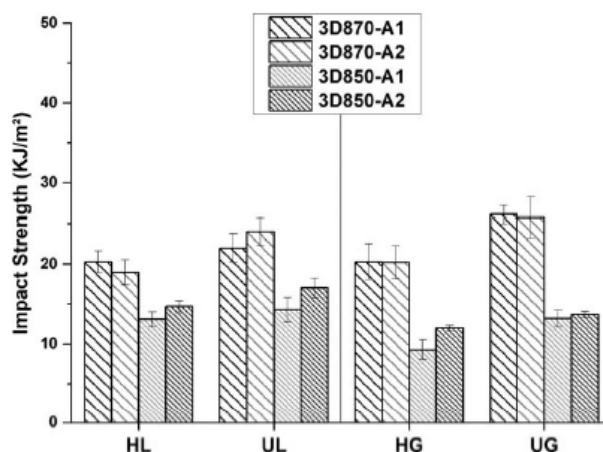


FIG. 10. Charpy impact strength for all the printed samples.

vertical direction has the highest impact strength compared with the horizontal direction. Moreover, for this PLA, the samples printed in sequence have a slightly higher value than the other printed simultaneously. The difference observed between the horizontal and vertical directions is probably due to the layer height samples that change in function of the building direction. In fact, in the case of horizontal building, the layer height measured in the direction of the impact test is about 0.46 mm, whereas for the vertical direction building is 0.15 mm. Normally, the lowest layer height gives the highest impact value. However, the impact strength of PLA is dependent on many aspects: fracture morphology, molecular weight, crystallinity, etc.⁴⁵

Conclusions

Two commercial polymer filaments used for 3D printing with different crystallization kinetics were characterized by differential scanning calorimetry. In particular, the measurements were conducted under isothermal and non-isothermal conditions. From the results, the Avrami and Nakamura parameters are calculated. To investigate the effect of the deposition time sequence on the thermal history and on crystallization kinetics evolution during the MEP, a numerical simulation based on the finite element analysis method is performed. The results have shown significant differences in the thermal profiles comparing different deposition time sequences, highlighting a greater thermal excursion for longer delay times between the layers. Specifically, the reheating of the layers following the addition of new raster lines leads to subsequent cooling, which allows a higher crystallization rate. This thermal behavior affects the evolution of the crystallization degree characterized by a step pattern. Moreover, the analysis of the temperature and crystallization degree contour on the raster line sections have shown a major density of crystals in the center of the final part with a growing profile from the bottom to the top for each raster line section.

The effect of crystallization kinetics on mechanical properties was investigated in correlation with the rheological behavior of the polymer filaments used. The produced samples were printed simultaneously and in sequence, in the horizontal and vertical directions. Moreover, line and gyroid infill patterns have been used. The results obtained from the tensile tests show better rigidity for the samples printed in sequence due to the minor time of delay between the deposition of the layers. However, the highest differences are presented by PLA 3D870 because of a high rate of crystallization compared with the PLA 3D850. This characteristic of the material affects the rheological behavior during printing by promoting a reduction of the macromolecular diffusion between adjacent filaments, resulting in less cohesion. This assumption is confirmed by morphology analysis performed with an X-ray tomography analysis and SEM observation of the fractured cross section of tensile specimens. In fact, the images show better microstructural uniformity for the samples printed in sequence. Concerning the impact properties, the samples made in the vertical direction have shown higher values than the horizontal direction for PLA 3D870 but did not present significant difference between the fabrication strategies A1/A2 and the infill pattern. However, the PLA 3D850 samples printed in a sequence have slightly higher values than the other samples printed simultaneously.

Author Disclosure Statement

No competing financial interests exist.

Funding Information

References

1. Kandasamy J. A Case Study of 3D Printed PLA and Its Mechanical Properties. 2018.
2. Wu W, Peng G, Li G, *et al.* Influence of layer thickness and raster angle on the mechanical properties of 3D-printed PEEK and a comparative mechanical study between PEEK and ABS. *Materials (Basel)* 2015;8:5834–5846.
3. Cantrell J, Rohde S, Damiani D, *et al.* Advancement of optical methods in Experimental Mechanics. In: *Proceedings of the 2016 Annual Conference on Experimental and Applied Mechanics*, vol. 3, 2017.
4. Li D, Dai N, Jiang X, *et al.* Interior structural optimization based on the density-variable shape modeling of 3D printed objects. *Int J Adv Manuf Technol* 2016;83:1627–1635.
5. Podroužek J, Marcon M, Ninčević K, *et al.* Bio-inspired 3D infill patterns for additive manufacturing and structural applications. *Materials (Basel)* 2019;12:499.
6. Torres MD. Role of the rheology in the new emerging technologies as 3D printing. *Rheology* 2017;1:e103.
7. Shubham P, Sikidar A, Chand T. The influence of layer thickness on mechanical properties of the 3D printed ABS polymer by fused deposition modeling. In: *Key Engineering Materials*, vol. 706. Trans Tech Publications, 2016.
8. Askanian H, Muranaka de Lima D, Commereuc S, *et al.* Toward a better understanding of the fused deposition modeling process: Comparison with injection molding. *3D Print Addit Manuf* 2018;5:319–327.
9. Coppola B, Cappetti N, Di Maio L, *et al.* 3D printing of PLA/clay nanocomposites: influence of printing temperature on printed samples properties. *Materials (Basel)* 2018;11:1947.
10. Johnson GA, French JJ. Evaluation of infill effect on mechanical properties of consumer 3D printing materials. *Adv Technol Innov* 2018;3:179.
11. Lubombo C, Huneault MA. Effect of infill patterns on the mechanical performance of lightweight 3D-printed cellular PLA parts. *Mater Today Commun* 2018;17:214–228.
12. Keleş Ö, Blevins CW, Bowman KJ. Effect of temperature on the mechanical properties of 3D-printed PLA tensile specimens. *Rapid Prototyp J* 2018;24:1337–1346.
13. Rodríguez-Panes, Adrián JC, Ana C. The influence of manufacturing parameters on the mechanical behaviour of pla and abs pieces manufactured by fdm: A comparative analysis. *Materials (Basel)* 2018;11:1333.
14. Yang C, Tian X, Li D, *et al.* Influence of thermal processing conditions in 3D printing on the crystallinity and mechanical properties of PEEK material. *J Mater Process Technol* 2017;248:1–7.
15. Liao Y, Liu C, Coppola B, *et al.* Effect of porosity and crystallinity on 3D printed PLA properties. *Polymers* 2019;11:1487.
16. Kantaros A, Karalekas D. Fiber Bragg grating based investigation of residual strains in ABS parts fabricated by fused deposition modeling process. *Mater Des* 2013;50:44–50.
17. Sun Q, Rizvi GM, Bellehumeur CT, *et al.* Effect of processing conditions on the bonding quality of FDM polymer filaments. *Rapid Prototyp J* 2008;14:72–80.

◀AU9

◀AU10

◀AU13

EFFECT OF 3D PRINTING TEMPERATURE PROFILE

15

- AU14 ► 18. Zhou Y, Nyberg T, Xiong G, *et al.* Temperature analysis in the fused deposition modeling process. In: 2016 3rd international conference on information science and control engineering (ICISCE). IEEE, 2016.
19. Costa SF, Duarte FM, Covas JA. Thermal conditions affecting heat transfer in FDM/FFE: A contribution towards the numerical modelling of the process: This paper investigates convection, conduction and radiation phenomena in the filament deposition process. *Virtual Phys Prototyp* 2015;10:35–46.
20. Thomas JP, Renaud JE. Design of fused-deposition ABS components for stiffness and strength. *J Mech Des* 2003;125:545–551.
21. Bellini A, Shor L, Guceri SI. New developments in fused deposition modeling of ceramics. *Rapid Prototyp J* 2005;11:214–220.
22. Costa SF, Duarte FM, Covas JA. Estimation of filament temperature and adhesion development in fused deposition techniques. *J Mater Process Technol* 2017;245:167–179.
- AU15 ► 23. Amado A, Schmid M, Wegener K. Simulation of warpage induced by non-isothermal crystallization of co-Polypropylene during the SLS process. In: AIP Conference Proceedings, vol. 1664. AIP Publishing, 2015, p. 160002.
- AU16 ► 24. Boutaous MH, Brahmi N, Bourgin P. Parametric study of the crystallization kinetics of a semi-crystalline polymer during cooling. *Comptes Rendus Mécanique* 2010;338:78–84.
25. Pantani R, Gorrasi G, Vigliotta G, *et al.* PLA-ZnO nanocomposite films: Water vapor barrier properties and specific end-use characteristics. *Eur Polym J* 2013;49:3471–3482.
26. Avrami M. Kinetics of phase change—I. General theory. *J Chem Phys* 1939;7:1103–1112.
- AU17 ► 27. Ferry JD. *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3rd ed., Wiley, 1980.
28. Verney V, Michel A. Representation of the rheological properties of polymer melts in terms of complex fluidity. *Rheol Acta* 1989;28:54–60.
29. Nobile MR, Bove L, Somma E, *et al.* Rheological and structure investigation of shear-induced crystallization of isotactic polypropylene. *Polym Eng Sci* 2005;45:153–162.
30. Godara A, Raabe D, Van Puyvelde P, *et al.* Influence of flow on the global crystallization kinetics of iso-tactic polypropylene. *Polym Test* 2006;25:460–469.
31. De Santis F, Pantani R, Titomanlio G. Nucleation and crystallization kinetics of poly (lactic acid). *Thermochim Acta* 2011;522:128–134.
32. Pantani R, De Santis F, Sorrentino A, *et al.* Crystallization kinetics of virgin and processed poly (lactic acid). *Polym Degrad Stab* 2010;95:1148–1159.
33. Chisholm BJ, Zimmer JG. Isothermal crystallization kinetics of commercially important polyalkylene terephthalates. *J Appl Polym Sci* 2000;76:1296–1307.
34. Wellen RM, Rabello MS. Antinucleating action of polystyrene on the isothermal cold crystallization of poly (ethylene terephthalate). *J Appl Polym Sci* 2009;114:1884–1895.
35. Liao R, Yang B, Yu W, *et al.* Isothermal cold crystallization kinetics of polylactide/nucleating agents. *J Appl Polym Sci* 2007;104:310–317.
36. Ruan C. Kinetics and morphology of flow induced polymer crystallization in 3D shear flow investigated by Monte Carlo simulation. *Crystals* 2017;7:51.
37. Vega J, Denka H, Gerrit P. Flow-induced crystallization regimes and rheology of isotactic polypropylene: Effects of molecular architecture. *J Therm Anal Calorim* 2009;98:655–666.
38. Shahriar BB, France C, Valerie N, *et al.* Toward improvement of the properties of parts manufactured by FFF (fused filament fabrication) through understanding the influence of temperature and rheological behaviour on the coalescence phenomenon. In: AIP Conference Proceedings, vol. 1896. AIP Publishing, 2017.
39. Ward IM, Sweeney J. *An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers*, 2nd ed, Wiley, 2004.
40. Klinestein L, Frantz J. “WELDING OF PLA.”
41. Bakrani BS. Additive manufacturing of the high-performance thermoplastic: Experimental study and numerical simulation of the Fused Filament Fabrication (Doctoral Dissertation), 2019.
42. Seppala JE, Han SH, Hillgartner KE, *et al.* Weld formation during material extrusion additive manufacturing. *Soft Matter* 2017;13:6761–6769.
43. Mackay ME. The importance of rheological behavior in the additive manufacturing technique material extrusion. *J Rheol* 2018;62:1549–1561.
44. Majewski C, Zarringhalam H, Hopkinson N. Effect of the degree of particle melt on mechanical properties in selective laser-sintered Nylon-12 parts. *Proc Inst Mech Eng B J Eng Manuf* 2008;222:1055–1064.
45. Wang L, Gramlich WM, Gardner DJ. Improving the impact strength of Poly (lactic acid) (PLA) in fused layer modeling (FLM). *Polymer* 2017;114:242–248.
46. Polymer Science. <https://polymerdatabase.com/polymers/polylacticacid.htm>
47. Pyda M, Bopp RC, Wunderlich B. Heat capacity of poly (lactic acid). *J Chem Thermodyn* 2004;36:731–742.
48. Lebedev SM, Gefle OS, Amitov ET, *et al.* Poly (lactic acid)-based polymer composites with high electric and thermal conductivity and their characterization. *Polym Test* 2017;58:241–248.
49. Ingeo Resin. <https://www.natureworksllc.com/~media/Files/NatureWorks/Technical-Documents/One-Pagers/ingeo-resin-grades-brochure.pdf> (accessed July 28, 2019).

Address correspondence to: AU23

Haroutioun Askanian
 Université Clermont Auvergne
 CNRS
 SIGMA Clermont
 ICCF
 Clermont-Ferrand F-63000
 France

E-mail: haroutioun.askanian@sigma-clermont.fr

3.B. Conclusions

Les principales conclusions de cette partie du travail sont :

- Les résultats de la simulation montrent une plus grande fluctuation du profil thermique en raison d'un délai plus long de dépôt des couches.
- L'évolution du degré de cristallisation a été caractérisée par un motif à step, en outre, une densité plus grande de cristaux apparaît au centre de la pièce finale.
- La force normale mesurée en utilisant une nouvelle méthode rhéométrique, a montré une augmentation plus rapide et plus élevée de la contraction volumique pour le matériau avec une cinétique de cristallisation la plus rapide et un degré de cristallinité le plus élevé.
- Les résultats concernant les propriétés mécaniques montrent une meilleure rigidité pour les échantillons imprimés en séquence en raison du temps de retard plus court entre les couches déposées.
- Les échantillons imprimés simultanément ont généré plus de micro-vides comparés aux échantillons obtenus en séquence, donc moindre cohésion entre les couches.

*Chapitre 4: Développement de composites
bio polymères à base de pouzzolane; de la
formulation jusqu'à l'application finale dans le
domaine de l'irrigation de précision*

4.A. Introduction

Une solution écologique pour produire un nouveau matériau pour le procédé de fabrication par extrusion de matière, consiste à utiliser des déchets de carrière comme charges pour composites à base de biopolymères. Un déchet de carrière peu ou pas encore étudié comme charge pour les composites polymères est la pouzzolane.

Dans ce chapitre, deux publications font l'objet de la deuxième partie de ce travail dont l'étude s'est concentrée sur l'optimisation des formulations et des paramètres de mise en œuvre de composites à base de pouzzolane avec différentes matrices polymères (acide poly lactique et polyéthylène biosourcé à haute densité), afin d'obtenir des filaments avec des propriétés thermiques et rhéologiques adéquates pour la technologie d'impression 3D.

Les propriétés thermiques et rhéologiques de différents composites avec des concentrations de pouzzolane variables ont été analysées, afin de vérifier que la présence de la charge minérale améliore les propriétés des matériaux formulés et n'empêche pas l'impression avec le procédé par fil fondu.

A l'étape suivante nous avons procédé à la fabrication d'objets à base de Pouzzolane et optimisé les paramètres d'impression 3D afin d'améliorer les propriétés mécaniques des objets imprimés. Le comportement mécanique des échantillons imprimés en 3D avec différentes configurations a été étudié.

Enfin, deux systèmes d'irrigation de précision ont été conçus, imprimés et caractérisés. Le premier a été produit avec le composite à base de PLA, tandis que le second à base de PE-HD biosourcé.

Article

Pozzolan Based 3D Printing Composites: From the Formulation Till the Final Application in the Precision Irrigation Field

Nicola Schiavone , Vincent Verney  and Haroutioun Askanian *

Institut de Chimie de Clermont Ferrand (ICCF), UMR 6296 Université Clermont Auvergne, CNRS, SIGMA Clermont, F-63000 Clermont-Ferrand, France; nicola.schiavone@sigma-clermont.fr (N.S.); Vincent.Verney@uca.fr (V.V.)

* Correspondence: haroutioun.askanian@sigma-clermont.fr

Abstract: A new eco-composite polymer for material extrusion fabrication based on fine fraction pozzolan waste was developed. In addition, the composite materials obtained were used to produce a self-watering pot with complex geometry and a permeable porous part to regulate the passage of water from the storage area to the roots of the plant. Moreover, the system was devised with a cover characterized by a UV-B barrier film. The results have shown the possibility of the 3D printing of complex geometric parts as microporous structures or thin films using a composite based on poly lactic acid (PLA) and pozzolan. The pozzolan has an effect of reinforcement for the composite and at the same time improves the cohesion between the layers of the part during printing.

Keywords: X-ray tomography; pozzolan; composites; material extrusion process; welding interfaces



Citation: Schiavone, N.; Verney, V.; Askanian, H. Pozzolan Based 3D Printing Composites From the Formulation Till the Final Application in the Precision Irrigation Field. *Materials* **2021**, *14*, 43. <https://dx.doi.org/10.3390/ma14010043>

Received: 26 November 2020

Accepted: 22 December 2020

Published: 24 December 2020

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2020 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Additive manufacturing (AM) technologies are increasingly used for a wide range of new applications that require complex and multifunctional products. The commonly known AM technique is fused filament fabrication (FFF), which is part of the polymer material extrusion process family. FFF uses a solid polymer filament that is introduced and melted through a heated capillary and then deposited on a temperature-controlled bed. A 3D geometry is generated through the deposition of successive layers [1–3]. Different advantages have allowed the growth of this technology compared to traditional manufacturing processes. This technique offers the possibility of printing complex structures, the fabrication of objects already assembled, and the production of personalized products. Importantly, FFF enables the use of less materials compared to conventional manufacturing methods and has lower distribution emissions, which renders this technique an attractive environmentally sustainable manufacturing process [4,5].

In recent years, AM has found applications in the fields of agriculture, particularly in the advanced design and development of agricultural equipment [6–8]. The use of AM could be adopted for applications related to the context of precision agriculture. More specifically, the precision agriculture concept considers the use of technologies that are able to customize systems to gain higher efficiency, thus paying attention to ensuring a low environmental impact [9–14]. One interesting domain of precision agriculture is precision irrigation; in this domain, systems are used that control the required quantity of water to be supplied to the plants to function in the environmental condition and type of plant, which avoids water waste [9–16]. Another example of precision agriculture is the use of anti-UV polymer films widely adopted in the horticulture field. Researchers have been paying attention to the impacts of UV-B radiation (280–315 nm) on plants, since UV-B radiation has been recognized as a potential damaging factor for living organisms by modifying plant morphology, biochemistry, and development. This type of radiation induces growth retardation, macroscopic injuries, and oxidative damage for the plants [17–21]. Although there is strong interest in precision agriculture applications, there is a lack of

scientific studies regarding the use of the material extrusion process in 3D printing in the horticulture field. Concurrently, the extensive use of polymeric materials for agricultural applications and the consequent generation of large quantities of waste, stresses the need for the sustainable development of agricultural systems. A promising method to reduce the amount of polymeric waste is the use of polymer composites charged with fillers [22,23]. Nevertheless, the processes of making solid filler are unsustainable and require significant amounts of non-renewable resources such as fossil fuels [24]. Considering the significant use of fillers in composite polymers, much attention has been paid to find more sustainable alternatives. A possible solution to decrease the environmental impact of the fillers is the direct use of unwanted by-products from industrial processes such as quarry waste. This valorization of waste offers additional benefits such as a reduction in CO₂ emissions, increased profitability (increased income and reduced disposal costs), efficient use of resources, and improved sustainability for local communities [25].

In literature that has been developed for the field of new applications, new composite materials are available for the material extrusion process feedstock. For example, polymer composites have been formulated with carbon black, basaltic fibers, and Lecce stone. Moreover, the development of complex structures through AM technologies have mostly been studied in the field of construction using reinforced composite cement. However, studies on the effect of quarry waste fillers on the properties of polymeric composites for 3D printing is limited [26–33].

A quarry waste that has not yet been studied as a polymer filler is pozzolan. Pozzolan is a pyroclastic rock that is derived from mining, industrial, and agro-waste and is either in the form of clays or shales. [34,35]. It is an inorganic, poorly crystalline material that can be used directly from its natural origins or in artificial manufacturing. Natural pozzolan is rich in silicon dioxide and aluminum oxide and has a porous form and high thermal stability [36]. Pozzolan materials have been used for applications such as in construction building and roads, sanitation, and agriculture. In agriculture, it is used for drainage, soil amendments, substrate crops, and the restoration of soil [37–40]. In France, there are several quarries that produce pozzolan from volcanic origin with a large generation of pozzolan waste. Particularly in the Puy de Dôme and Haute-Loire regions, the pozzolan materials consist essentially of scoria and well stratified pumice stones. Its color varies from red to black, suggesting a relatively complex volcanological history. The chemical composition is divided between basaltic and trachy-andesitic pyroclastics [41–43].

In this work, we produced and analyzed a new eco-composite based on natural waste for 3D printing. We studied the effect of adding pozzolan waste to different PLA grades and its impact on the composite filaments for 3D printing. The pozzolan powder was obtained from the separation of the finer fraction following the extraction process from the quarry. Three PLA grades with different percentages of enantiomers have been used to produce six mixtures with varying pozzolan content. The thermal and rheological properties were analyzed by means of differential scanning calorimetry and rotational rheometry, respectively. The composite with the optimum properties was then selected to produce the filaments for 3D printing and generating pellets. Mechanical tensile and impact tests were conducted on the 3D printed and injected specimens. The morphological properties of the samples were analyzed with scanning electron microscopy and X-ray tomography. Finally, a smart irrigation pot with a porous structure controlling the water flow and a UV-B barrier film was designed and printed.

2. Materials and Methods

2.1. Raw Materials

Pozzolan powder waste (PPW) was obtained from Pouzzolanes des domes S.A.S (Saint-Ours, France). The powder waste was a part of the storage on the quarry site and was obtained by a separation process after heating for 15 min at a temperature of 600 °C to remove the present moisture. It has a red color, and the chemical composition, according to the TAS (Total Alkali Silica) classification, is placed at the lower limit of trachybasalts.

Commercial poly(lactic acid) resins (NatureWorks PLA Polymer 4042D, Natureplast PLE 005, NatureWorks PLA Polymer 4032D) (Minnetonka, MN, USA) were studied in this work. For simplicity, the PLA 4042D, PLE 005, and PLA 4032D are called PLA 1, PLA 2, and PLA 3, respectively, in this work. A summary of their properties as provided by the resin manufacturers is presented in Table 1.

Table 1. General properties of the PLA used in this study.

Polymers	Elastic Modulus	Mw	T _m	MFI	D-Enantiomers
	MPa	KDa	(°C)	10 g/min (190 °C/2.16 Kg)	%
PLA 1	630	130	150	9	7
PLA 2	2690	180	150	6	5
PLA 3	3200	200	170	4	1.5

2.2. Laser Granulometry Measurement

Laser granulometry is a technique based on light diffraction using Fraunhofer's theory. This test allows for particle size measurement with a radius between 0.05 and 900 µm and determines the size polydispersity in a sample [44]. In this study, the measures were carried out using a Malvern Mastersizer 3000 system. The particles are circulated and sonicated in water to carry out the analysis in liquid bulk without particle agglomeration. The results were analyzed using the Mastersizer software to obtain the particle size and the cumulative volume distribution.

2.3. Preparation of Composite Pellets and the Filaments for 3D Printing

The preparation of composite pellets at different amounts of PPW (10%, 30%) was done with a twin screw extruder Thermo Fisher Scientific Pharma (Waltham, MA, USA) 11. Before the feeding of the materials in the extruder, the PLA and pozzolan were dried in an oven for 24 h at 60 °C. The process conditions were reported in Table 2. Each single PLA 1, PLA 2, or PLA 3 was mixed with 10% and 30% weight mass fraction of pozzolan powder. The sample codes were reported as follows: resin type-%PR, where %PR is the value of the pozzolan mass percentage. Composite pellets made with PLA 2 and PPW were chosen to produce the 3D printing filaments. The filaments obtained had a diameter of 2.85 mm.

Table 2. Extrusion conditions for the compound process.

Heating Zone	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7	Z8	Z9
Temperature (°C)	70	162	163	162	163	165	166	165	170
Screw rate (rpm)					350				
Mass flow (Kg/h)					10				

2.4. Rheological Measurement

Shear dynamic measurements were carried out with an ARES rheometer (Rheometric Scientific) manufactured by TA Instruments (New Castle, DE, USA). The shear dynamic measurements with a frequency sweep method were conducted using parallel plate geometry with a diameter of 8 mm. The temperature used for the test was 190 °C and the gap was set to 1 mm. The frequency sweep was set to 0.1100 rad/s, and a strain of 5% was used. From the data, the loss viscosity (η') and storage viscosity (η'') were calculated as a function of the frequencies. The zero shear viscosity η_0 was determined from the experimental points since they can be obtained from the intersection of the arc of a circle with the abscissa, characteristic for a Cole–Cole distribution [45].

The study of the PPW effect on the volumetric contraction stress of the composites was analyzed with the force gap measurement as a function of the temperature and time with a force gap test in the sequence configuration. The gap was fixed at 1 mm and the

temperature profile was characterized by a series of steps, each of 5 °C. The initial and final temperatures were 190 and 100 °C, respectively, and a duration of 2 min was set for each step [46].

2.5. Thermal Characterization

The crystallinity and thermal behavior of the studied samples were investigated by a differential scanning calorimetry (METTLER TOLEDO DSC 3+, Columbus, OH, USA) under a nitrogen atmosphere. For each sample, 8–10 mg of material was tested under a heat–cool–heat cycle method. The temperatures and heating/cooling rate were set from room temperature to 210 °C at 10 °C min^{−1}. The percentage of crystallinity X_c of the samples was calculated using the equation:

$$X_c = \frac{|\Delta H_m| - |\Delta H_c|}{|\Delta H_m^0| \times (w/w)_p} \times 100 \quad (1)$$

where ΔH_m , ΔH_c , and ΔH_m^0 are the melting enthalpy, the crystallization enthalpy, and the melting enthalpy of pure fully crystalline polymers, respectively; and $(w/w)_p$ is the mass fraction of polymer in the matrix. The ΔH_m^0 was taken as 93 J/g for PLA. To evaluate the evolution of the crystallization kinetics at the isothermal condition for each composite, an Avrami analysis was performed, where the thermal cycle was as follows: heating from 30 °C to 210 °C at 40 °C/min, 3 min at 210 °C to uniform temperature in the sample, then cooling down to a defined crystallization temperature (105 °C) at 40 °C/min. The crystallization half-time ($t_{1/2}$) was calculated for each sample to compare the crystallization kinetics of the composites as a function of the PPW contents [47].

2.6. D Specimens and Smart Irrigation System Prototype Preparation

An Ultimaker3 3D printer (Utrecht, Netherlands) was used to elaborate the specimens for mechanical tests and the prototypes of smart irrigation systems. The gcode files were elaborated through the CURA 4.1 software. The geometry of the specimens was selected according to ASTM D638 for the tensile test and ASTM D256 (West Conshohocken, PA, USA) for the Charpy impact test. All specimens were printed directly on the heating plate with a filling rate set to 100% and a linear infill pattern. All samples were printed in two different ways, the first way was simultaneous printing and the second was in sequence printing [48]. The smart irrigation prototypes were printed starting from the models developed with the 3D CAD software Autodesk Fusion 360. The system was conceived by assembling two parts. The first part was a self-watering pot designed in a way that the base of the container was characterized by a permeable porous structure (Figure 1). The porous structure was obtained by changing the infill density (ID) of the piece using a gyroid pattern geometry without walls. For the analysis of the porous structure effect on the liquid water flow, three print sets with different IDs were used: 70, 75, and 85%. The second part acted as a cover and was placed on the upper part of the container with the purpose of protecting the plant from UV-B radiation in the range of 280–315 nm. The geometry is shown in Figure 1a. The cover was printed separately and the printing direction was set starting from the top of the piece, therefore the model was rotated 180° with respect to the x-axis. The summary of the parameters is shown in Table 3. Furthermore, the specimens for mechanical studies were also produced with the injection molding process to compare the differences between the injected and 3D printed samples. The process conditions of the injection molding and 3D printing are reported in Tables 4 and 5, respectively.

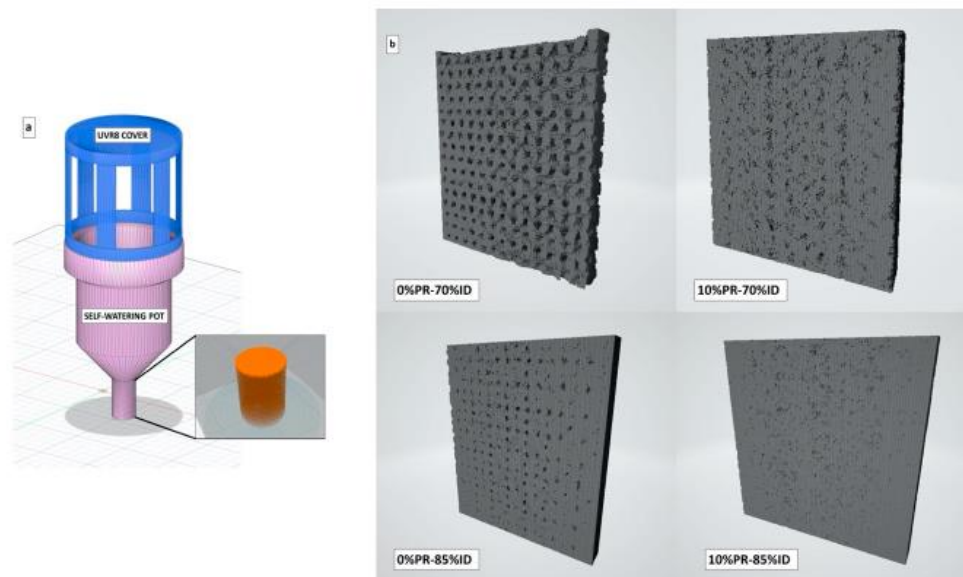


Figure 1. 3D model of smart irrigation prototype (a) and a 3D model reconstruction obtained from X-ray tomography analysis of the permeable part 3D printed at different ID percentage (b).

Table 3. 3D printing process parameters.

Parameter	Value
Nozzle diameter (mm)	0.4
Nozzle temperature (°C)	215
Layer thickness (mm)	0.15
Bed temperature (°C)	60
Printing speed for the 1st layer (mm/s)	20
Printing speed for the other layers (mm/s)	80

Table 4. Injection molding process parameters.

Barrel Heating Zones (°C)	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5
	85	175	170	170	170
Mold temperature (°C)	40				
Colling time (s)	20–25				
Molded volume (cm ³)	50				
Injection flow (cm ³ /s)	30–35				
Holding pressure (bar)	60				
Holding time (s)	10				
Dosing screw speed (m/min)	15				
Injection pressure (bar)	60–70				

2.7. Mechanical Characterization

The tensile properties were evaluated according to ASTM D638 using a Lloyd EZ50 mechanical test machine (JLW Instruments, Chicago, IL, USA) at a crosshead speed of 30 mm/min. Tests were carried out at room temperature; at least five specimens were tested for each sample, and the results were averaged to obtain a mean value. The impact properties were also evaluated according to ASTM D256 using a Pendulum impact tester Zwick/Roell HIT (Ulm, Germany) with a pendulum of 50 J in Charpy configuration.

2.8. Morphology Characterization

The fractured cross-section from the tensile test printed samples was analyzed using a HIROX SH4000M scanning electron microscope (SEM) (Hirox Europe, Limonest, France). The coated samples were left to dry at room temperature before SEM could be performed. The SEM analyses were done at 20 kV and magnification equal to X41.

To analyze the morphological and porosity structure of the printed samples, a Skycan 1174 (Bruker, Billerica, MA, USA) X-ray radiography and tomography was used. Each sample was placed on a rotating plate while the X-ray beam passed through. The images were recorded by a CCD camera with a resolution of 1024×1024 pixels, which revealed different levels of X-ray absorption of the sample. The total exposure time for each sample was 450 s and the pixel size was $29.7 \mu\text{m}$. Two images were taken per angular position and were averaged. After the reconstruction of the 3D structure part, the CT analysis software was used to measure the open/close porosity, specific surface of the voids, and to create a 3D model for the internal section of the permeable part of the pot. Furthermore, the isometric projections of the permeable part of the pot were obtained using DataViewer software 2.5.

2.9. Characterization of the Prototype System Functionalities

2.9.1. Water Flow Measurement

The measurement of the water flow rate of the self-watering pot was carried out by measuring the volumetric flow rate of liquid as the hydrostatic pressure of the water in the container changes. The hydrostatic pressure was calculated starting from the measurement of the height of the liquid inside the container, in accordance with Stevin's law. To keep the liquid level constant, the addition of water was made continuously to ensure minimum perturbation of the liquid bulk [49].

2.9.2. UV-Vis Characterization

Ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy measurements were performed on the film part cuts by the 3D printed UVR8 cover where a Shimadzu UV-2600 spectrophotometer (Kyoto, Tokyo) was used. All measurements were done at room temperature.

3. Results and Discussion

3.1. Particle Size Distribution

The particle size distribution of the pozzolan powder was measured with a laser granulometry technique. The sizes at ten (D_{10}), fifty (D_{50}), and ninthly (D_{90}) percent of cumulative volume were calculated. The obtained values were 16, 56, and $126 \mu\text{m}$, respectively. The specific surface area was $2939 \text{ cm}^2/\text{g}$. The distribution did not present polydispersity and the width of the narrow distribution (span) was 1.96, calculated as the ratio between the difference of the diameter at 90% and 10% of the cumulative volume and the diameter at 50% of the cumulative volume [50].

3.2. Thermal and Rheological Properties of the Composites

3.2.1. Differential Scanning Calorimetry (DSC) Analysis

The effect of the PPW on the thermal behavior of the PLA composites was studied with a differential scanning calorimetry. The glass transition temperature (T_g), melting temperature (T_m), crystallization temperature (T_c), crystallization enthalpy (ΔH_c), and crystallinity degree (X_c) of the composites are reported in Table 5. The addition of the pozzolan did not have a significant effect on the glass transition and melting temperature of the studied composites. The poly-lactide acid used in this work had a different percentage of D-enantiomers (Table 1) and this difference was reflected in their crystallization behavior. The PLA1 can be considered amorphous with only 1% of crystallinity degree, while the PLA2 and PLA3 are semicrystalline with a crystallinity degree around 14% and 11%, respectively [51]. Concerning the effect of the pozzolan on the degree of crystallinity, in the case of the composite PLA3/PPW, the crystallinity degree was significantly increased

up to 38% by adding 10% of pozzolan fillers and 25% for 30% of pozzolan rate. A similar phenomenon has been reported in other studies, underlining the nature of the fillers as nucleation agents for PLA3; in contrast, the PLA1/PPW retained the amorphous nature of the polymer matrix without being affected by the filler [52–54]. Instead, the PLA2/PPW showed a slight dependence on the filler content, and a decrease in crystallinity degree x_c was observed from 14% for the pure PLA2 to 11% at 30% of pozzolan powder content.

Table 5. Thermal parameters obtained with differential scanning calorimetry (DSC) analysis.

Polymer	T _g	T _m	T _{cc}	x _c	ΔH _c	t _{1/2}
Unities	°C	°C	°C	%	J/g	s
PLA 1 0%PR	60	151	127	1	-	2640
PLA 1 10%PR	59	151	-	1	-	2620
PLA 1 30%PR	60	151	127	3	-	2621
PLA 2 0%PR	60	151	109	14	1.9	244
PLA 2 10%PR	60	151	109	10	1.8	245
PLA 2 30%PR	60	151	109	11	1.4	240
PLA 3 0%PR	62	170	117	11	1.7	395
PLA 3 10%PR	63	170	98	38	9.4	173
PLA 3 30%PR	63	170	-	36	17.0	128

The values of crystallization half-time were calculated for the composites by the Avrami method at the crystallization temperature of 105 °C. The results confirm what was observed for the degree of crystallinity, indeed, the PLA1/PPW and PLA2/PPW did not show a significant variation of the half-time of crystallization with the PPW content. Particularly, PLA1/PPW still had an amorphous compartment with a t_{1/2} around 2640 s. For the PLA2/PPW composites, the values of t_{1/2} were similar for both contents of PPW (10% and 30%) and included in the range of 240–245 s. Instead, PLA3/PPW showed a reduction in the crystallization rate with a value of t_{1/2} equal to 395, 173, and 128 s for the 0%, 10%, and 30% of PPW contents, respectively.

3.2.2. Rheology

The effect of PPW content on the viscoelastic properties of the composites was investigated by melt viscoelasticity experiments in oscillatory shear mode using a rotational controlled stress rheometer equipped with parallel plate geometry. The Cole–Cole plots of all samples are reported in Figure 2a. As the results show, the Cole–Cole distribution highlights a significant increase of the zero shear viscosity by increasing the PPW content in the composites (Figure 2b). The increasing effect of the viscosity after the incorporation of the filler in a polymer matrix is normally due to the hindered mobility of chain segments changing the normal polymer flow [55–57]. In other words, the presence of the pozzolan improves the viscoelastic properties and reflects good interfacial adhesion between the pozzolan fillers and PLA matrix. In parallel, the effect of the fillers on the volumetric contraction during the cooling of the composites was analyzed with the measurement of the normal force variation, monitored with the gap test at a constant gap. The rheograms related to the normal force measurement are reported in Figure 3. The plotted curves are relative at four temperatures chosen to focus on the most important areas of the curves. The results showed that the presence of the pozzolan increased the normal force evolution

for all the studied samples; this effect varies according to the PLA grade used to elaborate the composites. In particular, the PLA1/PPW composite exhibited a slight increase in normal force, while the PLA2/PPW and PLA3/PPW composites showed an important increase, especially for PLA3/PPW. Moreover, the normal force increased by decreasing the temperature with a faster rate for the PLA3/PPW composites. This behavior is due to the formation of the crystalline phase during the cooling. In fact, the highest normal force was read for the PLA3/PPW composite, which, as observed by thermal analysis, had the highest crystallization degree and rate. From each curve, a maximum force value of retraction can be depicted. This characteristic of the materials can indicate that after each temperature change, there is a reorganization time of the polymer chains [46].

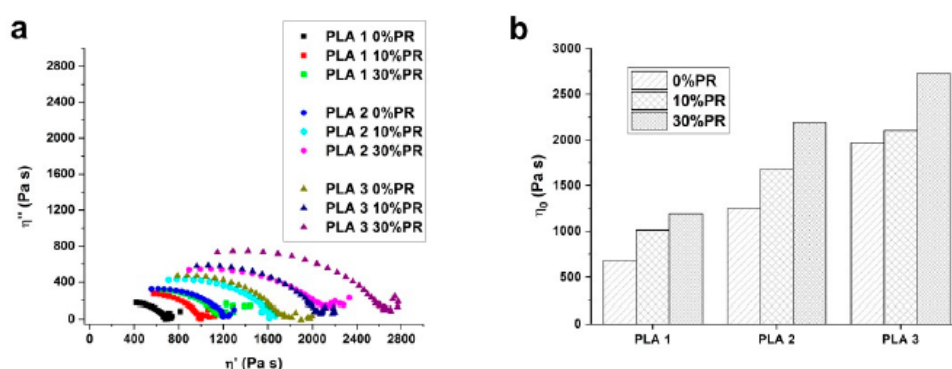


Figure 2. Cole-Cole plot (a) and Newtonian viscosity (b) for all the composites studied.

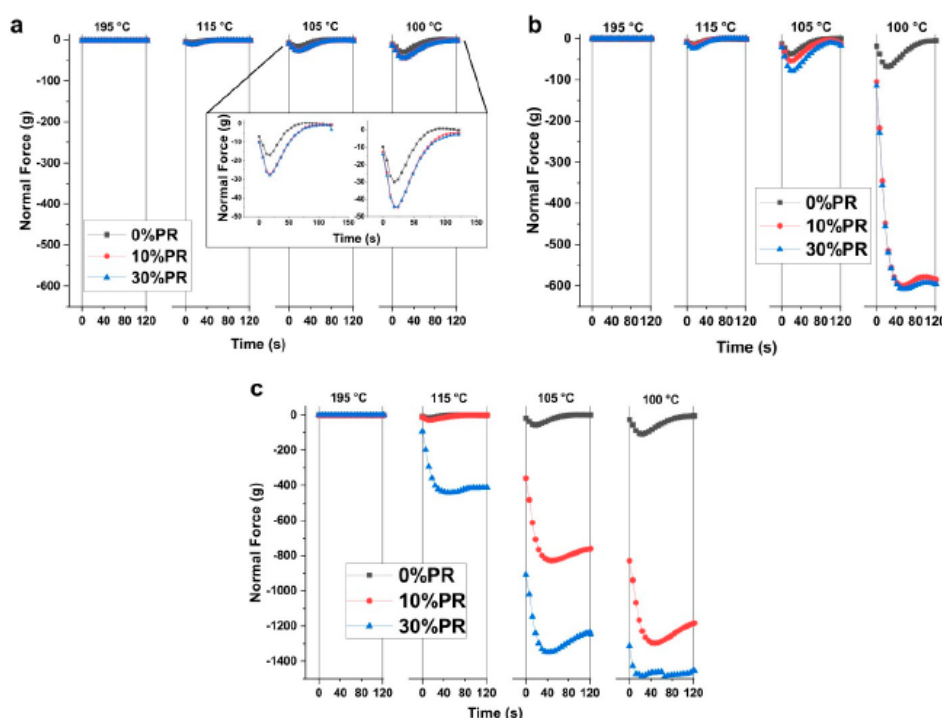


Figure 3. Normal force curves obtained with the constant gap test as a function of temperature and time for: PLA1/PPW (a), PLA2/PPW (b), and PLA3/PPW (c) composites.

3.3. Characterization of the Printed and Injected Samples

PLA2 was chosen as the polymer matrix for the 3D printed samples. The choice of this PLA was related to the optimum rheological and thermal properties. As noted, the PLA 2 based composite had an intermediate thermal and rheological behavior between the PLA1 and PLA3 composites. Figure 4 shows the filament obtained from PLA2/PPW for 3D printing (Figure 4a), the 3D printed samples for tensile tests (Figure 4b,c), and a smart irrigation prototype equipped with a UV-B barrier film (Figure 4d). The advantage of the irrigation system proposed in this work compared to the traditional systems is the simplicity of the manufacturing with the absence of assembled parts. Furthermore, it is possible to adapt the porosity of the permeable structure according to the water permeability of the soil and the needs of the plant to be irrigated [58–60].

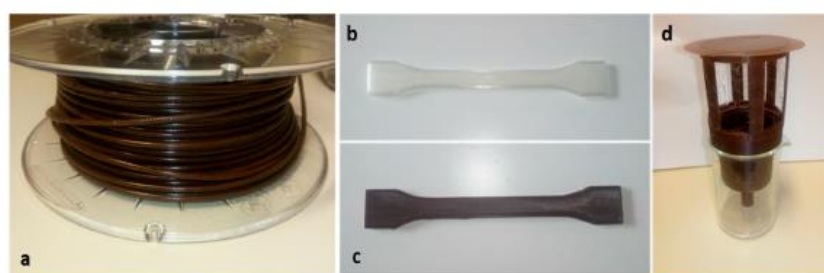


Figure 4. 3D printing filament composite produced with PLA + PPW (a), 3D printing tensile specimens (b,c), smart irrigation system (d).

3.3.1. Morphology Characterization by Scanning Electron Microscope (SEM) and X-ray Tomography

The morphological analysis of the fractural-cross section of the printed samples subjected to the tensile test was carried out with a SEM. Figure 5a shows the results related to the samples with 0%, 10%, and 30% pozzolan content. It was observed that the amount of microvoids, created among the printed layers due to the lack of cohesion, changed with the amount of pozzolan content. In particular, the sample with 10% of pozzolan presented the lowest rate of microvoids, highlighting better cohesion between the layers in comparison with the samples at 0% and 30% of pozzolan content. The improved interlayer cohesion observed for the composite at 10% of pozzolan content can be due to the higher thermal conductivity thanks to the presence of the pozzolan. The thermal conductivity allows a higher overall thermal profile during cooling, improving the welding between the raster lines. However, in the case of the composites with 30% of pozzolan content, the macromolecular diffusion between the layers was slowed down by the presence of a high amount of filler, causing an important increase of viscosity and consequently less welding between the raster lines [46,61–63].

Moreover, an X-ray tomography analysis was performed, and the porosity values were evaluated for all samples. The results showed that the highest total porosity value was depicted for the samples at 30% of pozzolan content while the lowest one was presented for the composites at 10% of pozzolan (Table 6). Therefore, the X-ray results were in accordance with the observation made by the SEM images. The X-ray tomography was conducted to also observe and analyze the mesostructure of the permeable part printed at different infill densities of the self-watering pot. Figures 1b and 5b show the 3D models of the longitudinal sections of the printed parts obtained from the tomographic reconstruction and the isomeric projection graphs, respectively. As can be seen, the largest fraction of voids could be found in the case of the sample printed at 70% ID (Figure 1b), which was reduced with the addition of the pozzolan. The total porosity values are shown in Table 6 where the higher values were observed for the part printed with the pure matrix, thus also confirming, in this case, that the pozzolan improved the interlayer cohesion.

Furthermore, it is interesting to observe from the isomeric projection images (Figure 5b), a radial distribution of the porosity, which intensified at the center of the piece where the white portion had less density. This result can be traced back to the print path of the nozzle. In fact, on the perimeter of the object, the print path was subjected to sudden changes of direction, causing a sudden jerk of the nozzle. This phenomenon affects the deposition of the material, which is distributed more on the external region of the piece due to longer dwell time.

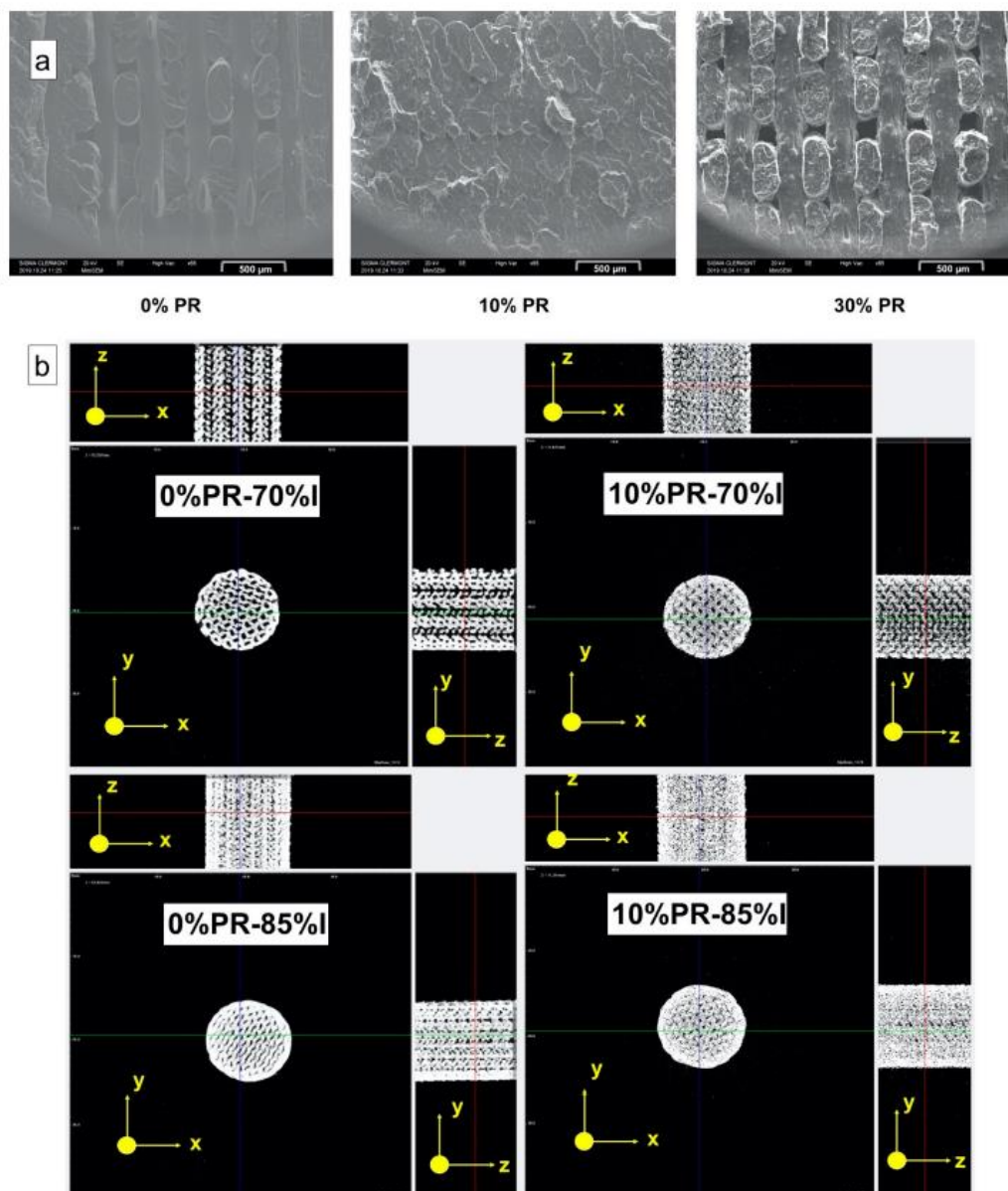


Figure 5. Scanning electron microscope (SEM) pictures of the fracture cross-section of the tensile specimens (a) and axonometric projections of the permeable part 3D printed at different ID percentages obtained with X-ray tomography (b).

Table 6. Morphological parameters obtained with X-ray tomography.

Samples	Specific Surface of the Voids	Closed Porosity	Open Porosity	Total Porosity
	1/mm	%	%	%
Tensile samples				
0%PR	4.1	1.0	2.0	3.1
10%PR	2.1	0.4	0.1	0.5
30%PR	8.2	4.6	3.6	8.1
Self-watering samples				
0%PR-70%ID	13.9	1.8	33.5	34.7
10%PR-70%ID	7.5	2.4	6.3	8.5
0%PR-75%ID	6.9	1.0	10.6	11.6
10%PR-75%ID	6.2	2.6	4.1	6.6
0%PR-85%ID	7.6	3.6	5.1	8.7
10%PR-85%ID	3.7	2.2	0.3	2.5

3.3.2. Mechanical Properties

The mechanical properties such as Young's modulus, ultimate strength, ultimate strain, and impact strength are shown in Table 7. These results are related to the samples obtained by injection molding and 3D printing (simultaneously and sequentially). The samples obtained by injection molding showed an increase in rigidity by increasing the pozzolan content in the polymer matrix, characterized by an increase in Young's modulus and a reduction in the ultimate strength and ultimate strain. A decrease was observed in the Charpy impact with the addition of the pozzolan filler. It is well known that the addition of fillers in polymeric matrices leads to the reinforcement of the material with the formation of micro-defects and stress concentration, which reduces the breaking strength of the composite [64]. In the case of samples obtained with 3D printing, the addition of the pozzolan had a reinforcing effect by observing an increase in Young's modulus compared to the samples printed with the pure polymer. Furthermore, in the case of 3D printed samples, there was an increase in the ultimate strength and impact strength that instead did not occur in the case of samples obtained by injection molding. However, there was a reduction in the properties for the composites charged at 30% of pozzolan, and the printing of the specimens for the impact tests failed in the case of simultaneous printing due to the clogging of the nozzle. No differences were found between the samples printed simultaneously and sequentially. This printing strategy allowed us to analyze the effect of the delay time on the cohesion between the layers. In previous studies, the effect of the deposition delay time of the layers during the printing was analyzed where the results showed that better cohesion appeared when the polymer had a slow crystallization rate [46,48]. In this study, using simultaneous or sequential printing mode (different deposition delay time) did not show significant differences in mechanical properties. This result could be connected to the similar crystallization kinetics observed for the used composites.

Table 7. Mechanical characterization results: Young's modulus, ultimate strength, ultimate strain, and impact strength.

Injected Samples	Young's Modulus	Ultimate Strength	Ultimate Strain	Impact Strength
	(MPa)	(MPa)	(%)	(KJ/m ²)
0%PR	2654 ± 77	56 ± 2.3	2.6 ± 0.1	18 ± 2.2
10%PR	3038 ± 140	51 ± 2.1	2.2 ± 0.1	17 ± 1.2
30%PR	3762 ± 250	51 ± 1.8	1.8 ± 0.1	14 ± 1.0
Samples printed Simultaneously				
0%PR	2400 ± 22	42 ± 2.1	2.3 ± 0.2	14 ± 0.6
10%PR	3140 ± 78	51 ± 1.6	2.1 ± 0.1	16 ± 1.2
30%PR	3100 ± 92	30 ± 2.7	1.3 ± 0.3	-
Samples printed Sequentially				
0%PR	2440 ± 16	46 ± 1.9	2.4 ± 0.1	14 ± 1.7
10%PR	3230 ± 60	51 ± 2.2	2.0 ± 0.2	15 ± 0.6
30%PR	3100 ± 90	34 ± 2.5	1.4 ± 0.3	8 ± 0.5

3.4. Study of the Functionality of the Smart Irrigation System

3.4.1. Liquid Water Transport Properties

The self-watering capacity of the 3D printed pot was assessed by measuring the volume flow as a function of the infill densities and the percentage of pozzolan. Figure 6a shows the graph of the volumetric flow rate as a function of the pressure gradient along the permeable part that was printed at different infill densities. Furthermore, the values for the PLA2 at 0 and 10% of pozzolan content are reported. As can be seen, the graph showed a linear dependence of the water flow on the pressure gradient for all the analyzed samples. Interestingly, the pozzolan allowed for the reduction of the water flow through the porous volume. In particular, at the highest pressure gradient value, for the samples printed at 70% of infill density, there was a reduction in the flow rate of about 120 mL/min between the samples printed with 0% of pozzolan and samples printed with 10% of pozzolan content. This behavior can be linked to the capacity of the 10% pozzolan composites to improve the intermolecular diffusion between the layers during printing, reducing the microvoids, as observed from the morphological analysis.

3.4.2. UV-B/UVR8 Barrier Properties

The UV-Vis spectroscopy was used to measure the absorption spectrum of the 3D printed film that had been designed to protect the plants from UV-B radiation in the wavelength range equal to 280–315 nm, which has been identified as photo activators of plant UVR8 photoreceptors. Figure 6b shows the curves related to the absorption of the pozzolan powder used as a filler in this study, and for the films made by PLA2 with different percentages of pozzolan. Considering the region of wavelength between 280 and 315 nm, the absorption curve increased with increasing pozzolan content. This result represents an advantage for the UV-B barrier and activators of the UVR8 photoreceptors [65,66]. Below 295 nm, plants do not receive UV-C radiation from the sun due to the presence of ozone in the atmosphere, therefore the barrier produced by the film is helpful to growth. Concerning the UV-A wavelength range, the film had a certain barrier that attenuated with increasing wavelength. In conclusion, these results show the possibility of using 3D printing to elaborate thin films as part of complex geometry and having functional properties such as barrier properties.

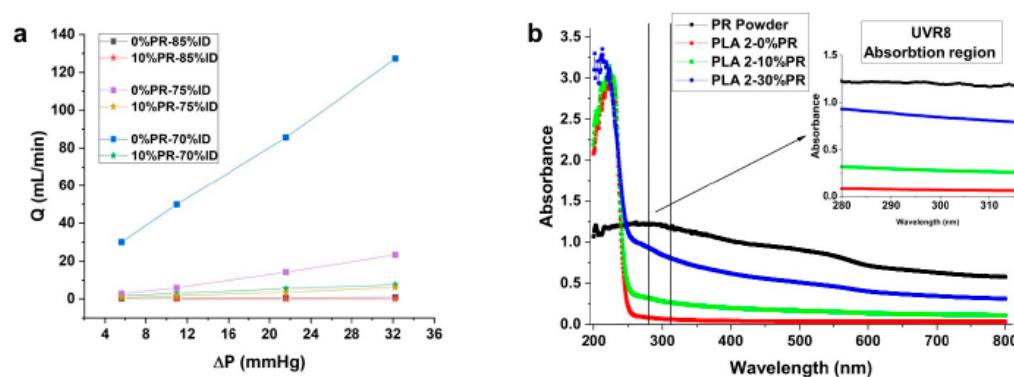


Figure 6. Volumetric water flow as a function of the pressure gradient applied along the permeable part of the self-watering pot (a), UV-Vis absorbance spectra of the printed film at different percentages of PPW (b).

4. Conclusions

A new eco-composite based on natural pozzolan waste was studied. Three different PLA grades named PLA1, PLA2, and PLA3 were used as a polymer matrix to produce the composites. The obtained sample was subjected to thermal and rheological characterization. The results showed that the composites produced with PLA2 (5% D-lactide content) had intermediate properties among the different studied composites. In particular, the thermal behavior did not show significant variations following the addition of the pozzolan, retaining its crystallization kinetics. Instead, for PLA1, the pozzolan did not significantly affect the thermal behavior of the pure matrix, while for PLA3, the pozzolan acted as a nucleating agent. Concerning the rheological behavior, the viscosity of the composites increased with the increase in the pozzolan content, and the normal force increased during the crystallization phenomenon. However, PLA2 showed intermediate behavior in the evolution of the normal force and viscosity. The highest increase in the normal force was observed for the PLA3/PPW composites; in contrast, the PLA1/PPW did not show a significant increase. Consequently, given its optimum properties, the composite based on PLA2 was chosen to produce a filament for material extrusion fabrication. Mechanical tensile and impact tests were conducted on the 3D printed and injected specimens. The results showed that the pozzolan acts as a reinforcement for the composites for both the printed and injected samples. However, in the case of 3D printed pieces, the 30% pozzolan composite involved less cohesion between the layers in comparison to the 10% pozzolan one, as depicted by X-ray tomography and SEM analysis. Consequently, the mechanical properties were highest for the composite with 10% of pozzolan. Finally, a smart irrigation pot with a porous structure for the control of the water flow and a UV-B barrier film was designed and printed. The effect of the pores on the passage of water was measured by evaluating the water flow rate as a function of the pressure gradient along the permeable part. The measurements showed that the presence of the pozzolan reduced the passage of water. The porosity of the permeable part was analyzed with X-ray tomography showing a radial distribution of pores on the cross-section of the considered part. Regarding the barrier film, the analysis of UV-Vis spectroscopy showed that the presence of the pozzolan can play a role as a UV-B absorber in the range of 280–315 nm, consequently, the results confirm the possibility of printing a complex piece with a thin film with specific functionalities.

Author Contributions: Conceptualization, N.S., V.V., and H.A.; Methodology, N.S., V.V., and H.A.; Software, N.S.; Validation, V.V. and H.A.; Formal analysis, N.S.; Investigation, N.S.; Data curation, N.S.; Writing—original draft preparation, N.S.; Writing—review and editing, V.V. and H.A.; Visualization, N.S.; Supervision, V.V. and H.A. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research received no external funding.

Data Availability Statement: The data presented in this study are available on request from the corresponding author.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Zander, N.E.; Gillan, M.; Burckhard, Z.; Gardea, F. Recycled polypropylene blends as novel 3D printing materials. *Addit. Manuf.* **2019**, *25*, 122–130. [CrossRef]
2. Sang, L.; Han, S.; Li, Z.; Yang, X.; Hou, W. Development of short basalt fiber reinforced polylactide composites and their feasible evaluation for 3D printing applications. *Compos. Part B Eng.* **2019**, *164*, 629–639. [CrossRef]
3. Lee, J.-Y.; An, J.; Chua, C.K. Fundamentals and applications of 3D printing for novel materials. *Appl. Mater. Today* **2017**, *7*, 120–133. [CrossRef]
4. Niaza, K.V.; Senatov, F.S.; Stepashkin, A.; Anisimova, N.Y.; Kiselevsky, M.V. Long-term creep and impact strength of biocompatible 3D-printed PLA-based scaffolds. In Proceedings of the Nano Hybrids and Composites, Moscow, Russia, 19–21 January 2017; Trans Tech Publications: Stafa-Zurich, Switzerland; Volume 13, pp. 15–20.
5. Liu, Z.; Jiang, Q.; Zhang, Y.; Li, T.; Zhang, H.-C. Sustainability of 3D printing: A critical review and recommendations. In Proceedings of the International Manufacturing Science and Engineering Conference, Blacksburg, VA, USA, 27 June–1 July 2016; American Society of Mechanical Engineers: New York, NY, USA; Volume 49903, p. V002T05A004.
6. Available online: <https://singularityhub.com/2019/10/20/the-technologies-changing-how-we-grow-distribute-and-consume-food/> (accessed on 15 March 2020).
7. Available online: <https://www.adama.com/en/products-and-services/innovation-in-farming/3d-printing> (accessed on 15 March 2020).
8. Available online: <https://www.agritechnica.com/en/systems-components/assisted-farming-engineering-agriculture-through-smart-solutions/additive-manufacturing-in-agricultural-technology> (accessed on 15 March 2020).
9. Chard, J.; van Iersel, M.; Bugbee, B. Mini-lysimeters to monitor transpiration and control drought stress: System design and unique applications. *Environ. Sci.* **2010**, *1*, 1–30.
10. Hess, L.; De Kroon, H. Effects of rooting volume and nutrient availability as an alternative explanation for root self/non-self discrimination. *J. Ecol.* **2007**, *95*, 241–251. [CrossRef]
11. Schrader, J.A.; Kratsch, H.A.; Graves, W.R. Bioplastic container cropping systems: Green technology for the green industry. *Sustain. Hort. Res. Consort. Amesia* **2016**, *1*, 50–118.
12. Poorter, H.; Bühler, J.; van Dusschoten, D.; Climent, J.; Postma, J.A. Pot size matters: A meta-analysis of the effects of rooting volume on plant growth. *Funct. Plant Biol.* **2012**, *39*, 839–850. [CrossRef]
13. Ray, J.D.; Sinclair, T.R. The effect of pot size on growth and transpiration of maize and soybean during water deficit stress. *J. Exp. Bot.* **1998**, *49*, 1381–1386. [CrossRef]
14. Biran, I.; Eliassaf, A. The effect of container size and aeration conditions on growth of roots and canopy of woody plants. *Sci. Hortic.* **1980**, *12*, 385–394. [CrossRef]
15. Nikolaou, G.; Neocleous, D.; Katsoulas, N.; Kittas, C. Irrigation of greenhouse crops. *Horticulturae* **2019**, *5*, 7. [CrossRef]
16. Massetani, F.; Savini, G.; Neri, D. Effect of rooting time, pot size and fertigation technique on strawberry plant architecture. *J. Berry Res.* **2014**, *4*, 217–224. [CrossRef]
17. Elfadly, E.; Abd El-Aal, H.; Rizk, A.; Sobeih, W. Ambient UV manipulation in greenhouses: Plant responses and insect pest management in cucumber. In Proceedings of the VIII International Symposium on Light in Horticulture, East Lansing, MI, USA, 22–26 May 2016; pp. 343–350.
18. Coffey, A.; Prinsen, E.; Jansen, M.A.K.; Conway, J. The UVB photoreceptor UVR8 mediates accumulation of UV-absorbing pigments, but not changes in plant morphology, under outdoor conditions. *Plant Cell Environ.* **2017**, *40*, 2250–2260. [CrossRef] [PubMed]
19. Jenkins, G.I. The UV-B photoreceptor UVR8: From structure to physiology. *Plant Cell* **2014**, *26*, 21–37. [CrossRef] [PubMed]
20. Kapanen, A.; Schettini, E.; Vox, G.; Itävaara, M. Performance and environmental impact of biodegradable films in agriculture: A field study on protected cultivation. *J. Polym. Environ.* **2008**, *16*, 109–122. [CrossRef]
21. Müller-Xing, R.; Xing, Q.; Goodrich, J. Footprints of the sun: Memory of UV and light stress in plants. *Front. Plant Sci.* **2014**, *5*, 474. [PubMed]
22. Civancik-Uslu, D.; Ferrer, L.; Puig, R.; Fullana-i-Palmer, P. Are functional fillers improving environmental behavior of plastics? A review on LCA studies. *Sci. Total Environ.* **2018**, *626*, 927–940. [CrossRef] [PubMed]
23. Xanthos, M. *Functional Fillers for Plastics*; John Wiley & Sons: Hoboken, NY, USA, 2010.
24. Ropota, I.; Bratu, M.; Dragnea, D.; Dumitrescu, O.; Muntean, O.; Munteanc, M. Recycling solid wastes as polymer composites. *Studia Univ. Babeş Bolyaichemia* **2013**, *58*, 213–225.
25. Mitchell, C.J.; Harrison, D.J.; Robinson, H.L.; Ghazireh, N. Minerals from Waste: Recent BGS and Tarmac experience in finding uses for mine and quarry waste. *Miner. Eng.* **2004**, *17*, 279–284. [CrossRef]
26. Blanco, I. The Use of Composite Materials in 3D Printing. *J. Compos. Sci.* **2020**, *4*, 42. [CrossRef]

27. Dimas, L.S.; Bratzel, G.H.; Eylon, I.; Buehler, M.J. Tough composites inspired by mineralized natural materials: Computation, 3D printing, and testing. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 4629–4638. [CrossRef]
28. Leigh, S.J.; Bradley, R.J.; Purcell, C.P.; Billson, D.R.; Hutchins, D.A. A simple, low-cost conductive composite material for 3D printing of electronic sensors. *PLoS ONE* **2012**, *7*, e49365. [CrossRef] [PubMed]
29. Kwok, S.W.; Goh, K.H.H.; Tan, Z.D.; Tan, S.T.M.; Tjiu, W.W.; Soh, J.Y.; Ng, Z.J.G.; Chan, Y.Z.; Hui, H.K.; Goh, K.E.J. Electrically conductive filament for 3D-printed circuits and sensors. *Appl. Mater. Today* **2017**, *9*, 167–175. [CrossRef]
30. Yasa, E.; Ersoy, K. Additive manufacturing of polymer matrix composites. In *Aircraft Technology*; InTech: Rijeka, Croatia, 2018; Volume 7, pp. 147–169. [CrossRef]
31. Corcione, C.E.; Palumbo, E.; Masciullo, A.; Montagna, F.; Torricelli, M.C. Fused Deposition Modeling (FDM): An innovative technique aimed at reusing Lecce stone waste for industrial design and building applications. *Constr. Build. Mater.* **2018**, *158*, 276–284. [CrossRef]
32. Paolini, A.; Kollmannsberger, S.; Rank, E. Additive manufacturing in construction: A review on processes, applications, and digital planning methods. *Addit. Manuf.* **2019**, *30*, 100894. [CrossRef]
33. Farina, I.; Goodall, R.; Hernández-Nava, E.; di Filippo, A.; Colangelo, F.; Fraternali, F. Design, microstructure and mechanical characterization of Ti6Al4V reinforcing elements for cement composites with fractal architecture. *Mater. Des.* **2019**, *172*, 107758. [CrossRef]
34. Naigaga, E. An Examination of the Sustainability of Pozzolana Mining Processes in Uganda. *IJRCMCE* **2014**, *1*. [CrossRef]
35. El Youbi, M.S.; Ahmed, E. Development and study of physical, chemical and mechanical properties of a new formulation of cement of a varying percentage of natural pozzolan. *J. Chem. Technol. Met.* **2017**, *52*, 873–884.
36. Kim, H.; Choi, S.; Lee, B.; Kim, S.; Kim, H.; Cho, C.; Cho, D. Thermal properties of bio flour-filled polypropylene bio-composites with different pozzolan contents. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2007**, *89*, 821–827. [CrossRef]
37. Sbaffoni, S.; Boni, M.R.; Vaccari, M. Potential of compost mixed with tuff and pozzolana in site restoration. *Waste Manag.* **2015**, *39*, 146–157. [CrossRef]
38. Seco, A.; Ramirez, F.; Miqueleiz, L.; Urmeneta, P.; García, B.; Prieto, E.; Oroz, V. *Types of Waste for the Production of Pozzolanic Materials—A Review*; Intech: London, UK, 2012.
39. Available online: <http://www.ciment.wikibis.com/pouzzolane.php> (accessed on 15 March 2020).
40. Bouyahyaoui, A.; Cherkaoui, M.; Abidi, L.; Cherradi, T. Mechanical and chemical characterisation of pozzolan of middle atlas in morocco. *Int. J.* **2018**, *14*, 126–134. [CrossRef]
41. Available online: <http://www.puy-de-dome.gouv.fr/schema-departemental-des-carrieres-r1292.html> (accessed on 15 March 2020).
42. Colak, A. The long-term durability performance of gypsum–Portland cement–natural pozzolan blends. *Cem. Concr. Res.* **2002**, *32*, 109–115. [CrossRef]
43. Available online: <http://infoterre.brgm.fr/rapports/70-SGN-061-MCE.pdf> (accessed on 15 March 2020).
44. Storti, F.; Balsamo, F. Particle size distributions by laser diffraction: Sensitivity of granular matter strength to analytical operating procedures. *Solid Earth* **2010**, *1*, 25. [CrossRef]
45. Marek, A.A.; Verney, V. Rheological behavior of polyolefins during UV irradiation at high temperature as a coupled degradative process. *Eur. Polym. J.* **2015**, *72*, 1–11. [CrossRef]
46. Schiavone, N.; Verney, V.; Askanian, H. Effect of 3D Printing Temperature Profile on Polymer Materials Behavior. *3D Print. Addit. Manuf.* **2020**. [CrossRef]
47. Refaa, Z.; Boutaous, M.; Xin, S.; Siginer, D.A. Thermophysical analysis and modeling of the crystallization and melting behavior of PLA with talc. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2017**, *128*, 687–698. [CrossRef]
48. Askanian, H.; de Lima, D.M.; Commereuc, S.; Verney, V. Toward a better understanding of the fused deposition modeling process: Comparison with injection molding. *3D Print. Addit. Manuf.* **2018**, *5*, 319–327. [CrossRef]
49. Available online: <https://en.wikipedia.org/wiki/Hydrostatics> (accessed on 15 March 2020).
50. Available online: <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:13320:ed-2:v1:en> (accessed on 20 May 2020).
51. Gorrasi, G.; Pantani, R. Effect of PLA grades and morphologies on hydrolytic degradation at composting temperature: Assessment of structural modification and kinetic parameters. *Polym. Degrad. Stab.* **2013**, *98*, 1006–1014. [CrossRef]
52. Rudnik, E. *Compostable Polymer Materials*; Elsevier Science: Newnes, Australia, 2019.
53. Raquez, J.-M.; Habibi, Y.; Murariu, M.; Dubois, P. Polylactide (PLA)-based nanocomposites. *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 1504–1542. [CrossRef]
54. Liu, X.; Wang, T.; Chow, L.C.; Yang, M.; Mitchell, J.W. Effects of inorganic fillers on the thermal and mechanical properties of poly (lactic acid). *Int. J. Polym. Sci.* **2014**, *2014*, 827028. [CrossRef]
55. Kumar, A.; Commereuc, S.; Verney, V. Ageing of elastomers: A molecular approach based on rheological characterization. *Polym. Degrad. Stab.* **2004**, *85*, 751–757. [CrossRef]
56. Dealy, J.M.; Wang, J. Viscosity and normal stress differences. In *Melt Rheology and Its Applications in the Plastics Industry*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2013; pp. 19–47.
57. Gupta, R.K. *Polymer and Composite Rheology*; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2000.
58. Semananda, N.P.; Ward, J.D.; Myers, B.R. A semi-systematic review of capillary irrigation: The benefits, limitations, and opportunities. *Horticulturae* **2018**, *4*, 23. [CrossRef]

59. Bacci, L.; Battista, P.; Rapi, B.; Sabatini, F.; Checcacci, E. Irrigation control of container crops by means of tensiometers. In Proceedings of the International Symposium on Managing Greenhouse Crops in Saline Environment 609, Pisa, Italy, 9–12 July 2003; pp. 467–474. [\[CrossRef\]](#)
60. Adhikary, R.; Pal, A. Clay Pot Irrigation—A Review Study. *Asian Plant Res. J.* **2020**, *37*, 37–42. [\[CrossRef\]](#)
61. Shen, M.; Cui, Y.; He, J.; Zhang, Y. Thermal conductivity model of filled polymer composites. *Int. J. Miner. Met. Mater.* **2011**, *18*, 623. [\[CrossRef\]](#)
62. Agari, Y.; Ueda, A.; Nagai, S. Thermal conductivities of composites in several types of dispersion systems. *J. Appl. Polym. Sci.* **1991**, *42*, 1665–1669. [\[CrossRef\]](#)
63. Wondu, E.; Lule, Z.; Kim, J. Thermal conductivity and mechanical properties of thermoplastic polyurethane- /silane-modified Al₂O₃ composite fabricated via melt compounding. *Polymers* **2019**, *11*, 1103. [\[CrossRef\]](#)
64. Cooper, G.A. The structure and mechanical properties of composite materials. *Rev. Phys. Technol.* **1971**, *2*, 49. [\[CrossRef\]](#)
65. Denecker, C. UV Barrier Film. U.S. Patent 8,088,848 B2, 1 January 2012.
66. Huang, X.; Yang, P.; Ouyang, X.; Chen, L.; Deng, X.W. Photoactivated UVR8-COP1 module determines photomorphogenic UV-B signaling output in Arabidopsis. *PLoS Genet.* **2014**, *10*, e1004218. [\[CrossRef\]](#)

High-density bio-PE and pozzolan based composites; formulation and prototype design for control of low water flow

Nicola Schiavone^a, Vincent Verney^a, Haroutioun Askanian^{a*}

^a Université Clermont Auvergne, CNRS, SIGMA Clermont, ICCF, F-63000 Clermont-Ferrand, France.

Abstract

An eco-friendly solution to produce new material for the material extrusion process is to use quarry waste as filler for biopolymer composites. A quarry waste still little studied as a filler for polymer composites is the pozzolan. In this study, the optimization of formulations and processing parameters of composites produced with pozzolan and biobased polyethylene for 3D printing technology was performed. Furthermore, a precision irrigation system in the form of a drip watering cup was designed, printed and characterized. The results showed that the presence of the pozzolan acts as a reinforcement for the composite material and improves the cohesion between the layers of the 3D printed objects. Furthermore, the optimization of the process conditions made it possible to print pieces of complex geometry and permeable parts for the control of water flow rates with an order of magnitude relative to mL/day.

Keywords: 3D printing; polymer composite; bio-based polyethylene; volumetric shrinkage; micropores; x-ray tomography.

1. Introduction

The study and development of the material extrusion process as an additive manufacturing technique has never stopped since the first version presented by Scott Crump at Stratasys Inc. in 1989 [1]. Due to its low cost, ease of use and the possibility of produces very complex customizable parts, the material extrusion process has consolidated its presence in the manufacturing market [2].

There are many domains where additive manufacturing can be used, such as aeronautics, automotive, medical, etc. Among these domains, the field of agriculture equipment has a lot of potentials, and few studies have been conducted. In this field, precision irrigation (a subgroup of precision agriculture) creates and optimizes systems to control the irrigation of the plants depending on the environmental/operational context and to avoid water and energy waste [3-10].

In terms of 3D printing filament materials, acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) and polylactic acid (PLA) are the polymers filaments that dominate the market of 3D printing due to their availability and suitability from the point of view of adequate mechanical properties and dimensional accuracy of the final printed object [11]. Other common polymers filaments used for 3D printing fabrication are polyamide (PA), high Impact Polystyrene (HIPS), polycarbonate (PC), polyether ether ketone (PEEK) that are adopted for final application where are needed higher mechanical properties and thermal stability. Despite the great interest by both industries and researchers to improve the performance and functionality of 3D printed objects, there is a lack of information about the 3D printing of polyethylene, with a very few studies conducted on the polyethylene used as filaments for material extrusion

process [12-15]. An interesting grade of polyethylene that can be used as a 3D printing polymer filament is the bio-based polyethylene (BioPE). This type of polyethylene can be synthesized from biomass e.g., sugar cane, sugar beet and wheat grain, and its chemical structure is identical to the petroleum origin polyethylene. It is industrially available and has a great chance to use for eco-friendly future plastic products [16]. Polymeric materials characteristics that are required for proper 3D printing can be summaries in: sufficient stiffness of the filament to avoid Euler buckling, the melting temperature is not higher than the up-limit of the 3D printer extruder, thermo-rheological properties are adequate to maintain the shape during cooling and to have an optimal cohesion between the layers of the printed part [17]. Concerning this aspect, polyethylene presents some issues regarding the suitability for material extrusion process. For example, as for each semi-crystalline polymer, it is characterized by strong volume change during the cooling which can lead the warpage of the final object losing the correct shape and obtain less layers welding. Moreover, this polymer has low adhesion with the most of the materials that characterize the print beds, causing the detachment of the object from the printing bed during the printing [18-20]. Consequently, it is still a challenge to print properly a 3D final object with polyethylene and more knowledge on optimal printing conditions is needed to obtain a comparable final piece as a common 3D printing polymer filament. A possible way to improve dimensional accuracy and welding layers of printed parts is the use of inorganic fillers developing new composites. The presence of the fillers has an effect on the viscoelastic behavior and the thermal expansion, reducing the mobility of the polymeric chains during the cooling [21]. The optimization of a polymer composite also has the objective of maximizing the filler content, limiting the use of polymeric matrix and therefore of plastic waste, while respecting the environment. However, the use of a composite with a high filler content is a challenge, both for the extrusion process to obtain a uniform diameter filament and for the extrusion process during 3D printing, since the possible clogged of the nozzle [22-24]. The pozzolan powder is an inorganic filler not commonly used for polymer composites. It is a pyroclastic rock extensively used in different sectors as construction, building and roads, sanitation and agriculture. In the agriculture field pozzolan is used for drainage, soil amendments, substrates crops and restoration of soil. This rock has a natural or artificial origin and normally the composition is rich in silicon dioxide and aluminum oxide, it has a porous form and high thermal stability [25-29].

In this work, a new composite based on high-density bio polyethylene and pozzolan has been studied. Four formulations were produced in the form of 3D printing filaments for the material extrusion process and analyzed through thermal and rheological characterization. Subsequently, the obtained composite filaments were used for the printing of mechanical specimens and the printing of a previously designed drip watering close system prototype. The prototype was characterized by x-ray tomography for morphological analysis and the results were compared with the water flow measurements obtained by simulation test in real condition.

2. Materials and Methods

2.1. Raw materials

Pozzolan waste was obtained from Pouzzolanes des domes S.A.S. It is an industrial by-product and in according with the Total Alkali Silica (TAS) classification, is placed at the lower limit of trachybasalts [30-31]. The powder waste is a red pozzolan and was

part of storage on the quarry site and was obtained by process separation after heating for 15 minutes at a temperature of 600°C to remove the moisture present. The De Brouckere Mean Diameter of the powder is 56 micron and the specific surface is 2939 cm²/g.

The bio-based bimodal high-density polyethylene (HDPE) SGE 7252 was used as a polymer matrix and purchased by Braskem.

The density and melt flow index (190°C/2.16kg) values are 0.952 g/cm³ and 2 g/10 min, respectively.

2.2. Preparation of composite pellets and the filaments for 3D printing

The preparation of composites pellets and 3D printing filaments was done with a Thermo Fisher Scientific Pharma 11 Twin-screw Extruder (7 heat/cool zones plus 1 heating zone for die, L/D ratio is 40:1), the process conditions were reported in table 1. For the production of the composites pellets, the feeding of the pozzolan was placed between the zone 6 and 7 of the extruder and the mass flow rate was set up to get different mass ratio of pozzolan equal to 0%, 20%, 40%, 60%. To produce a 3D printing filament with a regular diameter of 1.75 mm, a second extrusion was performed using the composite pellets obtained previously. A second extrusion was performed in order to avoid a second feeding (powder feeding) which leads to flow instability and less regularity of the polymeric melt at the exit of the extrusion die. The samples codes were reported as follows: resin type - %PR, where %PR is the value of pozzolan mass percentage.

Table 1 – Extrusion conditions for the production of the filaments.

Zone	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7	Z8
Temperature [°C]	180	220	220	220	230	240	240	220
Screw rate [rpm]	200 rpm							
Total mass flow [Kg/h]	0.6							

1.1. Thermal characterization

To verify the amount of pozzolan and analyze the effect of the fillers on the thermal stability a thermogravimetric analysis was carried out for all samples. For this purpose, a PerkinElmer TGA 4000 in the range from 25 to 600 °C under an N₂ atmosphere at a rating rate of 10°C/min.

The crystallinity and thermal behavior of the samples studied were investigated by a differential scanning calorimetry (METTLER TOLEDO DSC 3+) under a nitrogen atmosphere. The DSC thermograms are obtained using for each sample 8-10 mg of material. A heat-cool-heat cycle experimental method is used and the first and second heating were set from room temperature to 180 °C at 10°C min⁻¹, while the cooling from 180°C to room temperature at 10°C min⁻¹. The percentage of crystallinity X_c of the samples was calculated using the equation:

$$X_c = \frac{|\Delta H_m| - |\Delta H_{cc}|}{|\Delta H_m^0| \times (w/w)_p} \times 100$$

where ΔH_m , ΔH_{cc} , ΔH_m^0 and $(w/w)_p$ are the melting enthalpy, the cold crystallization enthalpy, the melting enthalpy of pure crystalline polymers and the mass fraction of polymer in the matrix, respectively. The ΔH_m^0 is taken as 286.7 J/g for HDPE [32].

In order to compare the crystallization kinetics of the composites in function of the pozzolan contents, the Avrami analysis was performed and the half-crystallization time ($t_{1/2}$) was measured for each sample. The thermal cycle is the following: heating from 30°C to 180°C at 40°C/min, 3 minutes at 180°C to uniform the temperature in the sample and then cooling down to a defined crystallization temperature at 40°C/min. For each material was choose 118°C. [33].

1.2. Rheological measurement

Loss viscosity (η') and storage viscosity (η'') of the melted composites were measured using shear dynamic experiment. The tests were carried out with the ARES rheometer (Rheometric Scientific) manufactured by TA Instruments. A frequency sweeps method was chosen using parallel plate geometry with a diameter of 8 mm and a gap height of 1 mm. The temperatures used for the test were 140°C, 150°C, 170°C and 180°C while the strain and frequency range were set at 10% and between 0.1 and 100 rad/s, respectively. Newtonian zero shear viscosity η_0 can be determined from the extrapolation of the arc of circle plotted on experimental data and characteristic for a Cole-Cole distribution [34].

The effect of the pozzolan on the volumetric contraction stress of the composites was analyzed with the force gap measurement in function of the temperature and time with a force gap test in sequence configuration. The gap was fixed at 1 mm and the temperature profile was characterized by a series of steps, each of 5°C. The initial and final temperatures are respectively 200 and 100°C and a duration of 2 minutes have been set for each step [35].

1.3. 3D printed specimens and drip watering close system prototype preparation

The 3D printing filaments composites were used for the printing of the specimens for mechanical tests and the prototypes of close watering systems. The printer used was the Prusa i3 MK3S and the gcode files were elaborate through PrusaSlicer software. The geometry of the specimens was selected according to ASTM D638 for the tensile test and ASTM D256 for the Charpy impact test. All the specimens are printed on an adhesive polypropylene film placed on the heating plate purchased by Gocableties. The filling rate and the infill pattern used for the mechanical test samples were set to 100% and linear at an angle of $\pm 45^\circ$ to the longitudinal axis, respectively. The drip watering prototypes were printed starting from the models developed with the 3D CAD software Autodesk Fusion 360. The system was conceived as a bottle cap having a geometrical structure that facilitates insertion into the soil, anchoring the system. Moreover, a permeable porous structure was obtained by using a gyroid 3D printing infill pattern without walls. For the analysis of the porous structure effect on the liquid water flow, three print sets with different infill density (ID) of the infill pattern were used and equal to 50%, 60% and 70%. The 3D model of the system is shown in figure 1b and the process conditions used for the printing is reported in table 2.

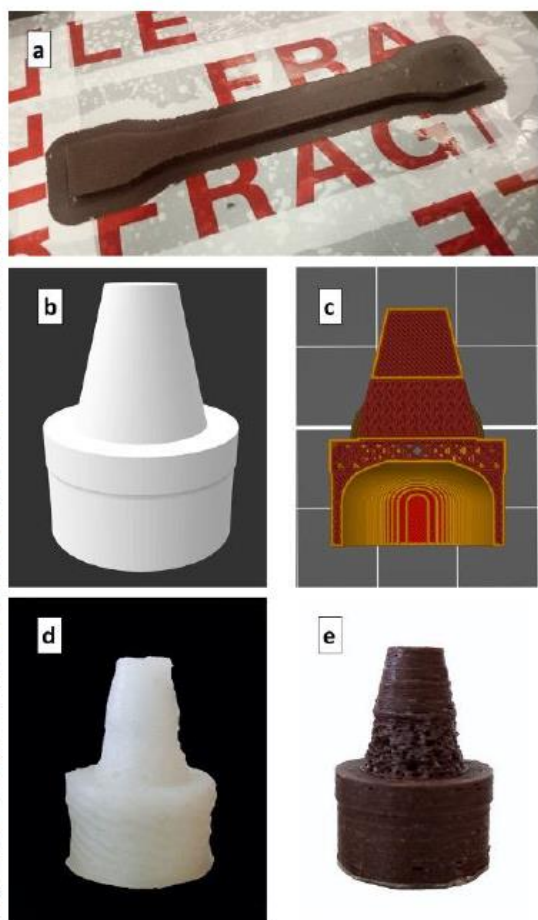


Figure 1 –a) Example of tensile specimen printed with the pozzolan composite, b) 3D model of the prototype for precision irrigation, c) longitudinal section of the sliced prototype, d-e) examples of 3D printed samples.

Table 2 – 3D printing process parameters.

Parameter	Value
Nozzle diameter (mm)	0.4
Nozzle temperature (°C)	265
Layer thickness (mm)	0.15
Bed temperature (°C)	35
Printing speed for the 1st layer (mm/s)	20
Printing speed for the other layers (mm/s)	20

1.4. Mechanical Characterization

The tensile properties were evaluated according to ASTM D638, using a Lloyd EZ50 mechanical test machine at a cross-head speed of 30 mm/min. Tests were carried out at room temperature; at least five specimens were tested for each sample, and the results were

averaged to obtain a mean value. It was also evaluated the impact properties according to ASTM D256 using a Pendulum impact testers Zwick/Roell HIT with a pendulum of 50J in Charpy configuration.

1.5. Characterization of the prototype system

1.5.1. X-ray tomography

To analyze the morphological and lactic structure of the printed prototype a Skyscan 1174 (Skyscan, Belgium) X-ray radiography and tomography was used. Each sample was placed on a rotating plate while the X-ray beam passed through. The images were recorded by a CCD camera with a resolution of 1024x1024 pixels which revealed different levels of X-ray absorption of the sample. The total exposure time for each sample was 450 seconds and the pixel size was 29,7 μm . Two images were taken per angular position and were averaged. After the reconstruction of the 3D structure part the CT analysis software was used to measure the total porosity of the internal section of the permeable part of the drip watering prototype. Furthermore, the isometric projections were obtained using the DataViewer software.

1.5.2. Water flow measurement in real condition

The measurement of the water flow rate of the drip watering prototype was carried out with the systems showed in figure 2. The system is characterized by the prototype of the watering cap placed on a PET bottle filled with 0.5 liters of water and a beaker containing commercial soil. The experimental method adopted consists of weighing the beaker / soil system at different times, following the passage of water from the bottle to the soil, through the permeable volume of the prototype. The bottle/prototype system is maintained by fixed support while the beaker/soil system is placed on mobile support so as not to manipulate the bottle and modify the internal pressure.

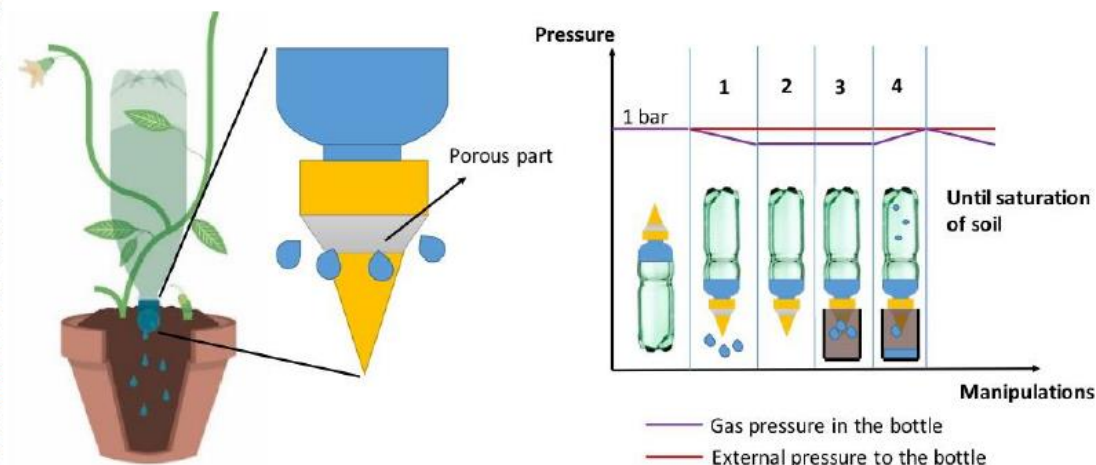


Figure 2 - Simplified diagram of the operating principle of the drip watering system.

2. Results and discussion

2.1. Thermal properties

To investigate the effect of the pozzolan on the thermal properties of the studied composites, a thermogravimetric analysis (TGA) and a differential scanning calorimetric (DSC) analysis were performed. Figure 3a shows the TGA thermograms for all the composites in function of the different percentages of pozzolan content. As can be observed, the decomposition kinetics are not perturbed significantly by the presence of fillers, maintaining the corresponding temperature to 50% of mass loss around 500°C. In other words, the thermal stability of the pure polymer used as a matrix is conserved. Figures 3b and 3d show the second heating and cooling DSC thermograms, respectively. The curves depict not significant differences in terms of melting and cooling transition having the same shape. However, the presence of the pozzolan reduces the melting enthalpy (ΔH_f) and crystallization enthalpy (ΔH_c) values. The numerical values are reported in table 3. The possibility of melting the composites using less thermal energy can be an advantage for the extrusion of the material through the 3D printer nozzle, facilitating the phase transition of the polymeric filament in relation to the residence time of the material in the extruder [36]. Concerning crystallization kinetic, as well as known, the high-density polyethylene has fast crystallization kinetics [37]. Figure 3c shows the relative crystallization degree in function of the time obtained at a constant temperature of 118°C. A fast crystallization was observed for all the samples, the halftime of crystallization is in the range of 0.5-1.5 seconds. Meanwhile, there is a slight reduction in the degree of the crystallization after the pozzolan adding (table 3), linked to the decrease in polymer chains mobility.

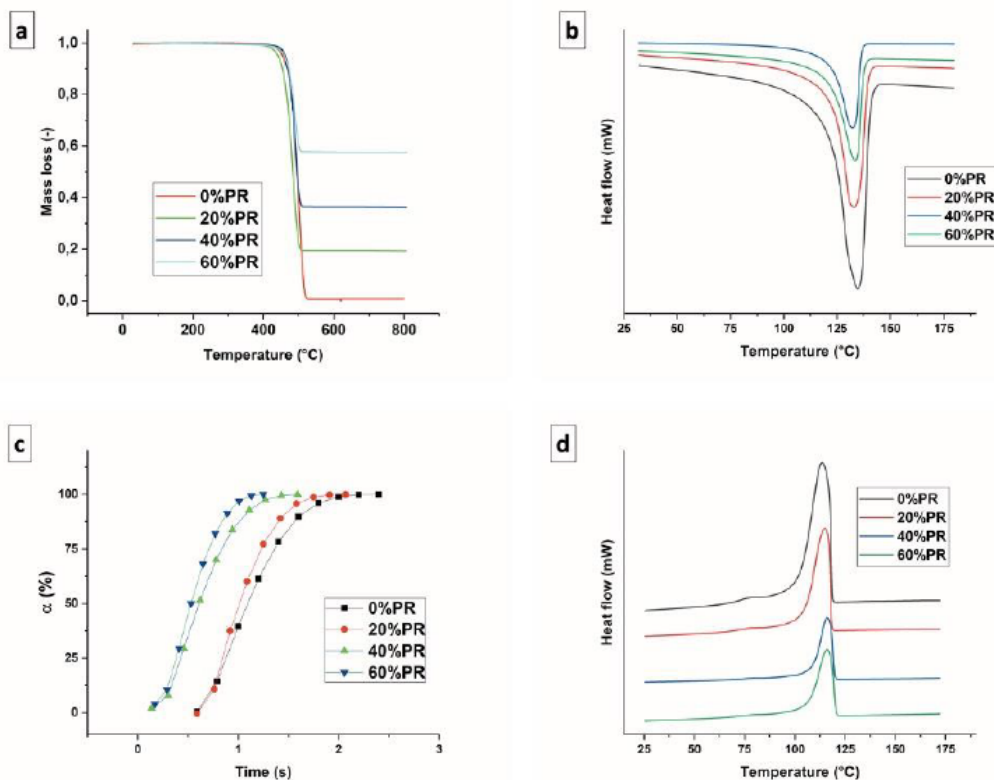


Figure 3 – a) Thermo-gravimetric analysis thermogram, b) differential scanning calorimetric second heating thermogram, c) relative crystallinity in function of time, d) differential scanning calorimetric second cooling thermogram.

Table 3 - Thermal properties obtained by differential scanning calorimetric analysis.

Pozzolan	ΔH_f (J/g)	T_f (°C)	ΔH_c (J/g)	T_c (°C)	x_c (%)
0%	112	135	127	114	39
20%	74	133	89	115	33
40%	58	133	64	116	34
60%	36	134	43	116	34

2.2. Rheological properties

The rheological properties of the polymer composites are affected by the filler presence that interacts with the polymer matrix. In the case of highly filled composites for material extrusion process fabrication, the rheological behavior analysis has relevant

importance to understand the suitability of the material for the considered process. Figure 4a shows the evolution of zero shear viscosity measured for samples at different temperatures (140°C, 150°C, 170°C, 180°C). The results show that the zero shear viscosity increases by increasing the filler rate in the composites leading to a reinforcing effect on the materials [38]. In particular, there is a slight increase in the viscosity for the composites at 20% and 40% of pozzolan rate while a significant increase is observed for 60% of pozzolan rate. This increase in viscosity occurred in the case of the 60% pozzolan may indicate that the filler ratio is close to the higher maximum packing fraction [39]. In the meantime, the viscosity decrease linearly with the temperature (fig 4a), except for the 60% composite which has a faster reduction between 140 °C and 150 °C.

The gap test at a constant gap was used to analyze the effect of the pozzolan fillers on the volumetric contraction during the cooling of the composites. In particular, the test was performed measuring the normal force evolution due to the temperature variation. The rheograms related to the normal force measurement are reported in figure 4b and the plotted curves are relative to five temperatures chose to focus on the most important areas of the data results. The results show that the presence of the pozzolan slows down the increase in normal force evolution for all the studied samples. In particular, at 120°C and 115°C, the normal force of the composites is lower compared with the pure polymer. A similar value of normal force was achieved for temperatures below 105°C. Consequently, the presence of the pozzolan reduces macromolecular mobility, limiting the phenomenon of volumetric shrinkage, this behavior is interesting in view of the 3D printing process. In fact, having a slower volumetric reduction allows a greater cohesion between the deposited layers and greater geometric precision of the printed part, reducing the residual stress [40].

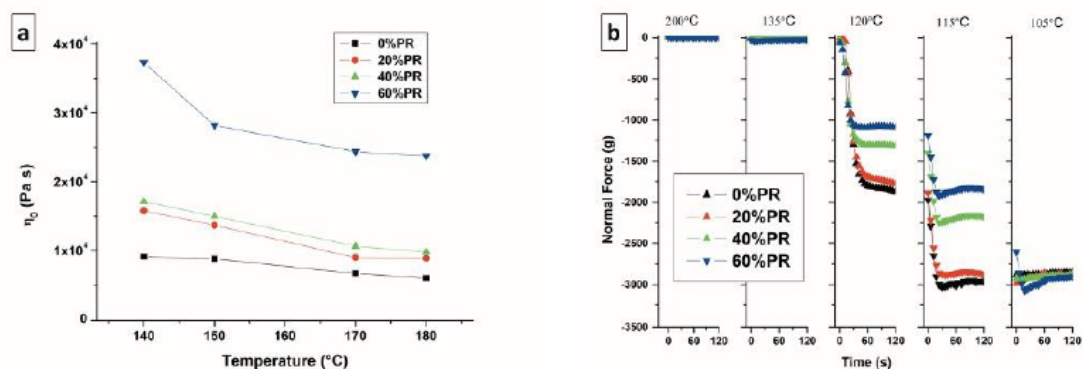


Figure 4 – a) Newtonian viscosity in function of the rheological test temperature, b) Normal force at a constant gap measured at different temperatures.

2.3. 3D printing parameters optimization

In order to obtain the best printing conditions for the composite materials, an optimization of the process parameters was conducted. The printing temperature of the nozzle used in this work was identified in the range of 250-270°C. The used temperature value was set to ensure a suitable viscosity for the extrusion of the HDPE composites and to avoid the material clogging at the nozzle. Polyethylene requires particular attention due to the poor adhesion with the materials used for the commercial printer plates and the

evident shrinkage during cooling. To increase the adhesion with the printer plate during HDPE printing, a polypropylene adhesive film was used. The polypropylene showed an excellent adhesion with pure polyethylene and composites during printing. The use of the adhesive film has allowed printing large objects (fig 1a). Another aspect to consider is the cooling rate of the material for the solidification control during the printing. The printing of small parts is a critical point since the added new layers may not have sufficient time to solidify and retain their shape. In the case of HDPE composites, due to the low glass transition temperature, to reach an adequate viscosity of the deposited material, it is important to reach temperatures near to the crystallization rapidly, otherwise, the geometry is not preserved. In terms of process conditions, the use of an air fan can control the cooling of the material by setting a correct fan rotation speed. For the samples produced in this work, it was set 0% of maximum fan speed for the first 20 layers and 90% for the rest of the layers.

2.4. Mechanical properties

Figure 5 shows the tensile properties and impact strength values measured for the samples printed with neat matrix and with the composites at 20%, 40%, and 60% of pozzolan content. As can be observed in figure 5a, Young's modulus increases with the increase of the pozzolan content in the polymer matrix, highlighting a reinforcement of the matrix by the fillers. The ultimate strength and ultimate strain are reported in figure 5b and 5c respectively, and the results have the same trend values. In particular, the neat polymer samples and the composites samples at 20% of pozzolan content don't present significant differences, however by increasing the filler quantities, the elongation at break is reduced, the maximum reduction was observed for 60% pozzolan filled composites (fig. 5b). This behavior is usually observed for polymeric composite [41]. Concerning the stress at break (fig. 5c), it is observed an improvement of this property for all the composites, showing a maximum value for the composites at 20% of pozzolan content. The impact strength values measured for all the printed samples with different pozzolan content are shown in figure 5d. As can be seen from the data, the trend is similar to the stress at break where the maximum impact resistance value was read for the 20% pozzolan composite. Instead, the samples printed with 40% and 60% pozzolan filled composites show a reduction in impact resistance compared to pure polymer. This unexpected result can be explained by considering that the composite at a filling ratio of 20% of pozzolan, mainly presents a reinforcing effect by the filler. However, with the increase in the filling ratio (40% and 60%) the discontinuity in the matrix generated by the pozzolan becomes important, reducing the stress at break and impact strength values [42, 43]. Considering all the results, the optimal formulation was obtained for the composite with 20% pozzolan content.

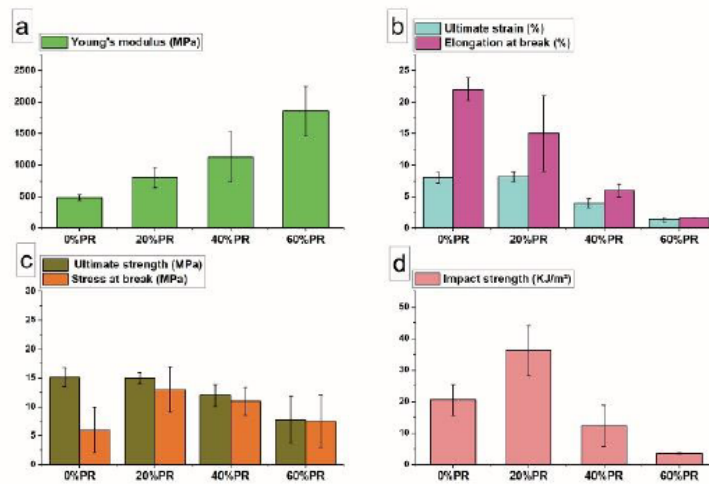


Figure 5 - Tensile and impact properties.

2.5. Drip watering prototype characterization

In this section, a prototype for precision drip irrigation has been studied. In particular, the effect of the print fill density on the voids morphology and water permeability were analyzed. For the printing of the prototypes, the optimal formulation obtained with the composite material, having a ratio of 20% in pozzolan was used.

2.5.1. Morphological analysis

The morphological analysis of the permeable part of the drip watering prototype was carried out with x-ray tomography. Figure 6a shows the axonometric projection of the samples printed with the filament composites at 0% and 20% pozzolan and with different infill densities (ID 50% and 70%). As can be seen from the images, the lattice structure has less micro-voids between layers for the samples printed using a lower ID. However, at 70% ID the 20% pozzolan composites demonstrate less micro-voids between layers compared to the sample printed with pure polymer, this behavior suggesting that the pozzolan increases the adhesion between the layers of material deposited during printing. The total porosity values reported in figure 6b, quantify this observation and show the dependency of the porosity with respect to the height z of the permeable part. In particular, for each analyzed sample, the porosity is reduced with increasing z . This phenomenon is attributable to the greater cohesion of the material due to the reduction of the diameter of the piece as the height increases since the conical geometry, therefore a smaller surface of the deposited layer. The smaller surface allows a lower heat exchange time and therefore a lower cooling rate of the composite, permitting greater welding of the layers.

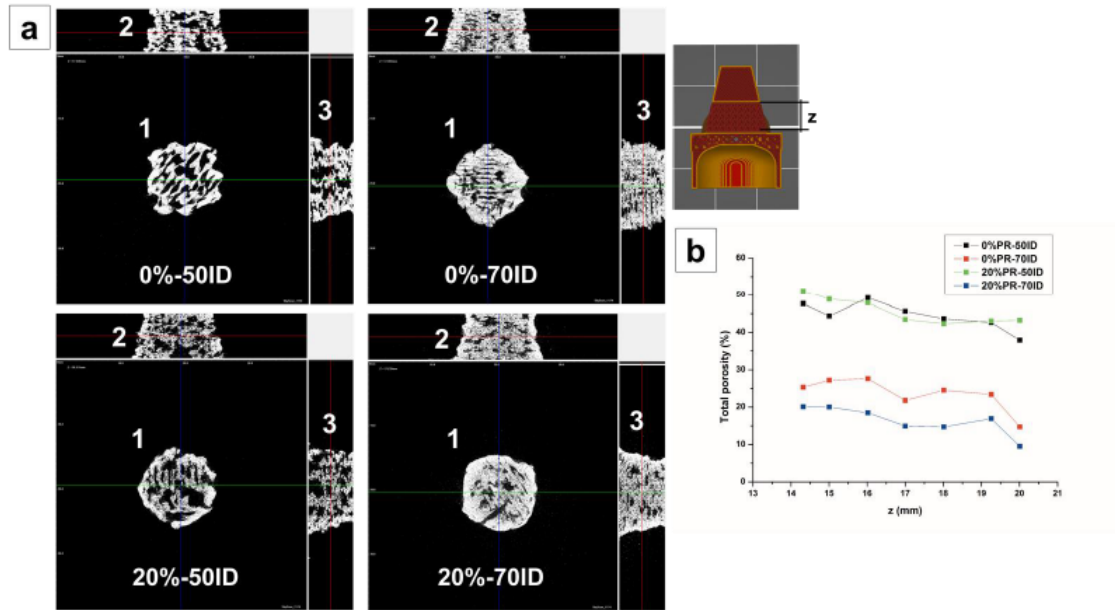


Figure 6 – a) Axonometric projection images analyzed with X-ray tomography, b) total porosity measured along the permeable part of the prototype.

2.5.2. Water flow measuring

The physical (working) principle of the system is described by a simplified example in figure 2. In particular, when the bottle is rotated, the water flows out due to the hydrostatic difference of the liquid volume in the bottle (1). However, the flow stops due to the vacuum effect that occurs in the volume of gas present in the bottle (2). At this point, the bottle is placed in the soil which will tend to absorb the water present in the pores of the prototype (3). When the volume of water in the pores is such as to allow the passage of air due to the pressure difference between the outside and the inside of the bottle, the initial pressure of the gas phase in the bottle will be restored (4); therefore the cycle will continue until the soil is saturated. Furthermore, the flow of water is strictly dependent on the quantity of micro-voids distributed on the surface of the permeable part, which is the contact surface between the soil and the water. Figure 7 shows the water mass absorbed by the soil in the beaker at different times. It can be observed a significant decrease in the water mass absorbed by the soil for the samples printed at 70% ID. The reduction of the microvoids passing from lower to higher ID, allow lower water flow. However, the composites filled at 20% of pozzolan have a watering rate slower compared to pure HDPE. This result highlights that the pozzolan improves the adhesion between the layers reducing the microvoids as observed by x-ray tomography for the samples printed at 70%ID.

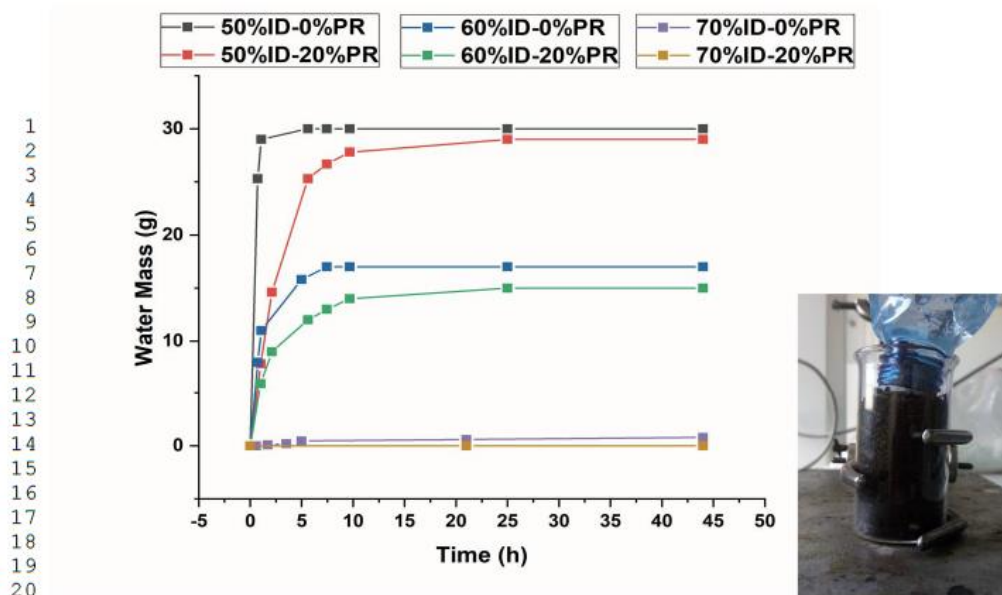


Figure 7 - Mass of water absorbed by the simulating soil as a function of time.

3. Conclusions

In this study, a new polymeric composite filament based on high-density bio polyethylene and pozzolan has been produced and used for the material extrusion process. In particular, four formulations at 0%, 20%, 40%, 60% of pozzolan have been obtained. The composites did not present a difference in terms of thermal decomposition compared to the neat matrix, showing good thermal stability. The presence of the pozzolan decreased the melting enthalpy and the crystallinity degree. In terms of viscoelastic behavior, the Newtonian viscosity increased significantly for the composite at 60% of pozzolan content, reaching the maximum packing fraction. Concerning the normal force evolution, it was observed that the presence of the pozzolan limits the volumetric shrinkage during the cooling of the composites.

Printing of objects with complex geometries has been successfully achieved and polypropylene adhesive film is used to increase the adhesion of the composites to the printer plate during printing. The printed objects with the composite's filaments have shown an improvement of the mechanical properties with an optimal formulation at 20% of pozzolan ratio. Finally, a drip watering prototype is conceived and printed with different infill densities to control the water flow of irrigation. As shown by the x-ray tomography images, the pozzolan improves the cohesion between the layers of the final object reducing the microvoids of the permeable part of the drip watering prototype.

Formatting of funding sources

This research did not receive any specific grant from funding agencies in the public, commercial, or not-for-profit sectors.

References

- [1]. S.S. Crump, Patent No. 5,121,329, Washington, DC: US Patent and Trademark Office, 1992.
- [2]. D.J. Braconnier, R.E. Jensen, A.M. Peterson, Processing parameter correlations in material extrusion additive manufacturing, *Additive Manufacturing*. 31 (2020) 100924.
- [3]. J. Chard, M. van Iersel, B. Bugbee, Mini-lysimeters to monitor transpiration and control drought stress: System design and unique applications, (2010).
- [4]. L. Hess, H. De Kroon, Effects of rooting volume and nutrient availability as an alternative explanation for root self/non-self discrimination, *Journal of Ecology*. 95 (2007) 241–251.
- [5]. J.A. Schrader, H.A. Kratsch, W.R. Graves, Bioplastic container cropping systems: Green technology for the green industry, Sustainable Hort. Res. Consortium, Ames, IA. (2016).
- [6]. H. Poorter, J. Böhler, D. van Dusschoten, J. Climent, J.A. Postma, Pot size matters: a meta-analysis of the effects of rooting volume on plant growth, *Functional Plant Biology*. 39 (2012) 839–850.
- [7]. J.D. Ray, T.R. Sinclair, The effect of pot size on growth and transpiration of maize and soybean during water deficit stress, *Journal of Experimental Botany*. 49 (1998) 1381–1386.
- [8]. Biran, A. Eliassaf, The effect of container size and aeration conditions on growth of roots and canopy of woody plants, *Scientia Horticulturae*. 12 (1980) 385–394.
- [9]. G. Nikolaou, D. Neocleous, N. Katsoulas, C. Kittas, Irrigation of greenhouse crops, *Horticulturae*. 5 (2019) 7.
- [10]. F. Massetani, G. Savini, D. Neri, Effect of rooting time, pot size and fertigation technique on strawberry plant architecture, *Journal of Berry Research*. 4 (2014) 217–224.
- [11]. P.S. Ujeniya, N.V. Rachchh, A review on Manufacturing, Machining, and recycling of 3D printed composite materials., in: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, IOP Publishing, 2019: p. 012024.
- [12]. N.E. Zander, M. Gillan, Z. Burckhard, F. Gardea, Recycled polypropylene blends as novel 3D printing materials, *Additive Manufacturing*. 25 (2019) 122–130.
- [13]. L. Sang, S. Han, Z. Li, X. Yang, W. Hou, Development of short basalt fiber reinforced polylactide composites and their feasible evaluation for 3D printing applications, *Composites Part B: Engineering*. 164 (2019) 629–639.
- [14]. J.-Y. Lee, J. An, C.K. Chua, Fundamentals and applications of 3D printing for novel materials, *Applied Materials Today*. 7 (2017) 120–133.
- [15]. T.-M. Wang, J.-T. Xi, Y. Jin, A model research for prototype warp deformation in the FDM process, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 33 (2007) 1087–1096.
- [16]. Q. Tarrés, J.K. Melbo, M. Delgado-Aguilar, F.X. Espinach, P. Mutjé, G. Chinga-Carrasco, Bio-polyethylene reinforced with thermomechanical pulp fibers: Mechanical and micromechanical characterization and its application in 3D-printing by fused deposition modelling, *Composites Part B: Engineering*. 153 (2018) 70–77.

- [17]. S.B. Balani, F. Chabert, V. Nassiet, A. Cantarel, Influence of printing parameters on the stability of deposited beads in fused filament fabrication of poly (lactic) acid, *Additive Manufacturing*. 25 (2019) 112–121.
- [18]. V. Mazzanti, L. Malagutti, F. Mollica, FDM 3D printing of polymers containing natural fillers: A review of their mechanical properties, *Polymers*. 11 (2019) 1094.
- [19]. D. Stoof, K. Pickering, Sustainable composite fused deposition modelling filament using recycled pre-consumer polypropylene, *Composites Part B: Engineering*. 135 (2018) 110–118.
- [20]. S. Chong, G.-T. Pan, M. Khalid, T.C.-K. Yang, S.-T. Hung, C.-M. Huang, Physical characterization and pre-assessment of recycled high-density polyethylene as 3D printing material, *Journal of Polymers and the Environment*. 25 (2017) 136–145.
- [21]. F. Peng, H. Jiang, A. Woods, P. Joo, E.J. Amis, N.S. Zacharia, B.D. Vogt, 3D printing with core-shell filaments containing high or low density polyethylene shells, *ACS Applied Polymer Materials*. 1 (2019) 275–285.
- [22]. V.B. Mohan, D. Bhattacharyya, Mechanical, electrical and thermal performance of hybrid polyethylene-graphene nanoplatelets-polypyrrole composites: a comparative analysis of 3D printed and compression molded samples, *Polymer-Plastics Technology and Materials*. 59 (2020) 780–796.
- [23]. F. Zhang, G. Ma, Y. Tan, The nozzle structure design and analysis for continuous carbon fiber composite 3D printing, in: 2017 7th International Conference on Advanced Design and Manufacturing Engineering (ICADME 2017), Atlantis Press, 2017: pp. 193–199.
- [24]. X. Wang, M. Jiang, Z. Zhou, J. Gou, D. Hui, 3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective, *Composites Part B: Engineering*. 110 (2017) 442–458.
- [25]. E. Naigaga, An Examination of the Sustainability of Pozzolana Mining Processes in Uganda, *IJRCMCE*, 2014.
- [26]. M.S. El Youbi, E. Ahmed, Development and study of physical, chemical and mechanical properties of a new formulation of cement of a varying percentage of natural pozzolan, *J. Chem. Technol. Met.* 52 (2017) 873–884.
- [27]. H. Kim, S. Choi, B. Lee, S. Kim, H. Kim, C. Cho, D. Cho, Thermal properties of bio flour-filled polypropylene bio-composites with different pozzolan contents, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 89 (2007) 821–827.
- [28]. S. Scaffoni, M.R. Boni, M. Vaccari, Potential of compost mixed with tuff and pozzolana in site restoration, *Waste Management*. 39 (2015) 146–157.
- [29]. Seco, F. Ramirez, L. Miqueleiz, P. Urmeneta, B. García, E. Prieto, V. Oroz, Types of waste for the production of pozzolanic materials—a review, *Intech*, 2012.
- [30]. <http://www.ciment.wikibis.com/pouzzolane.php> (accessed March 2020)
- [31]. Préfecture du Puy-de-Dôme, (2014). Schéma Départemental des Carrières du Puy-de-Dôme, version révisée 2014
- [32]. https://www.hitachi-hightech.com/file/global/pdf/products/science/appli/ana/thermal/application_TA_026e.pdf (accessed September 2020)
- [33]. Z. Refaa, M. Boutaous, S. Xin, D.A. Siginer, Thermophysical analysis and modeling of the crystallization and melting behavior of PLA with talc, *J Therm Anal Calorim*. 128 (2017) 687–698. <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5961-1>.

- [34]. A.A. Marek, V. Verney, Rheological behavior of polyolefins during UV irradiation at high temperature as a coupled degradative process, *European Polymer Journal*. 72 (2015) 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.09.003>.
- [35]. N. Schiavone, V. Verney, H. Askanian, Effect of 3D Printing Temperature Profile on Polymer Materials Behavior, *3D Printing and Additive Manufacturing*. 7 (2020) 311–325. <https://doi.org/10.1089/3dp.2020.0175>.
- [36]. D.D. Phan, J.S. Horner, Z.R. Swain, A.N. Beris, M.E. Mackay, Computational fluid dynamics simulation of the melting process in the fused filament fabrication additive manufacturing technique, *Additive Manufacturing*. 33 (2020) 101161. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101161>.
- [37]. R.P. Patki, P.J. Phillips, Crystallization kinetics of linear polyethylene: The maximum in crystal growth rate–temperature dependence, *European Polymer Journal*. 44 (2008) 534–541. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.11.028>.
- [38]. Valentina, A. Haroutioun, L. Fabrice, V. Vincent, P. Roberto, Poly(Lactic Acid)-Based Nanobiocomposites with Modulated Degradation Rates, *Materials*. 11 (2018) 1943. <https://doi.org/10.3390/ma11101943>.
- [39]. V.A. Escócio, E.B.A.V. Pacheco, A.L.N. da Silva, A. de P. Cavalcante, L.L.Y. Visconte, Rheological Behavior of Renewable Polyethylene (HDPE) Composites and Sponge Gourd (*Luffa cylindrica*) Residue, *International Journal of Polymer Science*. 2015 (2015) e714352. <https://doi.org/10.1155/2015/714352>.
- [40]. C. Casavola, A. Cazzato, V. Moramarco, G. Pappaletta, Residual stress measurement in Fused Deposition Modelling parts, *Polymer Testing*. 58 (2017) 249–255. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.01.003>.
- [41]. H. Askanian, V. Verney, S. Commereuc, R. Guyonnet, V. Massardier, Wood polypropylene composites prepared by thermally modified fibers at two extrusion speeds: mechanical and viscoelastic properties, *Holzforschung*. 69 (2015) 313–319. <https://doi.org/10.1515/hf-2014-0031>.
- [42]. M.D. Kiran, H.K. Govindaraju, T. Jayaraju, N. Kumar, Review-Effect of Fillers on Mechanical Properties of Polymer Matrix Composites, *Materials Today: Proceedings*. 5 (2018) 22421–22424. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.06.611>.
- [43]. N. Schiavone, V. Verney, H. Askanian, Pozzolan Based 3D Printing Composites: From the Formulation Till the Final Application in the Precision Irrigation Field, *Materials*. 14 (2021) 43. <https://doi.org/10.3390/ma14010043>.

4.B. Conclusions

Les principales conclusions pour la partie concernant les composites à base de PLA et de pouzzolane sont :

- Trois grades de différents PLA, appelées PLA1, PLA2 et PLA3, ont été étudiés comme matrices polymères pour la production des composites.
- Les composites produits avec le PLA2 (pourcentage de 5% en D-lactide) ont des propriétés thermiques et rhéologiques intermédiaires entre les trois composites étudiés. Par conséquent, compte tenu de ses propriétés optimales, le composite à base de PLA2 a été choisi pour la production d'un filament destiné à la fabrication additive.
- La pouzzolane agit comme un renfort pour les composites imprimés en 3D, ainsi que pour les composites injectés.
- Une cohésion optimale entre les couches des pièces imprimées a été observée pour le composite à base de 10% de pouzzolane.
- Un pot d'irrigation intelligent avec une structure poreuse pour le contrôle du débit d'eau et un film barrière UV-B a été conçu et imprimé. Pour les échantillons réalisés avec le composite à 10% de pouzzolane, la quantité de micro vides est réduite et par conséquent le passage de l'eau à travers de la partie perméable.
- La présence de la pouzzolane peut jouer un rôle d'absorbeur d'UV-B dans la gamme de 280-315 nm, par conséquent, les résultats ont confirmé la possibilité d'imprimer une pièce complexe ayant un film composite avec des fonctionnalités spécifiques.

Les principales conclusions pour la partie concernant les composites à base de bio polyéthylène haute densité et de pouzzolane sont :

- Quatre formulations à 0%, 20%, 40%, 60% de pouzzolane ont été obtenues.
- Les composites présentent une bonne stabilité thermique et la présence de pouzzolane réduit l'enthalpie de fusion et le degré de cristallinité.
- La viscosité newtonienne présente une légère diminution en augmentant la température pour chaque composite et une croissance significative pour le composite à base de 60% de pouzzolane, atteignant pour cette quantité de charge, la fraction de renfort maximale.
- La présence de la pouzzolane limite la cinétique de retrait volumétrique lors du refroidissement des composites.

- Les pièces imprimées avec les filaments composites ont montré un renfort mécanique optimum à une concentration de 20% de pouzzolane.
- Un prototype d'arrosage goutte à goutte est conçu et imprimé avec différentes densités de remplissage pour contrôler le débit d'eau d'irrigation.

*Chapitre 5: L'impression 3D, un procédé
pour aller vers un contrôle de la durabilité
des matériaux polymères*

5.A. Introduction

Les matériaux polymères exposés à l'extérieur peuvent se dégrader à cause de l'action de plusieurs agents, dont le rayonnement ultraviolet solaire (UV), l'eau, polluants (en forme de gaz ou sous forme de pluie acide) et température. Dans la majorité des cas, la photo-oxydation est la principale cause de détérioration des propriétés, qui est initiée par irradiation UV [1, 2]. En particulier, les réactions nécessitent que l'oxygène diffuse à partir de la surface et la réaction peut être très rapide avec une irradiation intense, même à température ambiante. En conséquence, l'oxygène ne diffuse pas très en profondeur avant d'être consommé par la réaction de dégradation et la majeure partie de la dégradation est confinée à une couche assez mince près de la surface exposée [1-4]

Des nombreux types de systèmes de vieillissement accéléré avec des sources de lumière UV artificielles ont été développés afin de simuler le vieillissement naturel sur des temps plus courts. L'un de ces systèmes est le Service d'Etude du Photovieillissement Accéléré des Polymères (SEPAP) dont la description se trouve dans le paragraphe 2.C.8.

Des nombreux tests de photovieillissement accéléré en laboratoire ont été effectués pour déterminer la photo durabilité des polymères composites. Il a été observé, dans plusieurs cas, que la présence de la charge limite la pénétration des rayons UV à travers du matériau et réduit le photo-vieillissement [5-8].

Dans le domaine de la fabrication additive par extrusion de matière, l'effet du motif d'impression et de la densité de remplissage sur les propriétés mécaniques a été largement étudié [9-11]. Cependant, il n'y a pas d'étude de l'effet de ces paramètres sur la photo-dégradation due à l'exposition au rayonnement ultraviolet. Ce chapitre présente une étude préliminaire de l'effet du motif d'impression et de la densité de remplissage obtenu par impression 3D par fil fondu sur le photo-vieillissement des matériaux composites à base de pouzzolane. Le vieillissement accéléré a été réalisé à l'aide du système SEPAP12-24 et la cinétique de dégradation a été suivie par rhéométrie rotationnelle à l'état fondu.

5.B. Matériaux et méthodes

5.B.1. Matériaux

Les matériaux utilisés sont des composites polymères à base d'acide polylactique et de pouzzolane (PLA2/0% et 10% de pouzzolane en masse). Les formulations ont été obtenues en utilisant la méthode décrite au paragraphe 2.B.2.

5.B.2. Méthode d'analyse de surface avec tomographie aux rayons X

L'observation des surfaces pour les échantillons imprimés avec différents motifs d'impression a été réalisée avec une tomographie au rayon x. La méthode d'analyse a été caractérisée par une première phase dans laquelle une reconstruction 3D des échantillons a été effectuée, et ensuite, la mesure de la surface spécifique exposée (SSE) et de la profondeur maximale du profil de rugosité (PMPR) ont été effectuées pour chaque échantillon grâce à l'aide d'une logique de traitement de maillage 3D. La reconstruction 3D a été réalisée avec le logiciel CT analysis, tandis que l'analyse de surface a été réalisée avec le logiciel Meshlab.

5.B.3. Mesure de la transmission du rayonnement UV

La mesure de la transmission du rayonnement UV a été réalisée avec un radiomètre Ocean Optics QE65000. Ce système permet de mesurer le spectre lumineux provenant d'une source externe. Dans cette étude comme source externe a été utilisé le system Hamamatsu LC6 avec lampe UV Xe-Mg avec une puissance d'alimentation du 10 %. La quantité de lumière transmise par chaque échantillon, a été mesurée et exprimée par la relation suivante :

$$\frac{E_0 - E}{E_0} \times 100$$

où E_0 est l'intensité de la source lumineuse et E l'intensité lumineuse de la lumière traversant l'échantillon. La configuration du système de mesure est montrée dans la figure 26.

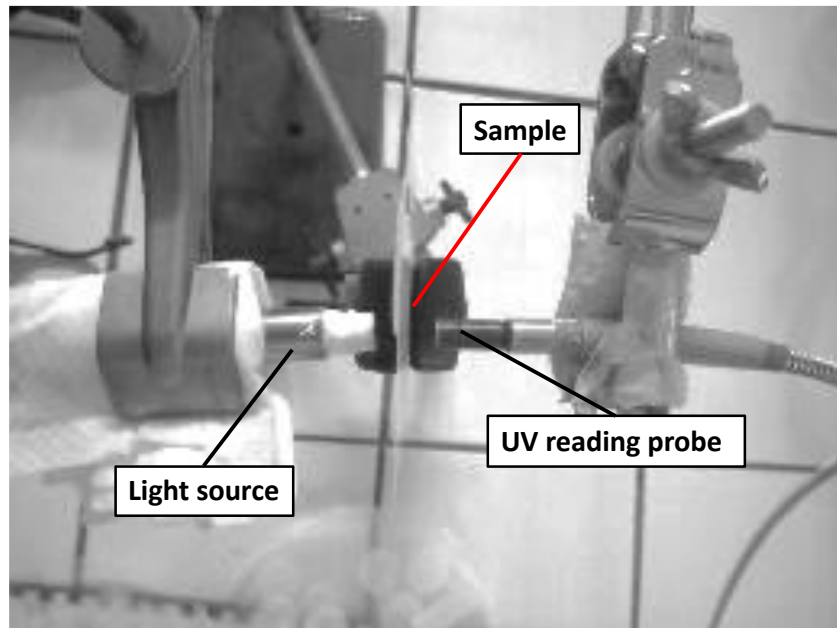


Figure 26 – System de mesure de la transmission du rayonnement UV.

5.C. Résultats et discussion

5.C.1. Analyse de surface par tomographie aux rayons X et reconstruction 3D

La comparaison entre le modèle d'impression 3D et la reconstruction 3D obtenue à partir de la mesure tomographique est représentée dans la figure 27. Les mesures pour l'analyse de surface ont été effectuées sur la surface exposée, c'est-à-dire la surface supérieure de l'échantillon (surfaces visibles dans la figure 27). La figure 28 montre les valeurs de SSE et PMPR relatives aux différents motifs d'impression utilisés pour cette étude. Nous pouvons observer que les valeurs de SSE et PMPR entre les échantillons D70C, D80C et D90C augmentent au fur et à mesure que la densité de remplissage diminue, tandis que pour les échantillons D90C, D90G et D90L, la valeur de SSE la plus élevée est observée pour l'échantillon D90L. La valeur de PMPR minimum est observée pour le D90L, en d'autres termes, l'épaisseur locale de cet échantillon est la plus élevée.

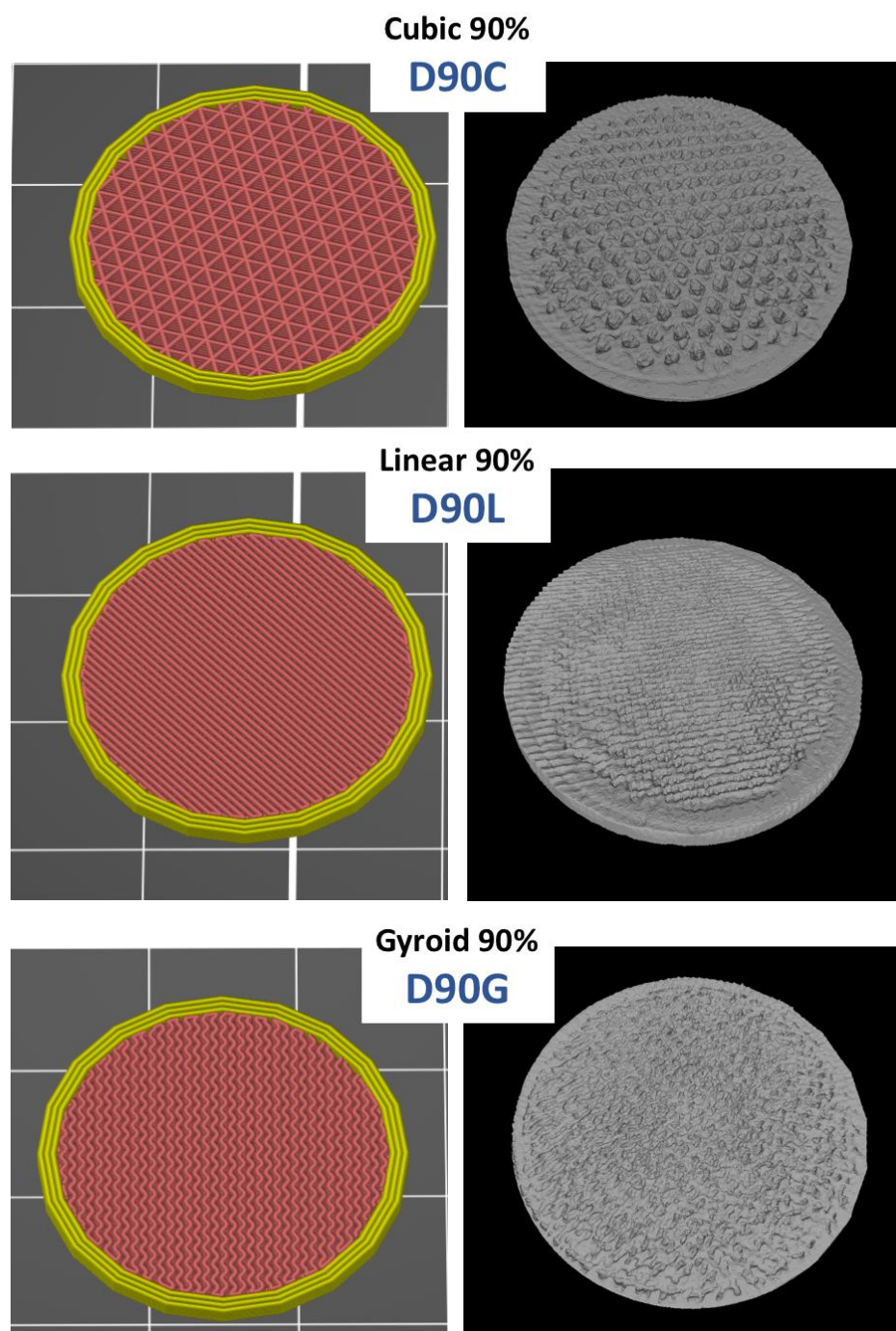


Figure 27 - Comparaison entre le modèle d'impression 3D et la reconstruction 3D par tomographie aux rayons X.

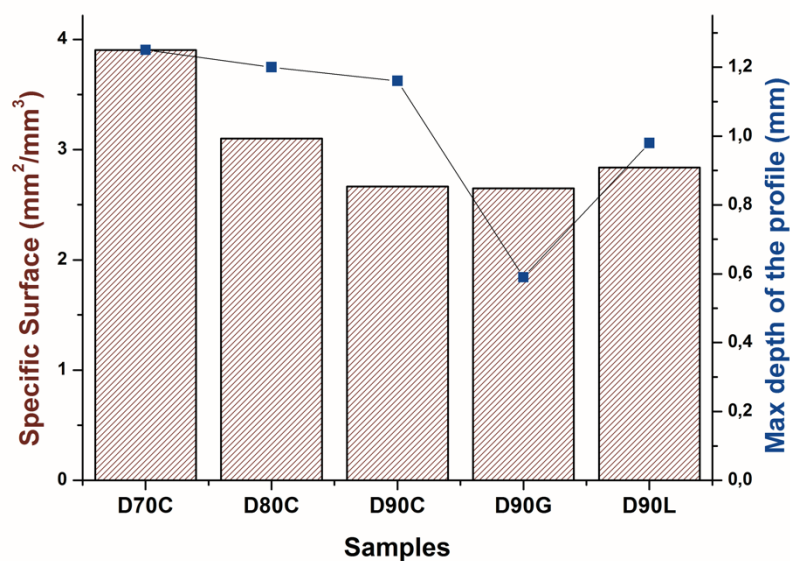


Figure 28 - Surface spécifique exposé (axe y gauche) ; Profondeur maximale de la rugosité de surface exposé (axe y droit)

5.C.2. Mesure de la transmission du rayonnement UV à travers les échantillons imprimés en 3D

La transmission du rayonnement UV à travers les échantillons a été mesurée et comparée entre les différents motifs d'impression. La figure 29 montre la valeur en pourcentage de l'intensité lumineuse qui ne traverse pas l'échantillon imprimé avec le polymère pur. Nous pouvons observer que la tendance des valeurs est inversement proportionnelle à l'SSE et au PMPR analysés dans le paragraphe précédent. En fait, la plus grande résistance au passage de la lumière est donnée par l'échantillon D90G, tandis que les échantillons les plus transparents sont les D70C et D90L. Pour les échantillons imprimés avec le matériau composite la transmission est presque nulle en raison de la présence de pouzzolane.

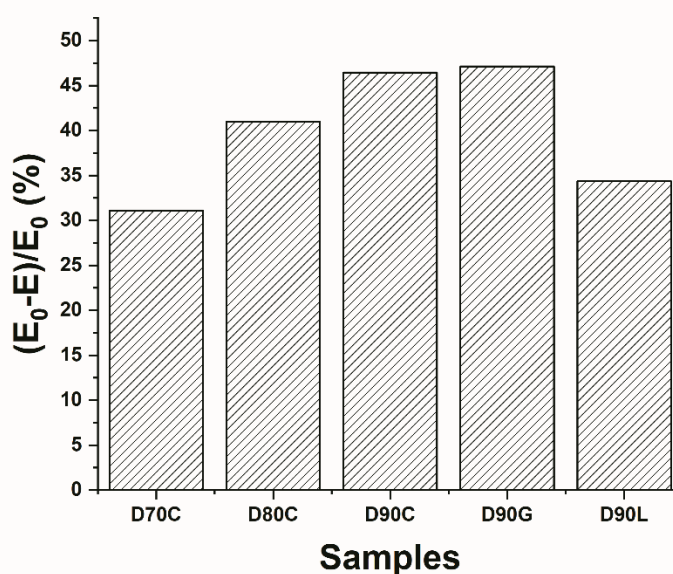


Figure 29 - Fraction de l'intensité lumineuse qui ne traverse pas l'échantillon, exprimée en pourcentage.

5.C.3. Suivi du photo-vieillissement accéléré par rhéologie rotationnelle à l'état fondu

La cinétique de photo-vieillissement a été étudiée en mesurant la viscosité Newtonienne pour différents temps d'exposition en SEPAP12-24. La viscosité Newtonienne a été calculée à partir de l'intersection de l'arc de cercle avec l'axe des abscisses dans le plan Cole-Cole (comme décrit au paragraphe 2.C.4.1). La figure 30 montre la viscosité Newtonienne normalisée ($\eta(t)/\eta(t=0)$) au temps zéro pour les films composites soumis au photo-vieillissement accéléré. Comme on peut l'observer, la cinétique de dégradation est caractérisée par une diminution de la viscosité et donc par une réduction de la masse moléculaire, mettant en évidence un phénomène de coupure des chaînes polymères. Cependant, l'effet de la pouzzolane ne semble pas évident sur la photo-dégradation des films dans les conditions expérimentales utilisées.

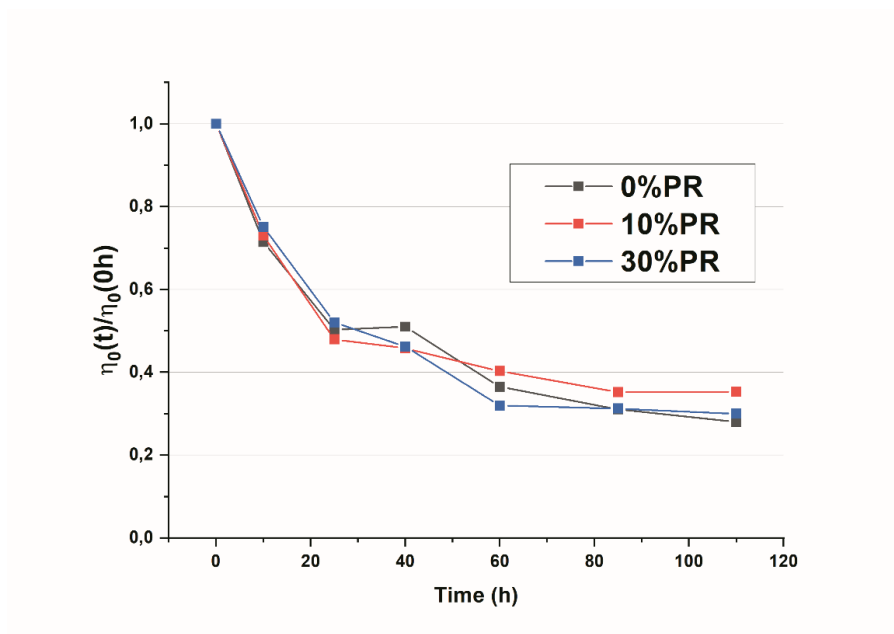


Figure 30 - Viscosité newtonienne normalisée au temps zéro pour les films composites soumis à différents temps d'exposition au rayonnement UV dans le SEPAP.

La figure 31 compare la cinétique de photo-vieillessement du polymère pure imprimé en 3D avec un motif de remplissage cubique et avec différentes densités de remplissage (70%, 80% et 90%). Comme on peut l'observer, la cinétique de photo-dégradation augmente quand la densité de remplissage augmente.

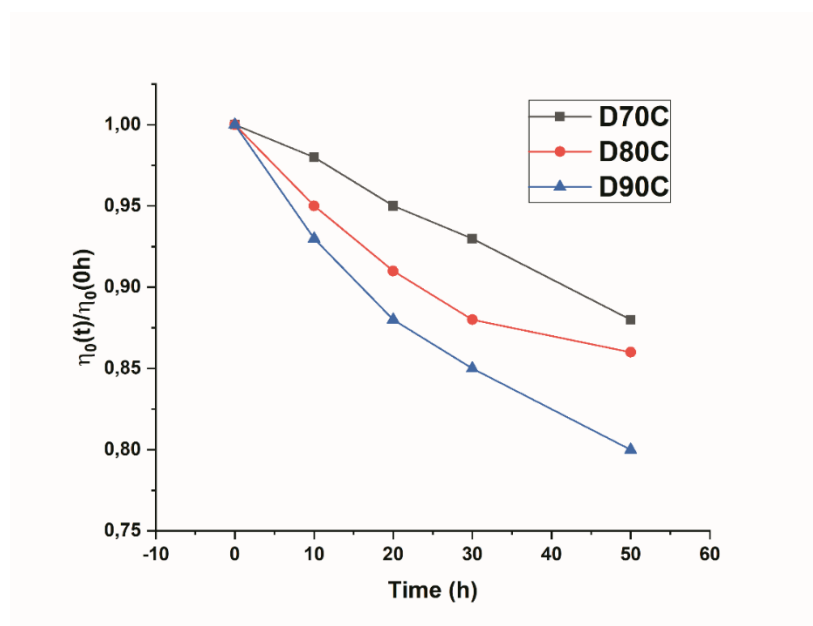


Figure 31 - Viscosité newtonienne normalisée au temps zéro pour les composites imprimés avec différentes densités de remplissage et soumis à différents temps d'exposition au rayonnement UV dans le SEPAP.

La figure 32 compare le photo-vieillissement des échantillons avec trois motifs de remplissage différents (linéaire, gyroïde et cubique) et une densité identique de remplissage de 90%. Bien que la densité de remplissage ne change pas, un motif de remplissage différent pourra avoir une rugosité de surface différente. Dans le cas du polymère pur, la cinétique de dégradation est quasi similaire, avec une cinétique de dégradation légèrement plus rapide pour le motif gyroïde.

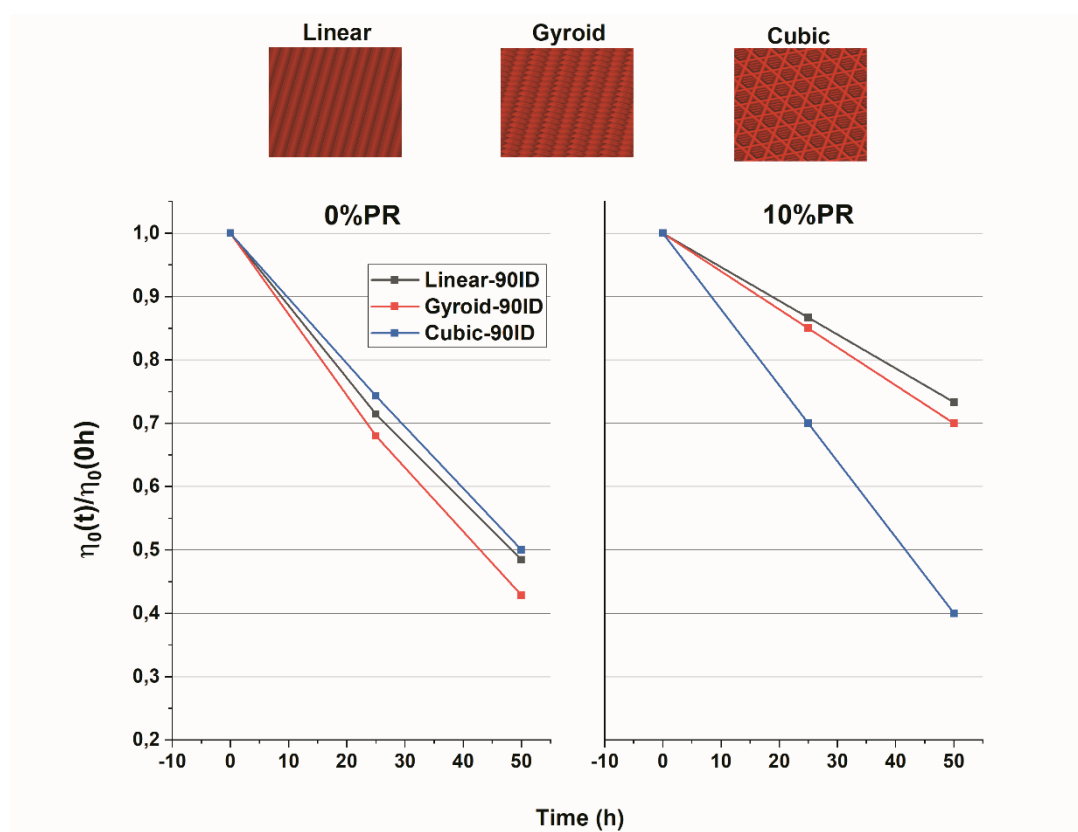


Figure 32 - Viscosité newtonienne normalisée au temps zéro pour les composites imprimés avec différents motifs d'impression et soumis à différents temps d'exposition au rayonnement UV dans le SEPAP

Dans le cas du matériau composite, une cinétique de dégradation plus lente est observée par rapport aux échantillons imprimés avec le polymère pur. Parallèlement, le motif cubique démontre une cinétique de dégradation plus rapide comparé aux motifs gyroïde et linéaire. En raison de la présence de la pouzzolane, la pénétration des rayons UV est concentrée à la surface, donc pour les composites c'est la rugosité de surface qui prédomine dans le processus de dégradation. Nous avons observé dans le paragraphe 5.C.1. que les échantillons avec motif

cubique ont une plus grande profondeur du profil de rugosité, ce qui peut être la raison d'une vitesse de dégradation plus rapide [12-14].

Cependant, étant donné le peu d'informations dans la littérature sur ce sujet, des études complémentaires futures sont nécessaires pour approfondir les principaux effets du motif d'impression sur la photo-dégradation pour envisager un contrôle de la durée de vie d'un produit polymère.

5.D. Conclusions

Une étude préliminaire de l'effet du motif d'impression 3D sur le contrôle du photo-vieillissement des composites polymère a été menée. Les résultats obtenus à partir de l'analyse des films composites ont montré que la présence de la pouzzolane n'a pas d'effet significatif sur la cinétique de photo-vieillissement du matériau. Au contraire, pour les échantillons imprimés en 3D, les résultats montrent que la présence de la pouzzolane réduit la pénétration des rayons UV par rapport au polymère pur en ralentissant la cinétique de dégradation. En outre, il a été observé que le motif d'impression peut modifier la cinétique de photo-vieillissement à la fois pour le polymère pur et le composite polymère.

5.E. Perspectives

On sait que la dégradation est un processus hétérogène et qu'on observe la plupart du temps un gradient entre la surface et le cœur de l'échantillon. C'est particulièrement vrai pour le photo-vieillissement des polymères, mais cela peut aussi l'être pour les phénomènes de biodégradation qui sont souvent accompagnés par des mécanismes d'érosion/fragmentation. Il apparaît donc important de pouvoir regarder l'influence de la structuration morphologique dans l'épaisseur d'une pièce polymère sur sa dégradabilité et son hétérogénéité.

Compte tenu du manque de données dans la littérature sur ce sujet, cette étude préliminaire nous a permis d'identifier une méthode expérimentale plus appropriée à cette typologie d'analyse. En particulier, l'uniformité réduite de la distribution du motif d'impression sur tout le volume d'échantillon et la difficulté de mesurer le spectre d'absorption pour de grandes surfaces ont été

pris en considération. Par ailleurs, des méthodes analytiques seront adoptées pour mieux comprendre le phénomène de contrôle de la dégradation en fonction du motif d'impression. Par exemple, une méthode d'analyse par micro-spectroscopie infrarouge a été développée afin d'étudier le gradient de dégradation sur la section transversale de l'échantillon.

A terme, connaissant mieux ces relations épaisseur/dégradation on peut espérer pouvoir mieux contrôler les réactions mises en jeu déposant à la surface.

Références

1. White, J. R. (2006). Polymer ageing: physics, chemistry or engineering? Time to reflect. *Comptes Rendus Chimie*, 9(11-12), 1396-1408.
2. Lu, T., Solis-Ramos, E., Yi, Y., & Kumosa, M. (2018). UV degradation model for polymers and polymer matrix composites. *Polymer degradation and stability*, 154, 203-210.
3. Tong, L., & White, J. R. (1996). Photo-oxidation of thermoplastics in bending and in uniaxial compression. *Polymer degradation and stability*, 53(3), 381-396.
4. Turton, T. J., & White, J. R. (2001). Effect of stabilizer and pigment on photo-degradation depth profiles in polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, 74(3), 559-568.
5. Rabello, M. S., & White, J. R. (1996). Photodegradation of talc-filled polypropylene. *Polymer composites*, 17(5), 691-704.
6. Meng, J., & Wang, Y. (2016). A review on artificial aging behaviors of fiber reinforced polymer-matrix composites. In *MATEC Web of Conferences* (Vol. 67, p. 06041). EDP Sciences.
7. Aubriet, F. (2020). Investigation of polymer-based composites by laser desorption/ionization study of their photo-oxidative aging. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, e8708.
8. Chang, B. P., Mohanty, A. K., & Misra, M. (2020). Studies on durability of sustainable biobased composites: a review. *RSC Advances*, 10(31), 17955-17999.
9. Lubombo, C., & Huneault, M. A. (2018). Effect of infill patterns on the mechanical performance of lightweight 3D-printed cellular PLA parts. *Materials Today Communications*, 17, 214-228.
10. Wang, K., Xie, X., Wang, J., Zhao, A., Peng, Y., & Rao, Y. (2020). Effects of infill characteristics and strain rate on the deformation and failure properties of additively manufactured polyamide-based composite structures. *Results in Physics*, 18, 103346.
11. Wickramasinghe, S., Do, T., & Tran, P. (2020). FDM-based 3D printing of polymer and associated composite: A review on mechanical properties, defects and treatments. *Polymers*, 12(7), 1529.

12. Handbook of Material Weathering (Fifth Edition) - 2013, Pages 581-717.
13. Yamaguchi, R., Inoue, K., & Takasu, T. (2016, September). Effect of UV absorption anisotropy on hybrid aligned polymer stabilized liquid crystal cell. In *Liquid Crystals XX* (Vol. 9940, p. 994004). International Society for Optics and Photonics.
14. D. McNaught e A. Wilkinson, Beer–Lambert law (or Beer–Lambert–Bouguer law), su IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"), Blackwell Scientific Publications, 2006.

Conclusions générales

Dans ce travail de thèse une poudre de pouzzolane, sous-produit obtenu du processus d'extraction de carrières, a été valorisé. La valorisation s'est concentrée sur le développement de formulations de composites polymères à base de pouzzolane et à l'imprimabilité de ces formulations par la technologie de la fabrication additive par fil fondu, avec le but d'élaborer des nouveaux matériaux pour des nouvelles applications.

La première partie de ce travail a été consacrée à l'étude de l'effet de différentes configurations d'impression sur l'histoire thermique au moyen d'une simulation numérique. Cette simulation a permis de comparer les profils de température sur les propriétés mécaniques d'échantillons imprimés, en corrélation avec la cinétique de cristallisation et en fonction du retard d'impression des couches imprimés. Les polymères utilisés sont des filaments commerciaux ayant différents comportements de cristallisation.

Les résultats de la simulation ont montré une variation du profil thermique plus large pour l'impression avec un délai de dépôt plus long, tandis que, l'évolution du degré de cristallisation été caractérisée par un motif à step. De plus, à partir de l'observation de la densité cristalline pour chaque couche, il a été observé un gradient de cristallinité avec une densité plus grande de cristaux au centre de la pièce finale.

Une analyse du retrait volumique en fonction de la température a été réalisée à l'aide d'un rhéomètre rotatif. La force normale a été mesurée en utilisant une nouvelle méthode rhéométrique. Les résultats ont montré une augmentation plus rapide et plus élevée de la contraction volumique pour le matériau avec une cinétique de cristallisation plus rapide et un degré de cristallinité plus élevé.

Les propriétés mécaniques ont été réalisées sur tous les échantillons imprimés, les résultats concernant les propriétés de traction montrent une meilleure rigidité pour les échantillons imprimés en séquence du fait du faible temps de déplacement de la buse d'impression entre les couches déposées. De plus, les propriétés morphologiques ont été étudiées grâce à l'utilisation d'un microscope électronique à balayage et d'une micro tomographie à rayons X. La différence la plus élevée de la mésostructure des pièces imprimées est présentée par le polymère avec le taux de cristallisation le plus élevé (PLA 3D870), en raison de la faible cohésion entre les couches.

La deuxième partie du travail de thèse a fait l'objet de l'optimisation des formulations et des paramètres de mise en œuvre de composites à base de pouzzolane avec différents matrices polymères (acide poly lactique et polyéthylène bio sourcé à haute densité), afin d'obtenir des

filaments avec des propriétés adéquates pour la technologie d'impression 3D par fil fondu. Les propriétés thermiques et rhéologiques de différents composites avec des concentrations de pouzzolane variables a été analysé et l'optimisation des paramètres d'impression 3D a été faite afin d'améliorer les propriétés mécaniques des objets imprimés.

Pour la partie concernant les composites à base de PLA trois grades différentes de PLA ont été utilisés comme matrice polymère pour la production des composites. Les résultats des analyses thermiques et rhéologiques ont montré que les composites réalisés avec le grade de PLA ayant un pourcentage de 5% en D-lactide (PLA2) ont des propriétés intermédiaires par rapport aux autres grades de PLA utilisés. Par conséquent, compte tenu de ses propriétés optimales, le composite à base de PLA2 a été choisi pour la production de filament pour la fabrication par le procédé d'extrusion de matière. L'étude des propriétés mécaniques a montré que la pouzzolane agit comme un renfort pour tous les échantillons, soit pour l'échantillons imprimés, soit pour l'échantillons injectés. Cependant, des conditions optimales ont été observées pour les composites obtenus avec 10% de pouzzolane. Dans ce cas, l'analyse morphologique réalisée avec SEM et tomographie aux rayons X, a montré une plus grande cohésion entre les couches déposées que les autres formulations. Enfin, un pot d'irrigation intelligent avec une structure perméable pour le contrôle du débit d'eau et un film barrière à l'UV-B a été conçu et imprimé. Pour les échantillons réalisés avec le composite à 10% de pouzzolane, la quantité de vides est réduite et par conséquent également le passage de l'eau à travers la partie perméable. De plus, la présence de la pouzzolane peut jouer un rôle d'absorbeur d'UV-B dans la gamme de 280-315 nm, par conséquent, les résultats ont confirmé la possibilité d'imprimer une pièce complexe ayant un film avec des fonctionnalités spécifiques.

Pour la partie concernant les composites à base de bio polyéthylène haute densité quatre formulations à 0%, 20%, 40%, 60% de pouzzolane ont été obtenues. Les analyses thermogravimétrique et calorimétrique ont montré que les composites présentent une bonne stabilité thermique et la présence de la pouzzolane réduit l'enthalpie de fusion et le degré de cristallinité. Les propriétés viscoélastiques analysées avec un rhéomètre rotatif ont montré que la viscosité newtonienne, pour tous les composites, a une légère diminution en augmentant la température et une croissance significative pour le composite à 60% de pouzzolane. En ce qui concerne l'évolution de la force normale, la présence de la pouzzolane limite la cinétique de retrait volumétrique lors du refroidissement des composites. Comme pour les composites à base de PLA, les résultats des propriétés mécaniques pour le polyéthylène ont montré également un renforcement du matériau, obtenant la condition optimale à 20% de pouzzolane. Dans ce cas,

un prototype d'irrigation a été conçu comme un système fermé et avec un débit goutte à goutte. Pour l'étude du contrôle du débit d'eau, la partie perméable de la pièce a été imprimée avec différentes densités de remplissage. Des tests de perméabilité ont été réalisés en utilisant un terrain simulant. Comme dans le cas des composites à base de PLA, également dans le cas du polyéthylène, les résultats ont montré que la présence de la pouzzolane réduit le passage de l'eau à travers la partie perméable. Ce comportement est toujours lié à la cohésion importante entre les couches, réduisant le taux de micro-vides.

La dernière partie de cette thèse a porté sur une étude préliminaire de l'effet du motif d'impression 3D sur le photo-vieillissement des composites à base de PLA et pouzzolane. Tout d'abord, le photo-vieillissement des films composites en PLA et Pouzzolane a été analysé. Les résultats obtenus ont montré que la présence de la pouzzolane n'a pas d'effet significatif sur la cinétique de photo-vieillissement du polymère. Concernant les échantillons imprimés en 3D, les résultats montrent que la présence de la pouzzolane ralentit la cinétique de la dégradation. En outre, il a été observé que le motif d'impression peut modifier la cinétique de photo-vieillissement à la fois pour le polymère pur et le composite polymère. Compte tenu du manque de données dans la littérature sur ce sujet, cette étude préliminaire nous a permis d'identifier une méthode expérimentale pour approfondir les principaux effets du motif d'impression sur la photo-dégradation et envisager un contrôle de la durée de vie d'un produit polymère.

Table des illustrations

Figure 1 - Schéma de principe du procédé d'impression de fil fondu (FFF).	18
Figure 2 - A) et B) Impression 3D avec PLA commercial, C) exemple d'un objet imprimé en 3D avec PLA commercial, D) exemple d'un objet imprimé en 3D avec déchets PLA-LS [36].	22
Figure 3 - Méthode d'impression avec fibre de carbone continue [33].	22
Figure 4 – (Gauche) Un circuit 3D modulaire connecté à une LED bleue. Le circuit est alimenté par une pile 9 V. La piste conductrice (noire) et la structure de support (blanche) ont été imprimées en 3D en utilisant respectivement un composite thermoplastique conducteur (29,8% CB en PP) et de l'ABS non conducteur. (Droit) Deux modules ont été assemblés manuellement et connectés via les prises et les broches pour former un circuit 3D étendu (couleur en ligne) [34].	23
Figure 5 - Le cycle de vie pour les polymères polylactide adaptée de Hartmann [63]	24
Figure 6 - Structure de L et D-acide lactique.	25
Figure 7 - Synthèse du PLA à partir des acides lactiques L et D [4].	26
Figure 8 - Photodégradation du PLA [70].	28
Figure 9 - Synthèse du polyéthylène [76].	30
Figure 10 - Évolution du mode de synthèse du polyéthylène (77)	31
Figure 11 - Variation de la masse volumique du PE en fonction du taux et de la nature des branchements courts (77).	32
Figure 12 - Image du stock de déchets de pouzzolane fine issus de la séparation de la carrière du Puy de Tunistet.	35
Figure 13 - Schéma récapitulatif des matériaux utilisés dans cette thèse divisé pour chaque chapitre.	44
Figure 14 - Images de la structure des motifs d'impression utilisés pour l'étude du photo-vieillessement accéléré.	49
Figure 15 - Schéma du principe de la granulométrie Laser [8].	51
Figure 16 - Représentation schématique de l'appareil DSC [10].	52
Figure 17 - Courbe type obtenue par DSC : T _g - température de transition vitreuse, T _c - température de cristallisation, T _m - température de fusion	53
Figure 18 - Modules G' et G'' en fonction de la fréquence angulaire	56
Figure 19 - Représentation de Cole-Cole	57
Figure 20- Schéma des plateaux du rhéomètre	60
Figure 21 - Schéma simplifié du microscopie électronique à balayage.	61
Figure 22 - Schéma simplifié du principe de fonctionnement de la tomographie aux rayons X.	63
Figure 23 – Exemple de machine pour essais mécanique de traction.	64
Figure 24 – Exemple de machine pour essais mécanique de choc Charpy.	65
Figure 25 - Spectre d'émission des lampes a moyenne pression à vapeur de mercure 400W.	66
Figure 26 – System de mesure de la transmission du rayonnement UV.	128

Figure 27 - Comparaison entre le modèle d'impression 3D et la reconstruction 3D par tomographie aux rayons X.

_____ 129

Figure 28 - Surface spécifique exposé (axe y gauche) ; Profondeur maximale de la rugosité de surface exposé (axe y droit) _____ 130

Figure 29 - Fraction de l'intensité lumineuse qui ne traverse pas l'échantillon, exprimée en pourcentage. ____ 131

Figure 30 - Viscosité newtonienne normalisée au temps zéro pour les films composites soumis à différents temps d'exposition au rayonnement UV dans le SEPAP. _____ 132

Figure 31 - Viscosité newtonienne normalisée au temps zéro pour les composites imprimés avec différentes densités de remplissage et soumis à différents temps d'exposition au rayonnement UV dans le SEPAP. ____ 132

Figure 32 - Viscosité newtonienne normalisée au temps zéro pour les composites imprimés avec différents motifs d'impression et soumis à différents temps d'exposition au rayonnement UV dans le SEPAP _____ 133

Liste des tableaux

Tableau 1 -Propriétés physiques du PLA produit par DURECT Corporation, Cupertino CA (USA). _____ 27

Tableau 2 - Comparaison des propriétés physiques du polyéthylène basse et haute densité. _____ 32

Tableau 3 - Paramètres du procédé d'impression 3D. _____ 48