Normandie Université

UNIVERSITÉ DE ROUEN NORMANDIE

THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité **CHIMIE**

Préparée au sein de l'**Université de Rouen Normandie**

Biomatériaux Architecturés Piézoélectriques à base de Polyesters Biosésorbables.

Présentée et soutenue par

BUREL PAUL

Thèse soutenue le 17/12/2025

devant le jury composé de :

M. GATTIN RICHARD	Enseignant chercheur HDR - UniLaSalle	Directeur de thèse
M. MILLET PIERRE	Professeur des Universités - Université de Reims Champagne Ardenne	Co-directeur de thèse
M. ALIX SEBASTIEN	Professeur des Universités - Université de Reims Champagne Ardenne	Membre du jury
MME BELBEKHOUCHE SABRINA	Maître de Conférences HDR - UNIVERSITE PARIS 12 VAL DE MARNE	Membre du jury
M. RAGOUBI MOHAMED	Chercheur HDR - UniLaSalle	Membre du jury
MME RASKIN ANNE	Professeur des Univ - Prat Hospitalier - Aix-Marseille université	Membre du jury
M. BALEY CHRISTOPHE	Professeur des Universités - UNIVERSITE BRETAGNE SUD UBS	Rapporteur du jury
MME CAYLA AURELIE	Professeur des Universités - Ens Arts Indust Text Roubaix	Rapporteur du jury

Thèse dirigée par **GATTIN RICHARD** (TRANSFORMATIONS ET AGRO-RESSOURCES) et **MILLET PIERRE** (Université de Reims Champagne Ardenne)

ED 497 NBISE
Normande de Biologie Intégrative, Santé, Environnement

Transformations & Agro-Ressources
UniLaSalle

« S'enfuir en tournant le dos,

l'ombre de la peur accrochée à nos talons,

ou bien faire volte-face et traquer ce qui nous traque… »

Erik L'Homme

Remerciements :

Mes premiers remerciements sont adressés aux laboratoires qui m'ont accueilli, l'Unité Transformations & Agro-ressources et l'Institut Thermique, Mécanique et Matériaux, et à travers eux aux organismes qui ont financé le contrat doctoral, les régions Normandie et Grand Est. Je remercie aussi le CERI MP de l'IMT Nord-Europe, et à travers lui le Dr. Cédric Samuel, pour leur accueil et l'opportunité de faire des essais indispensables pour ce travail.

Dans la même optique, je remercie particulièrement les personnes qui ont défendu le projet pour convaincre ces financeurs. Je remercie mon équipe encadrante, le Dr. Richard Gattin, le Pr. Pierre Millet, le Pr. Sébastien Alix et le Dr. Mohamed Ragoubi, pour leur patience à mon égard et leurs conseils bienveillants. Enfin, je remercie les membres du jury pour avoir accepté d'évaluer ce travail et pour leurs (futurs) conseils (à l'heure où j'écris ces lignes).

Sur une note plus personnelle, je remercie ma famille et j'espère être plus présent maintenant que cette étape va se terminer. Je remercie mes amis (chronologiquement, je n'aurais pu faire autrement) : Timothée, Geoffrey, Xikun, Morgan, Anouk, Désiré, Coraline, Nathan, Marlène, Johanna, Coraline. Je remercie aussi les personnes qui m'ont aidé directement dans les laboratoires, par leurs savoir-faire ou tout simplement par leurs idées plus ou moins saugrenues : Stéphane, Vincent, Valérie, Laurine, Jean-Baptiste, Marianne, Chloé, Cédric. Je ne les cite pas tous mais je paierai un verre à chaque personne lésée à notre prochaine rencontre !

Je remercie Richard pour m'avoir fait une place dans son bureau et éviter que je finisse dans le couloir. Je remercie Sébastien pour ses conseils avisés, tant scientifiques que professionnels. Je remercie Pierre pour son point de vue complémentaire, remettant tout en perspective, et Mohamed pour sa patience.

Le moment est bientôt venu de commencer la vraie partie de la thèse, mais je remercie en dernier Coraline Leroux pour son soutien indéfectible et son amour, les mêmes que ceux que j'espère lui apporter.

Abréviations

ALP : phosphatase(s) alcaline(s)

ATG : analyse thermogravimétrique

BDO : 1,4-butanediol

bh : nid d'abeille

BT : titanate de baryum

CAO : conception assistée par ordinateur

DSC : calorimétrie différentielle à balayage

FFF : fabrication par filament fondu

HAp : hydroxyapatite

mBT : micro-titanate de baryum

MEB : microscopie électronique à balayage

PBS : poly(succinate de butyle)

PC : poly(carbonate)

PCL : poly(caprolactone)

PDLA : poly(D-lactide)

PDMS : poly(diméthylsiloxane)

PE : poly(éthylène)

PGA : poly(acide glycolique)

PHAs : poly(hydroxyalcanoates)

PHB : poly(hydroxybutyrate)

PLA : poly(lactide)

PLLA : poly(L-lactide)

Poly(DTD DD) : poly(desaminotyrosyl-tirosine dodecyldodecanedioate)

PP : poly(propylène)

PTFE : poly(tetrafluoroethylene)

P(VDF-TrFE) : poly(fluorure de vinylidène-trifluoroéthylène)

PZT : plomb-zircone-titane

ROP : polymérisation par ouverture de cycle

SLA : stéréolithographie

SLS : frittage laser sélectif

TCP : phosphate de tricalcium

Table des matières

Introduction générale 1

I. État de l'art 6

I. A. Le matériau osseux 6

I. A. 1. Composition et structure de l'os 6

I. A. 2. Formation initiale de l'os, cycle de synthèse et dégradation 7

I. A. 3. Propriétés mécaniques des os 8

I. A. 4. La régénération de l'os 9

I. A. 5. Propriétés électriques des os 13

I. B. Réparation de l'os par remplacement 13

I. C. Les greffes de tissu osseux 15

I. D. Les matrices polymères de régénération 16

I. D. 1. Le Poly(lactide) (PLA) 16

I. D. 2. Les poly(hydroxyalcanoates) (PHAs) 21

I. D. 3. Le poly(succinate de butyle) (PBS) 23

I. D. 4. Le Poly(caprolactone) (PCL) 25

I. D. 5. Les mélanges polymères 27

I. E. Les céramiques dans le domaine de la santé 30

I. E. 1. Les céramiques phospho-calciques 31

I. E. 2. Les bioverres 31

I. E. 3. Le titanate de baryum 32

I. F. Les composites résorbables à renfort céramique dans le domaine de la santé 32

I. G. Les procédés de fabrication additive appliqués à la santé 33

I. G. 1. Les procédés relatifs aux polymères et composites 34

I. G. 2. La bio-impression 34

I. H. L'effet piézoélectrique 35
I. H. 1. L'effet piézoélectrique pour la régénération de l'os 37
I. H. 2. Les céramiques piézoélectriques 39
I. H. 3. Les composites piézoélectriques 41
I. H. 4. Induire un effet piézoélectrique dans les polymères 43
I. I. Conclusion tirée de l'état de l'art et objectifs du travail réalisé 46
II. Matériel et Méthodes 47
II. A. Matériaux 47
II. A. 1. Le Poly(lactide) (PLA) 47
II. A. 2. Le Poly(succinate de butyle) (PBS) 48
II. A. 3. L'hydroxyapatite 48
II. A. 4. Le titanate de baryum 48
II. B. Fabrication 49
II. B. 1. Formulation, campagne 1 49
II. B. 2. Formulation, campagne 2 50
II. B. 3. Mise en forme de filament 50
II. B. 4. Fabrication additive 52
II. C. Caractérisations thermiques et physiques 54
II. C. 1. Analyses thermogravimétriques (ATG) 54
II. C. 2. Analyses de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) 54
II. C. 3. Double pesée hydrostatique 54
II. D. Caractérisation Mécanique 55
II. D. 1. Essais de traction 55
II. D. 2. Essais de compression 56
II. D. 3. Essais de flexion 3-points 56
II. D. 4. Essais de choc Charpy 57
II. D. 5. Essais sur pièces immergées 58

II. E. Observations 58
II. E. 1. Microscopie électronique à balayage (MEB) 58
II. E. 2. Micro-tomographie à rayons X 58
II. F. Essais piézoélectriques 59
II. F. 1. Impression des éprouvettes 59
II. F. 2. Polarisation Corona 62
II. F. 3. Analyse du paramètre d_{33} 63
III. Comportement mécanique des composites 65
III. A. Introduction 65
III. B. Formulation et fabrication 65
III. B. 1. Formulation 65
III. B. 1. Mise en forme de filament 66
III. B. 2. Fabrication additive 69
III. C. Analyses thermiques et physiques 71
III. C. 1. Contrôle de la formulation 71
III. C. 2. Mesure de densité 73
III. C. 3. Analyse de la microstructure 74
III. D. Essais mécaniques 76
III. D. 1. Traction uni-axiale des éprouvettes 76
III. D. 2. Compression 79
III. D. 3. Flexion 3-points 82
III. D. 4. Mesure de la ténacité 84
III. E. Observations microscopiques des éprouvettes de flexion 86
III. F. Impact de l'environnement simulant le milieu biologique 88
III. F. 1. Cinétique de reprise en eau des éprouvettes séchées 89
III. F. 2. Essais de flexion 92

III. G. Conclusions et perspectives du comportement mécanique des composites 94

IV. Étude du caractère piézoélectrique de dispositifs architecturés 95

IV. A. Éprouvettes à cavités longitudinales 95

IV. B. Architectures en nid d'abeille 15 % 96

IV. B. 1. Fabrication des éprouvettes 60x2bh15 96

IV. B. 2. Polarisation 97

IV. B. 3. Mesures de d_{33} 99

IV. C. Architectures en nid d'abeille 5 % 101

IV. C. 1. Fabrication des éprouvettes 60x2bh5 101

IV. C. 2. Polarisation 102

IV. C. 3. Mesures de d_{33} 102

IV. C. 4. Profil de réponse piézoélectrique d'une alvéole 104

IV. D. Comparaison mécanique entre les remplissages 15 % et 5 % 106

IV. D. 1. Conditions de l'essai et approximations 107

IV. D. 2. Déplacement en z sous une force de 1,5 N 107

IV. D. 3. Corrélation entre l'analyse mécanique et le profil de réponse piézoélectrique 110

IV. E. Influence du milieu aqueux sur l'évolution du caractère piézoélectrique des dispositifs 112

IV. F. Conclusions et perspectives de l'étude du comportement piézoélectrique des dispositifs imprimés 113

Conclusion générale 115

Table des figures

Figure 1 L'os haversien, image libre de droits 7
Figure 2 À gauche, éprouvettes d'os de crâne testées en traction uni-axiale avant (a) et après (b) l'essai. À droite, une courbe standard de l'essai de traction uni-axiale des éprouvettes (ligne pleine). Images reproduites depuis Boruah et al. 9
Figure 3 À gauche, schéma de l'appareil de mesure. À droite, mesure de la déformation du dispositif réalisée sur une plaque à six degrés de liberté. Images reproduites depuis Claes et al. 11
Figure 4 Morphologie de cellules attachées sur différents substrats, allant du PLA au composite PLA/HA 80/20. L'actine apparaît en vert, la vinculine en rouge et les noyaux en bleu. Image reproduite depuis Persson et al. 12
Figure 5 Réaction de synthèse du PLA à partir d'acide lactique 18
Figure 6 Illustrations macroscopiques (à gauche) et microscopiques (à droite) de la dégradation in vivo d'un film de PLLA. figures reproduites depuis Ishii et al. 20
Figure 7 Observations par microscopie électronique à transmission de la souche Halomonas profundus sp. nov. placée en conditions de croissance (à gauche) puis en conditions de stress (à droite). Figure reproduite depuis Guezennec 21
Figure 8 Réaction de synthèse du PBS 24
Figure 9 Scaffold réalisé par tricot (à gauche) et par électrofilage (à droite). Images reproduites depuis Ojansivu et al. et Miceli et al. respectivement 25
Figure 10 Réaction de synthèse du PCL 26
Figure 11 Mélanges PLA/PBS observés par microscopie électronique à balayage dans les proportions (a) 90/10, (b) 80/20, (c) 70/30, (d) 60/40. Figure reproduite depuis Wang et al. 28
Figure 12 Mélange compatibilisé de polystyrène et de polyéthylène basse densité. Illustration reproduite depuis Wang et al. 29
Figure 13 Fluorescence des différents composites. Histogramme reproduit depuis Huang et al. 33
Figure 14 Procédés classiques de bio-impression. Figure reproduite depuis André 35
Figure 15 Matrice piézoélectrique pour un polymère. Figure reproduite depuis Farahani et al. 36
Figure 16 Constantes piézoélectriques d_{33} et d_{14}. Figure reproduite depuis Farahani et al. 37
Figure 17 Phénomènes engendrés par les contraintes exercées sur l'os. Figure adaptée depuis Heng et al. 38

Figure 18 Images obtenues par teinte de cellules en culture sur les différents substrats (a) Niveaux de fluorescence sur les différents substrats correspondants à la prolifération de cellules (b) et à l'activité de l'ALP (c). Images et figures reproduites depuis Tavangar et al. 41
Figure 19 Reconstruction par micro-tomographie à rayons X d'os de crânes de rats après 4 et 8 semaines de régénération avec le contrôle (absence de support), le PTFE (référence non piézoélectrique) et la membrane piézoélectrique de P(VDF-TrFE)/BT. Figure reproduite depuis Lopes et al. 42
Figure 20 Effet piézoélectrique déployé par les matériaux (à gauche) et leur effet sur l'expression de l'ALP, sans ultrasons (US-) et avec ultrasons (US+) (à droite). Figures reproduites depuis Yang et al. 43
Figure 21 Orientation moléculaire observée par diffraction de rayons X pour différentes vitesses d'impression FFF sur le Poly(DTD DD) et le PLLA. Figures reproduites depuis Ghodbane et al. 44
Figure 22 Fabrication multi-étapes de piezoélectrets en PDMS (gauche) et en PLA (droite). Figures reproduites depuis Shi et al. et depuis Ben Dali et al. 45
Figure 23 Profil de température pendant la formulation 49
Figure 24 Formulation des composites de 2ème campagne par extrusion bi-vis à deux trémies 50
Figure 25 Schéma du procédé de 3DEVO Filament Maker 52
Figure 26 Schéma d'une imprimante direct-drive 53
Figure 27 Dimensions d'une éprouvette de traction d'après la norme 527-2 5A (en mm) 55
Figure 28 Tranchage des éprouvettes de traction 55
Figure 29 Tranchage des éprouvettes de compression 56
Figure 30 Tranchage des éprouvettes de flexion 57
Figure 31 Schéma de remplissage des éprouvettes présentant des cavités longitudinales (110x1l45). 60
Figure 32 Schéma de remplissage des éprouvettes présentant un nid d'abeille remplissage 15 % (60x2bh15). 61
Figure 33 Schéma de remplissage des éprouvettes présentant un nid d'abeille remplissage 5 % (60x2bh5). 62
Figure 34 Schéma d'une polarisation corona (gauche) et préparation d'échantillon (droite) 63
Figure 35 Schéma d'un analyseur d_{33} 64
Figure 36 Granulés de PLA (gauche) et PBS (droite) 66
Figure 37 Filaments des différentes matrices envisagées. 67
Figure 38 Exemple de courbe de diamètre mesuré par le capteur optique (bobine de PLA) avec la zone de transition (rouge) et la zone d'informations conservées (vert) 68

Figure 39 Analyses thermogravimétriques des composites à matrice PLA/PBS 72
Figure 40 Analyses thermogravimétriques des composites à matrice PLA..... 72
Figure 41 Exemple de courbes d'essais de traction 76
Figure 42 Eprouvettes de traction présentant une rupture fragile (PLAmBT10 à gauche) et une rupture ductile (PLA/PBS à droite) 77
Figure 43 Courbe standard de compression pour chaque formulation 79
Figure 44 Observations des éprouvettes de compression. Éprouvette non déformée (a), éprouvettes de PLA (b) et ses composites à 10 et 20%m/m (c et d), éprouvettes de PLA/PBS (e) et ses composites à 10 et 20 %m/m (f et g). 82
Figure 45 Exemples de courbes de flexion 3-points 83
Figure 46 Observations macro et de µ-tomographie de ruptures fragiles et ductiles. 86
Figure 47 Cordons solidaires d'une éprouvette déformée plastiquement. 87
Figure 48 Courbes moyennes de reprise en eau en fonction du temps pour les cubes des différentes formulations..... 89
Figure 49 Courbes moyennes de reprise en eau en fonction du temps pour les barreaux des différentes formulations..... 90
Figure 50 Cinétique de reprise en eau pour différentes géométries. 91
Figure 51 Essais de flexion 3-points sur éprouvettes sèches et humides. 93
Figure 52 Schéma de remplissage d'une éprouvette 60x2bh15 dans le logiciel de tranchage (gauche) et fabriquée par impression 3D, visible par transparence (droite)..... 97
Figure 53 Défaut induit sur une plaque pendant la polarisation..... 98
Figure 54 Carte des réponses d_{33} sur une plaque 60x2bh15 en PLA..... 99
Figure 55 L'effet de bord dans la polarisation de plaques architecturées en fonction de leurs dimensions. 100
Figure 56 Schéma de remplissage d'une éprouvette 60x2bh5 dans le logiciel de tranchage (gauche) et fabriquée par impression 3D, visible par transparence (droite)..... 102
Figure 57 Exemples de cartes de réponses d_{33} pour chaque formulation. 103
Figure 58 Illustration des points pris pour construire le profil. 105
Figure 59 Mesures de d_{33} en fonction de la distance au centre de l'alvéole, sur la hauteur. 105
Figure 60 Mesures de d_{33} en fonction de la distance au centre de l'alvéole, sur la diagonale. 106
Figure 61 Profil théorique de réponse électrique radial. Figure reproduite depuis Kierzewski et al. 106
Figure 62 Schéma pour l'approximation 1 du calcul mécanique théorique 107
Figure 63 Déplacement z d'une surface correspondant à une alvéole de plaque remplie à 5 % contrainte en son centre. 108

Figure 64 Profil théorique de déplacement en z sur la hauteur de l'hexagone..... 109
Figure 65 Schéma d'une coupe d'alvéole déformée sous une force de 3 N appliquée au centre. 109
Figure 66 Profil de déplacement en z pour une force appliquée en chaque point le long du profil 110
Figure 67 Profil de déplacement en z théorique pour une force appliquée en chaque point le long du profil, superposé au profil expérimental de réponse électrique (croix) 111

Table des tableaux

Tableau 1 Constantes piézoélectriques de différents biomatériaux, en plus de celles de l'os humain. Tableau extrait de Khare et al. 39
Tableau 2 Diamètre moyen et écart-type pour chaque formulation. 69
Tableau 3 Pourcentage en masse de céramique dans les différentes formulations. 73
Tableau 4 Mesure de densité par double pesée hydrostatique 73
Tableau 5 Densités théoriques des composites. 74
Tableau 6 Températures caractéristiques et cristallinité des polymères dans les différentes formulations 75
Tableau 7 Propriétés mécaniques des différentes formulations en traction 78
Tableau 8 Propriétés élastiques des composites en compression 80
Tableau 9 Propriétés élastiques des composites en flexion 3-points 84
Tableau 10 Ténacités des différentes formulations 85
Tableau 11 Comparaison des ténacités d'éprouvettes séchées et immergées dans de l'eau 88
Tableau 12 Propriétés élastiques en flexion 3-points de composites secs et humides 92
Tableau 13 Valeurs moyennes de réponses piézoélectriques d_{33} pour chaque formulation. 103

Introduction générale

Chaque jour, le corps fait face à de nombreux défis mécaniques tels que la résistance à la gravité ou l'accomplissement de tâches physiques. Le squelette définit grossièrement la forme des corps des animaux vertébrés. Combiné avec les muscles, tendons et ligaments, il nous permet la locomotion et permet ainsi la recherche de la nourriture et d'un abri. La forme humanoïde peut être retrouvée à travers le temps, des millions d'années avant notre ère. Les restes fossilisés des espèces humanoïdes sont découverts à travers le monde et donnent des indices sur les traits phénotypiques et parfois génétiques de ces espèces. Plus encore, les restes du squelette donnent des indices sur le mode de vie et l'organisation d'un peuple. Tandis que certains historiens placent les racines de la civilisation dans la culture, la communication orale ou écrite, le Dr Ira Byock a cité l'anthropologue Margaret Mead, qui a retracé la civilisation à 15 000 ans avant Jésus-Christ, à un fossile de fémur présentant des signes de reconstruction après un traumatisme. Selon l'auteur, cette reconstruction n'aurait été possible qu'avec l'aide d'un autre individu, permettant au premier de guérir de la fracture, alors qu'il n'aurait pas été possible de survivre seul.

Au-delà de la reconstruction assistée, des preuves d'actes chirurgicaux ont été découvertes partout dans le monde. Par exemple, selon Hrdlička *et al.*[1] une série de crânes ayant subi une trépanation et même une cranioplastie ont été exhumés au Pérou. Parmi eux, certains ont été retrouvés avec un patch comblant le vide laissé après une trépanation. Pour les auteurs mentionnés, ces patchs étaient des tentatives précoces de cranioplastie, destinées à reconstruire la paroi crânienne. Cependant, dans une revue critique de ces mêmes crânes, Verano et Andrushko réfutent cette analyse car les restes ne montrent aucune présence de tissu néoformé entre l'os et le patch. Cette absence pourrait être expliquée par la mort du patient peu après l'intervention ou par une intervention post-mortem, dans une tentative de combler le vide, pour préparer le corps à l'inhumation[1]. Encore une fois, les os fossilisés sont des outils indispensables pour comprendre les cultures anciennes.

[1] L'étude de Hrdlička *et al.*, écrite en 1939, ne fait pas partie de la bibliographie. Les seules informations mentionnées sont rapportées de l'étude de Verano et Andrushko.

La tendance des os à se fossiliser s'explique par une céramique biologiquement synthétisée, l'hydroxyapatite (HAp), et sa présence importante dans l'os[2]. La forme de l'os est préservée, même lorsque les minéraux eux-mêmes sont altérés, bien avant que le polymère ne se dégrade. Cette quantité de matière inorganique ne signifie pas que l'os est inerte, sans vie. Loin de là l'os suit un double processus de résorption et d'apposition perpétuel[3], ce qui explique sa capacité extraordinaire à guérir après un traumatisme, mais aussi sa résistance à la rupture par fatigue et aux fractures dues aux chocs[4], comparé aux matériaux artificiels. Des cellules différenciées comme les ostéoblastes produisent une matrice extracellulaire, constituée de collagène de type 1, un polymère flexible que l'on retrouve aussi dans la peau, par exemple[5]. Les ostéoblastes produisent ce polymère autour d'eux et, combiné à l'hydroxyapatite, constitue l'os. Les cellules, désormais piégées à l'intérieur, se transforment en ostéocytes, et créent ensemble un réseau qui contrôle la bonne santé de l'os.

En plus des composants, la structure de l'os améliore encore ses propriétés. Les fibres de collagène sont fortement orientées dans la direction de la contrainte. Cette orientation provoque une résistance plus élevée dans cette direction[6] et une réponse piézoélectrique[7], dont nous parlerons plus tard. Les défis mécaniques auxquels nous faisons face chaque jour peuvent être surmontés par le squelette. Pourtant, des traumatismes exceptionnels peuvent entraîner une fracture de l'os. . Dans leur analyse systématique, Wu *et al. estiment* à 178 millions le nombre de fractures dans le monde en 2019[8]. Le vieillissement et certaines maladies rendent ces fractures encore plus faciles à survenir. Les cellules d'un patient vieillissant tendent à produire moins de collagène, tant dans la peau que dans les os. Par conséquent, la part de céramique augmente dans les os tout au long de la vie d'un individu[9]. Cette augmentation est liée à une plus grande fragilité, c'est-à-dire un comportement cassant. Par ailleurs, cette fragilité peut être causée par l'ostéoporose, une maladie diagnostiquée chez une grande partie de la population. C. Willers *et al.* estiment à 5,5 % la prévalence de la maladie dans la population française[10].

Cependant, dans la plupart des cas, aujourd'hui, un os a la capacité de guérir en quelques semaines en immobilisant les deux extrémités en position correcte. Cependant, cela reste une exception tant chez l'humain que chez l'animal, car c'est l'un des rares

tissus qui guérissent sans former une cicatrice fibreuse. Cette régénération n'est disponible que dans le cas de fractures simples, avec guérison par contact. Une fracture plus complexe entraînera un « gap healing », qui peut être réalisée sans aide si l'écart est inférieur à 1 mm[11]. Un écart plus large nécessite une intervention pour se fermer, tout comme les fractures dans les zones les plus sollicitées de l'os.

Le vingtième siècle a été celui des innovations dans le domaine biomédical. Les prothèses de hanches ont rapidement évolué, passant de formes simples à des modèles personnalisés[12]. Elles ont rapidement évolué des métaux seuls vers des alliages, des céramiques et des matériaux composites. Le domaine des prothèses dentaires a connu le même sort et les prothèses moulées de l'époque peuvent désormais être imprimées en 3D avec un matériau préalablement sélectionné[13]. L'utilisation de prothèses dans la guérison osseuse est perçue comme un remplacement. Les articulations fracturées — hanches, épaules — sont nettoyées, puis une surface plus lisse est préparée pour ajouter des structures artificielles constituées d'alliages biocompatibles. Ces structures restent en place tant qu'elles remplissent leur fonction. Un patient âgé recevant une première prothèse tardive va potentiellement conserver la fonctionnalité de son articulation pour le reste de sa vie. Un jeune patient qui a besoin d'une prothèse à la suite d'un traumatisme aigu ou d'une maladie voit en revanche ses performances se dégrader et des renouvellements seront à réaliser.

Plusieurs inconvénients accompagnent l'ajustement d'un dispositif médical prosthétique. Le « fretting[2] », causé par la différence de rigidité entre les alliages et l'os, est la création d'une micro-friction entre les deux à mesure que l'os est soumis à une contrainte, suivie d'une inflammation ou d'une dégradation du support osseux. Un autre problème bien documenté est le « stress shielding[3] » (protection contre les contraintes). La même différence de rigidité entraînera un os moins sollicité, ce qui, comme nous le verrons plus tard, conduira à une production osseuse réduite. Les deux problèmes conduiront finalement à la dégradation du dispositif et à une deuxième intervention

[2] Fretting : Phénomène dans lequel deux matériaux de rigidités différentes, en contact, frottent l'un sur l'autre à l'application d'une charge. La différence de rigidité implique que, sous la même contrainte, les matériaux vont se déformer différemment, provoquant un glissement microscopique entre les deux.
[3] Stress-shielding : Dans le cas de l'os, la rigidité plus grande de la prothèse implique que la contrainte est supportée par celle-ci. L'absence de contrainte sur l'os entraîne un ralentissement dans sa production.

chirurgicale sur le patient, pour nettoyer de nouveau l'os et poser une prothèse plus étendue pour combler le trou.

Malgré les avancées faites dans le domaine du remplacement, que ce soit en changeant la géométrie de la prothèse ou la pose d'un revêtement destiné à améliorer l'adhésion, les problèmes cités ci-dessus persistent[12]. Un axe de recherche s'est alors développé pour étudier la régénération des tissus plutôt que leur remplacement. Le domaine de l'ingénierie tissulaire est un domaine à la frontière des sciences de l'ingénieur et des sciences du vivant. Les professionnels qui étudient dans ce domaine essaient de mieux comprendre les mécanismes biologiques et de les intégrer ou de les reproduire dans des dispositifs qui permettront de régénérer les tissus tout en se résorbant pour ne laisser aucun corps étranger à la fin.

Parmi les différents tissus du corps humain, le tissu osseux est parmi les plus étudiés pour sa grande tendance à se régénérer et ce, sans développer de cicatrices fibreuses. En effet, en cas de blessure, des fibroblastes sont présentes sur site très rapidement[14]. Cependant, ces cellules ne créent pas de tissu spécifique à la zone à régénérer, empêchant parfois la régénération complète du tissu endommagé[15]. Dans le cas du tissu osseux, la régénération de l'os conduit à un tissu osseux, et non à un tissu non spécifique.

L'extraordinaire régénération de l'os est pourtant freinée dans le cas de lacunes conséquentes dans l'os. Comme cité précédemment, une fracture complexe ou une lacune conséquente empêche la régénération avec les bords de la blessure comme seuls supports de régénération. L'ingénierie de tissus osseux implique donc la formation de structures en 3D, appelées scaffolds, pour faire contact entre les bords de la blessure et donc créer un pont sur lequel peuvent adhérer les cellules génératrices d'os et produire de la matrice extra-cellulaire. Il est possible de générer ces structures de multiples manières mais la demande pour des scaffolds spécifiques à chaque patient conduit les études vers la fabrication additive. En effet, ces techniques permettent la production la plus rapide quand il s'agit de production à petite échelle, pour obtenir des scaffolds personnalisables. Les scaffolds, en plus de soutenir la régénération, peuvent aussi l'accélérer. Plutôt qu'un matériau résorbable simple, il est possible de le formuler afin que

les cellules y adhèrent mieux et prolifèrent donc plus rapidement. Le recrutement[4] des cellules, par exemple, est réalisé plus rapidement sur des matériaux contenant de l'hydroxyapatite[16], c'est-à-dire des matériaux ostéo-inducteurs. Cependant, l'ostéo-intégration aussi peut être améliorée grâce à des matériaux qui améliorent l'expression de protéines permettant la minéralisation, comme le fait le titanate de baryum[16]. Ce titanate de baryum intervient par le biais de l'effet piézoélectrique, cet effet naturellement présent dans l'os, qui permet de réguler sa production.

Le but de cette étude est d'identifier des candidats potentiels parmi les biomatériaux présents dans la littérature, de formuler de nouveaux matériaux à partir des candidats et de mettre en forme lesdits matériaux pour pouvoir les tester mécaniquement. Tout en contrôlant les propriétés mécaniques élastiques (rigidité, seuil élastique), les matériaux produits devront subir une déformation plastique au-delà du seuil élastique et ainsi présenter des faciès de ruptures différents, qui seront observés par micro-tomographie à rayons X. Ces mêmes matériaux seront mis en forme pour déterminer leurs propriétés piézoélectriques intrinsèques. L'effet piézoélectrique, en plus de celui apporté par les différents composants des matériaux sera induit par la polarisation de différents architectures données aux pièces, mises en forme par fabrication additive.

Dans ce manuscrit, le premier chapitre sera consacré à l'état de l'art sur le domaine de l'ingénierie tissulaire ainsi que sur les matériaux piézoélectriques. Les méthodes utilisées pour formuler les matériaux, pour les mettre en forme et les analyser seront décrites dans le deuxième chapitre. Les troisième et quatrième chapitre seront constitués des résultats des études mécaniques et piézoélectriques, respectivement.

[4] Recrutement des cellules : adhésion de cellules mobiles sur le site spécifié et différenciation.

I. État de l'art

I. A. Le matériau osseux

Le but de cette étude est de concevoir de nouveaux matériaux et de nouveaux procédés pour obtenir des scaffolds permettant une régénération plus rapide du tissu osseux. Dans un premier temps, il est donc nécessaire de rappeler la nature de l'os dans les termes de la science des matériaux.

I. A. 1. Composition et structure de l'os

Pour commencer cette étude, il est nécessaire de préciser qu'il n'y a pas une unique composition de l'os[17]. Une classification poussée des os fait ainsi état de 5 variétés d'os, selon leur géométrie : long, court, plat, sésamoïde et irrégulier[17]. Plus généralement, dans le corps humain, 80 % de la masse du squelette est de l'os cortical et 20 % d'os trabéculaire (ou spongieux). Le premier comporte 70 % de volume de tissu osseux et environ 30 % du volume est consacré à la vascularisation. Le second a une autre fonction, déterminée par sa composition, environ 20 % du volume est du tissu osseux, le reste étant des vaisseaux sanguins, de la moelle et des graisses[18]. Le tissu osseux est composé à 60 % d'hydroxyapatite, 10 % d'eau et de 30 % de protéines, dont 90 % est du collagène de type I[19]. Si la composition est importante, la partie cristallisée permettant de rigidifier l'ensemble, il est nécessaire de prendre en compte la structure complète du mélange. Ainsi, selon les os étudiés, il est possible d'observer une orientation des fibres de collagène donnant à leur tour une orientation plus globale de l'os. Selon le système de Havers, dans l'os cortical, les fibres sont orientées autour des canaux de Havers, donnant des structures en anneaux concentriques, les ostéons[20], illustré en Figure 1.

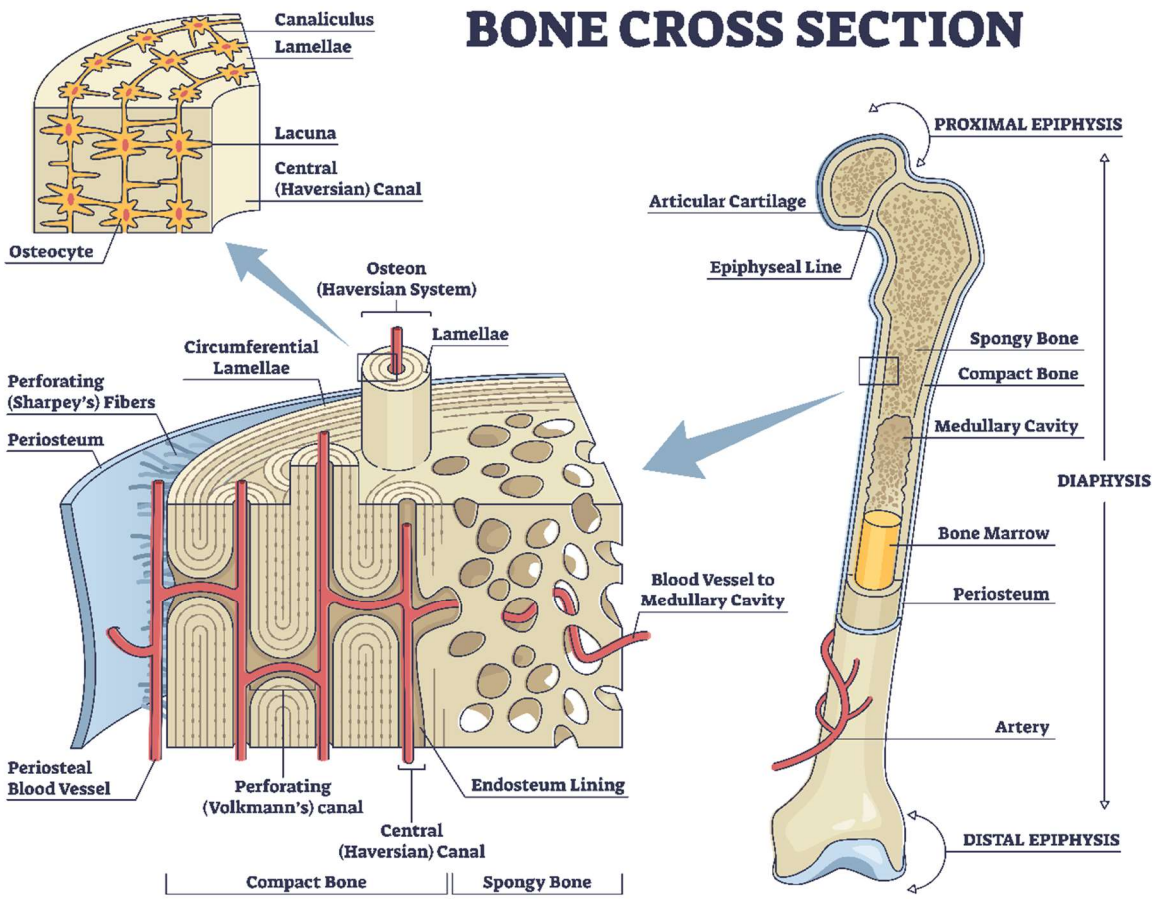

Figure 1 L'os haversien, image libre de droits

Une juxtaposition d'ostéons permet ainsi une architecture osseuse solide. La présence d'hydroxyapatite rend le matériau rigide et la présence de collagène permet d'avoir une structure tenace, qui résiste aux chocs. En effet, un os qui présente un plus grand pourcentage de céramique est un os moins tenace[9]. Par ailleurs, la présence de fibres de collagène va permettre de mettre en liaison l'os avec le tendon, dans une zone appelée enthèse[21]. Ainsi, la transition d'un os au tendon correspond à la diminution progressive du pourcentage de minéraux tout au long de cette zone.

I. A. 2. Formation initiale de l'os, cycle de synthèse et dégradation

La formation de l'os est réalisée par deux mécanismes : l'ostéogénèse statique et l'ostéogénèse dynamique[22]. Dans les deux cas, une matrice extra-cellulaire est produite par les ostéoblastes, suivie par la minéralisation de ladite matrice.

L'ostéogénèse statique est le processus le plus rapide, donnant un premier scaffold rigide, support de l'ostéogénèse dynamique. Cette dernière permet l'agencement d'ostéoblastes dynamiques en structure lamellaire et qui vont produire l'os final. Ce dernier mécanisme permet d'avoir un os plus rigide et mieux adapté aux contraintes demandées à l'os[22].

Tout au long de la vie, l'os est détruit et reconstruit, ce qui permet de garder l'intégrité du matériau et diminue le risque de fracture par fatigue. A la fin de la formation de l'os, les ostéoblastes piégés dans celui-ci subissent une différentiation finale en ostéocytes[23]. Ces cellules permettent de former un réseau générant et transmettant un signal pour former et reformer le tissu osseux. C'est grâce à ces signaux que l'activité des ostéoclastes et des ostéoblastes est régulée.

Pour mettre à exécution ce phénomène, il est nécessaire de désintégrer l'os existant. C'est le rôle des ostéoclastes. La partie minérale de l'os est dissoute sous l'action d'acide chlorhydrique et la matrice organique est détruite par les enzymes sécrétées par ces cellules[24]. Les ostéoblastes peuvent maintenant agir en produisant du collagène et en déclenchant la minéralisation[25].

I. A. 3. Propriétés mécaniques des os

L'orientation de l'os, illustrée par le système de Havers notamment, fait qu'il est par nature anisotrope. Un indice est disponible pour quantifier cette anisotropie, par la méthode de Whitehouse *et al.*[26]. Cette méthode repose sur la comparaison de surfaces résultantes de différentes directions de coupes d'un objet anisotrope. Par cette méthode, le degré d'anisotropie d'un fémur humain est estimé à 1,59 ± 0,15[27]. L'anisotropie indique aussi que, pour chaque fonction, l'os peut présenter des propriétés mécaniques différentes. Cela explique que la littérature présente les propriétés de différents os selon différents essais mécanique[27, 28, 29, 30]. Les propriétés mécaniques, selon ces études, voient varier le module d'Young d'un os entre 3 et 20 GPa, selon l'état du patient, l'âge de celui-ci et l'os testé. Selon les études, les valeurs de module d'Young sont généralement proches de 10 GPa[27, 28, 29]. Beaucoup d'essais se concentrent sur la tenue de l'os dans le temps, donc sur les fractures en fatigue[4, 29, 31], ou au contraire

sur la tenue aux chocs[9]. La ténacité[5] de l'os, pouvant varier entre 30 et 10 kJ.m^{-2} au cours de la vie[9], est due à la grande rigidité de l'os, et non à la ductilité de celui-ci. En effet, les os ont un effet plastique très limité. Dans le cas d'un os de crâne contraint en traction uni-axiale, par exemple, la fracture interviendra pour une déformation inférieure à 1 %[29]. Des exemples d'éprouvettes testées ainsi qu'une courbe standard sont représentées en Figure 2.

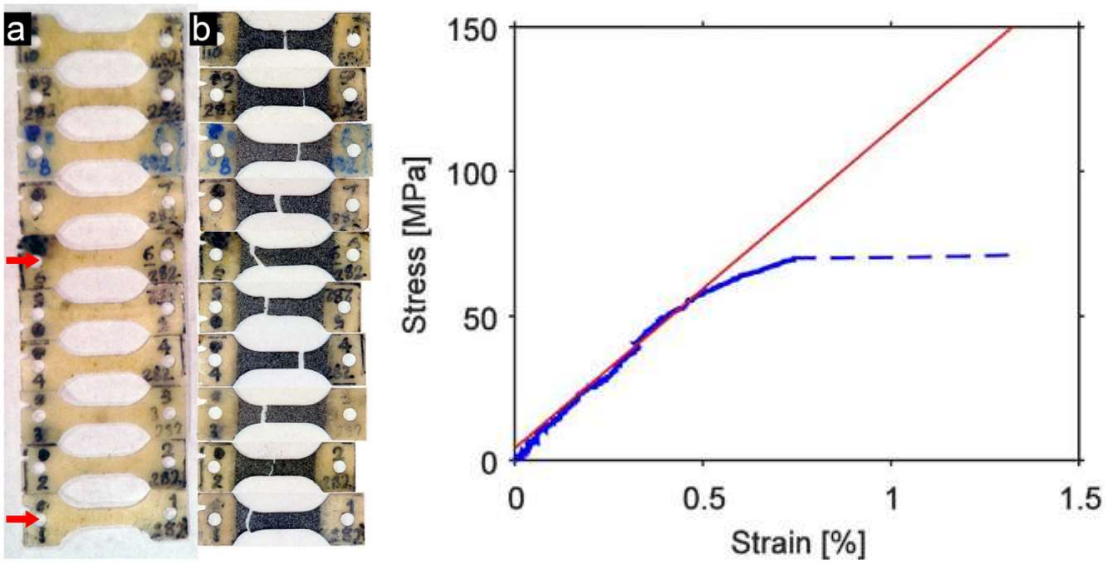

Figure 2 À gauche, éprouvettes d'os de crâne testées en traction uni-axiale avant (a) et après (b) l'essai. À droite, une courbe standard de l'essai de traction uni-axiale des éprouvettes (ligne pleine). Images reproduites depuis Boruah et al. [29]

Macroscopiquement, les éprouvettes ne semblent pas avoir subi de déformation irréversibles avant la rupture. La courbe standard contrainte/déformation confirme cette observation, avec une déformation à la rupture inférieure à 1 % et surtout l'absence de palier de déformation plastique sur la courbe pleine.

I. A. 4. La régénération de l'os

I.A.4.a. Processus de régénération

Dans la plupart des fractures, l'os ne nécessite pas de fixation interne pour guérir. Il est nécessaire de réduire l'amplitude des mouvements mais les micro-mouvements et

[5] Ténacité : Mesure de l'énergie nécessaire à la rupture d'une éprouvette rapportée à la section de l'éprouvette

même le port de petites charges peuvent améliorer la guérison[11]. Le processus de guérison indirect commence par une réaction inflammatoire préparant le terrain pour la formation d'un cal. Pour régénérer l'os, il est nécessaire de recruter des cellules souches pour les différencier en cellules ostéogéniques.

Le processus de guérison fait apparaître un cal cartilagineux, formé de collagène, qui, même s'il n'est pas rigide, forme une structure stable sur le site de la fracture. Le cal va subir une étape de minéralisation pour le rigidifier. Cependant, le cal rigide ainsi formé ne présente pas l'ordre lamellaire présent dans l'os, ni ses propriétés mécaniques. En conséquence, le cal va donc être résorbé au fur et à mesure qu'un nouveau tissu osseux structuré va être formé[11].

La guérison directe de l'os est la guérison ne nécessitant pas de cal intermédiaire, régénérant un tissu osseux structuré du premier coup. Ce type de guérison n'est pas courant car il nécessite des conditions qui ne sont généralement remplies que dans le cas d'interventions chirurgicales. Ces conditions sont une fracture nette, avec un espace très restreint entre les bords et une fixation stable entre ceux-ci[11]. Dans ce cas-là, la guérison est considérée de contact si la fracture présente un écart inférieur à 0,01 mm ou en « gap healing » si l'écart est compris entre 0,01 mm et 1 mm. Au-delà de 1 mm, la fracture ne peut guérir sans aide extérieure.

I.A.4.b. Propriétés mécaniques de l'os pendant sa régénération

Pendant la guérison, la rigidité de l'ensemble à l'endroit de la fracture augmente progressivement. L'étude de Claes *et al.* présente une méthode de contrôle des propriétés mécaniques déployées par l'os en reconstruction[32]. Les auteurs placent un dispositif permettant de soutenir la charge du corps et de mesurer la déformation subie par le dispositif, dans le but de déterminer quand ce dispositif cesse de soutenir le corps. Ainsi, le dispositif intègre sa déformation initiale, sans contribution de l'os, à 100 % de la déformation. Entre 7 et 8 semaines, le dispositif ne se déforme plus que de 50 % de sa valeur initiale, indiquant que 50 % de l'effort est donné par l'os en reconstruction. Enfin, après 19 semaines, il enregistre 0 % de déformation, indiquant que l'os soutient seul la

charge déployée. Le dispositif de mesure est illustré en Figure 3. Cette méthode indirecte permet donc de mesurer la rigidité de l'os tout au long de la reconstruction.

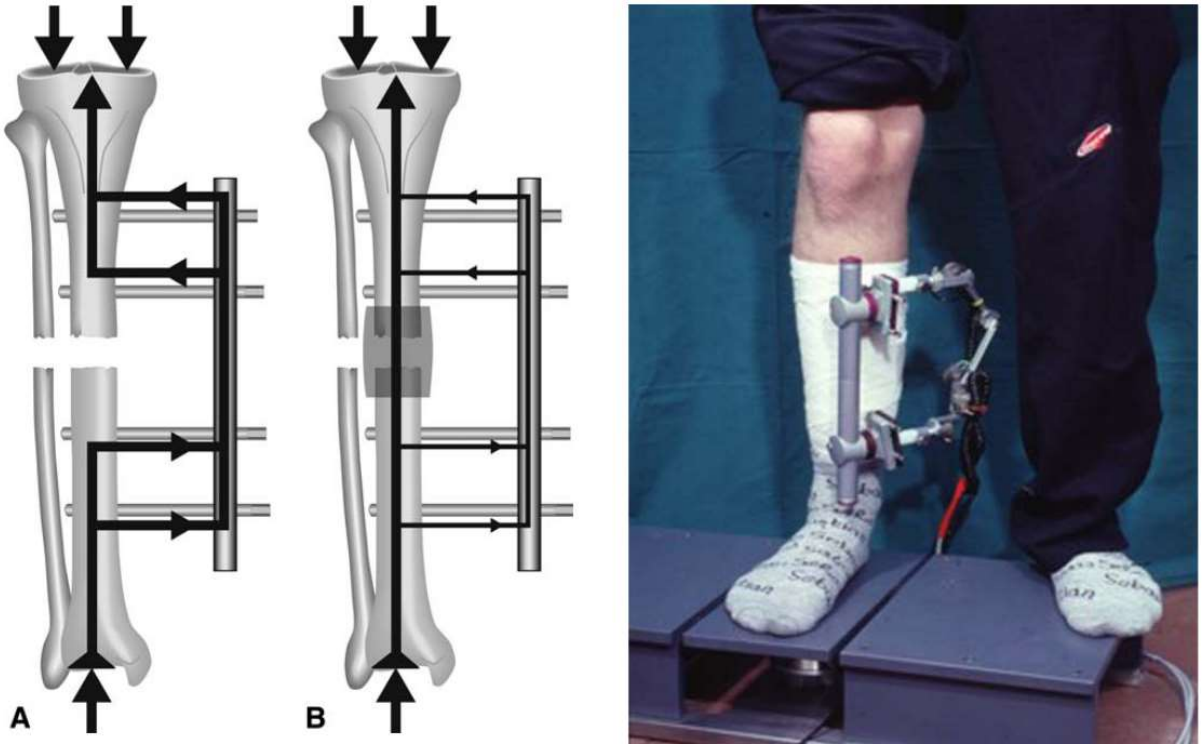

Figure 3 À gauche, schéma de l'appareil de mesure. À droite, mesure de la déformation du dispositif réalisée sur une plaque à six degrés de liberté. Images reproduites depuis Claes et al. [32]

I.A.4.c. Indicateurs de régénération observés dans la littérature

La régénération de l'os fait intervenir de multiples acteurs. Les études sur les biomatériaux pour la régénération osseuse se concentrent généralement sur deux indicateurs, le nombre de cellules impliquées et l'expression de protéines, les phosphatases alcalines (ALP). Pour effectuer la mesure du recrutement et de la prolifération des cellules génératrices d'os, il est possible d'attacher des colorants fluorescents sur les différents composants de ces cellules. La fluorescence peut ensuite être quantifiée en mesurant la quantité d'énergie lumineuse pour une plage de longueurs d'ondes spécifiques[33]. En Figure 4, une image obtenue par microscopie après teinte par des agents fluorescents.

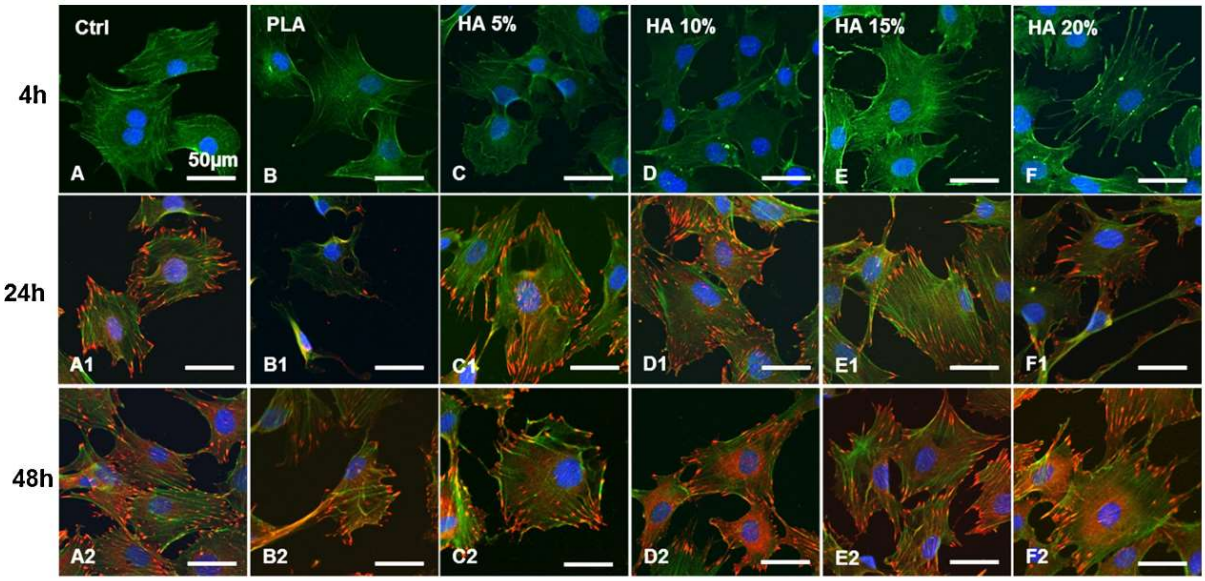

Figure 4 Morphologie de cellules attachées sur différents substrats, allant du PLA au composite PLA/HA 80/20. L'actine apparaît en vert, la vinculine en rouge et les noyaux en bleu. Image reproduite depuis Persson et al.[33]

Grâce aux images reproduites en Figure 4, la quantité de chacun des trois éléments mesurés peut être quantifiée.

L'autre indicateur est l'expression de l'ALP, elle aussi mesurée par fluorescence[34, 35, 36].

I.A.4.d. Obstacles à la régénération

Il a été établi que l'os ne peut se régénérer tout seul pour des fractures dont les bords se trouvent à plus d'un mm l'un de l'autre. Si cet obstacle peut être contourné grâce à la pose d'un support de régénération faisant contact avec les bords, comme un pont, plusieurs autres problèmes se posent pour recourir à la régénération.

Au cours de sa vie, la composition du tissu osseux d'un être humain va évoluer. Parmi toutes, l'évolution la plus notable est la diminution de la part organique, constituée à majorité de collagène, par rapport à la part minérale. Cette évolution va de pair avec une ténacité réduite, et ainsi une augmentation du nombre de fractures avec l'âge. Plusieurs pathologies y contribuent aussi, parmi lesquelles la plus notable est l'ostéoporose. C'est la plus étudiée car son incidence dans la population française est de 5,5 %. Des

personnes atteintes de cette maladie ont ainsi une densité osseuse diminuée et donc, une ténacité diminuée, augmentant le nombre de fractures de fragilité[37].

L'existence d'obstacles comme ceux-ci implique que la guérison par régénération, pour être une solution viable au plus grand nombre de patients, devra s'adapter plus encore aux besoins de chacun.

I. A. 5. Propriétés électriques des os

Depuis la découverte de l'effet piézoélectrique dans l'os par Fukada et Yasuda en 1957[7], les propriétés électriques ont fait l'objet d'études plus poussées compilées par Hastings *et al.* en 1981[38] puis, plus récemment, par Heng *et al.*[39]. Ainsi, ces derniers résument les propriétés électriques comme « une combinaison et un chevauchement de propriétés diélectriques, piézoélectrique, pyroélectriques et ferroélectriques, avec un potentiel d'écoulement et une électro-osmose ». Dans cette étude, les auteurs résument les différentes contributions électriques des constituants isolés. Le collagène est ainsi décrit comme possédant des effets diélectrique, piézoélectrique, pyroélectrique et ferroélectrique intrinsèques. Les membranes cellulaires, en revanche, possèdent un potentiel électrique dépendant des afflux d'ions sodium et potassium. Comprenant toutes ces contributions, la constante piézoélectrique d_{33} de l'os est estimée entre 0,7 et 2,3 pC/N[40]. L'effet piézoélectrique sera plus amplement discuté dans la partie I. H.

I. B. Réparation de l'os par remplacement

Le domaine de l'ingénierie tissulaire est en plein essor, ceci pour développer de nouvelles solutions, complémentaires avec le développement des prothèses. Pour rappel : les prothèses implantées actuellement, quoique mieux intégrées au corps que les premières générations[12], sont encore trop souvent trop rigides par rapport à l'os, provoquant un phénomène de stress-shielding[41]. Pour pallier ce problème, de nouvelles prothèses sont à l'étude dans lesquelles des architectures permettent, pour un alliage déjà courant, de diminuer la rigidité de la prothèse[42] afin de permettre la transmission à l'os de contraintes mécaniques physiologiques. De nouveaux matériaux et composites sont

aussi à l'étude, avec l'émergence de polymères techniques, dont les propriétés mécaniques en font des intermédiaires entre les alliages et le tissu osseux[43]. Cependant, ces techniques seules ne sont pas suffisantes pour permettre une bonne interface entre le support biologique et la prothèse. L'utilisation de revêtements ou de traitements de surface entre alors en compte. Que ce soit uniquement pour améliorer la rugosité et ainsi l'accroche, comme c'est le cas avec des prothèses à revêtement de dioxyde de titane, ou pour imiter l'environnement naturel de l'os, en recouvrant la prothèse d'hydroxyapatite, les revêtements permettent un scellement plus intime de la prothèse. Ceci aidé par différents ciments, il est aussi nécessaire de s'intéresser à ces derniers. En effet, ils permettent de maintenir la prothèse en place mais font eux-mêmes l'objet d'études portant sur leur toxicité pour les tissus environnants. Les ciments en PMMA, par exemple, sont connus pour former un tissu à leur surface qui n'est pas le tissu souhaité, un tissu fibreux. De plus, l'application de ces ciments peut dégager une forte chaleur au moment de la réaction chimique de polymérisation[44]. Cette montée en température est souvent dommageable pour le tissu osseux, celui-ci commençant à se nécroser après une minute passée à une température supérieure ou égale à 47 °C[45]. Les ciments sont donc améliorés, par l'ajout de charges minérales phosphocalciques notamment[46], pour mettre à disposition des réserves d'ions mais aussi pour absorber l'excédent d'énergie.

Toutes ces améliorations pour le remplacement de l'os permettent de diminuer les reprises de prothèses, la durée de vie étant comprise entre 15 et 20 ans dans 90 % des cas[47], et ainsi le nombre d'interventions chirurgicales lourdes pour le patient. De l'autre côté, la régénération osseuse ne nécessite qu'une intervention, avec la pose d'un scaffold, le retrait de celui-ci n'étant pas nécessaire. Quand les circonstances le permettent, dans le cas de retrait d'une partie de l'os, ou d'une fracture par exemple, pour un patient en bonne santé, la régénération sera à privilégier. Des études sont d'ailleurs menées pour réduire encore la charge de l'opération, avec des incisions plus petites que la taille du scaffold, avec des polymères à mémoire de forme[48]. La prochaine partie va définir les différents matériaux utilisés dans ces applications de reconstruction osseuse.

I. C. Les greffes de tissu osseux

Le premier matériau de régénération est le tissu osseux lui-même. Il existe trois types de greffe osseuse. Le premier type est l'autogreffe. Comme son nom l'indique, l'autogreffe consiste au prélèvement d'os du patient[49]. L'autogreffe est possible avec de l'os cortical ou de l'os spongieux. Dans le cas de l'os spongieux, les propriétés ostéogéniques sont privilégiées, étant donné que l'os cortical a un système vasculaire moins conséquent et présente moins de facteurs de croissance, entre autres[49]. L'autogreffe d'os cortical revient à privilégier le support mécanique aux propriétés ostéogéniques. Selon le type d'autogreffes, les sites de prélèvement peuvent varier. L'os spongieux peut ainsi être prélevé sur la crête iliaque, le fémur, le tibia, entre autres. L'os cortical peut être prélevé sur la crête iliaque, la fibula et les côtes. Il est aussi possible de récupérer de la moelle osseuse autologue pour obtenir des cellules souches, des cytokines et des facteurs de croissance. Quoique la mieux adaptée, l'autogreffe étant ce qui ressemble le plus à l'os du patient, elle présente des limitations. En effet, la quantité de matière prélevée est limitée, il est nécessaire de pratiquer une chirurgie à un autre endroit que celui de la blessure et le site donneur a des risques de morbidité[50].

Le deuxième type de greffe osseuse est l'allogreffe. Dans ce cas-ci, l'échantillon préparé pour la greffe provient d'une source autre que le patient, un autre être humain. Les allogreffes peuvent être structurelles ou non-structurelles, dans le cas de particules. Il est aussi possible de déminéraliser un tissu osseux pour le transplanter et ainsi obtenir un processus de formation de l'os plus naturel. Les allogreffes ne présentent pas les inconvénients d'une autogreffe. Cependant, les échantillons utilisés n'appartenant pas aux patients, ils doivent subir une étape de stérilisation, souvent pas rayons gamma[50]. Cette étape de stérilisation implique que les allogreffes sont moins rapides pour être intégrées dans l'os du patient. Concomitamment, cette stérilisation peut avoir des effets néfastes sur les propriétés mécaniques des allogreffes, dans le cas des échantillons structurels[4].

Le troisième type de greffe osseuse est la xénogreffe. Cette dernière consiste à prélever le greffon sur un donneur d'une autre espèce que le receveur. Dans la majorité des cas, ces animaux donneurs sont des bœufs[51], quoiqu'une alternative viable se trouverait

dans les porcs[52]. Le principal obstacle à ces greffes une molécule produite par les mammifères mais pas par l'Homme, qui conduit au rejet du greffon. Pour diminuer les risques, les échantillons sont décellularisés, ce qui diminue les taux de cette molécule. Cependant, dans leur review, Bracey et al.[51] notent que les essais cliniques sont souvent insatisfaisants pour l'application à grande échelle. Cependant, si les recherches venaient à aboutir, nous pourrions voir une application à grande échelle des xénogreffes sur le marché.

I. D. Les matrices polymères de régénération

Le domaine de l'ingénierie tissulaire tend, pour la régénération, à l'absence de corps étranger à la fin de la guérison[53]. Les matrices polymères allant dans ce sens sont nombreuses. Cependant, la liste des matrices rigides et donc des composites associés est plus restreinte. En effet, même si les gels polysaccharides comme le chitosane présente de nombreux avantages dont l'injection plus facile, le stockage et la délivrance de principes actifs et minéraux mieux contrôlés[54, 55], il est cependant nécessaire de se tourner vers des solides plus rigides[56] pour obtenir un soutien mécanique lors de la régénération. Parmi les matériaux étudiés, capables de se résorber in vivo, les matrices polyesters sont très étudiées, associées ou non avec les céramiques bioactives.

I. D. 1. Le Poly(lactide) (PLA)

I.D.1.a. Généralités

Les propriétés du PLA sont bien connues dans la littérature. Celui-ci a été largement étudié au travers de différents scopes, dont la chimie de synthèse, les moyens de production, la formulation et la mécanique. Il est une solution de choix pour remplacer ses concurrents pétro-sourcés dans le domaine de l'emballage. La principale barrière à cette évolution est son coût d'achat, s'élevant à environ trois euros le kilogramme là où les matériaux d'emballage conventionnels ne coûtent que le tiers de ce dernier. Avec le déclin prochain des ressources pétrolières conventionnelles, il est prévu une hausse du prix des emballages. Cette hausse permettra sans doute un jour le développement des

filières de matériaux plus respectueux de l'environnement. Mais le facteur biosourcé n'est pas le seul à prendre en compte. Des matériaux traditionnellement pétro-sourcés, comme le polyéthylène (PE), ont une filière biosourcée, polymérisé à partir d'éthylène produit par la déshydratation d'éthanol d'origine agricole. Le caractère biosourcé de ce PE ne l'empêche pas de se retrouver dans la nature plus cent ans après sa mise en forme[57]. Il est alors important de faire valoir tout le cycle de vie d'un matériau, avec une filière de fin de vie qui lui permette, si la dégradation dans la nature est trop lente, d'être au moins dégradé en compost industriel. Ainsi, le PLA fait partie d'une variété de matériaux biosourcés et biodégradables[58], comprenant aussi les PHAs et le PBS auxquels nous nous intéresserons plus tard. Le PLA comporte un autre atout dans sa facilité d'utilisation dans les procédés de fabrication additive, permettant le développement de solutions spécifiques à chaque patient, aspect sur lequel nous reviendrons plus tard.

I.D.1.b. Synthèse et dégradation

Le PLA, effectivement biosourcé, est synthétisé en plusieurs étapes à partir d'acide lactique, celui-ci étant un produit de fermentation de sucres. Après fermentation de sucres, la première étape de synthèse, à partir d'acide lactique, est une polycondensation, un procédé de synthèse standard pour les polyesters mais qui ne garantit pas une masse molaire suffisante pour avoir un PLA avec des propriétés mécaniques satisfaisantes. En effet, ce premier procédé ne produit que des oligomères, soit des chaînes moléculaires de quelques milliers de grammes par mole. Il est ensuite nécessaire de faire une dépolymérisation enzymatique pour obtenir un dimère de l'acide lactique, le lactide. Enfin, ce lactide sert de réactif pour une polymérisation par ouverture de cycle (ROP) pour obtenir le Poly(lactide)[59]. Le schéma réactionnel est disponible en Figure 5.

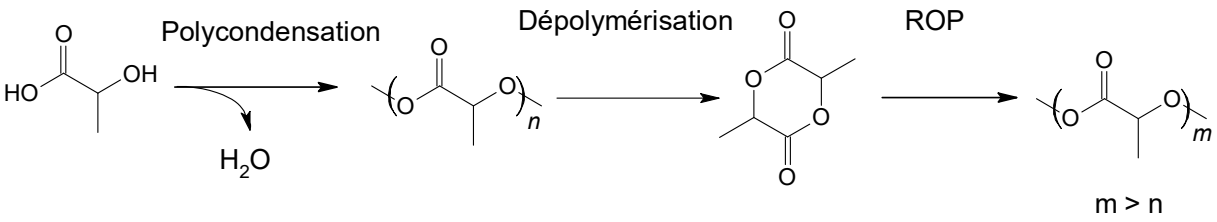

Figure 5 Réaction de synthèse du PLA à partir d'acide lactique

La réaction de polymérisation peut être effectuée dans différents procédés, que ce soit en masse, en dispersion, en émulsion. Pour les deux derniers, l'utilisation de solvants peut être un problème. Une étude par Dubey *et al.* propose l'extrusion réactive comme procédé pour la polymérisation de lactide, celle-ci aidée par des ultrasons comme deuxième source d'énergie, ce qui permettrait un procédé continu[60].

Le PLA peut être mis en forme à partir de granulés par divers procédés appliqués aux thermoplastiques, avec une température de fusion variant entre 170 et 190 °C selon les grades. Parmi les procédés, sont retrouvés bien sûr l'injection et l'extrusion. Le PLA est le polymère le plus utilisé dans la fabrication additive, par filament fondu, procédé qui est accessible aux particuliers comme aux professionnels. Au cours de son cycle de vie, sa dégradation est provoquée par l'hydrolyse des fonctions esters du squelette principal. Ceci conduit au raccourcissement progressif des chaînes macromoléculaires. Dans l'environnement, tel quel, son temps de dégradation dépasse le temps réglementaire pour être considéré biodégradable[61]. Il l'est cependant dans des conditions de compost industriel, ce dernier comprenant une régulation de la température et de l'humidité, des conditions plus sévères que dans la nature. Dans le corps, l'hydrolyse est facilitée par la température et les fluides biologiques, conduisant à des oligomères d'acide lactique métabolisés. Son temps de dégradation évolue suivant son environnement mais aussi selon la forme de la pièce considérée. En effet, l'hydrolyse est provoquée par la présence d'eau, mais aussi catalysée par la présence de fonctions acides, et par l'énergie du système. Des pièces plus massives en PLA permettent, après hydrolyse des premières fonctions, de conserver des fonctions acides qui vont servir de catalyseur pour d'autres réactions.

I.D.1.c. Les propriétés thermo-mécaniques du PLA

Le PLA est connu comme étant un polymère rigide et cassant, son module d'Young généralement estimé autour de 3500 MPa, avec une élongation à la rupture de 6-7 %[62-63]. Ces propriétés peuvent varier selon le taux de chaque isomère du lactide D ou L. Dans la plupart des cas, le PLA se retrouve sous la conformation du Poly(L-lactide) (PLLA), soit un taux de l'isomère L supérieur à 95 %. Il est aussi possible de trouver des mélanges racémiques 50/50 de D et de L. Ces caractéristiques permettent de modifier les propriétés de microstructure du PLA, le PLLA étant plus cristallin qu'un copolymère atactique de Poly(D-lactide) (PDLA) et PLLA. La microstructure du PLLA est d'ailleurs lente à se former, les pièces en PLA ayant absolument besoin d'un recuit si l'on veut augmenter le taux de cristallinité[64].

I.D.1.d. Le PLA utilisé dans le domaine la santé

Le caractère biodégradable est aussi essentiel quand des scaffolds de régénération tissulaire sont envisagés. Le temps de dégradation du PLA dans le corps étant modifié par la formulation de la pièce finale mais aussi sa forme, son procédé de mise en forme est un atout non négligeable[65]. Si le scaffold est dégradé trop rapidement, il perd de ses propriétés mécaniques et peut anéantir les efforts déjà déployés pour obtenir une première matrice extra-cellulaire. D'un autre côté, tout temps supplémentaire non nécessaire retarde la cicatrisation complète et donc le regain des propriétés mécaniques maximales. Le PLA a été le candidat de choix pour de multiples études[35, 58, 66] sur la régénération osseuse en raison de son caractère biodégradable, en premier lieu, ce qui a donné des dispositifs médicaux largement utilisés comme des vis chirurgicales[67]. Dans le cas des vis, elles peuvent être utilisées dans des situations où les propriétés mécaniques des métaux et des alliages ne sont pas nécessaires, et elles sont utilisées préférentiellement à ces derniers car elles ne nécessitent pas de deuxième intervention pour être retirées.

Comme rappelé précédemment, la dégradation du PLA fait apparaître des fonctions acides, sous la forme d'acide lactique, qui peuvent gêner le milieu environnant. Cependant, il est important de considérer la cinétique d'apparition de ces fonctions, celles-ci pouvant être libérées sur une longue durée et donc métabolisées au fur et à mesure. Si la présence d'acide lactique n'est pas rédhibitoire, c'est parce que sa

présence ne fait pas office d'anomalie. En effet, une des filières de la production d'énergie dans les muscles fait intervenir de l'acide lactique en produit de réaction[68]. Celui-ci provoque l'échauffement des muscles et des crampes avant d'être évacué par le processus métabolique désigné, un impact négligeable face aux implications et conséquences potentielles de l'introduction d'une nouvelle espèce chimique dans le corps.

Plus que le caractère bio-inerte d'un matériau, un caractère biocompatible est maintenant recherché. Ce terme de biocompatibilité indique que le matériau choisi ne doit pas seulement rester discret vis-à-vis du corps mais pousser celui-ci à réagir de la façon souhaitée. Dans le cas de scaffolds de régénération cellulaire, le caractère ostéo-inducteur et ostéo-conducteur sont recherchés. Dans le cas du PLA tel quel, non formulé, ces caractères ne sont pas prononcés, le PLA ayant une nature plus hydrophobe et ne promouvant pas l'adhésion cellulaire autant que certains de ces concurrents ce qui affecte directement la multiplication cellulaire sur site. La dégradation du PLA dans le corps se fait dans la masse. Cela implique que la forme de l'objet n'est pas impactée avant la transition entre polymère insoluble et oligomère soluble. La dégradation d'un tissu de fibres de PLA implanté sous la peau est illustrée par des observations macroscopiques et microscopiques en Figure 6[58].

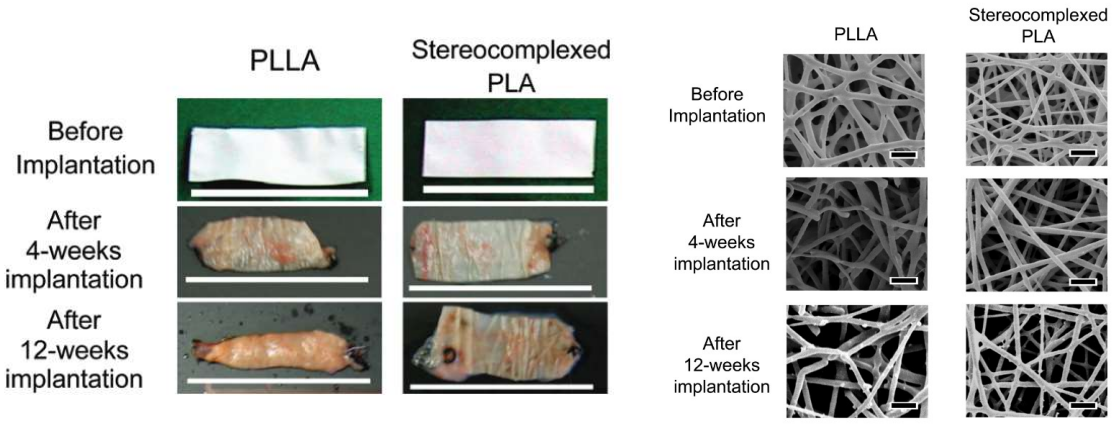

Figure 6 Illustrations macroscopiques (à gauche) et microscopiques (à droite) de la dégradation in vivo d'un film de PLLA. figures reproduites depuis Ishii et al.[58]

Il est important de considérer la cinétique de dégradation pour les dispositifs. En effet, la dégradation du PLA ; comme celle du Poly(acide glycolique) (PGA) libère des fonctions acides. Ces fonctions provoquent des réactions inflammatoires dans les tissus qui, si

elles ne sont pas rédhibitoires pour la régénération, peuvent la gêner. Dans le cas du PGA, la dégradation rapide du matériau, entre 2 et 4 semaines, provoque des réactions inflammatoires aiguës dans le tissu[58].

I. D. 2. Les poly(hydroxyalcanoates) (PHAs)

I.D.2.a. Synthèse et dégradation

Les PHAs sont des polymères biosourcés obtenus grâce à la bio-ingénierie. Quoique la fermentation des sucres pour produire de l'acide lactique appartienne aussi à ce domaine, les PHAs en tirent plus profit car il n'y a aucune transformation chimique après l'étape du bioréacteur. En effet, la production des PHAs est réalisée à partir de produits et co-produits de l'agriculture transformés par des bactéries[69]. Ce processus de transformation permet normalement aux micro-organismes de stocker de l'énergie, comme nous le faisons avec les triglycérides. Dans les conditions du bioréacteur, les bactéries sont en condition de stress ce qui les poussent à produire plus de PHAs. Elles stockent ensuite ces PHAs jusqu'à leur mort. Une observation des bactéries produisant des PHAs est disponible en Figure 7.

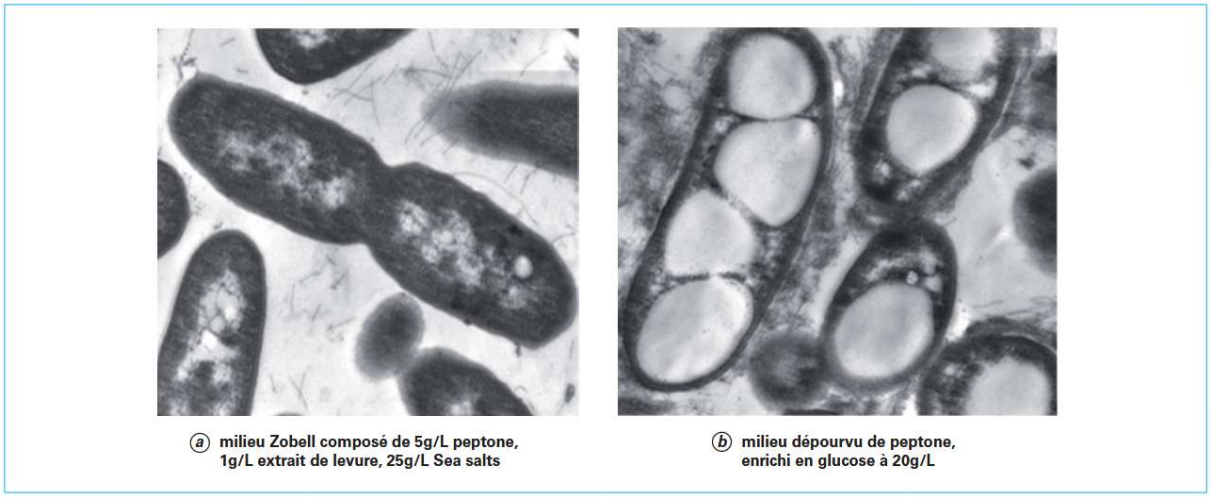

Figure 7 Observations par microscopie électronique à transmission de la souche Halomonas profundus sp. nov. placée en conditions de croissance (à gauche) puis en conditions de stress (à droite). Figure reproduite depuis Guezennec[70]

La dégradation des PHAs, quoique plus rapide que celle du PLA, suit le même chemin que celle-ci, avec des coupures de chaînes successives puis la métabolisation et l'évacuation. La dégradation est donc contrôlée par la chaleur, l'humidité, la présence de fonctions acides.

Dans le cas de mélanges PLA/PHAs, la dégradation est impactée par le taux de chaque composant, les PHAs étant moins stables que le PLA, mais aussi par la forme des pièces. Ceci est rapporté dans l'étude de Gonzalez Ausejo *et al.*[71] avec une dégradation contrôlée par le taux de chaque polymère dans le mélange mais aussi par la direction d'impression dans le cas de la fabrication additive. Comme dans le cas du PLA, le temps de dégradation change donc aussi selon la géométrie de la pièce. Selon les monomères constituant le PHA utilisé, le temps de dégradation et les produits de dégradation ne sont pas les mêmes[72]. En fin de vie, les scaffolds en poly(hydroxybutyrate) (PHB), le plus commun des PHAs, se dégradent en acide R-3-hydroxybutyrique, un composant naturellement présent dans le corps[70].

I.D.2.b. Les propriétés mécaniques des PHAs

Depuis le début de cette partie, il est fait mention des PHAs dans leur ensemble, car il s'agit d'une famille. Cependant, selon les conditions de culture, il est possible d'obtenir des membres spécifiques de cette famille. Comme indiqué plus haut, le représentant le plus connu des PHAs est le poly(hydroxybutyrate). Il est le plus étudié car il est stable et, plus les études s'affinent, moins la variabilité des lots est grande. Si les PHAs sont des polymères naturels grâce à leur production par voie biotechnologique, l'utilisation des bioréacteurs pour la production les rapproche plus des polymères biosourcés. Quoique reproductible, le caractère naturel de ce polymère implique une variabilité dans les lots produits. Le poly(hydroxybutyrate) a des propriétés mécaniques et thermiques avoisinant celles du PLA, avec une rigidité aux alentours de 3300 MPa et un allongement à la rupture faible, de l'ordre de 3 %[73]. Ces propriétés le destinent aussi vers le domaine de l'emballage, quoiqu'il soit plus opaque que le PLA.

I.D.2.c. Les PHAs dans le domaine de la santé

Les PHAs sont avantageux en raison de leur voie de production biotechnologique. Cependant, dû à la variabilité de la méthode, des PHAs sont aussi produits par voie chimique quand il s'agit de les utiliser dans le domaine médical[74]. Tout comme le PLA, il est possible de fabriquer des vis avec les PHAs. D'autres applications plus spécifiques sont détaillées dans la publication de Bonartsev *et al.*[74], comme un dispositif médical d'endoprothèse pour renforcer les tissus mous dans le cas d'une hernioplastie[6][74]. Une autre application est une membrane de régénération des cartilages et tissus mous. Après usage, il n'est pas nécessaire de retirer le dispositif médical, celui-ci se dégradant et étant métabolisé.

I. D. 3. Le poly(succinate de butyle) (PBS)

I.D.3.a. Synthèse et dégradation

Le PBS est synthétisé par polycondensation de deux molécules, le 1,4-butanediol (BDO), et l'acide succinique[75]. La synthèse est illustrée en Figure 8. Ces deux molécules ont une voie de synthèse biosourcée. Cependant, l'acide succinique a une part biosourcée de production bien supérieure à celle de 1,4-butanediol. En effet, l'intérêt pour l'acide succinique est tout récent, coïncidant avec la prise de conscience de la limite des ressources pétrolières. Le BDO est utilisé depuis des décennies dans l'industrie chimique. Les voies de production qui ont été développées dans les années 1930 sont des voies pétrochimiques. Ce sont donc celles qui ont le plus de maturation et permettent la production de BDO au plus bas coût. La production par voie biosourcée de BDO reste donc anecdotique. LE PBS est donc généralement décrit comme étant un polymère à 50 % biosourcé, contrairement aux autres polymères décrits avant qui sont à 100 % biosourcés.

[6] Hernioplastie : traitement chirurgical d'une hernie abdominale.

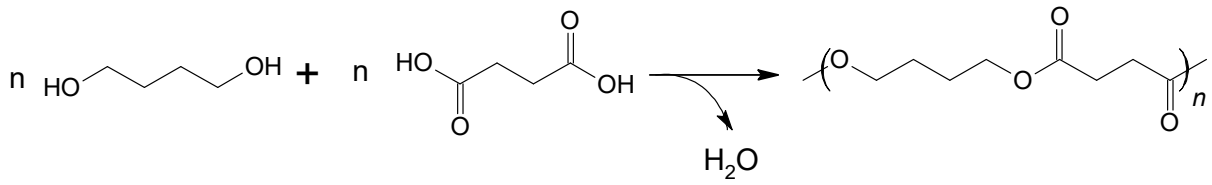

Figure 8 Réaction de synthèse du PBS

La dégradation du PBS repose elle aussi sur l'hydrolyse successive des fonctions ester dans le squelette du polymère, menant à la réduction de la taille des chaînes et à une métabolisation des oligomères produits.

I.D.3.b. Les propriétés mécaniques du PBS

Le PBS est initialement envisagé pour remplacer des polymères pétro-sourcés dans le domaine de l'emballage[76]. En effet, le PBS a des propriétés comparables à certains polypropylènes (PP). Pour exemple, le grade extrusion de PBS vendu par NaturePlast fait état d'un module d'Young à 720 MPa[77], proche des 1100 MPa du PP[78]. La propriété ductile étant très importante pour le PP, il est également possible de comparer l'allongement à la rupture, soit 330 % dans le cas du PBS contre des valeurs comprises en 15 et 600 % dans le cas du PP.

C'est aussi pour ses propriétés mécaniques que le PBS est mélangé avec d'autres polymères dans plusieurs études, donnant un effet ductile aux mélanges et aux composites[79, 80].

I.D.3.c. Le PBS dans le domaine de la santé

Étant plus ductile que les autres polyesters étudiés dans la littérature, les études faisant intervenir le PBS font souvent part de mélanges. Parmi les scaffolds réalisés en PBS seul, celui présenté par Ojansivu *et al.*, réalisé par tricot, a pu être testé sur sa biocompatibilité, à travers sa capacité à soutenir la prolifération de cellules[81]. En revanche, le scaffold produit par électrofilage dans l'étude de Miceli *et al.* a été testé mécaniquement et physiquement[82]. Les scaffolds en tricot et en électrofilage sont représentés en Figure 9.



Figure 9 Scaffold réalisé par tricot (à gauche) et par électrofilage (à droite). Images reproduites depuis Ojansivu et al.[81] et Miceli et al.[82] respectivement

Le caractère biodégradable et métabolisable du PBS est bien sûr son atout principal. De plus, parmi les polyesters étudiés pour l'ingénierie tissulaire, son caractère biosourcé peut le mettre en avant par rapport au poly(caprolactone) (PCL), ce dernier étant biodégradable mais pétro-sourcé. Les produits de dégradation du PBS par les micro-organismes sont ses composants de départ, soit du 1,4-butanediol et de l'acide succinique[83]. Il est en revanche souvent mélangé à d'autres polymères pour augmenter la rigidité du mélange obtenu par rapport à celle du PBS. En effet, même si les matériaux d'ingénierie tissulaire ont vocation à être métabolisés pour laisser la place à de nouveaux tissus biologiques, ils doivent soutenir des contraintes de la vie de tous les jours, ceci dans le cas de vis, par exemples. Les scaffolds étudiés sont donc des mélanges PLA/PBS, entre autres.

I. D. 4. Le Poly(caprolactone) (PCL)

I.D.4.a. Synthèse et dégradation

Le PCL est un polymère synthétisé par ROP depuis l'ε-caprolactone. Ce dernier est un monomère pétro-sourcé, donc produit à partir de ressources limitées. Les différentes méthodes de synthèse de l'ε-caprolactone sont listées dans la revue de littérature de Ntrivala *et al.*[84]. Une voie biosourcée est cependant en cours d'étude, faisant intervenir une fermentation, d'où l'on tire un composé organique purifié, matière première pour la

synthèse du caprolactone. Cependant, le procédé à l'étude est encore trop incertain pour un marché qui réserve une place de niche au PCL[85]. Le schéma de synthèse du PCL est présenté en Figure 10.

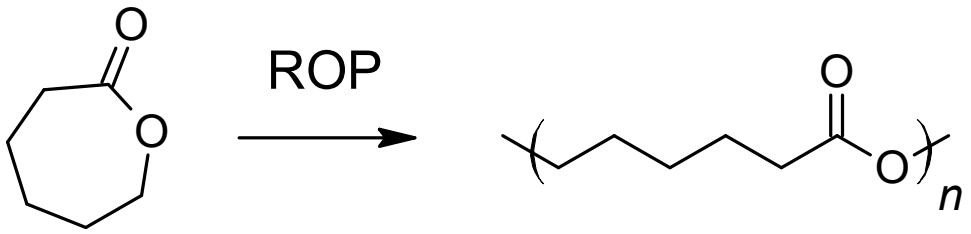

Figure 10 Réaction de synthèse du PCL

Dégradé par hydrolyses successives, les produits de dégradation *in vivo* sont des oligomères ou monomères de l'acide 6-hydroxyhexanoïque. Cet acide est métabolisé en entrant dans le cycle de l'acide citrique[84].

I.D.4.b. Propriétés mécaniques du PCL

Le PCL est un polymère flexible et ductile. Avec un module d'Young compris entre 210 et 440 MPa, c'est le polymère le moins rigide parmi les matrices étudiées ici. Son allongement à la rupture, cependant, peut aller jusqu'à 1000 % selon les grades[86]. Ses propriétés mécaniques, bien différentes des polymères les plus standards dans le domaine, comme le PLA, en font le polymère ductile biorésorbable de référence dans le domaine de la santé.

I.D.4.c. Le PCL dans le domaine de la santé

Les applications du PCL dans le domaine de l'ingénierie tissulaire sont multiples, dépassant l'unique domaine de la régénération osseuse. Le PCL est étudié comme matériau de régénération pour les tissus cardiaques[84], pour les tendons et ligaments[87], toutes sortes de tissus mous en plus des os[88]. Cependant, dans le cas de l'os, la nature hydrophobe de ce polymère, quoiqu'utile pour ralentir sa dégradation, ne permet pas une adhésion efficace des cellules, comme le soulignent Dwivedi *et al.* dans leur revue[89]. Il est donc nécessaire de le traiter en surface ou de l'additiver pour le rendre plus hydrophile.

I. D. 5. Les mélanges polymères

I.D.5.a. Propriétés mécaniques des mélanges binaires

Si les mélanges sont autant abordés, c'est qu'ils permettent d'obtenir des propriétés intermédiaires aux deux composants. Les propriétés mécaniques du mélange PLA/PHAs par exemple, font état d'une diminution de 13 % du module d'Young du mélange par rapport au PLA seul, mais cela en augmentant l'allongement à la rupture de 50 %[71]. Les PHAs n'étant pas connus pour être des polymères très ductiles, la littérature se concentre donc plus vers les mélanges comportant du PBS ou du PCL pour améliorer cette propriété. Zhang et al[79] font état d'une diminution quasi-linéaire de la rigidité de leur mélange suivant la proportion grandissante de PBS, passant de 500 à 150 MPa. Leur mélange augmente en allongement à la rupture de 5 % pour un PLA seul à 700 % pour un mélange de 10/90 %m/m PLA/PBS. Cependant, la relation directe entre proportion et propriétés mécaniques n'est pas retrouvée dans toutes les études. Dans d'autres études compilées par Su *et al.*, l'évolution de la proportion de PBS et l'allongement à la rupture n'est pas proportionnelle[90]. Les mélanges entre le PLA et le PCL sont largement étudiés dans la littérature. Les études sont donc compilées dans plusieurs revues, permettant d'étudier le mélange sous le point de vue mécanique[91] ou biologique[92], par exemples. Bien que moins courants, les mélanges du PCL avec les PHAs[93] et le PBS sont aussi étudiés[94].

I.D.5.b. Propriétés mécaniques des mélanges ternaires

Les exemples précédents ne présentent que des mélanges binaires. La littérature fait aussi mention de mélanges ternaires entre le PLA, les PHAs et le PBS[95]. Les mélanges, quoique moins rigides que le PLA seul, peuvent alors présenter un meilleur allongement à la rupture mais aussi et surtout une ténacité bien plus grande. Dans le cas du mélange PLA/PHA/PBS dans les proportions 60/10/30 %m/m, la ténacité augmente de 25 % pour une perte de rigidité de 18 % par rapport au PLA seul. L'objectif commun des travaux sur les mélanges avec le PLA est généralement d'augmenter sa ténacité, ceci en introduisant des matériaux plus souples et ductiles[96-97].

I.D.5.c. Compatibilisation des mélanges

Les mélanges binaires entre le PLA et le PBS sont beaucoup étudiés. Si le mélange permet déjà une évolution des propriétés vers ce qui est recherché par les auteurs des publications traitant du sujet, les deux polymères présentent tout de même une compatibilité limitée. Les images MEB du mélange présenté dans l'étude de Wang *et al.* illustrent cette limite avec des nodules de PBS ressortant d'une matrice de PLA[98] (Figure 11). Pour référence, des images MEB d'un mélange compatibilisé de PE et PS sont reproduites dans une étude de Wang *et al.*[99].

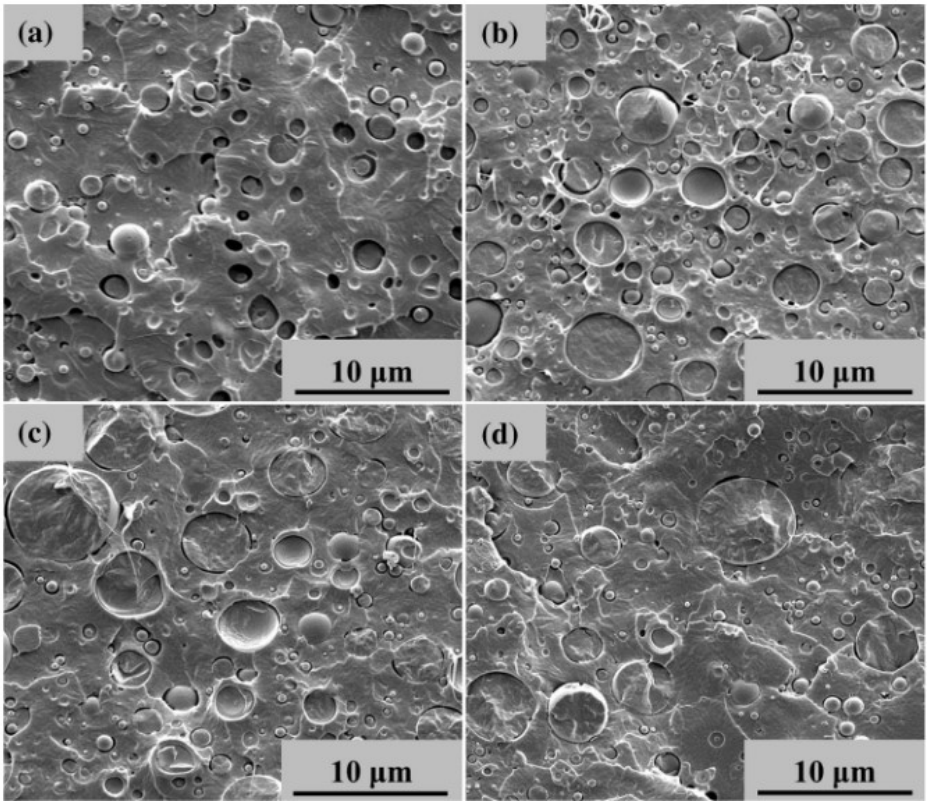

Figure 11 Mélanges PLA/PBS observés par microscopie électronique à balayage dans les proportions (a) 90/10, (b) 80/20, (c) 70/30, (d) 60/40. Figure reproduite depuis Wang et al.[98]

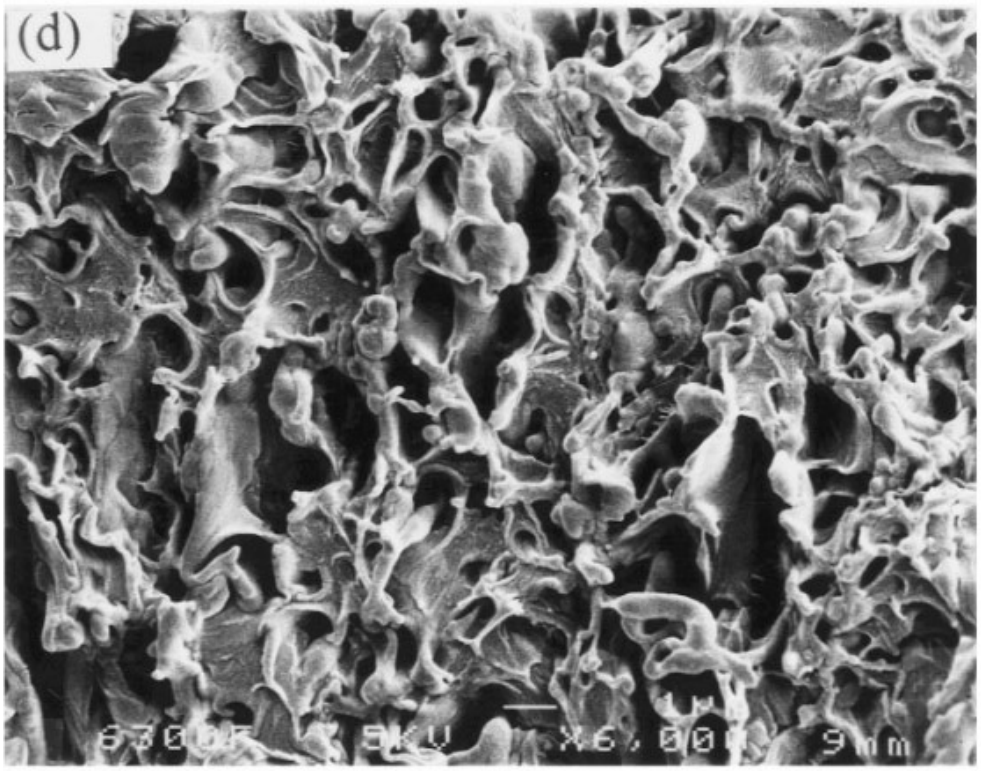

Figure 12 Mélange compatibilisé de polystyrène et de polyéthylène basse densité. Illustration reproduite depuis Wang et al.[99]

Pour pallier cette limite, plusieurs travaux font état des différentes manières de compatibiliser le mélange PLA/PBS. Ces travaux sont compilés dans l'article de *Su et al.*[90]. Beaucoup de ces études font mention d'un additif externe au PLA et au PBS. Cependant, le recours à d'autres molécules est un risque potentiel pour le caractère biocompatible dans les études in vivo. D'autres études, en revanche, ont recours à un copolymère PLA-PBS. Dans ces cas-là, il est logique que ces additifs suivent la même voie de métabolisation que les homopolymères qui y sont associés. Ces copolymères permettent en effet d'augmenter l'allongement à la rupture par rapport au mélange PLA/PBS. Cet allongement passe donc de 26 % à 94 % pour un ajout de 30 % dans le cas d'un copolymère tri-bloc PLLA/PBS/PLLA[100]. Dans le cas d'un copolymère statistique PLA/PBS, moins coûteux et plus simple à produire, l'allongement à la rupture est augmenté de 180 % pour une addition de 5 %m/m de copolymère[101].

I.D.5.d. Les mélanges polymères dans le domaine de la santé

Précédemment, nous avons vu que le PLA et les PHAs peuvent être utilisés seuls dans le domaine de la santé. Cependant, si nous voulons allier des propriétés mécaniques de mélanges à des propriétés de biocompatibilité, il faut nous intéresser aux performances des mélanges polymères comme matériaux de scaffold. C'est ce qu'ont fait Ojansivu *et al*. dans leur étude[81] pour comparer différents mélanges de polymères dans leur capacité à régénérer l'os. Dans cette étude, le PBS en particulier, que ce soit seul, mélangé avec le PLA à 95/5 PLA/PBS ou à 75/25, a démontré de meilleures qualités comme scaffold de régénération. En effet, la fluorescence permettant de comparer la prolifération des cellules, comparé au PLA, a augmenté d'environ 180 à 200 % avec le PBS seul ou avec l'ajout de 5 à 25 % de PBS dans le PLA. Le mélange PLA/PCL, aussi représenté dans cette étude, montre une amélioration par rapport au PLA d'environ 120 %, largement inférieure aux valeurs relatives au PBS. L'effet du caractère hydrophile ou hydrophobe d'une surface sur l'adhésion de cellules est encore trop peu connu. Nous pouvons trouver des études indiquant que le caractère hydrophile présente un avantage[102], comme un inconvénient[103]. Si nous ne sommes pas en mesure de trouver une réponse claire, il apparaît toutefois que, dans notre cas, le mélange PLA/PBS présente un caractère plus hydrophile que le PLA seul, avec un angle de mouillage de 63 ° pour les mélanges à 20 et 30 % contre 72 % pour le PLA [98] et une meilleure prolifération de cellules[81]. Ce caractère hydrophile, cependant, s'accompagne aussi d'une dégradation plus rapide des pièces.

I. E. Les céramiques dans le domaine de la santé

La régénération de l'os, actuellement, en dehors des polymères, passent par l'implantation de céramiques imitant l'environnement naturel de l'os. Elles ont, en plus de cet avantage indéniable, des propriétés mécaniques en compression inatteignables par les polymères.

I. E. 1. Les céramiques phospho-calciques

Les principaux représentants de cette famille sont le tri-calcium phosphate (TCP) et l'hydroxyapatite (HAp). Cette dernière est utilisée dans des implants pour combler les lacunes dans un os sain. Nous pouvons la retrouver sous la forme de blocs[104] ou de pâte malléable[105]. Ces deux produits permettent de combler l'os pour soutenir la régénération. Dans le cas de pâte, elle fait intervenir un hydrogel pour disperser la céramique. Cette pâte ne peut pas servir de support mécanique, ce qui en fait l'alternative aux allogreffes non structurelles vues en I. C. Au contraire de la pâte, les blocs de céramique peuvent servir de support mécanique, les céramiques présentant une résistance à la compression bien supérieure aux polymères par exemple. Il est possible de trouver des blocs d'hydroxyapatite comme des blocs de phosphates de calcium. Ces deux céramiques n'ont pas le même effet sur la formation de l'os. Dans une étude de Huang et al., des composites à renfort de TCP présentent un effet positif sur la prolifération des cellules, cependant moins prononcé que celui de l'hydroxyapatite.

I. E. 2. Les bioverres

Les bioverres ou verres bioactifs sont une famille de matériaux destinés au domaine de la santé. Nous rattachons naturellement les bioverres au chapitre sur les céramiques. Cependant, à la différence de ces matériaux, les bioverres sont amorphes et contiennent différents types d'oxydes (SiO_2, Na_2O, CaO, P_2O_5, K_2O, MgO, B_2O_3)[106] en proportions variables. Grâce à ces réserves d'oxydes, les bioverres peuvent distribuer des ions solubles de façon contrôlée[106]. L'ostéointégration des bioverres est leur point fort. Il se forme en effet à la surface du bioverre implanté une couche d'hydroxyapatite. L'adhésion de cette couche est très forte, ce qui en fait une bonne interface entre le bioverre et le tissu osseux. Cependant, la résistance mécanique des bioverres eux-mêmes laissent à désirer, ceux-ci présentant une faible résistance à la rupture, entre 40 et 60 MPa[107].

I. E. 3. Le titanate de baryum

Le titanate de baryum est une céramique dont l'effet principalement recherché est l'effet piézoélectrique. Loin du domaine de la régénération osseuse, dans un premier temps, les particules de titanate de baryum ont été étudiées pour déterminer leur effet sur l'environnement. Suivant l'étude de Polonini *et al.*[108], il a été démontré que l'impact du titanate de baryum sur le milieu aqueux n'est pas significatif, même si les auteurs notent un effet nocif sur la viabilité de certaines cellules, dû au stress oxydatif provoqué par la céramique. C'est ce même stress oxydatif qui permet, d'après l'étude de Ahamed *et al.*[109], de toucher les cellules cancéreuses des poumons sélectivement, sans affecter les cellules saines. Avec le développement de l'ingénierie tissulaire, et plus spécifiquement depuis les différentes études sur l'effet des charges électriques sur la régénération, le regard sur le titanate de baryum a bien changé. Parmi les céramiques piézoélectriques, c'est la céramique la mieux placée pour produire un effet in vivo.

I. F. Les composites résorbables à renfort céramique dans le domaine de la santé

Les composites résorbables dans le domaine de la santé, pour la régénération de l'os, ont pour majorité le PLA comme matrice polymère. Depuis les vis résorbables, ce polymère rigide a été étudié aux travers de nombreux scopes. Les études ont été compilées dans plusieurs revues de la littérature, comme celle de Dedukh *et al.*[66]. Le PLA est aussi le polymère de référence pour la fabrication additive FFF. Étant donné le nombre d'études explorant le sujet, des revues plus concentrées ont été publiées, comme celle d'Alonso-Fernández *et al.*[110]. Cette revue compile les études *in vivo* sur des scaffolds imprimés en 3D en composite à matrice PLA et à renfort de céramiques phosphocalciques.

Ce sont d'ailleurs ces dernières qui sont déterminantes dans l'ostéo-induction. Pour comparer les céramiques phosphocalciques, en particulier le tricalcium phosphate (TCP) et l'hydroxyapatite, il est possible de se tourner vers l'étude de Huang *et al.*[111] sur des composites à matrice PCL. Dans leur étude, les auteurs comparent, dans les mêmes proportions, des composites PCL/TCP et PCL/HAp. Ainsi, sur les propriétés mécaniques

seules, les composites à renfort TCP sont plus résistantes que ceux à renfort HAp. Sur le plan biologique, cependant, ce sont bien les composites à renfort HAp qui se démarquent, ceci au jour 14. La comparaison est disponible en Figure 13.

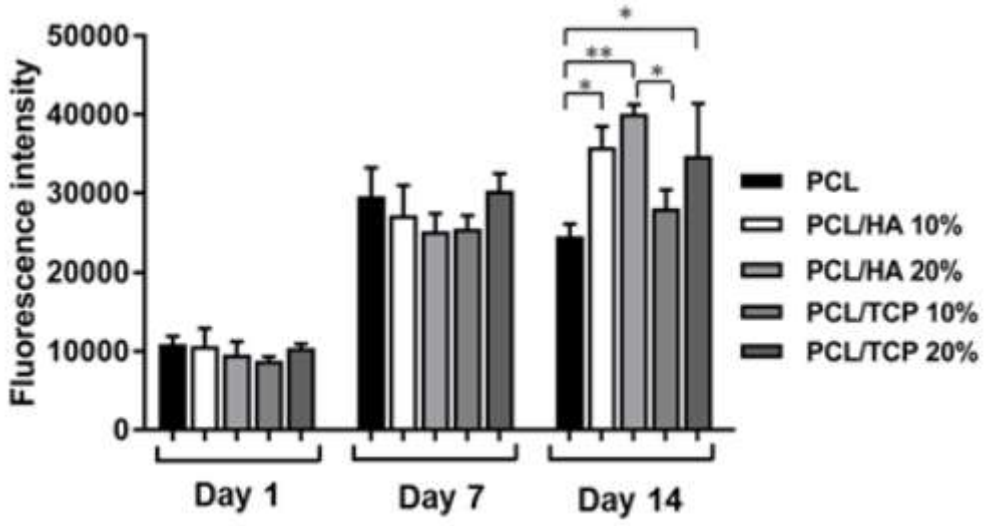

Figure 13 Fluorescence des différents composites. Histogramme reproduit depuis Huang et al. [111]

Pour allier les propriétés mécaniques et biologiques, les auteurs concluent sur la possibilité de formuler des composites à renfort de mélange HAp et TCP.

Les céramiques phosphocalciques, par leur rôle prépondérant dans la régénération de l'os, ont été l'objet d'études où elles servent d'additif dans des composites à matrice de carboxyméthyl chitosane[112], d'osséine[113], de PCL[111], de PLA[110], de PBS et de mélange PBS/PLLA[114].

Les composites piézoélectriques seront discutés en I. H. 3.

I. G. Les procédés de fabrication additive appliqués à la santé

Le besoin pour des scaffolds personnalisés a poussé la recherche vers les procédés de fabrication additive, permettant la production d'une pièce implantable destinée à combler une lacune osseuse sur la base de la segmentation puis de la reconstruction 3D à partir d'images issues d'un scanner 3D. De plus, la régénération s'effectuant à la surface d'un scaffold, il est avantageux d'augmenter la surface spécifique de celui-ci et donc de recourir à des architectures internes complexes.

I. G. 1. Les procédés relatifs aux polymères et composites

Les procédés de mise en forme les plus utilisés pour les composites cités sont la fabrication par filament fondu (FFF) ainsi que le frittage sélectif par laser (SLS pour *Selective Laser Sintering*). Ces deux procédés permettent la mise en forme de composites à matrice thermoplastique, la forme de la matière première changeant selon le procédé. La SLS requiert une matière première sous forme de poudre quand la FFF nécessite des filaments. Bien sûr, les deux technologies ont des avantages et des inconvénients. La FFF nécessite une étape de formulation pour les composites et une étape de mise en forme de filament. La SLS, cependant, ne nécessite pas ces étapes mais l'inconvénient réside dans le stockage des poudres. Pour des industriels, le stockage de poudre est réglementé et sécurisé, mais tout de même dangereux. Si l'on considère l'accessibilité de ces technologies pour des hôpitaux, ce danger est accentué. Le stockage sous forme de filament est quant à lui bien moins problématique. D'autre part, la certification d'un matériau pour la commercialisation est plus simple, à terme, sous forme de filament que sous forme de poudre à brasser.

I. G. 2. La bio-impression

Pourvu que les éléments nutritifs soient acheminés, il est possible de garder des cellules vivantes sur un support pour produire de la matrice extra-cellulaire. C'est sur ce principe que repose la bio-impression. Il est démontré que des chondrocytes présents sur une structure, implantée sous la peau d'un animal, va produire du cartilage de la forme du support, c'est une expérience qui a été menée par Pomerantseva *et al.*[115]. Dans leur étude, les auteurs ont pu produire du cartilage de la forme d'une oreille, ceci en déposant des chondrocytes sur une structure et en les maintenant vivantes en implantant ladite structure sous la peau de rats. Au bout de 20 semaines, un tissu était formé sur la structure.

La bio-impression est la fabrication additive impliquant des cellules vivantes. Elle permet d'ensemencer le scaffold avec les cellules souhaitées tout en le construisant[116]. Il existe plusieurs procédés de bio-impression, ceux-ci se distinguant par les matériaux

utilisés. Dans ces procédés, les matériaux sont des bio-encres, soit des dispersions de cellules vivantes dans des solutions aqueuses de polymère ou des hydrogels. Le choix du procédé peut donc être fait d'après la bio-encre choisie, sur le critère de la densité cellulaire par exemple[117]. Les différents procédés sont représentés en Figure 14.

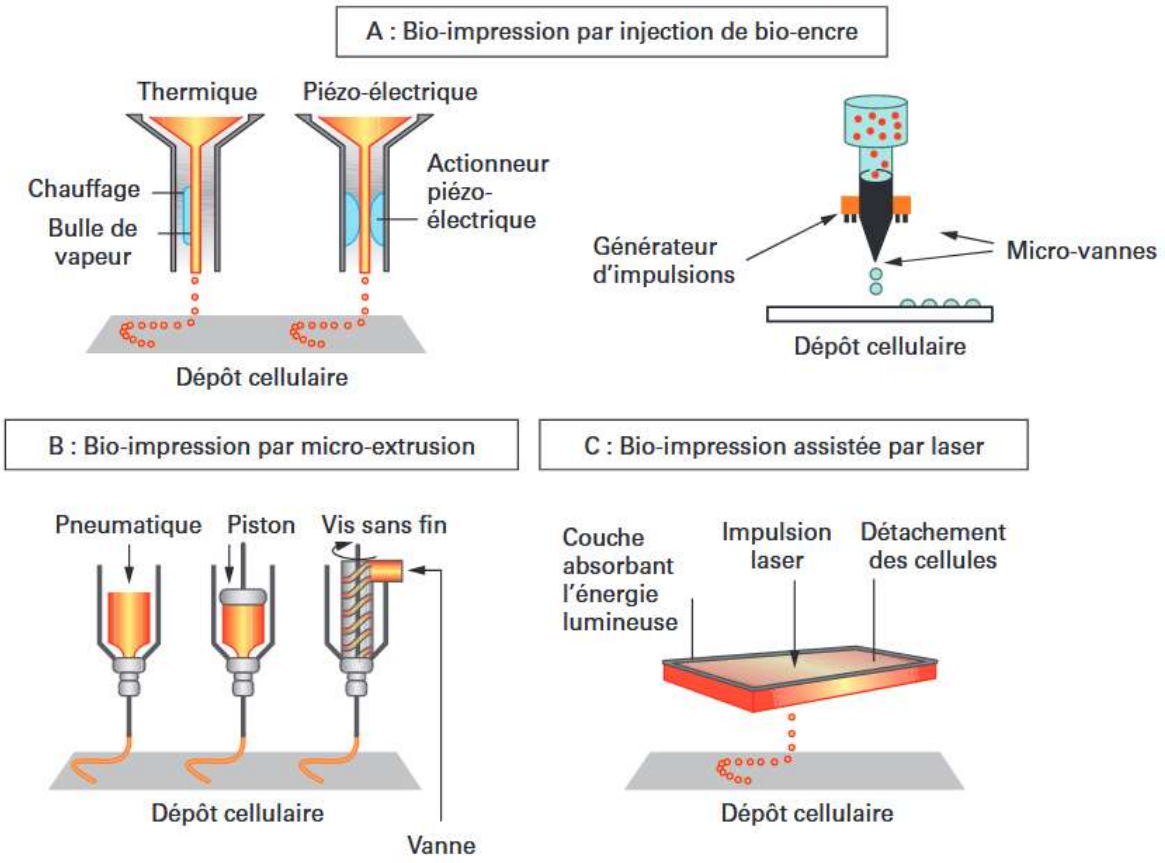

Figure 14 Procédés classiques de bio-impression. Figure reproduite depuis André [117]

Dans le cas de l'ingénierie tissulaire osseuse, la bio-impression pourrait avoir un rôle à jouer. En effet, l'os est un tissu très structuré, la précision avec laquelle un scaffold serait ensemencé pourrait ainsi améliorer la production de tissu osseux[118].

I. H. L'effet piézoélectrique

Mis en évidence par Pierre et Jacques Curie, ou Marie Curie selon les sources, le phénomène observé dans leur étude est la dilatation d'un cristal de quartz sous l'effet d'un courant électrique[119]. L'effet piézoélectrique est présenté par Geneviève Godefroy comme étant un dérivé de la ferroélectricité[120]. L'origine de ce phénomène vient des

cristaux ioniques, présentant une structure cristallographique déformable sous contrainte. Lors de ce phénomène, la déformation de la structure entraîne le rapprochement d'ions de même charge et l'éloignement d'ions de charges opposées[121]. Cette déformation crée donc localement des forces électrostatiques influant sur les charges environnantes.

L'effet piézoélectrique complet fait intervenir une matrice de réponse électriques selon la direction des forces apposées. Un exemple de cette matrice, relatif aux polymères, est disponible dans l'étude de Farahani et al.[122] et reproduit en Figure 15.

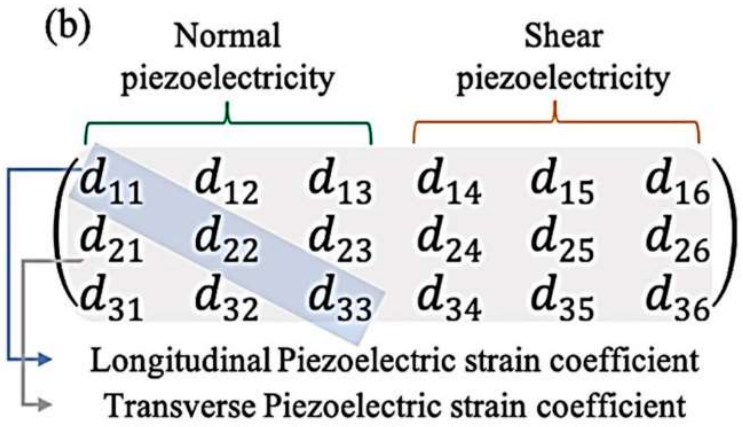

Figure 15 Matrice piézoélectrique pour un polymère. Figure reproduite depuis Farahani et al.[122]

Dans la matrice présentée, la piézoélectricité normale est la réponse électrique dans la même direction que la force appliquée. Parmi les indices principaux qui nous intéressent, le plus parlant est le d_{33}, qui est un effet piézoélectrique transverse. Il correspond à la réponse électrique obtenue dans la même direction que la force subie par le matériau, généralement dans la direction z. Cette constante est présente sur les céramiques comme pour les polymères piézoélectriques. Les polymères présentent aussi une piézoélectricité « shear » qui correspond à une réponse électrique dans une direction autre que celle de la force appliquée[122]. Parmi elles, la constante d_{14} seconde la constante d_{33} pour l'étude des polymères piézoélectriques. Les mesures de d_{33} et d_{14} sont illustrées en Figure 16.

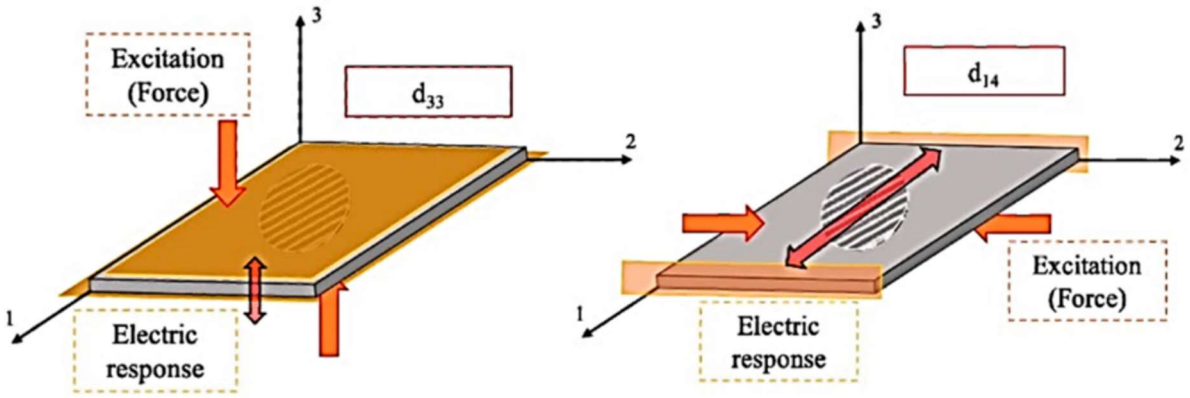

Figure 16 Constantes piézoélectriques d_{33} et d_{14}. Figure reproduite depuis Farahani et al.[122]

Dans la partie I. H. , ainsi que dans la partie IV. , le terme dispositif[7] renverra à une pièce d'un matériau choisi associé à une architecture spécifique, polarisée ou dans le but d'être polarisé, pour obtenir un effet piézoélectrique. Ce terme est à différencier de celui de dispositif médical, ce dernier terme n'étant disponible que pour une utilisation spécifiquement désignée par la norme ISO 13485.

I. H. 1. L'effet piézoélectrique pour la régénération de l'os

En 1957, Fukada et Yasuda démontraient l'existence de l'effet piézoélectrique dans l'os[7]. Les chercheurs savent grâce à l'étude d'Ikada que reproduire cet effet accélère la régénération des os[123]. En effet, dans son étude, l'auteur a montré qu'un étirement du PLLA provoquait la création d'un effet piézoélectrique dans la pièce étirée et après implantation participait à une formation plus rapide du tissu cicatriciel de l'os.

Pour expliquer cet effet, la contrainte macroscopique subie par l'os entraîne le glissement des fibres de collagène les unes sur les autres, produisant des charges électriques positives et négatives, selon s'il est contraint en tension ou en compression respectivement[39]. Cette contribution des fibres de collagène orientées donnent une constante piézoélectrique d_{33} comprise entre 0,7 et 2,3 pC/N[40]. Cette constante est spécifique à l'os testé et, comme pour les propriétés mécaniques, la constante

[7] Dispositif (dans le cadre de ce travail) : une pièce d'un matériau choisi associé à une architecture spécifique, polarisée ou dans le but d'être polarisée, pour obtenir un effet piézoélectrique.

piézoélectrique de l'os varie selon les os étudiés. En effet, cette constante peut augmenter jusqu'à 9 pC/N[124]. La cascade de phénomènes déclenchée par ces charges électriques est illustrée en Figure 17.

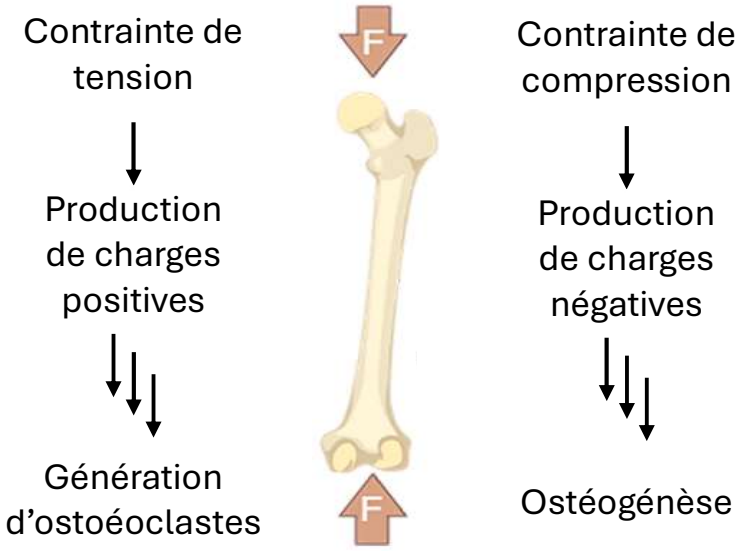

Figure 17 Phénomènes engendrés par les contraintes exercées sur l'os. Figure adaptée depuis Heng et al.[39]

Depuis ces études, de nombreux travaux ont été effectués pour mieux comprendre l'impact d'un courant électrique sur la régénération de l'os. Ces études ont pu être compilées dans une revue de la littérature de Khare *et al.*[124]. A l'instar de l'électronique embarquée sur des véhicules mobiles, la piézoélectricité serait donc un moyen d'obtenir des courants électriques embarqués in vivo. Ainsi, les auteurs dressent la liste des biomatériaux piézoélectriques étudiés dans la littérature, liste reproduite en Tableau 1.

Tableau 1 Constantes piézoélectriques de différents biomatériaux, en plus de celles de l'os humain. Tableau extrait de Khare et al. [124]

Biomatériau piézoélectrique		Constante d_{33} (pC/N)
Céramiques	$Na_{0,3}K_{0,5}NbO_3$	160
	$BaTiO_3$	191
	$Li_{0,6}(Na_{0,5}K_{0,5})_{0,94}NbO_3$	124
	$LiNbO_3$	23
	$MgSiO_3$	1,74 (d_{31})
	$KNbO_3$	91,7
	ZnO	12,4
	BN	31,2 (d_{31})
Polymères	PVDF	34
	P(VDF-TrFE)	38
	PLLA	9,82 (d_{14})
	PHB	1,6-2 (d_{14})
	Polyamide	4 (d_{31})
	Collagène	0,2-2 (d_{14})
	Chitosane	0,2-1,5 (d_{14})
Os humain		7,5-9

Les matériaux cités sont associés à différentes études, dont celle de Lopes *et al.*[125]. Dans cette étude, les auteurs comparent différents matériaux pour combler une lacune dans l'os de crâne de rats. Au bout de 8 semaines, l'os le mieux régénéré est celui qui a pour soutien la membrane de PVDF-TrFE additivée en titanate de baryum, soit le matériau dont l'effet piézoélectrique est le plus prononcé.

I. H. 2. Les céramiques piézoélectriques

Le choix de la céramique se restreint pour l'utilisation in vivo. Les céramiques dont l'effet piézoélectrique est le plus développé sont les céramique plomb-zircone-titane (PZTs), avec une constante d_{33} comprise entre 200 et 600 pC/N. Dans le Tableau 1, la céramique présentant la constante la plus grande est le titanate de baryum (BT). C'est bien la céramique la plus étudiée pour son effet piézoélectrique au service de la régénération osseuse. En majorité, les études font appel à un composite à matrice polymère et à renfort de titanate de baryum. Il est cependant possible de trouver des études utilisant la céramique en mélange avec d'autres céramiques[16, 126, 127, 128].

Dans l'étude de Tavangar *et al.*[16], par exemple, les scaffolds sont constitués de mélanges céramiques HAp/BT à différents pourcentages. Il est ainsi possible de comparer les effets ostéogéniques de l'hydroxyapatite, céramique imitant au mieux l'environnement vivant, avec le titanate de baryum et son effet piézoélectrique. Chaque céramique présente ici un effet bénéfique. L'hydroxyapatite obtient un meilleur résultat pour la prolifération de cellules, par rapport au titanate de baryum, quand celui-ci permet une meilleure expression de l'alcaline phosphatase 3 jours après le début de l'expérience. Cependant, si le mélange 50/50 des deux céramiques présentent une meilleure prolifération de cellules que l'hydroxyapatite seule, les mélanges ne peuvent suivre le titanate de baryum sur l'activité de l'ALP, après 3 jours. Il est cependant possible de voir que l'activité de l'ALP après 7 jours a bien augmenté pour l'HAp et les mélanges, tandis qu'elle baisse pour le BT. Les résultats de cette étude sont reproduits dans la Figure 18.

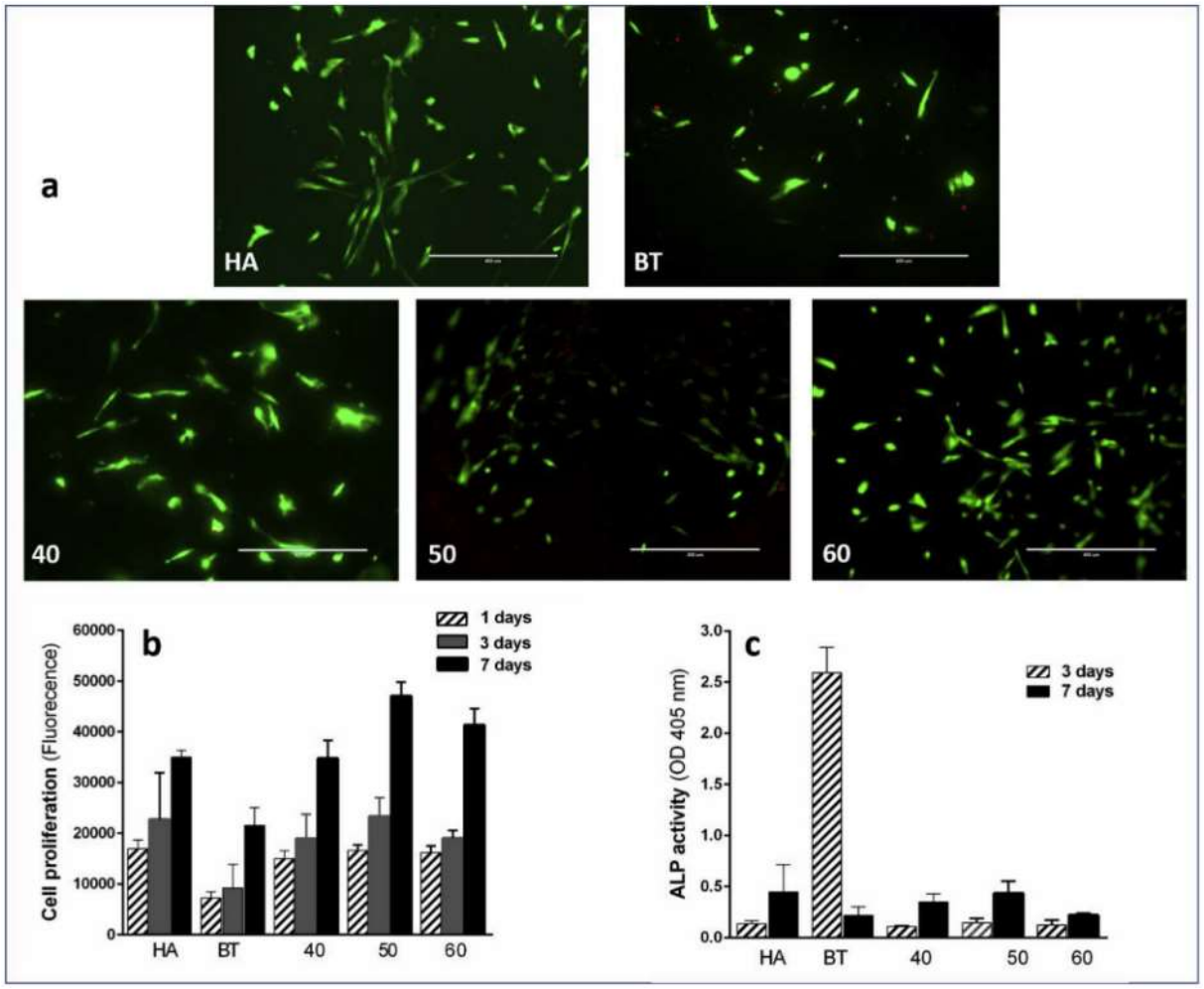

Figure 18 Images obtenues par teinte de cellules en culture sur les différents substrats (a) Niveaux de fluorescence sur les différents substrats correspondants à la prolifération de cellules (b) et à l'activité de l'ALP (c). Images et figures reproduites depuis Tavangar et al.[16]

I. H. 3. Les composites piézoélectriques

Les composites piézoélectriques peuvent avoir comme objectif de maximiser cet effet, comme c'est le cas dans l'étude de Zhang *et al.*[129]. Dans leur étude, les auteurs utilisent comme matrice un copolymère qui présente naturellement un effet piézoélectrique, le P(VDF-TrFE). Ils ajoutent à cette matrice un renfort de céramique piézoélectrique, le titanate de baryum. Les auteurs constatent, pour ce matériau piézoélectrique, une régénération plus rapide du tissu environnant. C'est aussi le cas dans l'étude de Lopes *et al.*[125], les effets sur la régénération de l'os sont probants. Ils sont ici illustrés en Figure 19.

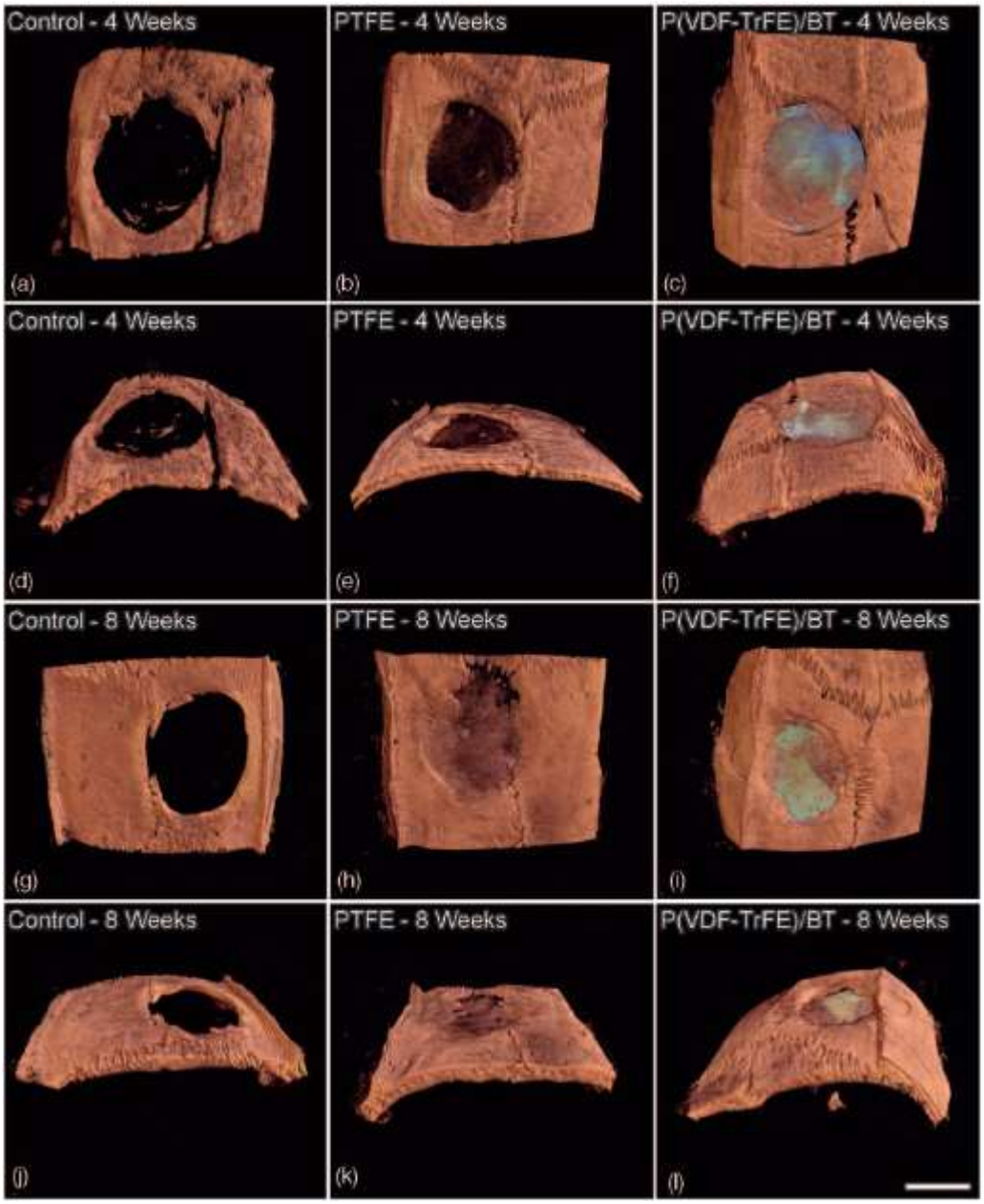

Figure 19 Reconstruction par micro-tomographie à rayons X d'os de crânes de rats après 4 et 8 semaines de régénération avec le contrôle (absence de support), le PTFE (référence non piézoélectrique) et la membrane piézoélectrique de P(VDF-TrFE)/BT. Figure reproduite depuis Lopes et al.[125]

D'autres auteurs se tournent vers des composites à matrice résorbable non piézoélectrique et à renfort piézoélectrique[34, 130, 131, 132, 133]. Dans l'étude de Yang *et al*.[133], l'effet piézoélectrique est déployé par le titanate de baryum uniquement. Pour l'accentuer, les auteurs ajoutent du graphène pour augmenter la conductivité globale. Cependant, leur but est de mettre en balance l'effet piézoélectrique et la biorésorbabilité de leur matériau. Leurs résultats sont présentés en Figure 20.

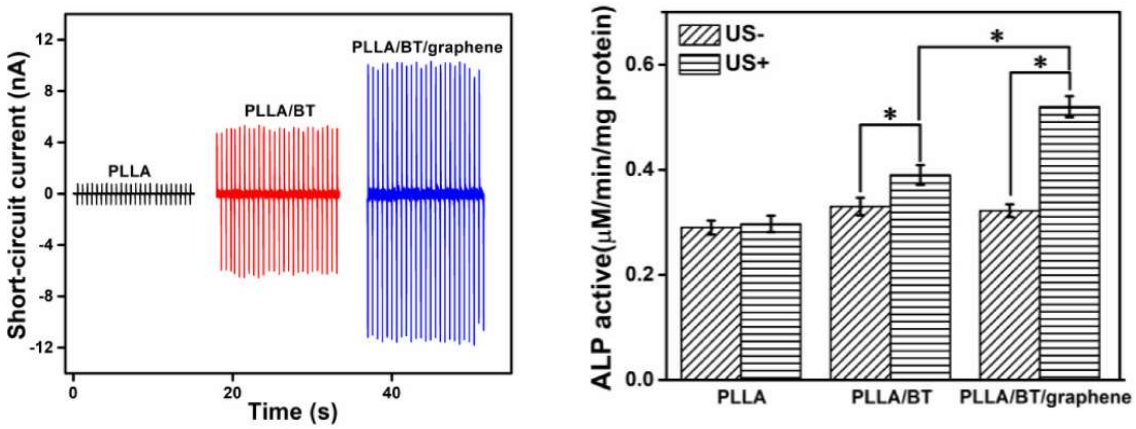

Figure 20 Effet piézoélectrique déployé par les matériaux (à gauche) et leur effet sur l'expression de l'ALP, sans ultrasons (US-) et avec ultrasons (US+) (à droite). Figures reproduites depuis Yang et al.[133]

Le composite déployant le plus grand effet piézoélectrique est aussi celui qui présente la plus grande activité de l'ALP, ceci sous ultrasons. Dans ce cas, les ultrasons sont nécessaires pour contraindre les matériaux mécaniquement et donc provoquer des réponses électriques.

I. H. 4. Induire un effet piézoélectrique dans les polymères

Des polymères dont le caractère piézoélectrique est facilement accessible sont donc disponibles. Cependant, le P(VDF-TrFE) de l'étude de Zhang *et al.*[129] est un matériau qui ne se résorbe pas au cours du temps. La présence d'un corps étranger étant à déplorer à la fin de la guérison, ce scaffold ne peut donc être qualifié de régénération au sens le plus rigoureux. Il s'agirait plus de remplacement de l'os, amélioré par la piézoélectricité.

I.H.4.a. Induire l'effet piézoélectrique par orientation moléculaire

Un effet piézoélectrique peut être induit dans le PLA. En effet, sous certaines conditions, une phase cristalline α' orientée du PLA apparaît[134]. C'est cette phase cristalline qui, orientée, permet d'obtenir l'effet piézoélectrique. Cependant, pour l'obtenir, une étape de recristallisation sous contrainte est nécessaire. Cette étape est faite à température relativement basse pour un procédé, soit 60 °C, juste au-dessus de la transition vitreuse du PLA (52-58°C).

L'orientation moléculaire d'un polymère pendant le procédé est possible, c'est ce que Ghodbane *et al.* ont démontré dans le cas du poly(désaminotyrosyl-tirosine dodécyldodécanedioate) (poly(DTD DD)[135]. Cette orientation a été observée par diffraction par rayon X. Cependant, il est fait mention dans l'étude de reproduire cette orientation pour le PLA. Dans leurs essais, les auteurs n'ont pas pu le reproduire, les chaînes macromoléculaires du PLA n'étant pas assez rigides. Les analyses de diffraction par rayons X sur les différents échantillons sont présentés en Figure 21.

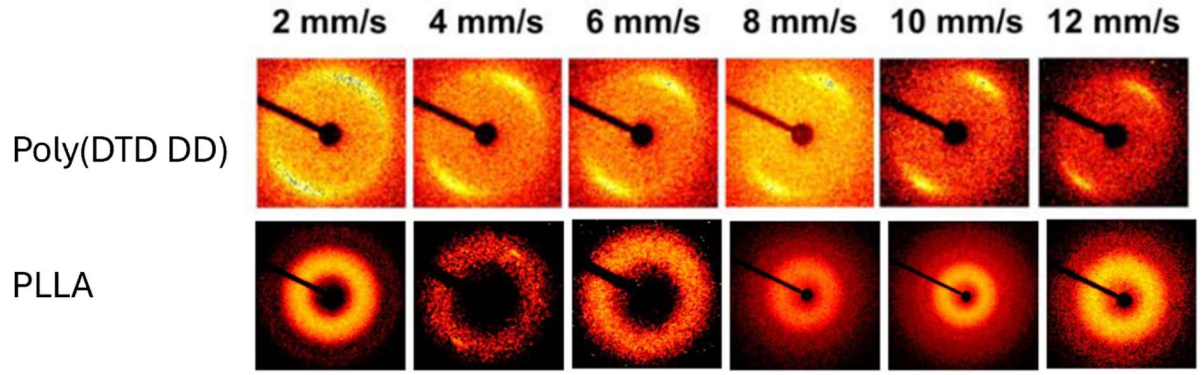

Figure 21 Orientation moléculaire observée par diffraction de rayons X pour différentes vitesses d'impression FFF sur le Poly(DTD DD) et le PLLA. Figures reproduites depuis Ghodbane et al.[135]

Il n'est donc pas possible d'induire dans ces conditions un effet piézoélectrique dans du PLA pendant le procédé de mise en forme. Dans le cas de scaffolds imprimés, il n'est pas non plus possible de faire appel à un procédé d'étirage-recristallisation, la géométrie souhaitée pour la pièce finale serait alors compromise.

I.H.4.b. Induire l'effet piézoélectrique par polarisation de matériaux alvéolés

L'arrivée de matériaux polymériques alvéolés a permis de modeler les propriétés de ces matériaux plus avant. Non seulement ils permettent de changer les propriétés mécaniques, tout en diminuant la masse volumique, ils permettent de fabriquer des dipôles géants.

Les matériaux alvéolés, produits grâce à des agents moussants ou par dégagement gazeux pendant la réaction chimique de synthèse, permettent d'obtenir des matériaux plus légers, dont les propriétés mécaniques vont pouvoir être guidées[136]. En effet,

selon la quantité d'agent moussant, ou selon l'atmosphère dans laquelle est produite une mousse polyuréthane, par exemple, le matériau va prendre plus ou moins de volume, ceci en créant des alvéoles plus ou moins grandes et plus ou moins nombreuses.

Il a été démontré que la polarisation de mousses de PP[136, 137] ou plus récemment de PLA[138, 139], permet de créer un effet piézoélectrique. Ces dispositifs présentant des cavités fermées et polarisées sont alors qualifiés de piézoélectrets. Dans le cas de la mousse PP, Mohebbi *et al.* présentent des dispositifs piézoélectriques dont la constante d_{33} peut varier de 100 à 500 pC/N, ceci en modifiant la forme des alvéoles et en changeant le gaz emprisonné qui est polarisé[137]. Dans l'étude de Zhukov *et al.*, les mousses de PLA présentées peuvent atteindre un coefficient d_{33} égal à 600 pC/N, ceci en optimisant l'épaisseur du film testé[138]. Les mousses ne sont cependant pas les seules fabrications alvéolées. Dans le cas d'un agent moussant, une part du design des alvéoles est laissée aux statistiques. Pour remédier à cela, des structures ont été imaginées, présentant des cavités fermées de taille et forme contrôlées. C'est le cas pour des structures en PDMS[140], PET/EVA[141], ABS[142] ou PLA[143, 144] qui ont recours à des procédés multi-étapes pour produire ces architectures, illustrés en Figure 22.

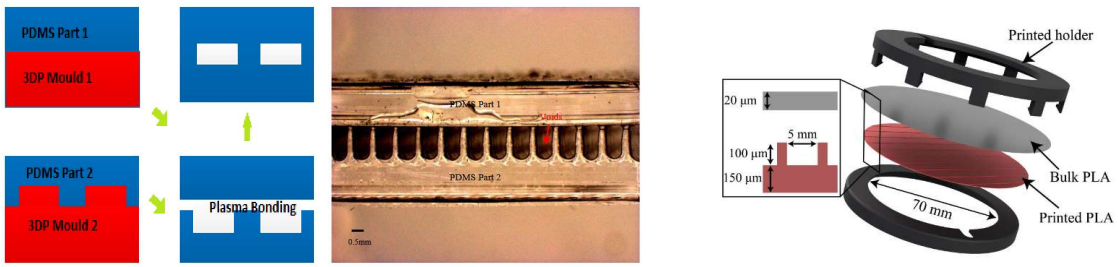

Figure 22 Fabrication multi-étapes de piezoélectrets en PDMS (gauche) et en PLA (droite). Figures reproduites depuis Shi et al.[140] et depuis Ben Dali et al.[144]

Il est cependant possible de diminuer ce nombre d'étapes, pour produire des piézo-électrets en une étape, comme dans cette étude de Kierzewski *et al.*[145]. Dans cette étude, des architectures en nid d'abeille sont imprimées en 3D pour être ensuite polarisées. Il en résulte des dispositifs présentant des constantes d_{33} allant de 5 à 60 pC/N, selon le taux de remplissage, et donc de la taille des cavités. En effet, si la constante est donnée en pC/N, ce n'est pas la force appliquée qui provoque la réponse électrique mais bien la déformation subie par le matériau sous cette force[143]. Pour des cavités plus grandes, donc pour des déformations des parois plus grandes, la réponse

électrique est plus grande pour une même force appliquée. Il en résulte une plus grande constante d_{33} en pC/N.

I. I. Conclusion tirée de l'état de l'art et objectifs du travail réalisé

L'étude de la littérature permet d'estimer le cahier des charges à remplir pour les matériaux et les structures produites dans cette étude. Les propriétés mécaniques de l'os ont été étudiées et, même s'il n'est pas nécessaire de les atteindre, les scaffolds n'ayant pas vocation à rester, il est tout de même nécessaire de choisir des matériaux rigides.

Quand il est question de régénération, il est nécessaire de choisir des matériaux biorésorbables en premier lieu. Les polyesters étudiés (PLA, PBS, PHAs, PCL) sont donc de parfaits candidats. De plus, des effets ostéo-inducteur, ostéo-conducteur et ostéo-intégrateur sont recherchés, ceci dans le but d'accélérer la régénération. L'ostéo-induction est un effet de l'incorporation d'hydroxyapatite dans les matériaux polymères, ce qui en fait aussi un candidat de choix pour renforcer les composites. D'un autre côté, la présence de titanate de baryum permet une meilleure ostéo-intégration. Les deux céramiques peuvent donc être retenues. Cependant, l'ajout de ces céramiques rend le composite fragile. Additionné à la création d'architectures, il n'est toutefois pas souhaitable de voir apparaître des fractures fragiles dans le scaffold. Ceci pourrait altérer la régénération, en plus de produire des particules libres étrangères.

Rendre le composite moins fragile est donc un autre but recherché. Pour cela, l'incorporation de polymères plus flexibles est étudiée. En particulier l'incorporation de PBS, celui-ci présentant un effet ostéo-inducteur, seul ou en mélange avec le PLA.

En parallèle de l'incorporation de titanate de baryum, le caractère piézoélectrique des scaffolds peut être amélioré par l'architecture. La polarisation de dispositifs présentant des cavités fermées permet ainsi la création d'un effet piézoélectrique local. Dans cette étude, l'impact de la formulation et de l'architecture seront tous les deux discutés.

II. Matériel et Méthodes

II. A. Matériaux

Les matériaux utilisés sont des polymères et composites à matrice polymère et renfort poudre, ceux-ci permettant la mise en forme par fabrication additive appliquée aux polymères. Ces procédés sont moins coûteux à mettre en place et moins dangereux à manipuler. En effet, les matières premières, une fois formulées, peuvent apparaître sous forme de granulés et de filaments, et non sous forme de poudre.

II. A. 1. Le Poly(lactide) (PLA)

Pour notre étude, le PLA est utilisé comme matériau de matrice principal pour ses propriétés physiques (rigidité, imprimabilité) autant que pour ses propriétés vis-à-vis du corps (biorésorbable, faible cytotoxicité). En effet, le module d'Young du PLA avoisine les 3 GPa, ce qui permet, une fois mis en forme, d'obtenir une structure qui a pour but de soutenir les contraintes du corps appliquées dessus pour la durée de la régénération. Le PLA étant largement commercialisé pour la fabrication additive, son caractère imprimable ne fait pas de doute. De plus, son caractère biodégradable en fait un élément de choix pour la régénération complète, comme exprimé dans l'état de l'art. Le PLA utilisé a été fourni par NatureWorks sous le nom Ingeo™ Biopolymer 2003D, avec un module d'Young de 3,5 GPa. Il est vendu comme un PLA de grade extrusion. Ce grade correspond à un polymère avec une plus grande masse molaire et donc une plus grande viscosité que celui ayant un grade injection. Une grande viscosité est nécessaire pour le procédé de formulation par extrusion puis pour les différents procédés de mise en forme. Son indice de fluidité est de 6 g/10min, ce qui permet d'avoir un jonc supportant son propre poids pendant la formulation. (notice en annexe)

II. A. 2. Le Poly(succinate de butyle) (PBS)

Le PBS utilisé ici, commercialisé par NaturePlast sous le nom PBI-003, est un grade injection, signifiant une moins grande masse molaire et une plus faible viscosité. Les données fournies par le fabricant font état d'un indice de fluidité de 22 g/10min. Le PBS est ici utilisé pour son caractère ductile et même plastifiant, cette dernière caractéristique étant explorée dans l'état de l'art. De plus, il est bien biodégradable et biocompatible, caractéristiques nécessaires pour compléter un dispositif médical biorésorbable. Le PBI-003 a un module d'Young de 622 MPa, bien moins rigide que le PLA. C'est pourquoi le PLA sera en plus grande proportion afin de garder une certaine rigidité. La caractéristique de plastifiant du PBS est explorée pour des petites masses molaires. Ce point confirme le choix du grade injection.

II. A. 3. L'hydroxyapatite

L'hydroxyapatite (HAp) de granulométrie micrométrique nous est fourni par Medicoat. La céramique se présente sous la forme d'une poudre blanche, la granulométrie donnée par le fabricant est de 63 ± 25 µm. Nous choisissons l'hydroxyapatite parmi les céramiques phospho-calciques pour rester aussi proches que possible de l'environnement naturel de l'os, malgré son hydrophilie apparente et donc un défaut de compatibilité avec notre matrice à prendre en compte.

II. A. 4. Le titanate de baryum

Le titanate de baryum ($BaTiO_3$) (BT) est une céramique utilisée pour ses propriétés piézoélectriques et sa relative compatibilité avec le corps humain. Relative car moins toxique que les PZTs présentant du plomb mais avec un risque de substitution du calcium par le baryum. De plus, l'une des voix de fabrication est la compression à chaud d'oxyde de baryum et de dioxyde de titane. La granulométrie donnée par le fabricant fait état d'une taille maximum, avec 99 % des particules de diamètre inférieur à 45 µm.

II. B. Fabrication

II. B. 1. Formulation, campagne 1

La formulation est réalisée par extrusion sur une extrudeuse bi-vis co-rotative Scamex AFF 364, avec un profil de vis comportant deux zones de mélange, à une vitesse de 45 trs/min. Une première extrusion est réalisée pour créer notre mélange de polymères PLA/PBS 80/20 %m/m. Les composites sont extrudés en mélangeant dans la même trémie la matrice (PLA vierge ou mélange) et la céramique, en proportion de 5, 10 ou 20 %m/m. Les composites à céramique nanométrique ont des proportions différentes, avec un taux de 3 et 5 %m/m. Les deux matières sont alimentées dans l'extrudeuse au fur et à mesure pour éviter tout phénomène de sédimentation qui provoquerait une dérive de la composition en fonction du temps. Le profil de température de l'extrudeuse varie de 190 °C pour la première zone de chauffage à 170 °C pour la sortie, représenté en Figure 23. Ce profil permet la fonte rapide des granulés près de l'entrée, favorisant la dispersion des charges plutôt que la sédimentation. En sortie, la température plus basse permet d'obtenir un jonc avec une viscosité suffisante pour ne pas s'effondrer et de le granuler après passage dans un bain d'eau froide pour l'étape de refroidissement.

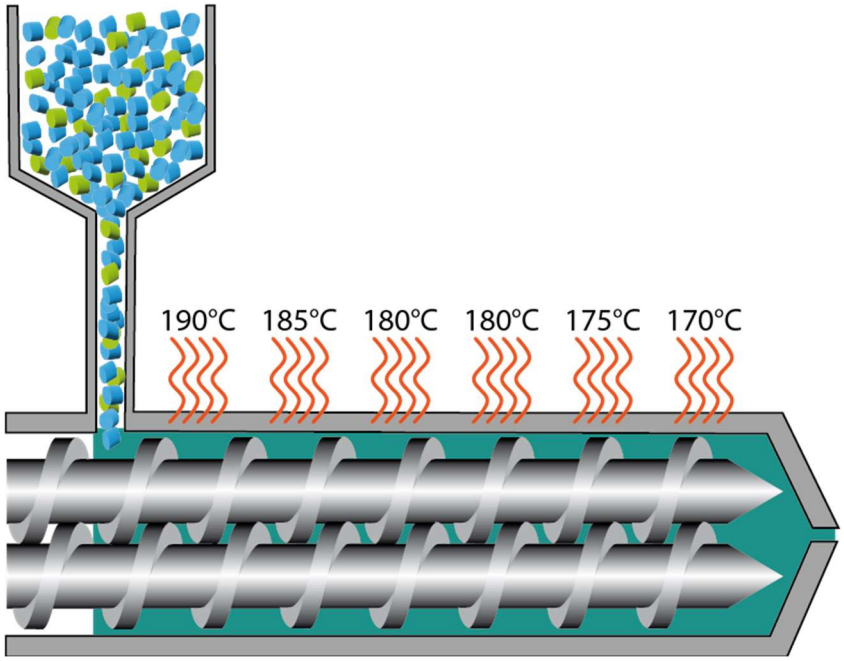

Figure 23 Profil de température pendant la formulation

Nomenclature :

Les noms des différentes formulations sont définis comme suit : nom de la matrice (PLA ou PLA/PBS) suivi de mBT pour titanate de baryum micrométrique puis le nombre correspondant au pourcentage. Pour une matrice de mélange PLA/PBS avec 10 % de renfort en céramique, le composite obtenu est le PLA/PBSmBT10.

II. B. 2. Formulation, campagne 2

La formulation est réalisée à l'aide d'une extrudeuse bi-vis co-rotative Clextral BC 21, en raison d'un changement de laboratoire entre les deux campagnes. Le profil de vis comporte deux zones de mélange. Cette dernière extrudeuse, représentée en Figure 24 comportant deux zones d'alimentation, les doseurs ont été réglés pour avoir un mélange 80/20 %m/m de PLA/PBS après la première zone pour y ajouter la céramique micrométrique dans la deuxième zone, jusqu'à obtenir 10 %m/m en $BaTiO_3$. Le profil de température utilisé est le même que dans la campagne 1,

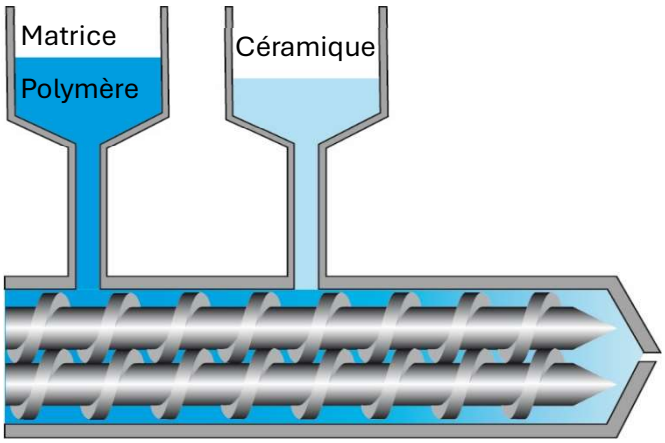

Figure 24 Formulation des composites de 2ème campagne par extrusion bi-vis à deux trémies

II. B. 3. Mise en forme de filament

Le procédé de mise en forme visé est la fabrication par fil fondu (FFF), il requiert une étape intermédiaire de mise en filament, celui-ci étant ensuite introduit dans les imprimantes 3D. Les granulés obtenus par formulation sont ajoutés dans une machine 3DEVO Filament Maker. Celle-ci est composée d'une trémie, d'une extrudeuse mono-vis de

petite taille et du système de contrôle du diamètre du filament. Pour obtenir le diamètre voulu, le jonc est refroidi en sortie d'extrudeuse par 2 ventilateurs et tirés par des roues. L'étirage du filament se fait donc par une roue tireuse avec un revêtement anti-dérapant, dont la vitesse peut être fixée par l'opérateur ou varier automatiquement par la machine, apposée à une roue libre en inox montée sur un ressort. Le diamètre est mesuré par un capteur optique entre le refroidissement et le tirage. Ainsi, la vitesse de tirage peut être ajustée en fonction du diamètre du filament en temps réel. Une représentation de la machine est disponible en Figure 25. Le grade extrusion du PLA prend ici tout son sens. Une viscosité élevée permet la mise en forme de filament plus facile. En effet, les températures d'extrusion sont les mêmes pour toutes les formulations mais la température de sortie doit être assez élevée pour éviter une recristallisation dans la buse mais assez basse pour éviter l'affaissement de la matière. L'intérêt de la machine 3DEVO Filament Maker réside dans cette adaptation quasi-immédiate de la vitesse de tirage en fonction du diamètre mesuré. Il est d'autant plus nécessaire quand les granulés ne sont pas homogènes dans leur taille et leur forme, rendant le débit inconstant. Pour la fabrication de nos filaments, la valeur cible de diamètre est fixée à 1,7 mm. Bien que les filaments commercialisés soient d'un diamètre de 1,75 mm, cette valeur cible inférieure est choisie pour composer avec les irrégularités du filament. Le diamètre du filament est une valeur que l'on peut changer dans le slicer. En revanche, un filament qui présente un diamètre trop élevé à tout moment de l'impression peut bloquer le passage de celui-ci au niveau de l'alimentation matière et donc augmenter les échecs.

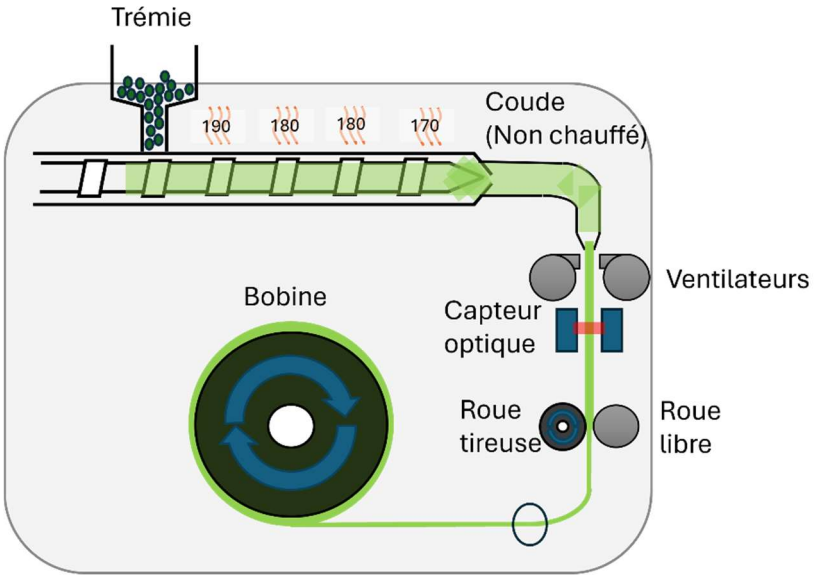

Figure 25 Schéma du procédé de 3DEVO Filament Maker

II. B. 4. Fabrication additive

Les filaments de différentes formulations ont été utilisés dans une imprimante FFF Creality CR10-V3 (à Rouen), pour fabriquer les éprouvettes de compression, et dans une imprimante FFF Creality Ender 3 S1 Pro (à Charleville-Mézières) pour les éprouvettes de traction et de flexion, chaque fois avec une buse de 0,4 mm. Ces imprimantes, de prix abordables pour leur catégorie, entre 300 et 500 euros, permettent la fabrication de pièces par l'extrusion de filament par une tête d'impression mobile sur l'axe x, la largeur, et l'axe z, la hauteur, sur un plateau mobile sur l'axe y, la profondeur. Au-delà de leur prix abordable pour des institutions publiques ou de petites entreprises privées, le choix de ces imprimantes porte aussi sur le critère du « direct-drive ». Ce dernier implique que le moteur d'entraînement du filament se situe sur la tête d'impression, soit juste au-dessus de la zone de chauffage et fonte du filament. Si la présence du moteur est un inconvénient pour plusieurs raisons, complexité des têtes d'impression et poids plus élevé, elle permet l'extrusion de filaments plus rigides ou plus flexibles. En effet, la localisation du moteur pour les imprimantes Creality les plus simples, par exemple, implique la présence d'une gaine courbée (*bowden* en anglais) allant du moteur d'entrainement jusqu'à la tête d'impression. Un filament trop rigide cassera dans ces courbures tandis qu'un filament

trop flexible se coincera. Une représentation d'une imprimante en direct-drive est disponible en Figure 26.

La procédure pour imprimer une pièce est la suivante :

- Conception du modèle par conception assistée par ordinateur (CAO) sur le logiciel 3D Builder pour obtenir un fichier STL.
- Transformation de ce fichier STL en fichier GCODE dans un logiciel de tranchage (slicer : Creality Slicer 4.8.2 ou PrusaSlicer).

L'étape de tranchage permet le découpage des pièces à imprimer en couches et d'établir les paramètres d'impression, qui seront définis dans la suite du chapitre. Pour toutes les pièces fabriquées, le diamètre du filament est fixé à 1,7 mm. Les petites variations dans le diamètre du filament provoqueront des sous-extrusions ou sur-extrusions, par moment.

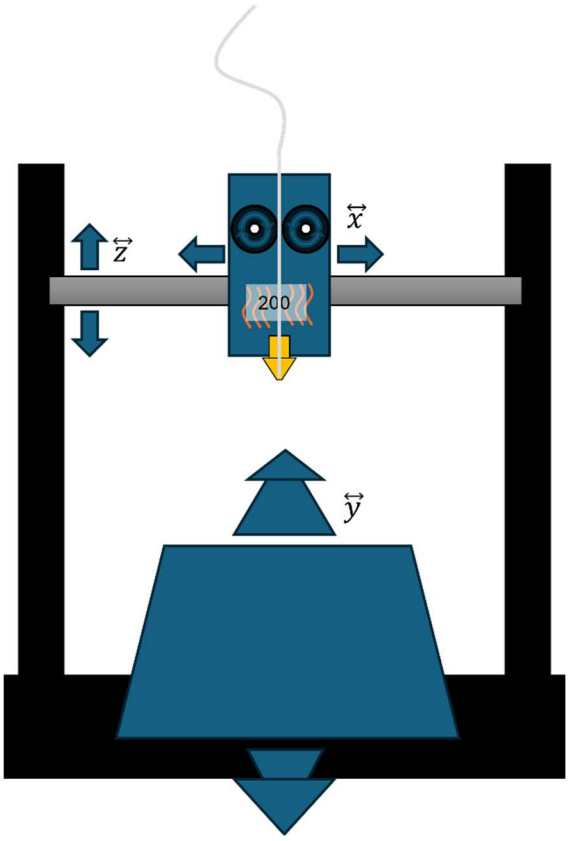

Figure 26 Schéma d'une imprimante direct-drive

II. C. Caractérisations thermiques et physiques

II. C. 1. Analyses thermogravimétriques (ATG)

Les analyses thermogravimétriques ont pour but de contrôler les différentes proportions de constituants dans les différentes formulations. Les températures de dégradation du PLA et du PBS étant proches, les analyses ont été effectuées à basse vitesse de chauffage, 2 $K.min^{-1}$, de 30 °C à 400 °C, sous atmosphère de N_2, pour les différencier, sur un appareil TG209 F3 Tarsus (Netzsch) et traitées sur le logiciel Netzsch Proteus.

II. C. 2. Analyses de calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Des analyses DSC ont été effectuées sur les pièces imprimées pour observer la microstructure liée au processus de fabrication. Des échantillons découpés sur les pièces imprimées ont été pesés (environ 10 mg) et placés dans des creusets scellés. Les analyses ont été effectuées sur un appareil DSC Q20 fourni par TA Instruments. Le programme de température est une montée de -30 à 220 °C à une vitesse de 2 $K.min^{-1}$. Le logiciel utilisé pour traiter les données est TA Universal Analysis.

II. C. 3. Double pesée hydrostatique

Selon le principe de la poussée d'Archimède, des échantillons des différentes formulations ont été pesés dans l'air puis dans l'eau pour en déduire leur masse volumique selon la formule suivante :

$$\rho = \frac{m_e}{m_e - m_i} (\rho_l - \rho_a) + \rho_a$$

Avec ρ la masse volumique de la formulation, m_e et m_i les masses dans l'air et dans l'eau respectivement, ρ_l et ρ_a les masses volumiques de l'eau et de l'air respectivement.

II. D. Caractérisation Mécanique

II. D. 1. Essais de traction

Le format des éprouvettes de traction suit la norme ISO 527-2 type 5A, illustrée en Figure 27, avec le tranchage en Figure 28. Ces éprouvettes de petite taille sont simples à réaliser, notamment par impression 3D. Pour la fabrication des éprouvettes, la fabrication additive est choisie car c'est le procédé visé pour l'application finale. Le diamètre de buse est 0,4 mm et la hauteur de couche de 0,2 mm. Pour éviter la séparation entre le contour et le remplissage, le remplissage dépasse de 70 % sur le contour. Cela signifie que le trajet de la buse pendant le remplissage dépasse sur le bord déjà imprimé et ce, sur 70 % de la largeur du bord. Elles sont fabriquées avec un remplissage de 100 % dans la direction de sollicitation de l'essai. Cela permet d'avoir des propriétés proches de celles intrinsèques au matériau, après pondération selon les porosités qui seront mesurées.

Parmi 6 éprouvettes imprimées, les essais sont réalisés sur 5 d'entre elles sur un banc d'essai universel Instron 3366. Le capteur de force a une limite de 10 kN. Les essais sont réalisés à une vitesse de 2 mm/min.

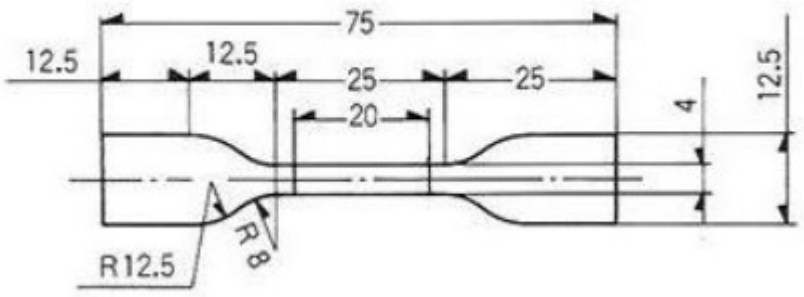

Figure 27 Dimensions d'une éprouvette de traction d'après la norme 527-2 5A (en mm) [146]

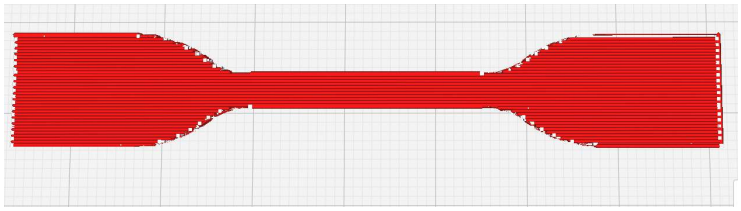

Figure 28 Tranchage des éprouvettes de traction

II. D. 2. Essais de compression

Les éprouvettes cubiques de 2 cm de côté demandant une plus grande force au déplacement de la traverse, les capacités du capteur étaient rapidement dépassées. Pour éviter cela, le format des éprouvettes de compression a été réduit à un cube de 1 cm de côté. La vitesse de déplacement a elle aussi été augmentée, passant de 2 mm/min à 5 mm/min, suivant les indications de la norme ISO 604 pour les matériaux ductiles[147]. Les éprouvettes de compression ont été fabriquées par procédé FFF sur l'imprimante 3D Creality CR10-V3, avec des paramètres d'impression permettant une bonne coalescence entre le remplissage et le contour, tranchage illustré en Figure 29. Les éprouvettes sont remplies à 100 %, le remplissage dépassant à 70 % sur le contour. Les directions d'impression sont une alternance entre 45 °, la diagonale du carrée et de 135 °, l'autre diagonale du carré.

Six éprouvettes sont imprimées, cinq sont sélectionnées aléatoirement pour être testées sur le banc d'essai universel Shimadzu, avec un capteur de force de 50 kN. Les analyses sont arrêtées pour une force maximale de 40 kN, pour ne pas risquer d'endommager le capteur.

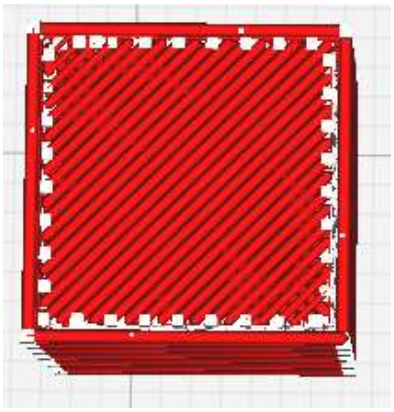

Figure 29 Tranchage des éprouvettes de compression

II. D. 3. Essais de flexion 3-points

Pour effectuer des éprouvettes de flexion 3-points, des prismes droits de dimension 80x10x4 mm^3 ont été imprimés. Ces éprouvettes sont fabriquées par une imprimante

Creality Ender 3 S1 Pro. Le remplissage est fixé à 100 % avec un dépassement de 70 % du remplissage sur le contour. Les directions d'impression sont 45 ° et 135 ° (illustré en Figure 30), en alternance, en contraste avec une orientation à 0 ° qui laisse des porosités longitudinales, ce qui provoque, sous la contrainte de la flèche, un décalage des fils individuels les uns par rapport aux autres. Les éprouvettes sont imprimées avec une face de 80x10 mm^2 en contact avec le plateau.

Les analyses sont effectuées sur 5 éprouvettes imprimées, avec le banc d'essai universel Instron 3366, sur un support composé de deux points écartés de 64 mm, avec une vitesse de déplacement de la traverse fixée à 2 mm/min, jusqu'à rupture ou 30 mm de déplacement. Après 30 mm, les barreaux peuvent glisser du support. Les dimensions des éprouvettes et du support sont fixées par la norme ISO 178[148].

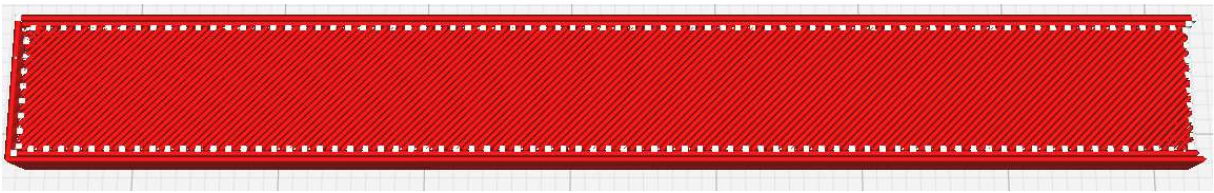

Figure 30 Tranchage des éprouvettes de flexion

II. D. 4. Essais de choc Charpy

Les essais de choc Charpy sont effectués pour essayer de discriminer nos matériaux ductiles de nos matériaux fragiles par leur quantité d'énergie absorbée à la rupture. L'appareil utilisé est un CEAST avec un mouton de 4 J, avec un écartement des supports à 64 mm. Les éprouvettes de choc et l'écartement sont les mêmes que ceux de flexion car la norme 179 conditionnant les essais de choc Charpy donnent les mêmes spécifications[149]. Les éprouvettes sont ici posées sur la tranche pour orienter le sens de contrainte de la même façon que pour les essais de flexion 3-points.

II. D. 5. Essais sur pièces immergées

Les matériaux utilisés pour ces essais sont issus de la deuxième campagne de formulation, décrite en II. B. 2. Des éprouvettes de compression et de flexion sont produites par fabrication additive. Après séjour dans une étuve à 60 °C pendant 3 jours pour le séchage, les éprouvettes sont immergées dans une solution aqueuse de NaCl de concentration égale à 0,9 g/L. Les éprouvettes sont sorties à intervalles réguliers, rapidement séchés sur du papier absorbant et pesés, pendant 3 jours. Au bout des 3 jours, les éprouvettes subissent les essais mécaniques (compression, flexion).

II. E. Observations

II. E. 1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Des observations de microscopie optique à balayage sont effectuées sur un appareil JEOL JSM-IT210 sur les faciès de rupture d'éprouvettes de traction. Les analyses sont faites avec une tension de 3 kV. Les échantillons ne sont pas métallisés, ce qui limite la tension maximale appliquée pour l'envoi d'électron. Cela limite aussi le zoom possible car les électrons s'accumulent sur l'échantillon, celui-ci étant isolant. Cette accumulation provoque une dégradation de notre échantillon à l'endroit observé.

II. E. 2. Micro-tomographie à rayons X

Les analyses de tomographie ont été réalisées à une tension de 100 kV et un courant de 100 µA pour éviter des effets de réflexion des particules de céramique dispersées dans le matériau. La taille du voxel a été fixée à 10 µm et la fréquence d'images à 3 images par seconde. Les analyses sont effectuées sur les éprouvettes de flexion rompues ou déformées par l'essai, pour observer la fracture.

II. F. Essais piézoélectriques

Les essais piézoélectriques ont été réalisés au CERI Matériaux et Procédés de l'IMT Nord-Europe à Douai. Cette équipe, ayant déjà une expérience sur les propriétés piézoélectriques du PLA et sur les matériaux alvéolés piézoélectriques, possède les équipements et l'expertise nécessaires pour la polarisation de plaques et la caractérisation de celles-ci[150].

II. F. 1. Impression des éprouvettes

Pour optimiser les propriétés piézoélectriques, des matériaux alvéolés ont été réalisés par fabrication additive. En effet, les procédés vus dans l'état de l'art pour faire apparaître un caractère piézoélectrique dans le PLA ne sont pas exploitables ou pas suffisants. La recristallisation du PLA après étirage n'est pas compatible avec la fabrication additive de structures précises et, comme souligné dans l'état de l'art, le procédé de FFF a un effet très limité sur l'orientation de chaînes macromoléculaires de PLA. Celui-ci étant réalisé à l'état fondu, il reste une mobilité aux chaînes avant le refroidissement, empêchant la formation de cristaux β dans le polymère.

Pour la fabrication des structures alvéolées, le procédé FFF a été choisi parce qu'il permet d'obtenir des pièces comportant des cavités fermées, remplies d'air ou d'un autre gaz si cela était nécessaire. Si certaines techniques permettent d'avoir une meilleure qualité d'impression ou une quasi-isotropie des propriétés mécaniques, réduisant les défauts d'impression, comme la stéréolithographie (SLA), elles ne permettent en revanche pas d'avoir des cavités fermées remplies de gaz. Dans le cas de la SLA, il est nécessaire de garder des cavités ouvertes pour évacuer la résine non réticulée et nettoyer la pièce, ce qui implique un procédé subséquent pour fermer les cavités. De plus, le choix est limité dans les résines, même réticulées, qui peuvent être introduites in vivo, et encore plus limité pour les résines biodégradables. Même si le PLA et des composites peuvent être mis en forme par frittage sélectif par laser, un constat similaire au cas avec la SLA se présente car le procédé laisse des cavités fermées remplies de poudre de matériau, ce qui nécessite encore d'évacuer la poudre avant de fermer les cavités formées. Enfin, il est plus facile de travailler avec un filament d'impression 3D qu'avec des poudres de

matériau, de céramique qui, selon leur granulométrie, sont plus ou moins pulvérulentes, donc non recommandées pour un usage démocratisé.

Pour la bonne conduite du procédé de polarisation, des plaques ajustables sur les supports fournis par le CERI MP sont fabriquées.

II.F.1.a. Éprouvettes de première campagne : cavités longitudinales (110x1l45)

Les premières éprouvettes sont fabriquées depuis un modèle de plaque de dimensions 110x110x2 mm^3. Le logiciel de tranchage choisi est Creality Slicer (illustration en Figure 31). Les alvéoles formées par le procédé sont des conduits droits dans le long de la pièce. Ces plaques sont fabriquées à partir des filaments de nos deux matrices (PLA et PLA/PBS 80/20). Le remplissage est donc en lignes parallèles sur toute la hauteur de la plaque, avec deux couches inférieures et deux couches supérieures de 0,1 mm chacune.

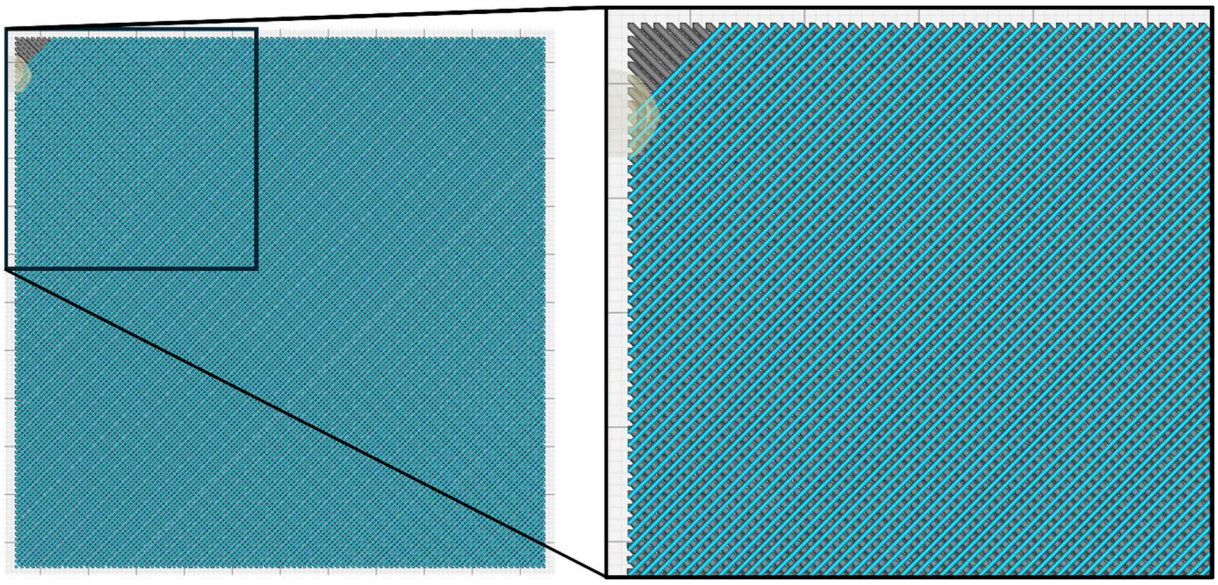

Figure 31 Schéma de remplissage des éprouvettes présentant des cavités longitudinales (110x1l45).

II.F.1.b. Éprouvettes de deuxième campagne : nid d'abeille 15 % (60x2bh15)

Les éprouvettes sont fabriquées par procédé FFF depuis un modèle de plaque 60x60x2 mm^3. Le logiciel de tranchage choisi est PrusaSlicer pour son option de remplissage en

nid d'abeilles, illustré en Figure 32. Le but de notre étude est la maximisation de l'effet piézoélectrique pour nos plaques à partir d'un remplissage simple. Les éprouvettes sont fabriquées avec un remplissage de 15 % avec deux couches inférieures et deux couches supérieures de 0,1 mm chacune.

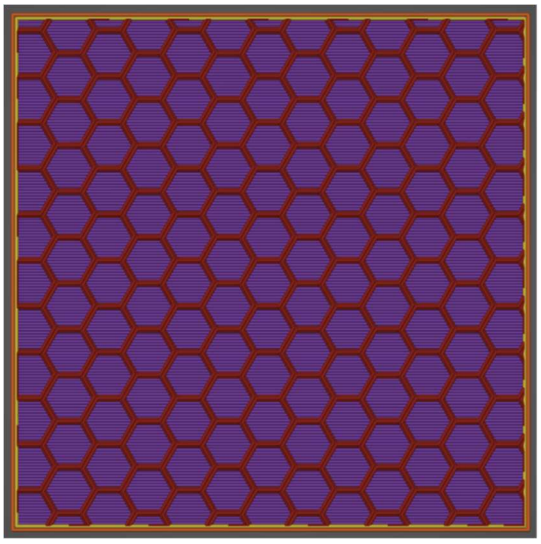

Figure 32 Schéma de remplissage des éprouvettes présentant un nid d'abeille remplissage 15 % (60x2bh15).

II.F.1.c. Éprouvettes de troisième et quatrième campagnes : nid d'abeille 5 % (60x2bh5)

Les éprouvettes sont fabriquées par procédé FFF depuis un modèle de plaque 60x60x2 mm^3. Le logiciel de tranchage choisi est PrusaSlicer pour son option de remplissage en nid d'abeilles. Comme vu dans le chapitre 1, l'effet est maximisé pour un rapprochement des parois après polarisation. Pour faciliter ce rapprochement, le taux de remplissage est fixé à 5 % (Figure 33), permettant d'obtenir des parois écartées et des cavités fermées de grande taille. Pour conserver une bonne qualité des parois, la paroi inférieure a une épaisseur de 0,3 mm, composée d'une couche d'adhésion de 0,2 mm et d'une deuxième couche de 0,1 mm, imprimées à 0 ° et 90 °. La paroi supérieure, en revanche, comprend une couche de pontage pour fermer les cavités. Pour éviter que les fils ne s'affaissent sous leur propre poids, le flux est fixé à 50 % sur cette couche, ce qui la rend poreuse. Deux couches à 100 % sont ensuite ajoutées pour fermer les cavités et compléter les éprouvettes.

Lors de la troisième campagne, les mêmes formulations ont été utilisées pour les plaques que pour la deuxième campagne. En revanche, la quatrième campagne ne comporte que des dispositifs[7] en PLA.

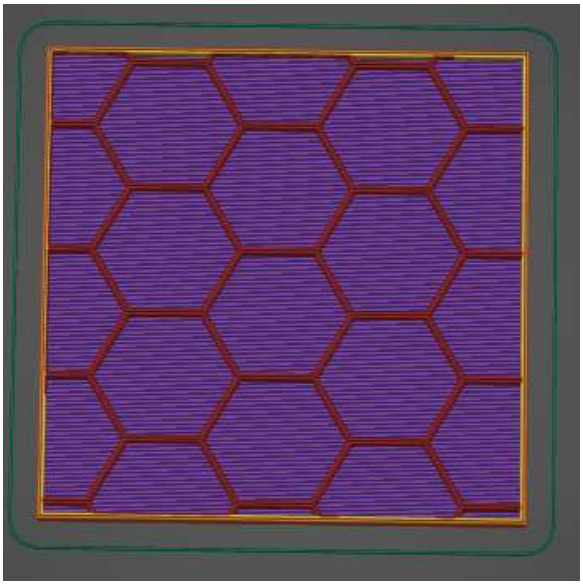

Figure 33 Schéma de remplissage des éprouvettes présentant un nid d'abeille remplissage 5 % (60x2bh5).

II. F. 2. Polarisation Corona

Les structures imprimées pour les essais piézoélectriques subissent un post-traitement sous la forme d'une polarisation sans contact avec les électrodes, connue sous le nom de polarisation corona. Elles sont placées sur une plaque de Poly(carbonate) (PC) comportant une fenêtre de 50 x 50 mm^2 puis collées par une bande adhésive permettant une « imperméabilisation » électrique. La plaque ainsi préparée est placée dans une chambre de polarisation maintenue à une température de 50 °C. Une tension allant jusqu'à 30 kV est ensuite appliquée entre deux grilles placées à quelques centimètres au-dessus et en-dessous de l'échantillon pendant 5 min. Ensuite, le retrait de la plaque se fait précautionneusement, l'application de cette tension agglomérant des charges sur les parois extérieures en plus des parois intérieures. Les échantillons sont placés dans une feuille d'aluminium pour disperser les charges présentes à la surface, qui pourraient être captées par le d_{33}-mètre, évitant ainsi une surestimation ou sous-estimation de l'effet

piézoélectrique. Le processus de polarisation ainsi que la machine sont affichés en Figure 34.

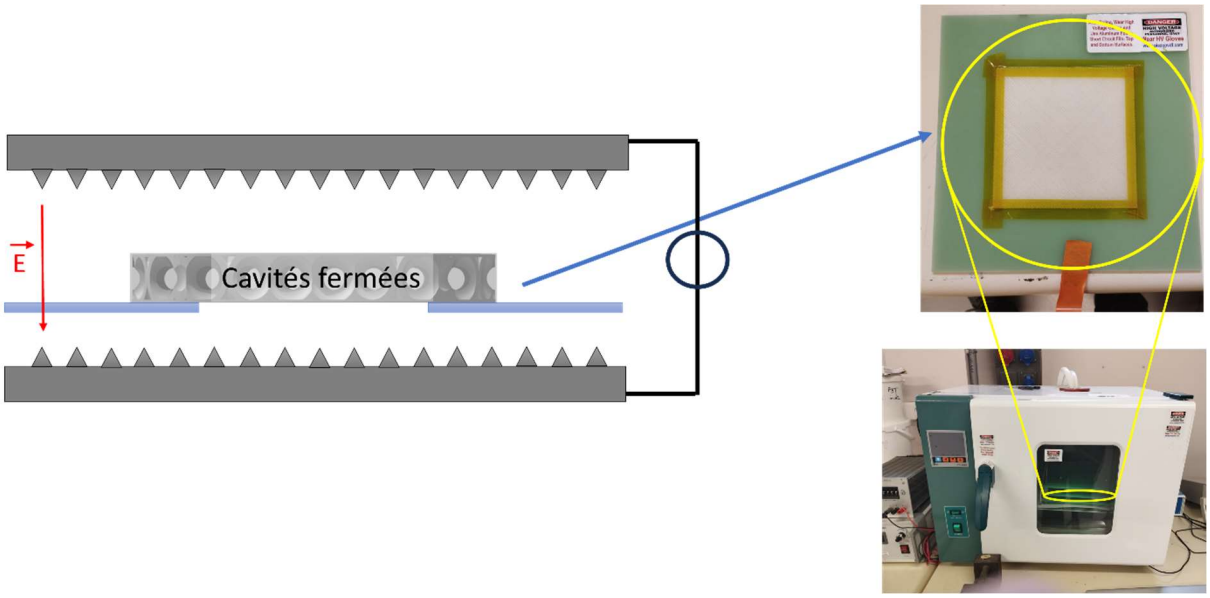

Figure 34 Schéma d'une polarisation corona (gauche) et préparation d'échantillon (droite)

II. F. 3. Analyse du paramètre d_{33}

Les matériaux piézoélectriques traditionnels (céramiques PZT par exemple) ont une réponse électrique complète vis-à-vis du sens de la contrainte imposée. Du fait du caractère induit par une architecture des dispositifs[7] piézoélectriques, uniquement une partie de la réponse électrique des échantillons est évaluée, celle récupérée dans la même direction que la contrainte mécanique imposée, soit la réponse d_{33}. Pour cela, un analyseur de d_{33} YE2730 fourni par SINOCERA est utilisé. Cet équipement comporte un socle vibratoire sur lequel est fixé une pointe. Au-dessus, une pointe similaire est placée pour venir appliquer la contrainte mécanique et enregistrer la réponse électrique. Le socle vibratoire permet l'application de la contrainte, puis l'enregistrement au moment du relâchement de cette contrainte, pour obtenir une valeur par méthode quasi-statique. Une vis permet de régler la hauteur de la pointe supérieure, contrôlant ainsi la qualité du contact entre l'échantillon et la pointe, au travers de la force appliquée. Les éprouvettes sont donc placées entre ces deux pointes. Une valeur est prise au milieu de chaque cavité, ce qui nous donne la valeur maximale de celle-ci. Les éprouvettes sont analysées sur

plusieurs jours consécutifs pour évaluer la stabilité de cet effet sur un temps court. Le d_{33}-mètre est schématisé en Figure 35.

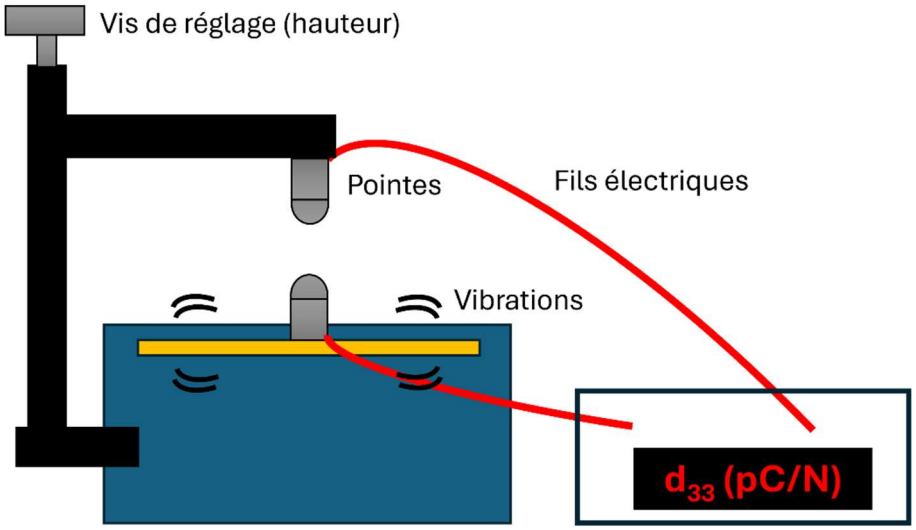

Figure 35 Schéma d'un analyseur d_{33}

III. Comportement mécanique des composites

III. A. Introduction

Les mélanges entre le PLA et le PBS ont déjà été étudiés extensivement dans la littérature[79, 90, 95, 97, 151]. L'objectif spécifique de cette étude est de faire de ce mélange une matrice pour les composites qui sera plus ductile que le PLA seul. En effet, les changements successifs, que ce soit l'introduction de céramique ou la fabrication additive d'architectures, rendent la pièce finale à matrice PLA plus fragile[152]. Une matrice et des composites plus ductiles permettraient de limiter les ruptures fragiles au profit de déformations plastiques. Si elles ne permettent plus d'exercer un rôle de soutien mécanique, les pièces ainsi déformées pourront tout de même assurer le rôle d'échafaudage pour l'adhésion et la prolifération cellulaires. Cette ductilité accrue empêcherait aussi la formation de particules libres étrangères non maintenus dans le corps. Ces corps étrangers, de tailles millimétrique à nanométrique, peuvent présenter des risques de microlésions et d'inflammations répétées[153].

III. B. Formulation et fabrication

III. B. 1. Formulation

Le PLA et le PBS, étant tous les deux sous forme de granulés, avec une morphologie légèrement différente (Figure 36), permettent un mélange homogène. Après un brassage manuel d'un kilogramme de mélange PLA/PBS, celui-ci est extrudé à un débit de 500 g/h. La stabilité dans l'alimentation, due au gavage de l'extrudeuse, permet la formation d'un jonc de taille homogène, facilement découpé avec un granulateur. L'aspect du mélange polymère est un jonc lisse de couleur nacrée. Si le mélange est homogène, les deux polymères sont connus pour présenter une compatibilité limitée[101].



Figure 36 Granulés de PLA (gauche) et PBS (droite)

Dans un deuxième temps, la formulation des composites est faite à partir de granulés de matrice et de poudre de céramique. Quelques précautions sont prises pour éviter la sédimentation de notre poudre dans la zone d'alimentation. L'extrudeuse n'est pas utilisée en gavage et les mélanges sont préparés par des aliquotes de 100 g. Ces deux précautions sont nécessaires pour pallier l'absence de doseur mixte, ou de doseur poudre couplé à l'extrudeuse. Les composites comportant du titanate de baryum sont extrudés, refroidis et étirés sans problème de stagnation à la sortie de l'extrudeuse, sans s'effondrer sous le poids du jonc. En revanche, les composites avec l'hydroxyapatite sont bien plus sensibles à l'humidité ambiante, et obligent à différer l'extrusion par jour de pluie, notamment. Une haute humidité limite la viscosité du composite en sortie d'extrudeuse et ce même si chacun des composants est séché, la conséquence étant l'effondrement du jonc sur lui-même avant son refroidissement dans le bain. Les granulés de composite comprenant de l'hydroxyapatite ont donc besoin d'une condition plus sévère sur l'humidité ambiante pour leur formulation.

III. B. 1. Mise en forme de filament

Commercialement, les filaments d'impression 3D font 1,75 mm ou 2,85 mm. Les imprimantes du laboratoire utilisées pour la mise en forme par fabrication additive utilisent des filaments de 1,75 mm donc un filament avec un diamètre cible est 1,7 mm

est préparé. En effet, des tolérances sont fixées entre 1,6 mm et 1,8 mm pour faciliter l'alimentation de l'imprimante. En dessous de 1,55mm, le filament est mal entrainé et au-dessus de 1,85 mm le filament n'entre plus dans la tête d'impression. Certaines irrégularités ne sont pas comprises dans cet intervalle mais sont retirées du filament à l'impression, ce qui nous garantit des éprouvettes conformes à un standard de remplissage. Des exemples de filaments fabriqués par 3-Devo filament maker sont représentés en Figure 37

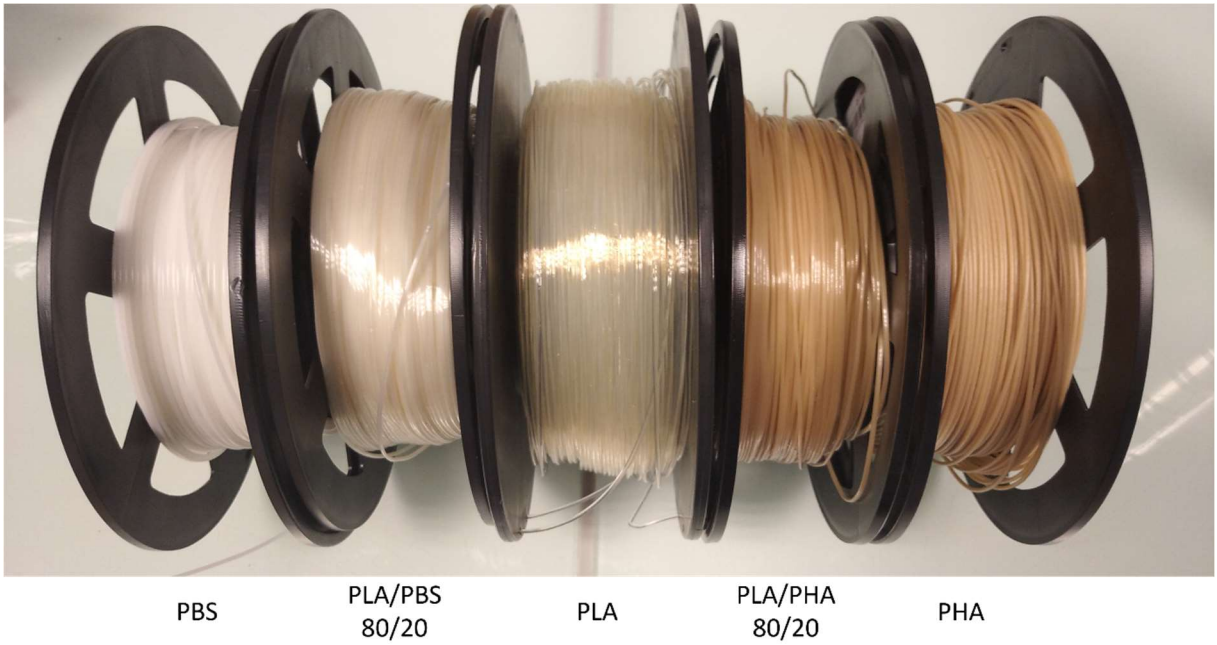

Figure 37 Filaments des différentes matrices envisagées.

Le diamètre du filament est mesuré et enregistré. Un exemple de l'évolution du diamètre d'un filament en fonction du temps est reproduit dans la Figure 38.

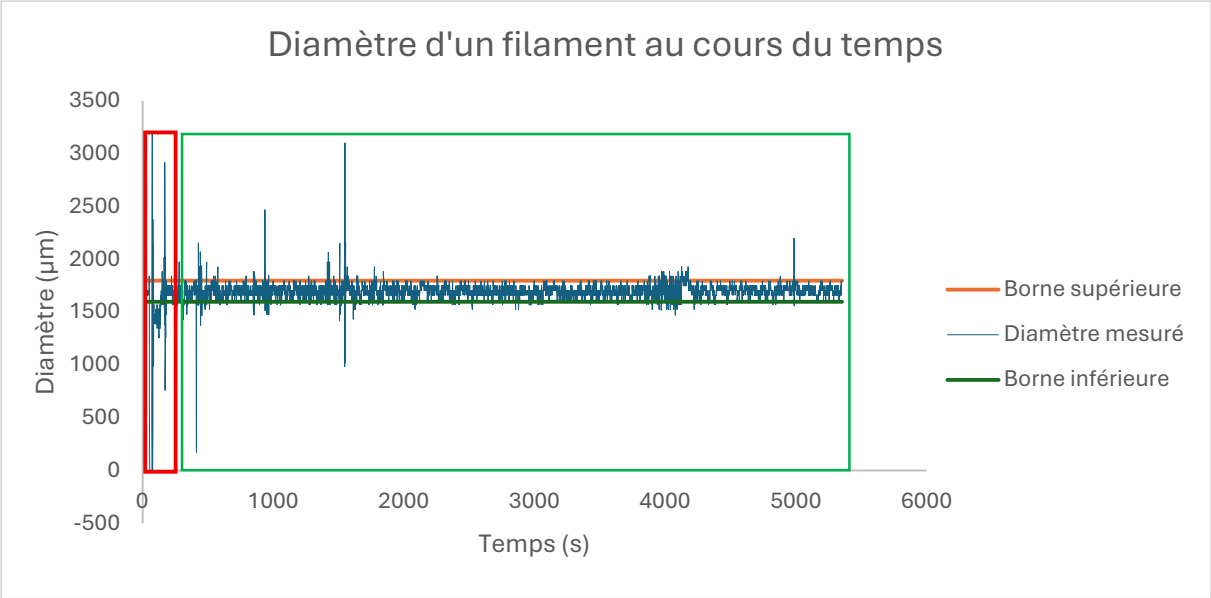

Figure 38 Exemple de courbe de diamètre mesuré par le capteur optique (bobine de PLA) avec la zone de transition (rouge) et la zone d'informations conservées (vert)

Dans la Figure 38 une zone de transition au début de l'enregistrement est visible et correspond à un redémarrage de l'extrudeuse, nécessaire au moment de l'enregistrement. Ce passage de filament n'est pas récupéré, le bobinage pouvant commencer au moment où le diamètre du filament est stabilisé. Pour la mesure du diamètre moyen et de son écart-type, seule la partie bobinée est prise en compte. Sur la figure apparaissent aussi les diamètres limites pour diminuer les difficultés d'impression, soit 1,6 et 1,8 mm. Comme il apparaîtra sur certaines courbes en annexe, des artefacts sont présents dans des enregistrements, ceci résultant d'erreurs de communication entre la machine et l'ordinateur, ce dernier n'étant pas très récent. Les bobines utilisées pour enrouler les filaments sont de diamètre variable, nécessitant seulement le changement du paramètre sur la machine. Pour toutes les formulations, le constat est le même, la moyenne est proche de 1700 µm, entre 1695 et 1705. Les écarts-types sont compris entre 50 et 100 µm, ce qui ne laisse pas entrevoir de différence notable.

Tableau 2 Diamètre moyen et écart-type pour chaque formulation.

Matrice / Taux de renfort visé	PLA	PLA/PBS
0 %	1698 ± 68 µm	1704 ± 58 µm
10 %	1701 ± 54 µm	1701 ± 69 µm
20 %	1698 ± 95 µm	1704 ± 84 µm

Ces valeurs de moyennes et écart-types sont très proches des valeurs cibles sur une longue distance de filament. Il faut néanmoins les nuancer. En effet, la longueur de filament utilisée pour une impression étant parfois très petite, l'écart-type peut être bien plus grand pour toute la longueur du filament utilisée dans une impression. En prenant l'exemple de courbe concernant la matrice de PLA seule, donné en Figure 38, la moyenne et l'écart-type du filament dans une plage restreinte autour de 4000 s sont 1711 ± 85 µm, soit des valeurs différentes localement de celles données précédemment, soit 1698 ± 68 µm.

III. B. 2. Fabrication additive

La fabrication additive des matrices seules ne présente pas de difficulté. Les filaments de PLA et de mélange PLA/PBS sont flexibles, suivent le même paramétrage de fusion et ne se dégradent pas dans l'imprimante. La fabrication se complexifie à l'ajout de céramique. Si les filaments présentant du titanate de baryum s'enroulent et se déroulent sans encombre, quoique plus fragiles que leurs équivalents sans charge, les filaments comportant de l'hydroxyapatite sont plus difficiles à manipuler. Les composites à matrice PLA sont plus rigides mais utilisables, tandis que ceux à matrice de mélange PLA/PBS sont trop cassants, même pour une imprimante en direct-drive. Les fonctions de surface de l'hydroxyapatite sont bien différentes de celles présentes avec le titanate de baryum, ce qui fait que l'hydroxyapatite, dans un composite contraint en traction ou en flexion, se comporte plus comme une lacune, ou un point de concentration de contraintes, que le ferait le titanate de baryum. Ce comportement, quoiqu'acceptable dans une matrice PLA, rend impossible sa manipulation sous forme de filament dans une matrice dont les deux

composants ont déjà une compatibilité limitée. Le filament en résultant est en effet trop rigide et se casse en plusieurs endroits avant même d'atteindre la tête d'impression de l'imprimante. Le composite PLA avec de l'hydroxyapatite étant largement étudié dans la littérature[154,155,156,157], il présente moins d'intérêt pour notre étude si nous ne pouvons pas le comparer avec le composite PLA/PBS présentant de l'hydroxyapatite.

Dans le cas de nos composites à matrice PLA/PBS, la compatibilité entre le PLA et le PBS implique une adhésion entre les filaments moins grande que la cohésion du PLA dans le cas des composites à matrice de PLA. De plus, l'inconsistance dans le diamètre du filament amène, malgré la sur-extrusion prévue dans le slicer, un remplissage moindre dans certaines zones. Un remplissage incomplet signifie que certains cordons imprimés ne seront pas assez proches d'un voisin pour avoir une bonne coalescence sur toute la couche imprimée.

III. C. Analyses thermiques et physiques

III. C. 1. Contrôle de la formulation

Les analyses thermogravimétriques (ATG) sont effectuées sur les pièces imprimées pour contrôler les proportions de chaque constituant. Si les ATG sont généralement effectuées à 5 ou 10 K/min, les premières analyses n'ont pas permis de différencier de manière acceptable les dégradations du PLA et du PBS. C'est pour ces raisons que les analyses ont été effectuées à 2 K/min pour mieux séparer les différents phénomènes visibles. Des courbes représentant chacun des composites sont superposées dans la Figure 39. Si les dégradations des deux composants polymères sont encore proches (environ 310 °C pour le PLA et 340 °C pour le PBS), elles sont distinguables et permettent de trouver le pourcentage massique de chacun d'eux. Ainsi, le mélange PLA/PBS a bien été réalisé avec un pourcentage massique de 80/20 %m/m.

La dernière information correspond à la masse résiduelle, apparentée à la masse de céramique, celle-ci n'étant pas dégradée dans la plage de température étudiée. Sur les quatre composites étudiés finalement, seul un composite à matrice PLA/PBS a eu un écart de 2 % entre la proportion de céramique visée et celle obtenue, soit 12 %. Des exemples de courbes sont donnés en Figure 40.

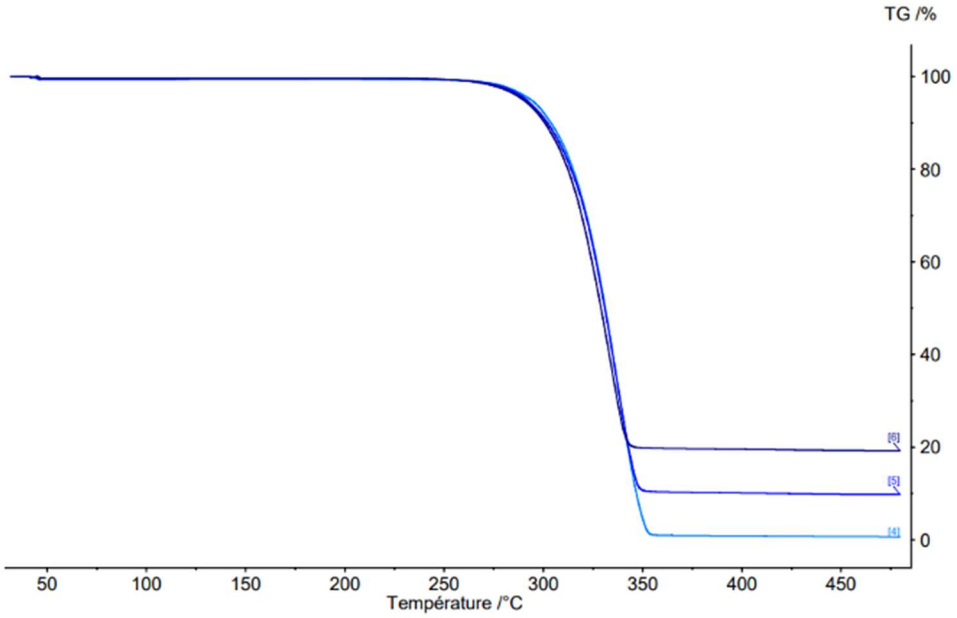

Figure 39 Analyses thermogravimétriques des composites à matrice PLA/PBS

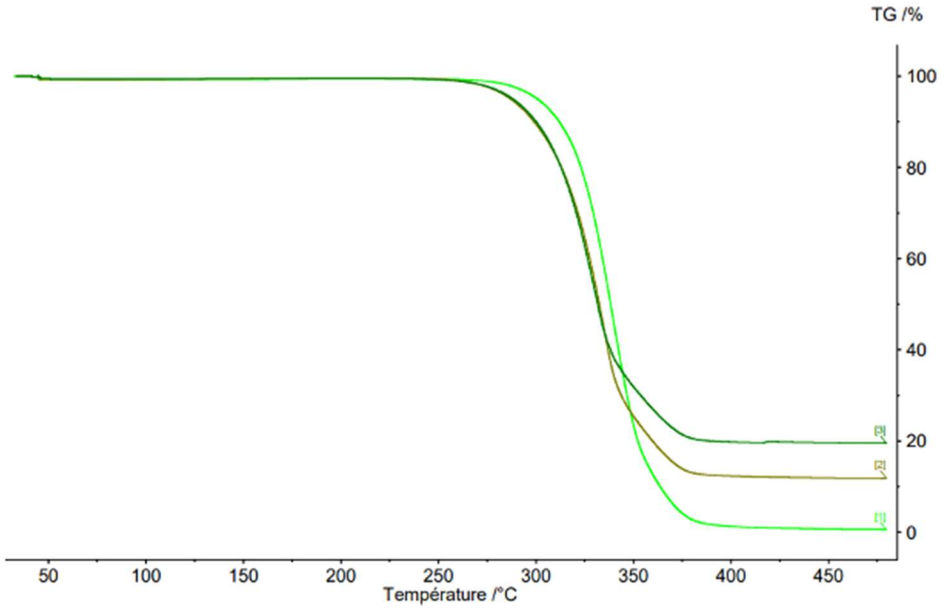

Figure 40 Analyses thermogravimétriques des composites à matrice PLA

Les pourcentages de céramiques sont compilés dans le Tableau 3.

Tableau 3 Pourcentage en masse de céramique dans les différentes formulations.

Formulation	Pourcentage visé	Pourcentage mesuré
PLAmBT10	10 %m/m	10 ± 0.3 %m/m
PLAmBT20	20 %m/m	20 ± 0.4 %m/m
PLA/PBSmBT10	10 %m/m	12 ± 0.3 %m/m
PLA/PBSmBT20	20 %m/m	20 ± 0.4 %m/m

III. C. 2. Mesure de densité

Les densités des composites à charge de $BaTiO_3$, mesurées par double pesée hydrostatique, sont résumées dans le Tableau 4.

Tableau 4 Mesure de densité par double pesée hydrostatique

Matrice / Taux de renfort	PLA	PLA/PBS
0 %	1,264 ± 0,015	1,242 ± 0,018
10 %	1,324 ± 0,015	1,370 ± 0,020
20 %	1,462 ± 0,020	1,470 ± 0,007

Comparativement, il est possible de calculer les densités théoriques de nos composites à partir de la loi des mélanges, avec la formule suivante :

$$d_c = \frac{1}{\left(\frac{\tau_m}{d_m} + \frac{\tau_r}{d_r}\right)}$$

Avec d_c la densité du composite, τ_m et τ_r les taux de matrice et de charge respectivement, d_m et d_r les densités de matrice et de charge respectivement.

Avec une densité de la charge $BaTiO_3$ de 5,85[158], les densités théoriques sont reprises dans le Tableau 5.

Tableau 5 Densités théoriques des composites.

Matrice / Taux de renfort	PLA	PLA/PBS
0 %	1,264	1,242
10 % / 12% (PLA/PBS)	1,37	1,37
20 %	1,50	1,50

Intuitivement, des valeurs plus proches entre réelles et théoriques pour les composites à matrice PLA étaient attendues mais ce sont finalement les composites à matrice de PLA/PBS qui ont les valeurs les plus proches. Les composites peuvent présenter des défauts à l'interface entre les matériaux le composant, piégeant de l'air. Avec une formulation plus complexe, pour les composites à matrice PLA/PBS, l'emprisonnement de bulles d'air pourrait être plus important. Cependant, il y a aussi la possibilité que la céramique soit placée à l'interface entre les deux polymères. Enfin, l'évacuation de l'air peut être facilitée par la présence d'un matériau moins visqueux que le PLA, soit le PBS qui présente un MFI bien plus important que le PLA utilisé.

III. C. 3. Analyse de la microstructure

La microstructure des polymères présents dans les pièces imprimées a été analysée. Comme pour les ATG, la vitesse de chauffe est trop haute dans la première campagne. Celle-ci a été ajustée à 2 K/min pour séparer les phénomènes de cristallisation froide du PLA et de fusion du PBS. Cependant, même avec cette vitesse plus faible, les deux phénomènes restent proches, ce qui peut fausser les taux de cristallinité des deux polymères. Les mesures récupérées en DSC sont retranscrites dans le Tableau 6.

Tableau 6 Températures caractéristiques et cristallinité des polymères dans les différentes formulations

Formulation	T_g PLA (°C)	T_{cc} PLA (°C)	T_m PLA (°C)	χ_c PLA (%)	T_m PBS (°C)	χ_c PBS (%)
PLA	52,5±0,1	95,7±0,1	153,1±0,2	3,4±0,8	-	-
PLAmBT10	55,1±0,2	92,3±0,2	154,7±0,1	3,6±1,2	-	-
PLAmBT20	56,8±0,2	92,840,3	153,2±0,2	3,4±0,5	-	-
PLA/PBS	49,9±0,2	89,4±0,8	152,7±1,1	10,8±1,4	113,3±0,2	33,6±1,5
PLA/PBSmBT10	51,9±0,1	88,8±0,2	153,4±0,7	11,8±1,2	113,5±0,6	33,0±1,2
PLA/PBSmBT20	53,6±0,2	83,5±0,7	153,2±0,6	11,5±1,2	114,5±0,6	36,7±1,5

Pour les deux matrices, une augmentation de la transition vitreuse avec l'ajout du titanate de baryum est observée. La charge rigidifierait donc la formulation, pouvant jouer le rôle de renfort. Il est aussi possible que la céramique absorbe l'énergie délivrée par l'appareil et retarde donc la transition vitreuse pour le PLA. Cependant, cet effet cinétique est peu probable, les analyses étant effectuées à basse vitesse de chauffe. Un effet nucléant de la charge peut aussi être noté, l'effet étant le plus notable dans le composite à matrice PLA, avec une température de cristallisation froide plus basse pour les deux formulations présentant du titanate de baryum. Les températures de cristallisation froide sont inférieures pour toutes les formulations comportant du PBS. Ces informations ainsi que le taux de cristallinité du PLA dans ces formulations peuvent être faussés. En effet, même si, comme expliqué plus haut, la vitesse de chauffage a été diminuée pour séparer les phénomènes de cristallisation froide du PLA et la fusion du PBS, les phénomènes restent proches sur le thermogramme. Si des auteurs comme Lin *et al.* ont conclu sur un effet nucléant du PBS sur le PLA[159], il est aussi possible que les deux phénomènes interfèrent entre eux dans la mesure. La cristallisation froide étant un effet exothermique, il se peut qu'une partie de l'énergie accélère la fusion du PBS. Même sans cette action, le thermogramme peut être faussé car les enregistrements sont trop proches, l'énergie étant captée sur toute la surface de l'échantillon. Ainsi, si la cristallisation froide est sous-estimée, le taux de cristallinité du PLA calculé pour la pièce avant cristallisation froide est surestimé. De même, le phénomène de fusion du PBS serait sous-estimé et le taux de cristallinité du PBS dans la pièce le serait aussi.

Ces matériaux ainsi formulés et caractérisés peuvent être mis en forme d'éprouvettes, cette forme variant selon la sollicitation mécanique désirée.

III. D. Essais mécaniques

III. D. 1. Traction uni-axiale des éprouvettes

Des essais de traction ont été réalisés dans l'objectifs d'obtenir des paramètres caractéristiques de la rupture, inaccessibles en compression. Des exemples de courbe sont tracés en Figure 41. Tous les composites ont eu une rupture fragile, à la sortie du domaine élastique. Nos éprouvettes de PLA ont subi une légère déformation plastique avant la rupture. Enfin, la contrainte appliquée sur les éprouvettes en mélange PLA/PBS diminue rapidement après le domaine élastique tout en maintenant une cohésion dans l'éprouvette, évitant une rupture franche.

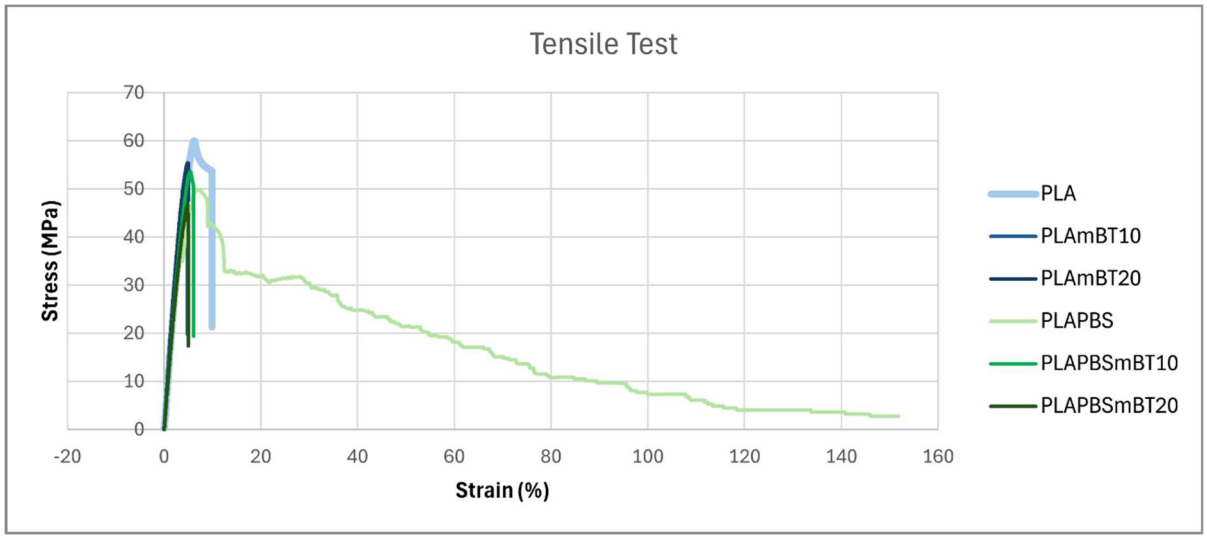

Figure 41 Exemple de courbes d'essais de traction

Cette diminution progressive peut être expliquée par la rupture successive des cordons individuels. Pour observation, un exemple de rupture fragile et de rupture ductile sont présentés dans la Figure 42.



Figure 42 Eprouvettes de traction présentant une rupture fragile (PLAmBT10 à gauche) et une rupture ductile (PLA/PBS à droite)

Après délamination au centre, les éprouvettes de traction subissent une courte déformation avant de rompre, à des endroits qui peuvent être différents d'un côté et de l'autre de la fissure longitudinale. Pour les éprouvettes de mélange polymère, à la suite de la délamination, les cordons peuvent rompre les uns après les autres, ceci diminuant chaque fois la force nécessaire pour maintenir la déformation. Le protocole ne prenant pas en compte ces ruptures successives, la force est divisée par la même section qu'au départ, diminuant la contrainte d'autant de pourcentage de cordons rompus à chaque instant. En cela, nos éprouvettes ressemblent à une corde simple, tressée ou torsadée. Les cordons rompus ne sont d'ailleurs pas solidaires les uns des autres, montrant une coalescence très limitée entre eux.

Tableau 7 Propriétés mécaniques des différentes formulations en traction

Matériau	Module de Young (MPa)	Seuil élastique (MPa)	Déformation élastique (%)	Contrainte à la rupture (MPa)	Déformation à la rupture (%)
PLA	1191 ± 72	57 ± 2,3	6,94 ± 1,72	47,4 ± 14,2	9,1 ± 2,7
PLAmBT10	1316 ± 50	50 ± 2,1	5,02 ± 0,96	45,9 ± 9,3	5,2 ± 0,9
PLAmBT20	1482 ± 63	55 ± 1,7	4,98 ± 0,45	51,0 ± 3,2	5,9 ± 1,2
PLA/PBS	1188 ± 19	50 ± 1,0	7,47 ± 0,57	-	-
PLA/PBSmBT10	1312 ± 39	53 ± 2,0	6,06 ± 0,77	43,8 ± 6,4	11,5 ± 8,5
PLA/PBSmBT20	1333 ± 48	46 ± 2,4	5,17 ± 0,56	39,5 ± 10,5	5,4 ± 0,7

Les propriétés mécaniques extraites de ces essais sont regroupées dans le Tableau 7. Premièrement, l'évolution de la rigidité observée est la même que celle attendue, avec une augmentation du module d'Young avec le taux de céramique, ceci validant le rôle de titanate de baryum en tant que renfort mécanique. Cependant, la perte de rigidité entre les deux matrices, substituant une partie du PLA par du PBS, n'est pas significative. Cette évolution quasi-nulle entre le mélange et le PLA seul a déjà été observée dans la littérature, par Sabalina *et al.* [160]. Dans cet article, les auteurs mesurent un module de Young aux alentours de 1300 MPa, avec une différence non significative entre leurs éprouvettes 100 % PLA et leurs éprouvettes de mélange 50/50 %m/m PLA/PBS, donc un plus grand taux de PBS que dans cette étude. Cependant, ces propriétés semblent aussi être dues au procédé de mise en forme. En effet, dans les travaux de Zhang *et al.* [79], les auteurs mettent en forme leurs éprouvettes par compression à chaud et découpées et observent une baisse du module d'Young d'environ 500 à environ 400 MPa, du PLA au mélange PLA/PBS 80/20 %m/m, soit 20 % d'écart. Il est aussi à noter que les dimensions des éprouvettes ne sont pas les mêmes. Si l'orientation des macromolécules peut varier selon les procédés de fabrication, un article de Ghodbane *et al.* [135] nuance sur l'orientation du PLA pendant le procédé FFF. Ainsi, l'orientation moléculaire ne suffirait pas à expliquer cette différence de rigidité.

Si l'orientation de remplissage à 0 ° est choisie pour éviter la délamination entre le remplissage et les contours, les essais de traction ont provoqué une délamination entre les deux côtés de l'éprouvette dans le sens longitudinal.

Une diminution de la déformation élastique maximum avec l'ajout de charges est observée, et donc avec l'augmentation de la rigidité, ce qui est une propriété commune des composites.

III. D. 2. Compression

Des courbes standard de compression ont été reproduites dans la Figure 43. Les essais ont été arrêtés après une déformation de 40 % parce que les échantillons s'aplatissent beaucoup et ne présentent pas de rupture. Ces courbes sont cohérentes et comparables avec des essais de compression sur des éprouvettes de composites à matrice PLA injectées[157].

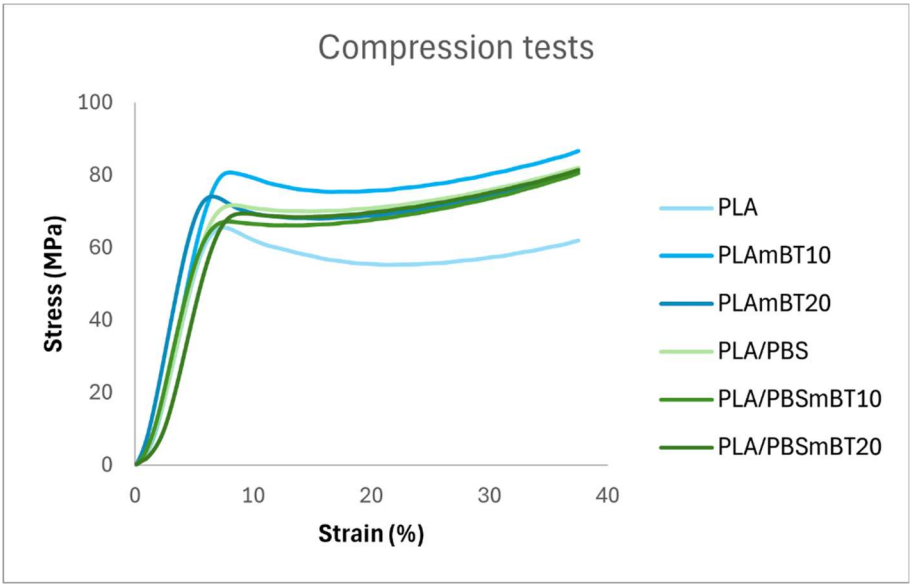

Figure 43 Courbe standard de compression pour chaque formulation

Les propriétés élastiques des composites sont résumées dans le Tableau 8. Les composites à matrice PLA ont une augmentation graduelle de leur rigidité avec l'augmentation de la proportion en titanate de baryum. Cependant, les incertitudes sur les composites à 20 %m/m de $BaTiO_3$ ne permet pas d'affirmer une claire augmentation

mais seulement de deviner une tendance. Celle-ci indiquerait que le transfert de contrainte sur les charges est effectif, ce qui est attendu pour des essais en compression, que la charge soit compatible ou non avec la matrice. En comparant les matrices entre elles, une perte de rigidité est observée avec l'ajout de PBS, mais peu prononcée. Cette perte était attendue, confirmant cette fois-ci les travaux de Zhang *et al.* (2018) [79]. Cependant, l'addition de titanate de baryum dans le mélange PLA/PBS n'a pas eu l'effet escompté, en tout cas pour le composite à 20 %m/m. En effet, si une amélioration de la rigidité est notée pour le composite comportant 10 %m/m, ce n'est pas le cas pour la formulation présentant le plus de charges. Une explication pourrait être la difficulté à maintenir un diamètre de filament constant, pouvant inclure des cavités dans les éprouvettes. De plus, l'impression ayant été faite sur le lot entier, chaque couche est partagée par les six éprouvettes. Pour une section du filament suffisamment grande présentant un diamètre insuffisant, cette section sera le matériau qui constituera toute une couche d'impression, soit une couche partagée par toutes les éprouvettes.

Tableau 8 Propriétés élastiques des composites en compression

Matériau	Module de Young (MPa)	Seuil élastique (MPa)	Déformation élastique (%)
PLA	1673 ± 29	64 ± 0,7	4,93 ± 0,43
PLAmBT10	1864 ± 35	80 ± 0,5	5,99 ± 0,17
PLAmBT20	1906 ± 109	72 ± 2,4	4,86 ± 0,24
PLA/PBS	1625 ± 38	71 ± 1,8	6,57 ± 0,24
PLA/PBSmBT10	1744 ± 20	67 ± 0,8	5,61 ± 0,10
PLA/PBSmBT20	1630 ± 12	69 ± 1,3	6,58 ± 0,3

Si les valeurs peuvent être comparées entre elles, elles ne sont pas pour autant exploitables tout à fait. En effet, La taille des éprouvettes n'a pas permis d'utiliser un extensomètre. Dans le cas de la traction uni-axiale, la force mesurée n'a pas dépassé 500 N, loin des capacités du banc d'essai universel. Dans les essais de compression, en revanche, la force mesurée s'est approchée de 8000 N, ce qui est bien plus important. A

cette force-là, il serait nécessaire pour corriger nos données d'obtenir le coefficient avec lequel le banc d'essai lui-même se déforme.

Des observations sont faites sur des éprouvettes après l'essai de compression, présentées en Figure 44. Aucune rupture totale n'a été observée, compte tenu de la forme des éprouvettes choisie. Cependant, une rupture partielle peut être observée, sur les contours extérieurs des éprouvettes des composites à matrice PLA. La compression des éprouvettes provoque une déformation en barillet, contraignant les fils imprimés sur le contour en traction. Si le PLA, réputé fragile, est déformé plastiquement, dans le cas des matériaux supposés plus fragiles, les composites à base de PLA, les contours ont effectivement présenté une rupture, contrairement aux composites à matrice PLA/PBS. Une hypothèse pourrait être avancée sur la déformation plan des éprouvettes plus grande pour les composites à matrice PLA. Cependant, la rigidité de celles-ci est similaire ou plus grande que celle des éprouvettes à matrice comportant du PBS. Cela implique que, pour la force finalement appliquée, la déformation verticale des éprouvettes à matrice de mélange est plus grande ou égale à celle des éprouvettes à matrice PLA. Supposant que le coefficient de Poisson est le même d'une matrice à l'autre, la déformation dans le plan est égale ou plus grande dans le cas des composites à matrice mélange que dans le cas des composites à matrice PLA, donc au même étirement des contours des éprouvettes.

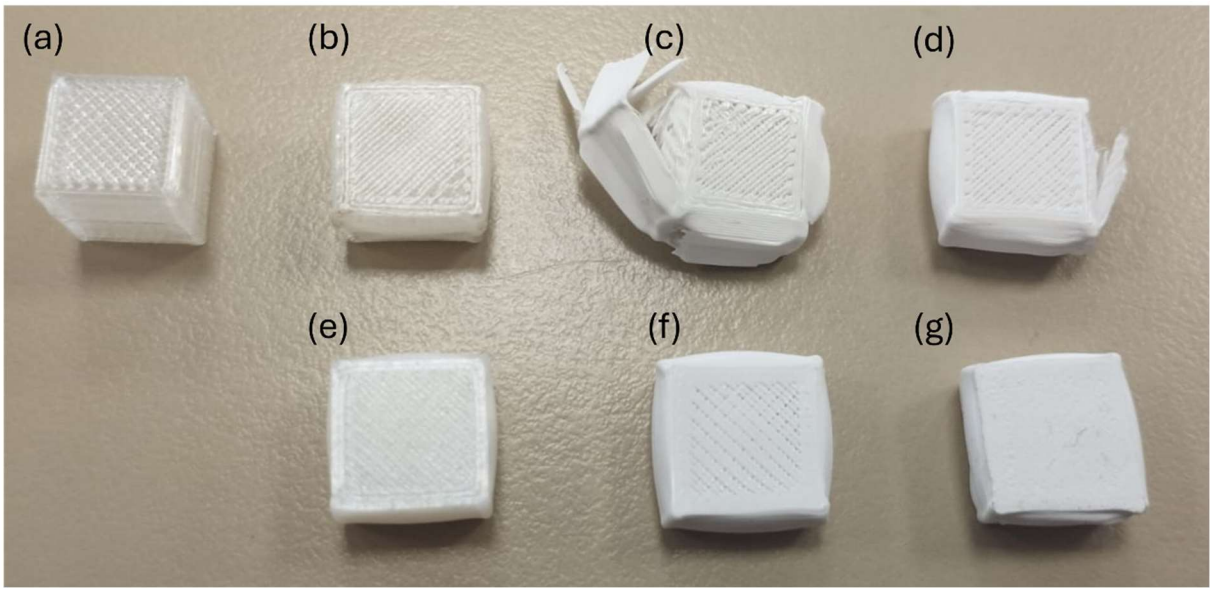

Figure 44 Observations des éprouvettes de compression. Éprouvette non déformée (a), éprouvettes de PLA (b) et ses composites à 10 et 20%m/m (c et d), éprouvettes de PLA/PBS (e) et ses composites à 10 et 20 %m/m (f et g).

III. D. 3. Flexion 3-points

Si la flexion peut se décrire comme la contrainte en compression sur le côté de l'éprouvette en contact avec la flèche et la contrainte en traction sur le côté en contact avec les supports, c'est cette dernière composante qui va guider en premier la rigidité et la résistance. Ainsi, lors de la flexion, il est possible d'observer la traction des cordons composant une éprouvette. Cette observation est d'autant plus évidente quand la coalescence entre ses filaments est difficile.

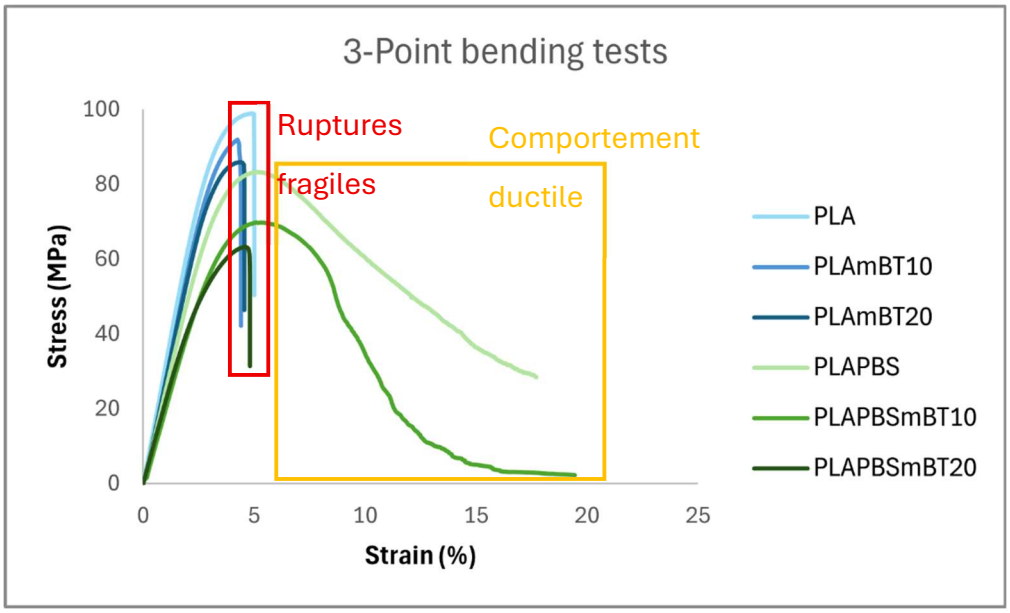

Figure 45 Exemples de courbes de flexion 3-points

La Figure 45 représente les courbes contrainte/déformation des différentes formulations. Le comportement mécanique en flexion montre que le PLA et ses composites sont fragiles, là où le mélange PLA/PBS permet d'obtenir un comportement plus ductile. Cependant, il est apparent sur ces courbes que le mélange PLA/PBS a le meilleur comportement une fois la déformation élastique passée, avec une diminution moins brutale de la contrainte que le composite présentant 10 %m/m de céramique. Le composite comportant 20 %m/m de céramique rejoint quant à lui les composites à matrice PLA, ayant une rupture fragile. Les propriétés plastiques des éprouvettes n'étant pas facilement quantifiables, la rupture n'étant pas franche pour les éprouvettes ductiles, seules les propriétés élastiques sont analysées dans le Tableau 9.

Tableau 9 Propriétés élastiques des composites en flexion 3-points

Matériau	Module de flexion (MPa)	Seuil élastique (MPa)	Déformation élastique (%)
PLA	3211 ± 66	100 ± 2	4,8 ± 0,2
PLAmBT10	2930 ± 141	90 ± 3	4,4 ± 0,2
PLAmBT20	3178 ± 201	90 ± 3	4,2 ± 0,2
PLA/PBS	1625 ± 38	71 ± 2	6,6 ± 0,3
PLA/PBSmBT10	2266 ± 306	73 ± 9	5,2 ± 0,4
PLA/PBSmBT20	2208 ± 126	63 ± 2	4,4 ± 0,6

Le PLA et ses composites présentent une rigidité similaire en flexion. Cependant, la rupture intervient plus tôt pour les composites que pour le PLA seul. La matrice de mélange est quant à elle moins rigide que le PLA et ses composites. Cependant, la fin de son domaine élastique intervient pour une déformation plus importante. Les composites à matrice PLA/PBS, bien que plus rigides que la matrice seule, peinent à égaler les composites à matrice PLA, quoiqu'ils restent dans la même échelle de valeurs.

La composante de traction inhérente à l'essai de flexion va aussi nous permettre de voir une rupture en traction sur les cordons individuels composants l'éprouvette. L'impression selon les sens de remplissage alternés entre 45° et -45° a effectivement empêché un écrasement de l'éprouvette et donc le décalage des filaments pour combler les lacunes créées par l'impression.

III. D. 4. Mesure de la ténacité

Les formulations présentant du PBS ayant une déformation plastique avant de rompre, cela a été vérifié si cet effet se retrouve sur leurs ténacités avec des essais de choc Charpy. Les mesures sont résumées dans le Tableau 10, les ténacités sont données en kJ/m^2.

Tableau 10 Ténacités des différentes formulations

Taux de renfort / Matrice	PLA	PLA/PBS
0 %	16,6 ± 1,6 kJ/m^2	17,0 ± 5,0 kJ/m^2
10 %	10,3 ± 3,9 kJ/m^2	15,2 ± 0,8 kJ/m^2
20 %	14,7 ± 1,3 kJ/m^2	15,5 ± 1,3 kJ/m^2

Pour les valeurs présentant les écarts-types les plus bas (< 2 kJ/m^2), les valeurs restent proches les unes des autres. Effectivement, une rupture retardée par des cordons plus ductiles non touchés par une fissure ne signifie pas plus d'énergie emmagasinée avant rupture, pour un essai de choc. La déformation étant instantanée, il n'y a pas de réorganisation interne comme il peut y en avoir dans un essai continu en flexion 3-points, changeant la partie contrainte en traction au fur et à mesure de l'essai. Pour revenir sur les écarts-types, les essais de choc Charpy nécessitent généralement plus de réplicas que les essais continus.

L'étude de Xue *et al.* fait mention d'un mélange PLA/PBS 90/10 %m/m dont la ténacité a été testée[97]. Dans leur étude, pour ce mélange, la ténacité est d'environ 5 kJ/m^2. Les formulations testées ici ont donné des résultats bien supérieurs. Cependant, leurs essais sont réalisés sur des éprouvettes entaillées, ce qui rend notre comparaison plus difficile. De plus, les auteurs ont vu une légère augmentation de la ténacité avec l'ajout de 10 % de PBS. Il est donc bien possible que leur ténacité augmente encore avec un mélange 80/20.

L'effet du PBS sur les essais de ténacité, dans les tests effectués ici, n'a pas été déterminant, bien moins que dans l'étude de Xue *et al*. Cependant, l'ajout de PBS a réduit la rigidité des matériaux testés ici dans le cas des essais de flexion. Ceci est contrebalancé par l'apparition d'un effet ductile qui joue en notre faveur.

III. E. Observations microscopiques des éprouvettes de flexion

L'effet ductile observé dans les éprouvettes comportant du PBS est observé par µ-tomographie à rayons X pour en connaître les différents facteurs. Des images obtenues à partir des reconstructions sont disponibles dans la Figure 46.

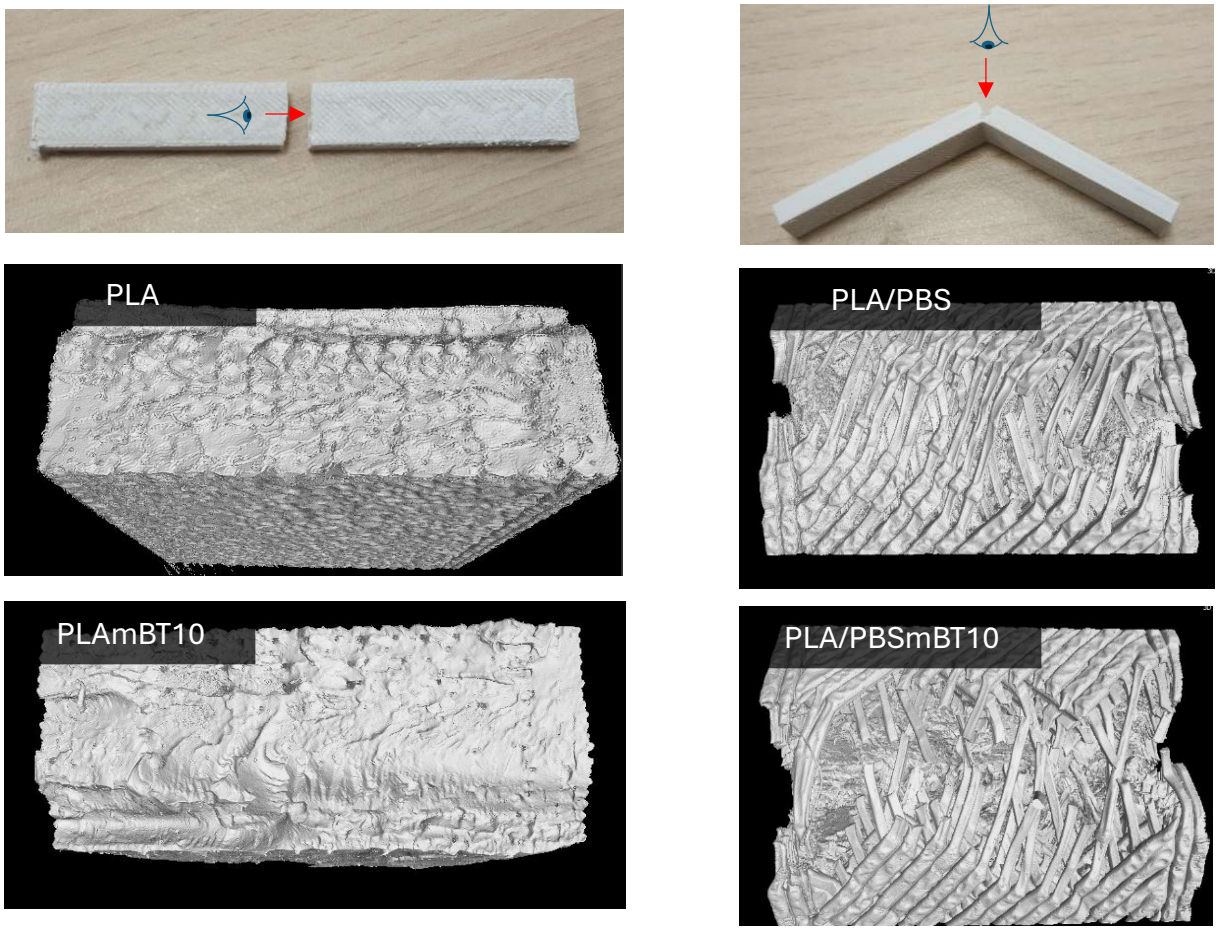

Figure 46 Observations macro et de µ-tomographie de ruptures fragiles et ductiles.

Les observations microscopiques ont permis d'identifier les deux types de ruptures des éprouvettes. Une rupture fragile pour le PLA et les composites à matrice PLA, ainsi que pour le composite à matrice de mélange et 20 %m/m de renfort. Ces éprouvettes n'ont pas de déformation visible sur leur faciès de rupture et celui-ci apparaît lisse.

Pour la matrice PLA/PBS et le composite issu de cette matrice, avec 10 %m/m de renfort, la rupture se produit après la déformation plastique de certains cordons composants l'éprouvette.

Il est important de noter que tous les cordons constituant ces éprouvettes ne se déforment pas de manière identique avant rupture. Sur la Figure 46, deux types de formulations sont observés à travers la proportion de cordons restés intacts à la fin de l'essai. Selon ce critère, la matrice semble plus ductile que le composite. La distinction entre cordons rompus et non rompus est rendue possible par la capacité à différencier visuellement les cordons entre eux, ce qui n'est pas le cas pour les formulations fragiles où les filaments apparaissent comme un ensemble indifférencié. Ceci est plus flagrant par l'observation des faciès de ruptures par micro-tomographie à rayons X (Figure 47).

La cohésion des cordons est donc un facteur de plus dans la ténacité de nos éprouvettes, car l'interface de ces cordons arrêtent la fissure. Au contraire, une bonne interface entre nos cordons va impliquer une bonne transmission de la fissure et ainsi une rupture solidaire des cordons impliqués.

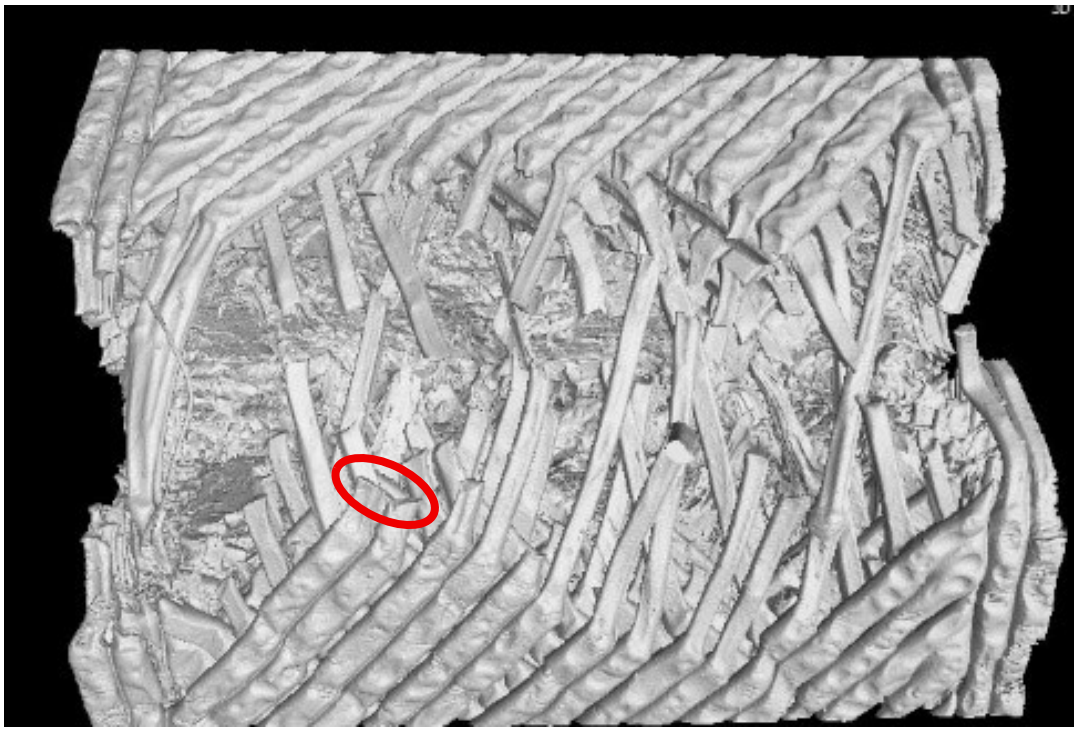

Figure 47 Cordons solidaires d'une éprouvette déformée plastiquement.

Cette observation est d'autant plus flagrante en se référant aux observations macroscopiques des éprouvettes de traction uni-axiale. Les cordons rompus divergent dans la partie qui a été déformée, indiquant que le cisaillement entre les cordons déformés différemment est plus important que la cohésion.

En plus de la ductilité des cordons indépendants, la déformation plus importante des éprouvettes est donc dépendante de la qualité de l'interface entre les cordons imprimés, avec une déformation macroscopique avant rupture améliorée par une mauvaise interface. Celle-ci peut être pilotée par la mauvaise compatibilité entre les polymères, de façon statistique sur l'occurrence de tel ou tel polymère à la surface du cordon. Elle peut aussi être changée par une sous-extrusion donnant lieu à une mauvaise coalescence entre les cordons imprimés. Enfin, dans notre cas, les deux polymères n'ayant pas le même coefficient de retrait, celui du PBS étant supérieur à celui du PLA, cela peut s'apparenter à une sous-extrusion de notre filament et ce, même si notre diamètre de filament est celui attendu et que les paramètres sont fixés. Il serait donc nécessaire de mesurer le coefficient de retrait de notre mélange pour induire ou limiter cette sous-extrusion au choix.

III. F. Impact de l'environnement simulant le milieu biologique

Dans l'objectif d'utiliser les matériaux de l'étude dans des applications en Santé, des essais de type résistance au choc ont été réalisés sur des éprouvettes préalablement plongées dans un sérum physiologique (solution aqueuse de NaCl 9g/L), pour simuler le milieu biologique. Des essais préliminaires ont été réalisés avec des éprouvettes saturées en eau pour déterminer si l'humidité a un effet sur les propriétés mécaniques. Dans les faits, il a été constaté une augmentation de la ténacité des éprouvettes pour les formulations testées, comme retranscrit dans le Tableau 11.

Tableau 11 Comparaison des ténacités d'éprouvettes séchées et immergées dans de l'eau

Taux de renfort / Matrice	Sec	Immergé
PLAmBT10	10,3 ± 1,6 kJ/m^2	24,3 ± 2,4 kJ/m^2
PLA/PBSmBT10	15,2 ± 0,8 kJ/m^2	30,4 ± 3,6 kJ/m^2

L'effet de l'eau sur des composites hygroscopiques a pu être documenté[161], avec des propriétés mécaniques qui évoluent en fonction du taux d'humidité à l'intérieur du matériau ou des pièces.

A la suite de ces premiers essais de choc, et ceux-ci ne donnant que peu d'informations sur les propriétés mécaniques globales, une étude plus approfondie a été réalisée avec l'aide d'un stagiaire de Licence 3 Sciences Pour l'Ingénieur de l'EiSINe.

Pour cette étude lors du stage, les formulations étudiées sont limitées aux matrices et à leurs composites avec 10 %m/m de céramique. Grâce aux essais précédents, il avait été observé une déformation plastique sur les formulations présentant du PBS. Cette déformation a cependant disparu quand les composites comportent 20 %m/m de céramique. Les géométries étudiées sont le cube pour des essais de compression et les barreaux pour la flexion. Par souci de reproductibilité, les matériaux utilisés sont issus d'une deuxième campagne de formulation, remis en forme de filaments et fabriqués par le procédé d'impression 3D FFF.

III. F. 1. Cinétique de reprise en eau des éprouvettes séchées

En premier, la masse des cubes, de dimensions 10x10x10 mm^3, est mesurée à différents temps après immersion dans une solution saline. Les courbes moyennes de reprise en eau en pourcentage en fonction du temps sont présentées dans la Figure 48.

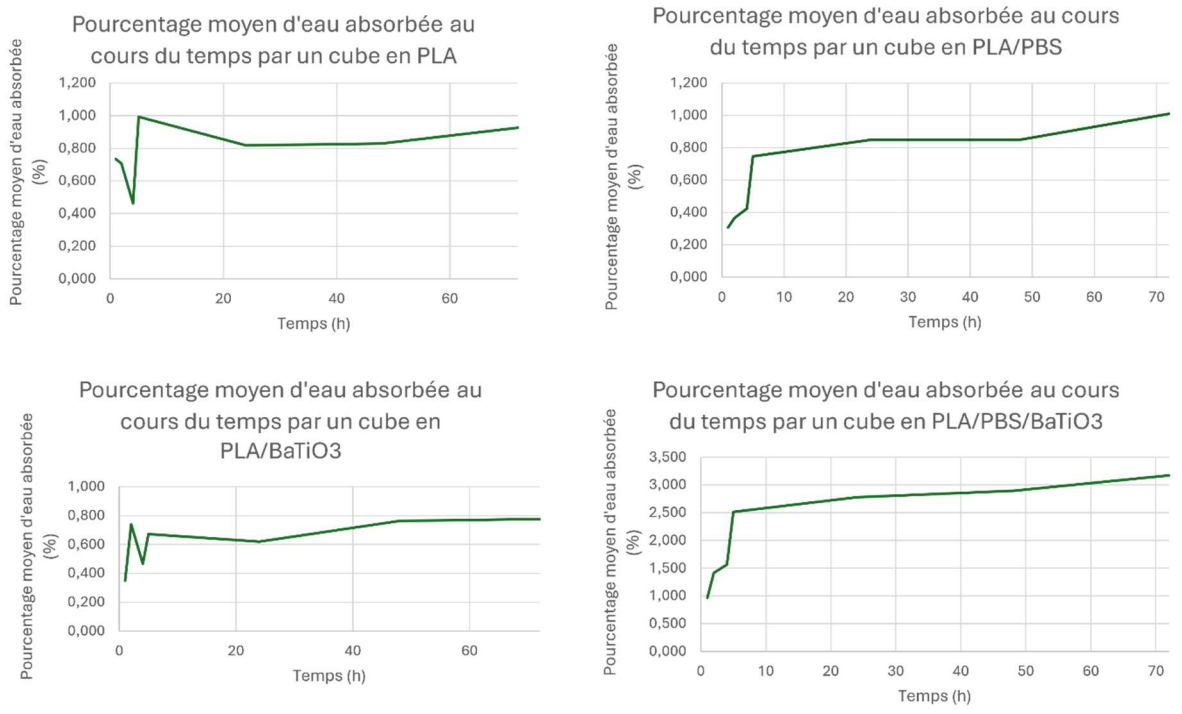

Figure 48 Courbes moyennes de reprise en eau en fonction du temps pour les cubes des différentes formulations.

Pour trois formulations sur quatre, la reprise en eau est inférieure à 1 %. Pour la quatrième, le pourcentage augmente au-delà de 3 %. Les quatre formulations suivent tout de même une tendance similaire, avec une reprise en eau instantanée, puis une faible augmentation sur la plage de temps étudiée. Ces taux d'absorption sont relativement bas par rapport à une étude de Ainin *et al.*[161]. Cependant, la cinétique n'est également pas la même. Ayant constaté un plateau, les essais ont été stoppés après une immersion de 70 heures. Or, les auteurs de l'étude mentionnée précédemment ont vu un plateau après environ 10 jours. Même passé ce délai, une augmentation du taux d'absorption est constatée jusqu'à 30 jours. Les éprouvettes étudiées présentant des porosités fermées mais une moins grande surface spécifique que les structures de Ainin *et al*.[161], un plateau est attendu moins rapidement mais avec un taux d'absorption plus important. L'inverse est constaté. Dans ce cas-ci, il semble que la formulation de leurs matériaux prennent le pas sur la structure interne.

Pour les barreaux, de dimensions 4x10x80 mm^3, les courbes moyennes de reprise en eau en pourcentage en fonction du temps sont présentées dans la Figure 49.

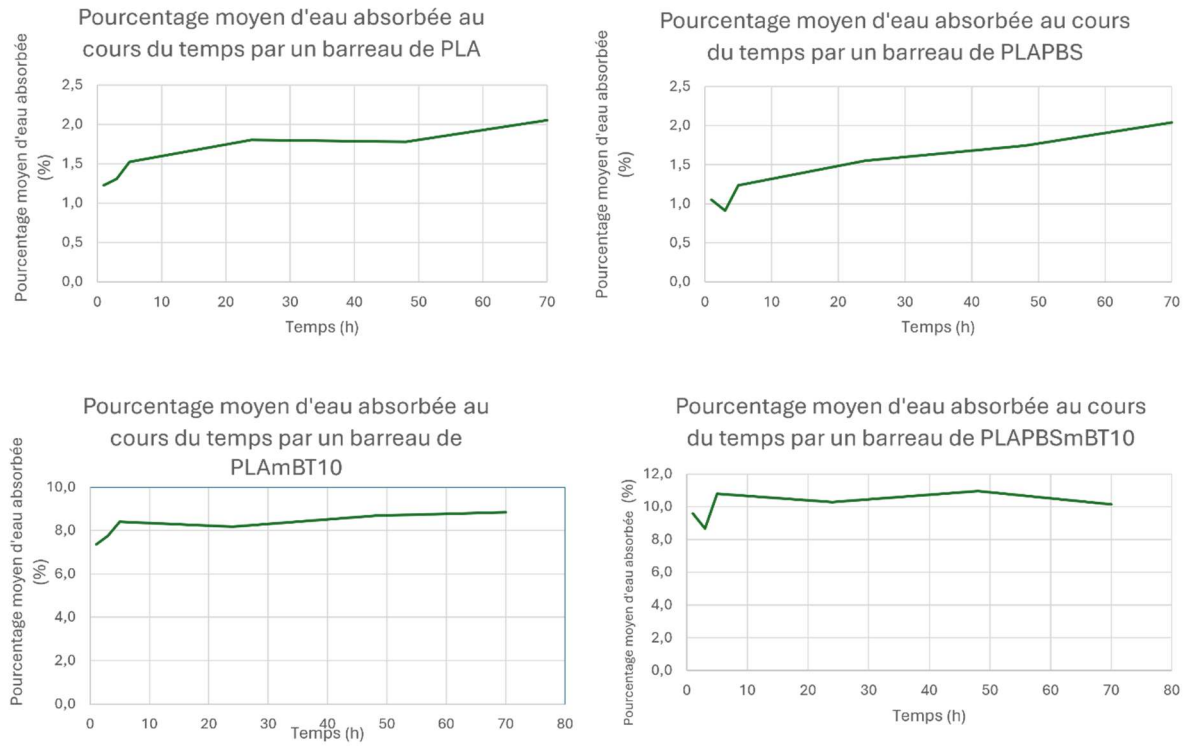

Figure 49 Courbes moyennes de reprise en eau en fonction du temps pour les barreaux des différentes formulations

Pour les barreaux, la reprise en eau est beaucoup plus importante quand les matériaux contiennent du titanate de baryum. Si c'était l'effet du titanate, un effet sur les cubes aurait dû être observé. Plus probablement, la reprise en eau est plus importante à cause du diamètre changeant du filament. Si le filament est plus fin, des espaces sont laissés dans le remplissage, lacunes dans lesquelles de l'eau adsorbée peut se loger. Cette explication est cohérente avec la brusque augmentation dès l'immersion des éprouvettes. Elle est plus flagrante encore si les deux géométries avec la même formulation sont comparées, comme indiqué sur la Figure 50.

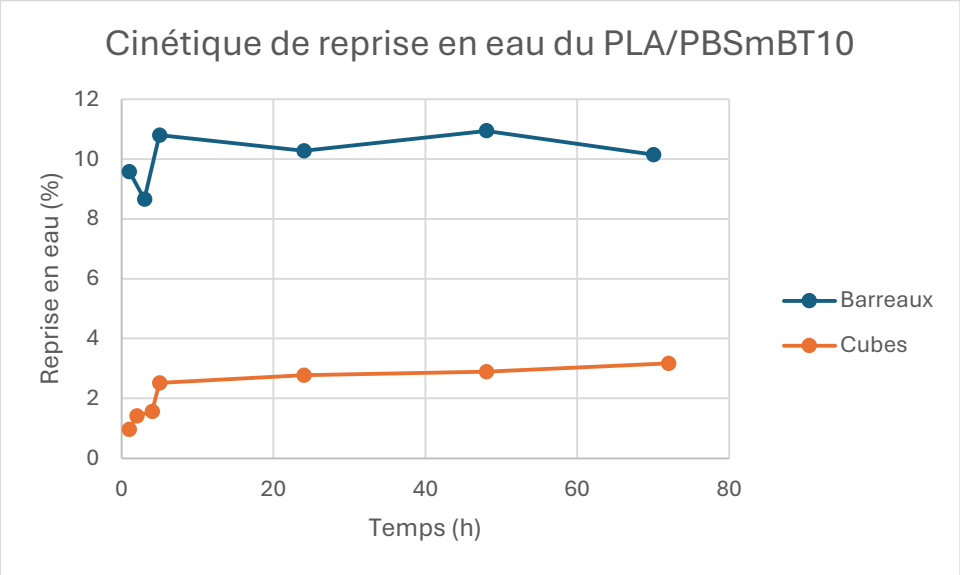

Figure 50 Cinétique de reprise en eau pour différentes géométries.

Les paramètres de tranchage accentuent encore cet effet, les barreaux ayant beaucoup plus de volume de remplissage par rapport au volume de contour, celui-ci présentant une sur-extrusion avec le paramètre de recouvrement.

Enfin, la nature des polymères, quoique hygroscopiques, restent hydrophobes, et ne permettent l'absorption que d'une quantité très faible d'eau, l'eau étant majoritairement adsorbée dans les interstices.

III. F. 2. Essais de flexion

Comme précédemment, les caractéristiques élastiques en flexion sont retranscrites dans le Tableau 12.

Tableau 12 Propriétés élastiques en flexion 3-points de composites secs et humides

Matériau	Echantillons secs		Echantillons humides	
	Module de flexion (MPa)	Limite élastique (MPa)	Module de flexion (MPa)	Limite élastique (MPa)
PLA	1961 ± 90	58 ± 4	2466 ± 183	63 ± 5
PLAmBT10	2380 ± 61	42 ± 4	1890 ± 69	44 ± 3
PLA/PBS	1982 ± 115	67 ± 2	2059 ± 44	58 ± 4
PLA/PBSmBT10	1390 ± 32	42 ± 1	1322 ± 155	36 ± 3

Les essais initiaux avaient vu la ténacité des éprouvettes augmenter avec la présence d'eau. L'hypothèse était que l'eau pouvait servir de lubrifiant interne et/ou externe à notre matériau. Lubrifiant externe au matériau signifiant toujours interne à la pièce, celle-ci étant poreuse. En effet, cet effet lubrifiant aurait pu provoquer un glissement des cordons les uns par rapport aux autres et ainsi éviter une propagation rapide de la fissure. Cette hypothèse de lubrifiant, même externe, ne serait pas cohérente avec une augmentation de la rigidité des pièces en flexion, donc à l'augmentation du module d'Young. Pourtant, dans le cas des matrices, une augmentation de la rigidité avec la présence d'eau est observée. Il est à noter que les matrices ont le plus faible taux d'humidité des formulations, dans le cas des barreaux de flexion. En revanche, les éprouvettes comprenant du titanate de baryum ont un haut taux d'humidité et leur rigidité diminue avec cette humidité. En plus du paramètre géométrique permettant une reprise plus grande en haut, il est possible qu'elle soit adsorbée plus facilement sur la céramique. Enfin, si ce haut taux d'humidité est fonction de la porosité des éprouvettes, donc de la présence de lacunes, celles-ci peuvent aussi expliquer la moins bonne rigidité de l'ensemble de l'éprouvette.

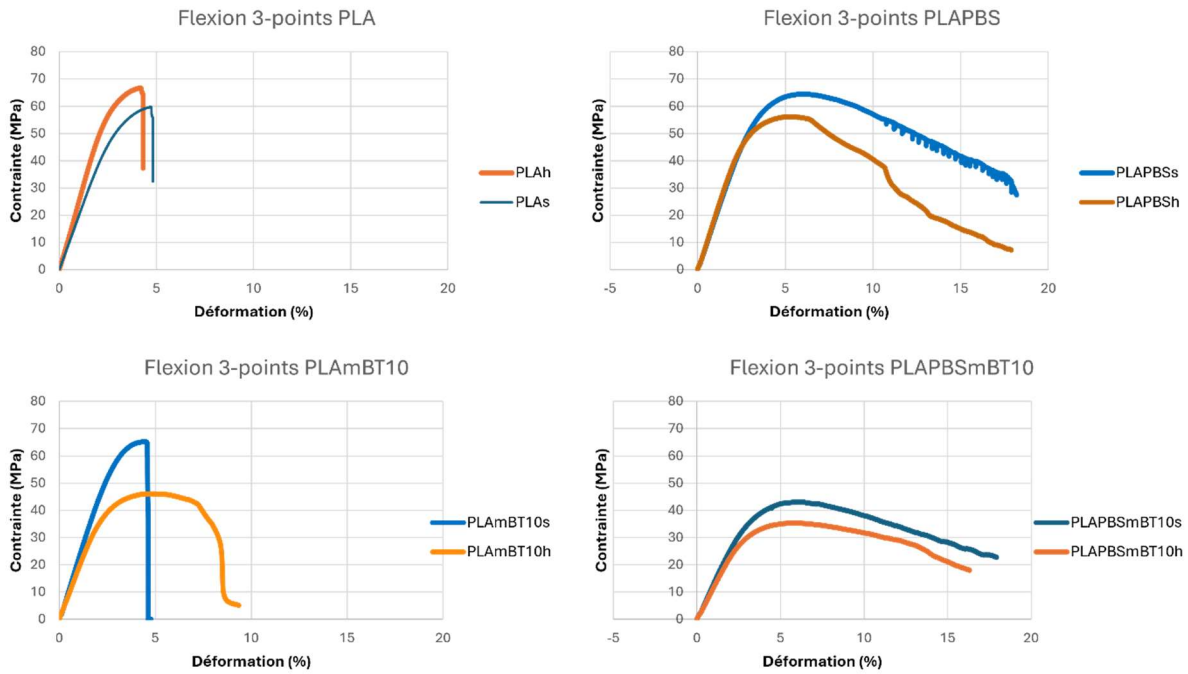

Figure 51 Essais de flexion 3-points sur éprouvettes sèches et humides.

Des exemples de courbe sont représentés dans la Figure 51 pour montrer l'effet de la solution saline sur les éprouvettes de flexion. Tout d'abord, nous pouvons remarquer que l'allure des courbes des éprouvettes sèches est cohérente avec les essais précédemment effectués. Ensuite, nous pouvons voir que l'effet de la solution saline n'est pas flagrant, sauf pour la formulation PLAmBT10, qui aplatit un peu la courbe. Les formulations ne présentant pas de PBS étant fragiles, la transition fragile/ductile ne pouvaient s'opérer que sur celles-ci. Cependant, les barreaux de PLA n'ayant pas absorbé autant de solution, cette transition n'a pas pu avoir lieu. Les deux formulations comportant du PBS, déjà ductiles, n'ont eu aucune transition particulière.

III. G. Conclusions et perspectives du comportement mécanique des composites

Le but de cette étude était l'apparition d'une déformation plastique sur les composites à renfort céramique. Grâce à l'addition d'un PBS de grade injection, il a été montré qu'une formulation à 10 %m/m de céramique présente des déformations plastiques par l'intermédiaire de strictions des cordons imprimés, conjugués à une propagation de fissure diminuée. Le composite à renfort de titanate de baryum a pour objectif premier de permettre d'ajouter un effet piézoélectrique à un scaffold entièrement résorbable. Le PBS étant biodégradable dans le corps, le scaffold est encore résorbable. Cependant, plus de bénéfices sont attendus, les mélanges PLA/PBS ayant démontrés un caractère biocompatible par une meilleure prolifération cellulaire à leur surface que des scaffolds en PLA seul[81].

L'effet piézoélectrique n'est d'ailleurs pas le seul bénéfice du titanate de baryum, celui-ci permettant de rendre les scaffolds plus hydrophiles encore et présentant dans certains cas des propriétés anti-cancéreuses comme indiqué par Ahamed *et al.* [109].

La formulation PLA/PBSmBT10 est donc un bon candidat, tant pour ses propriétés élastiques que pour sa capacité à se déformer plastiquement, pour être utilisée dans des procédés FFF et ainsi répondre aux besoins d'une médecine spécifique à chaque patient, ledit procédé ne nécessitant pas d'usage de poudre au quotidien. La prochaine étape est la caractérisation du caractère piézoélectrique des mêmes composites. Ceci avec l'impact du procédé FFF, procédé plus adapté aux objectifs du prochain chapitre que le procédé SLS, par exemple.

IV. Étude du caractère piézoélectrique de dispositifs architecturés

L'objectif de cette étude est la création et la caractérisation de dispositifs[7] piézoélectriques, à partir de matériaux biodégradables et biocompatibles pour la régénération osseuse.

Les dispositifs utilisés dans cette étude, fabriqués au sein de l'UT&A et l'ITheMM, ont été polarisés et analysés grâce au soutien scientifique et matériel du CERI MP de l'IMT Nord-Europe. Les études se sont portées sur les formulations des matériaux dans un premier temps puis, constatant l'absence d'effet piézoélectrique des biomatériaux dans des dispositifs pleins (remplis à 100 %), (mesuré : 0) des structures architecturées sont étudiées dans un second temps. En effet, la structure interne de la pièce imprimée, qui sera le futur dispositif médical, exerce une forte influence sur la potentielle polarisation de l'implant. Les architectures réalisées ont une structure interne qui comporte des cavités fermées, non connectées à l'extérieur, nécessaires à la polarisation[162]. Ces dispositifs sont polarisés par processus corona dont le principe est rappelé dans la Figure 34. Ce procédé de polarisation est effectué sans contact direct avec des électrodes. Les dispositifs ainsi traités sont analysés avec un d_{33}-mètre appuyant sur la pièce et récoltant les charges électriques grâce à des électrodes à bout rond. Les valeurs présentées sur les illustrations sont les réponses d_{33}, données en pC/N.

IV. A. Éprouvettes à cavités longitudinales

Les premiers essais d'architecture ont été réalisés sur des éprouvettes comportant des cavités longitudinales créées pendant le processus de tranchage.

Ces éprouvettes, quoiqu'étant les plus simples à réaliser, n'ont présenté aucun effet piézoélectrique après polarisation. En effet, comme présenté dans le chapitre 1, l'effet piézoélectrique des architectures polarisées (piézo-électrets) est dépendant de la déformation subie par la structure sous la force appliquée[144]. Le remplissage de densité 50 % n'a pas permis une déformation suffisante pour voir s'approcher les charges

piégées de part et d'autre des cavités. Les valeurs obtenues sont comprises entre -0,1 et +0,1 pC/N.

IV. B. Architectures en nid d'abeille 15 %

Dans un deuxième temps, en s'appuyant sur les études portant sur les piézo-électrets [145], des architectures avec des cavités en prismes hexagonaux droits, pour des plaques d'épaisseur très limitée (soit 2 mm) ont été fabriquées. Cette structure est plus connue sous le nom de « nid d'abeille ». La hauteur de couche est fixée à 0,1 mm pour diminuer l'épaisseur des parois supérieure et inférieure par rapport à l'épaisseur des couches de remplissage. La première couche a été cependant fixée à 0,2 mm pour éviter les problèmes d'adhésion avec le plateau.

IV. B. 1. Fabrication des éprouvettes 60x2bh15

Les éprouvettes présentant un nid d'abeille permettent la mesure au centre d'une cavité. La fabrication de ces éprouvettes comporte plus de difficultés car elle nécessite une couche de pontage pour fermer les cavités et ainsi obtenir les couches supérieures. Les hexagones ayant une largeur de 5 mm entre les parois les plus proches, la couche de pontage a été intégrée aux couches supérieures censées faire l'isolation. Cette intégration permet de n'imprimer que deux couches supérieures pour constituer la paroi et ainsi de garder 1,5 mm d'épaisseur de remplissage architecturé pour une épaisseur globale de 2 mm. Les plaques de dimensions 60x60x2 mm^3 (60x2), comportant une structure en nid d'abeille (beehive ou bh) remplie à 15 %, sont nommées 60x2bh15, illustrées en Figure 52.

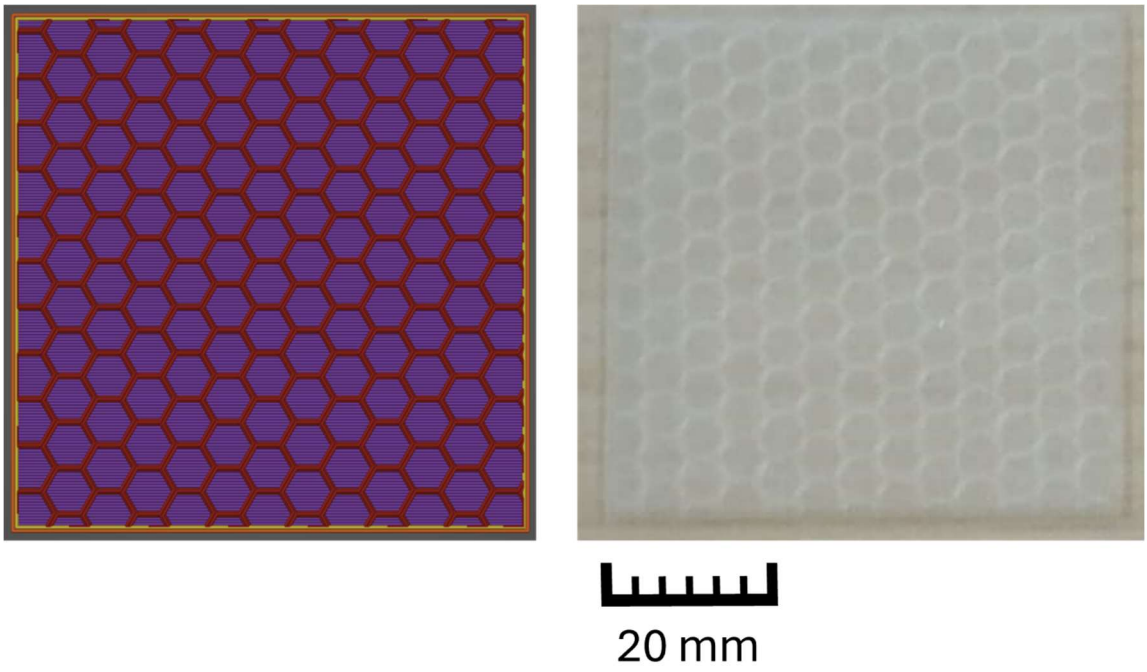

Figure 52 Schéma de remplissage d'une éprouvette 60x2bh15 dans le logiciel de tranchage (gauche) et fabriquée par impression 3D, visible par transparence (droite)

IV. B. 2. Polarisation

Pour chaque essai, 3 éprouvettes sont polarisées à des champs électriques différents. Le dispositif[7] de polarisation corona est un four dans lequel sont introduits des électrodes planaires reliées à un générateur de tension. Celui-ci à une gamme de tensions applicables allant jusqu'à 30 kV. Pendant la manipulation, la tension est augmentée progressivement pour éviter un claquage électrique, phénomène durant lequel un courant passe d'une électrode à l'autre.

Dans la plupart des cas, la polarisation ne change rien quant à l'aspect de nos éprouvettes. Cependant, dans les cas où un claquage est survenu, le courant qui passe entre les électrodes laisse une trace sur notre éprouvette, comme illustré par la Figure 53.

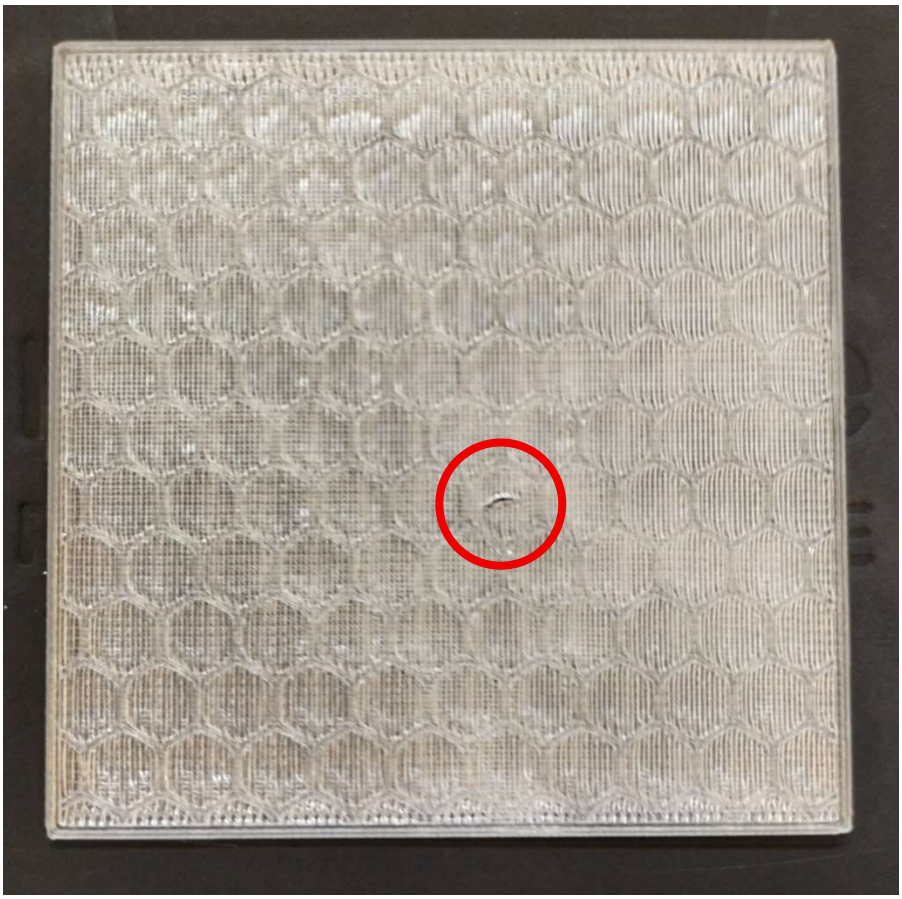

Figure 53 Défaut induit sur une plaque pendant la polarisation.

Le défaut visible ici n'est bien sûr pas dû au hasard. Si un courant a pu passer, c'est parce que la tension était plus élevée que ce que pouvait isoler notre éprouvette en ce point précis. En cause, la mauvaise qualité de la paroi supérieure, celle-ci étant conditionnée par la qualité de la couche de pontage.

Une fois que le claquage est survenu, il n'est pas possible de continuer à appliquer la même tension sur la plaque pendant le temps restant de polarisation. En effet, à la même tension et même à une tension inférieure, dû au défaut induit, le courant peut passer, effaçant la différence de potentiel sur le reste des électrodes. Il est cependant possible de continuer à une tension bien inférieure. Cependant il n'est pas possible d'avoir des indications quant à l'efficacité du processus de polarisation après claquage.

IV. B. 3. Mesures de d_{33}

Les essais ayant lieu à l'IMT Nord-Europe, les mesures ont été réalisées par campagne. La première campagne de polarisation et de mesure a été effectuée sur les architectures à nid d'abeille avec un remplissage de 15 %. Le nombre d'essais a été limité mais il a été cependant possible de dégager une tendance. Sur les différentes formulations testées, seules les éprouvettes de PLA ont permis de mesurer un effet piézoélectrique sortant du bruit, les autres éprouvettes oscillent entre -2 et 2 pC/N. L'éprouvette la plus stable dans le temps est celle pour laquelle nous avons augmenté le plus la tension de polarisation, jusqu'à 20 kV et, ironiquement, celle qui a subi un claquage électrique et présente donc un défaut. Pour cette plaque, nous avons réalisé des mesures de la réponse d_{33} sur chaque cavité en forme d'hexagone. Une carte géographique de ces mesures est présentée en Figure 54.

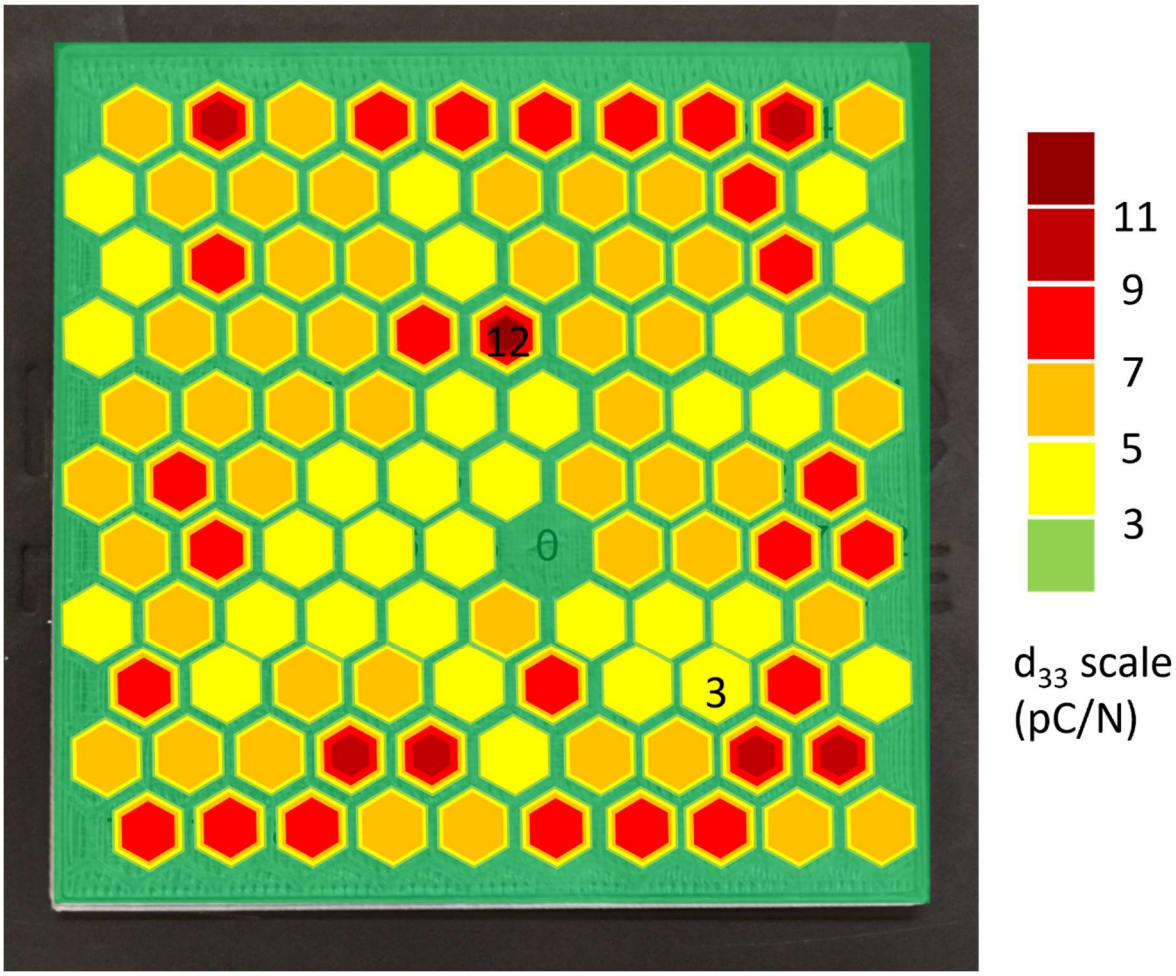

Figure 54 Carte des réponses d_{33} sur une plaque 60x2bh15 en PLA

En premier lieu, une alvéole ne présente aucun effet piézoélectrique. Cela correspond à l'alvéole qui présente le défaut créé pendant l'étape de polarisation. Ensuite, il semble y avoir un effet de bord relatif à la polarisation, avec une concentration d'alvéoles ayant une plus haute réponse piézoélectrique sur les côtés de l'éprouvette. Seule exception, deux cellules au milieu de la plaque avec les scores les plus hauts. Pour expliquer l'effet de bord, une explication possible serait le changement de format des plaques. Les dimensions des électrodes ayant été prévues pour des éprouvettes de 100x100 mm^2, il a été cependant possible de diminuer la taille des plaques à 60x60 mm^2 en changeant le support. Ce dernier, permettant de bloquer le champ électrique, est essentiel pour polariser nos éprouvettes, ce processus n'étant efficace qu'en l'absence de courant. Enfin, à la suite du changement de support, les électrodes sont restées les mêmes, ce qui signifie que celles-ci sont plus grandes que la plaque. Il serait alors possible de schématiser le champ électrique comme sur la Figure 55.

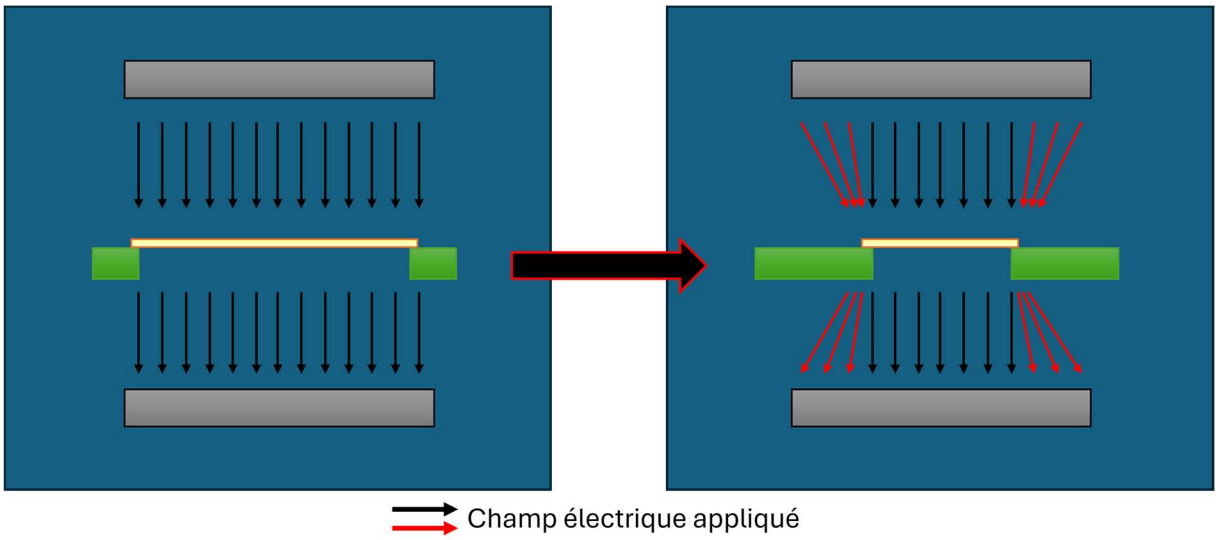

Figure 55 L'effet de bord dans la polarisation de plaques architecturées en fonction de leurs dimensions.

Le remplissage en nid d'abeille a été le cœur de l'étude de Kierzewski *et al.*[145]. Dans leur étude, les auteurs ont rapporté une réponse d_{33} moyenne pour des alvéoles hexagonales avec des taux de remplissage de 5, 10 et 20 %, sur des dispositifs réalisés en ABS. En premier lieu, les auteurs constatent une grande amélioration dans leur réponse quand ils diminuent leur remplissage. Ainsi, la réponse moyenne pour des éprouvettes avec un taux de remplissage de 20 % avoisinait 0 pC/N, ce qui indiquait une

structure trop étroite pour avoir une déformation des parois visées. Quant aux éprouvettes avec un taux de remplissage de 10 %, les réponses moyennes enregistrées, selon les séries, varient de 15 à 25 pC/N. Pour comparaison, sur notre plaque, la réponse piézoélectrique moyenne d'une cellule est de 6,1 ± 1,9 pC/N. Si la méthode de polarisation et le matériau ne sont pas les mêmes, cette valeur entre dans l'intervalle dessiné par l'étude précédemment citée et nous permet d'assurer qu'elle est cohérente avec les conditions de l'essai. Pour être sûrs de pouvoir polariser à un haut voltage, il faut donc nous assurer d'augmenter la qualité de nos dispositifs imprimés, diminuant ainsi les chances de claquage électrique.

IV. C. Architectures en nid d'abeille 5 %

Pour des taux de remplissage différents, la taille des hexagones va changer. La déformation, pour une même force, est donc elle aussi amenée à changer. Pour continuer la comparaison, des architectures nid d'abeille avec un remplissage de 5 % ont été fabriquées.

IV. C. 1. Fabrication des éprouvettes 60x2bh5

Conformément aux conclusions tirées des éprouvettes 60x2bh15, tout en changeant l'architecture pour augmenter la taille des alvéoles, et donc la taille des ponts nécessaires pour faire les couches de la paroi supérieure, la qualité d'impression de celle-ci a dû être améliorée. Plusieurs pistes ont été explorées, dont le changement de température de buse, la vitesse du ventilateur. Ces changements n'ont pas permis de maintenir un pont acceptable, celui-ci s'affaissait et comblait l'alvéole. Finalement, la solution retenue est une couche de pontage spécifique où les cordons sont extrudés à 50 % de leur volume normal. Cette solution, qui peut faire penser à du cordage (*stringing* en anglais), soit des filaments assez fins pour ne pas s'effondrer sur eux-mêmes, permet d'améliorer la qualité de la paroi supérieure au prix d'une couche de remplissage. Dans ce cas-là, les parois supérieure et inférieure ont toutes les deux une épaisseur de 0,3 mm,

ce qui laisse une épaisseur de motif de remplissage de 1,4 mm. Le schéma de remplissage est illustré en Figure 56.

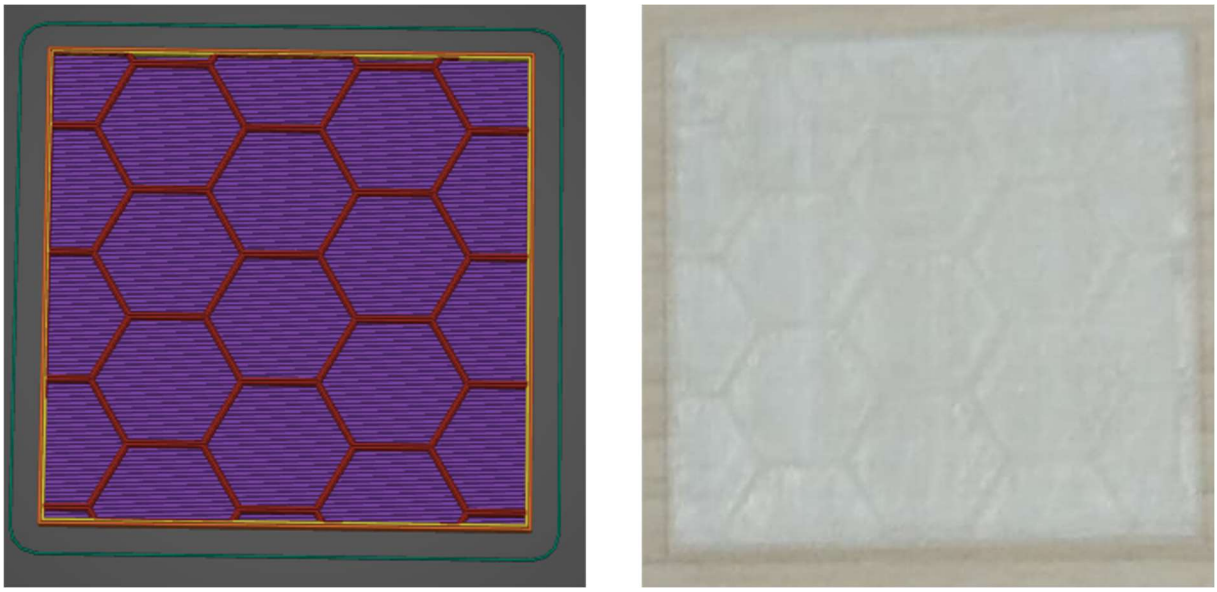

Figure 56 Schéma de remplissage d'une éprouvette 60x2bh5 dans le logiciel de tranchage (gauche) et fabriquée par impression 3D, visible par transparence (droite)

IV. C. 2. Polarisation

La qualité améliorée des nouvelles parois extérieures a permis l'application d'un champ électrique plus grand. Les éprouvettes ont pu être polarisées pour un champ électrique de valeur comprise entre 25 et 30 kV. Certaines éprouvettes ont subi un claquage électrique donc pour celles-ci, la polarisation a été limitées à 25 kV.

IV. C. 3. Mesures de d_{33}

Suivant les cartographies de réponse de la Figure 57, des mesures de d_{33} ont été réalisées pour toutes les formulations testées.

L'effet de bord visualisé sur les architectures nid d'abeille à 15 % de remplissage n'est pas présent sur ces nouvelles architectures. Cependant, en comparant avec les éprouvettes 60x2bh15, les alvéoles qui paraissent être sur les bords ici sont bien plus éloignées des bords en réalité que pour les éprouvettes précédentes. Les valeurs moyennes sont notées dans le

Tableau 13.

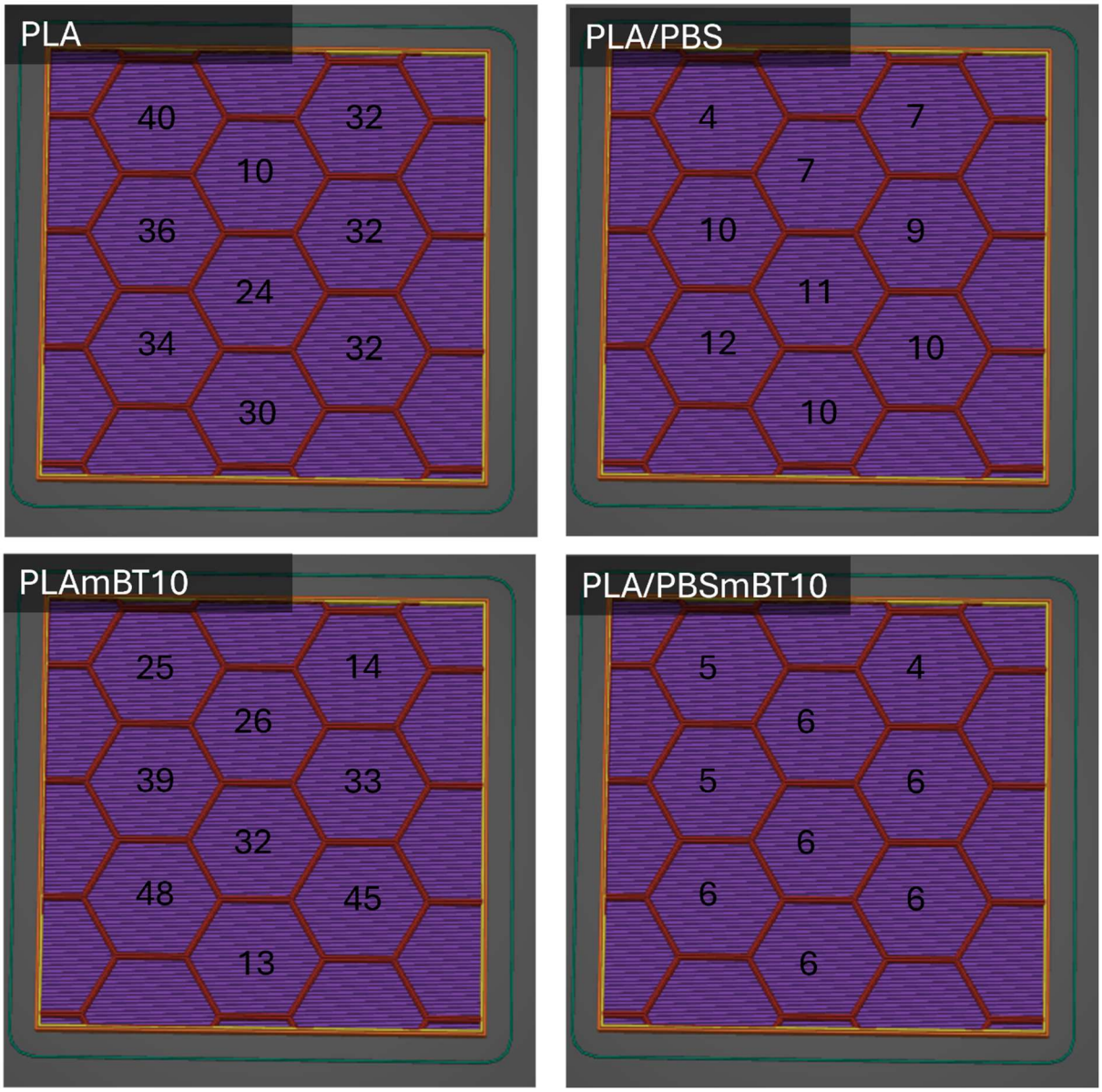

Figure 57 Exemples de cartes de réponses d_{33} pour chaque formulation.

Tableau 13 Valeurs moyennes de réponses piézoélectriques d_{33} pour chaque formulation.

Formulations	Réponse d_{33} moyenne (pC/N)
PLA	30,0 ± 8,7
PLAmBT10	30,6 ± 12,4
PLA/PBS	8,9 ± 2,5
PLA/PBSmBT10	5,6 ± 0,7

Les éprouvettes à matrice PLA ont des réponses d_{33} plus grandes que les éprouvettes à matrice PLA/PBS. La formulation de mélange PLA/PBS était pourtant retenue comme une potentielle meilleure solution que le PLA. En flexion et compression, ce mélange présentait une rigidité moindre que le PLA seul. Ainsi, l'hypothèse d'une plus grande déformation des alvéoles pour la même force était avancée dans le cas de l'architecture en PLA/PBS, et donc une réponse d_{33} supérieure. Cependant, c'est bien en traction que sont sollicitées les parois, car le système s'apparente plus à une paroi encastrée qu'à une flexion. Les essais de traction présents dans le chapitre 3 indiquent que la rigidité du mélange en traction est peu ou prou la même que celle du PLA. A la lueur de ces données, il était attendu d'obtenir une réponse similaire dans les deux configurations. Ceci n'étant pas le cas, un autre facteur entre en jeu. Une deuxième hypothèse est proposée : un mélange de polymère est plus difficile à polariser qu'un polymère seul. Enfin, le caractère diélectrique du PBS, avec une constante diélectrique de 4,8, est bien supérieur à celui du PLA, dont la constante est à 2,9[163]. C'est donc un obstacle de plus à la polarisation du dispositif[7].

IV. C. 4. Profil de réponse piézoélectrique d'une alvéole

Afin de mieux comprendre le comportement piézoélectrique d'une alvéole, en plus d'une valeur moyenne, les réponses d_{33} à plusieurs points de chaque cavité ont été mesurées dans le but de dessiner un profil de réponse en fonction du point de mesure. Pour cela, les réponses ont été prises sur des lignes comme illustré en Figure 58.

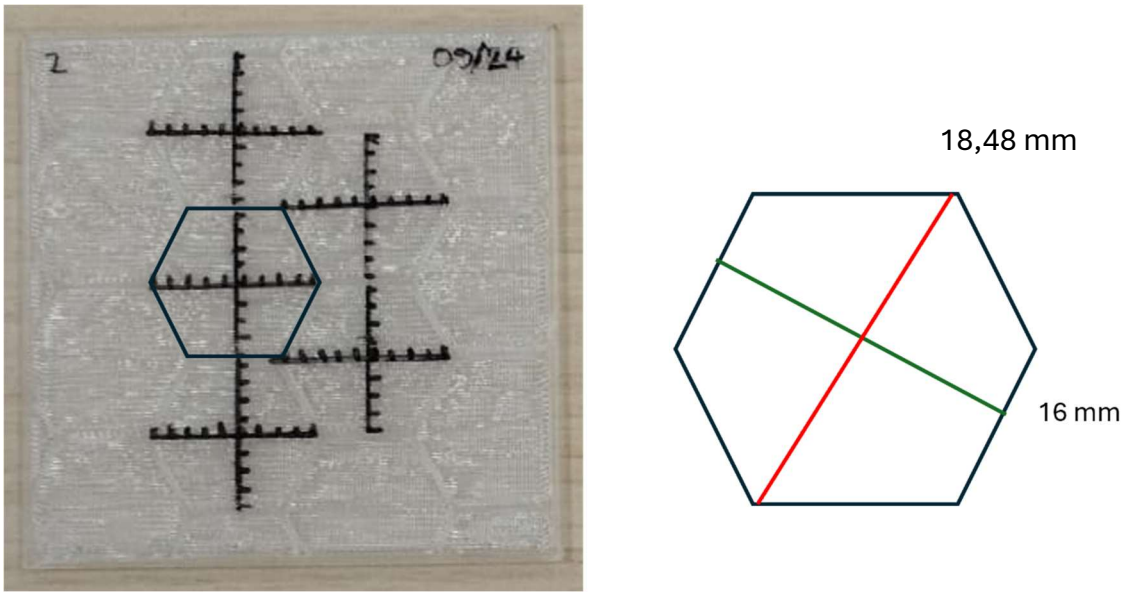

Figure 58 Illustration des points pris pour construire le profil.

Les mesures ont été prises dans cinq alvéoles pour chacune des quatre plaques testées, donc une réponse moyenne sur 20 alvéoles. Les profils moyens sont disponibles sur les Figure 59 et Figure 60.

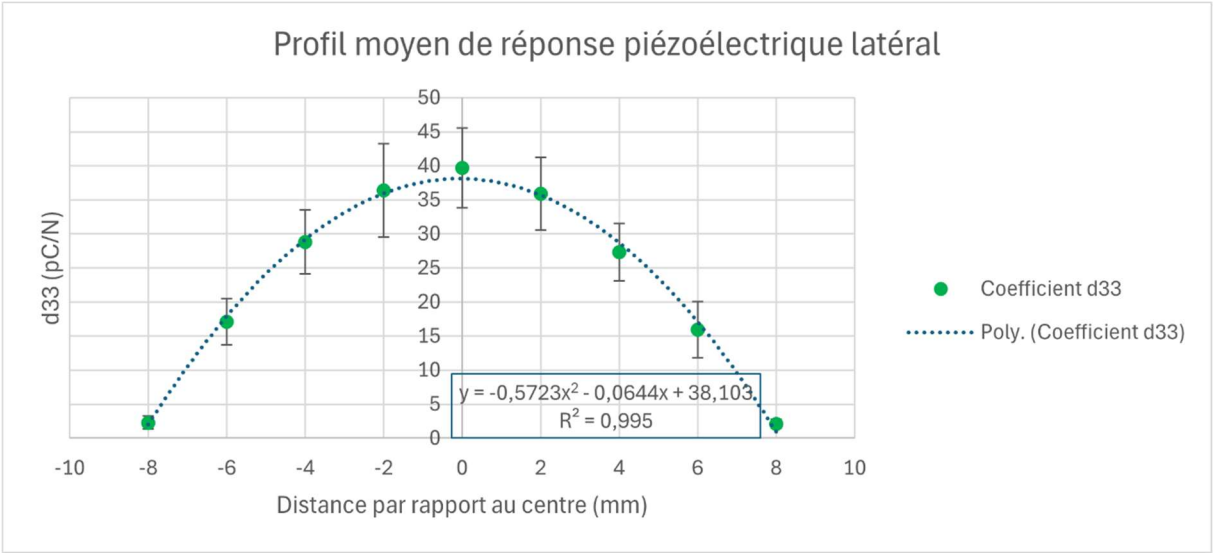

Figure 59 Mesures de d_{33} en fonction de la distance au centre de l'alvéole, sur la hauteur.

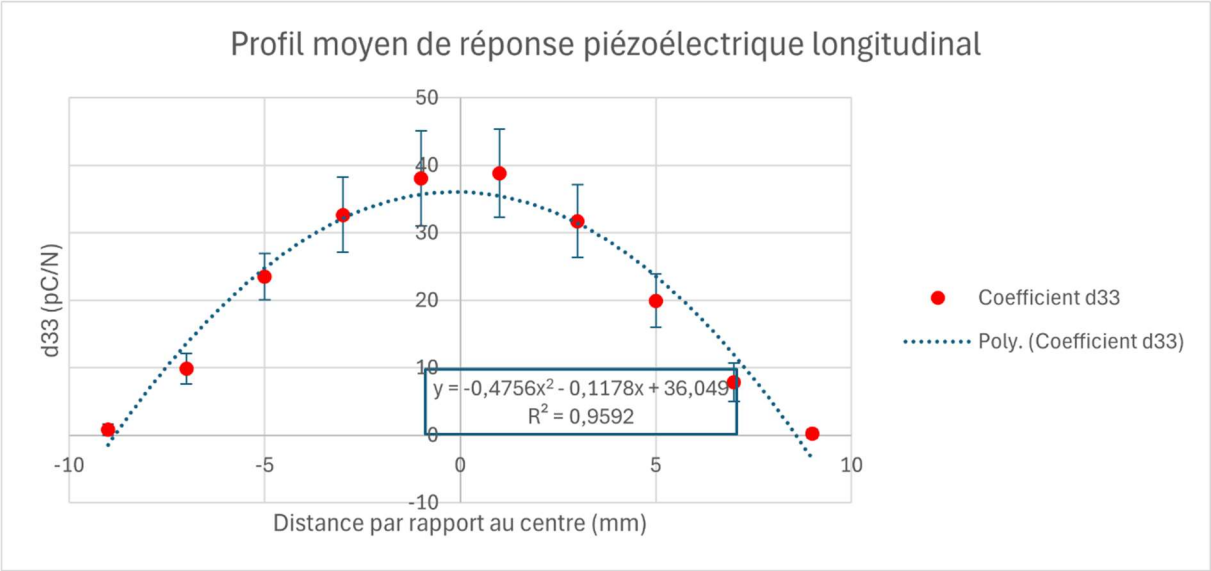

Figure 60 Mesures de d_{33} en fonction de la distance au centre de l'alvéole, sur la diagonale.

L'étude de Kierzewski *et al.* prévoyait des profils théoriques de réponse[145]. Ces profils sont reproduits en Figure 61.

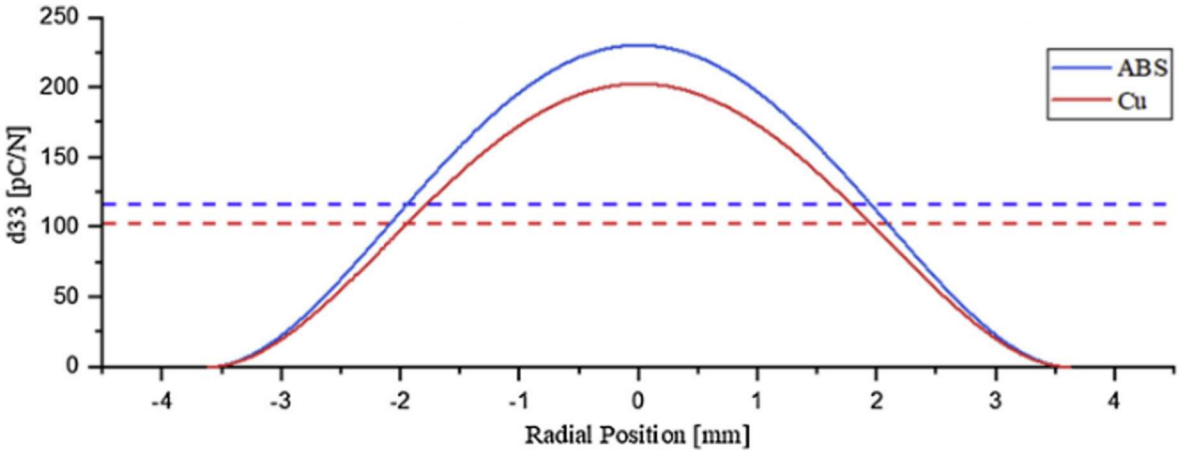

Figure 61 Profil théorique de réponse électrique radial. Figure reproduite depuis Kierzewski et al.[145]

Sur ces profils, l'évolution du d33 avec la position par rapport au centre ressemble à une courbe de Gauss. Les mesures expérimentales sur les dispositifs architecturés suivent la même tendance que les courbes théoriques de Kierzewski *et al.*

IV. D. Comparaison mécanique entre les remplissages 15 % et 5 %

Comme présenté dans le chapitre 1 et vérifié dans ce chapitre, il est nécessaire d'obtenir une déformation importante pour obtenir une réponse électrique. N'ayant pu mesurer le

déplacement en z des parois inférieure et supérieure expérimentalement, il est proposé dans cette partie une première approche simulée du déplacement en z des parois sous la force exercée lors de l'essai. Ce calcul numérique est effectué avec le logiciel RDM 7 et son module « Flexion des plaques ».

IV. D. 1. Conditions de l'essai et approximations

Nous avons décomposé notre cellule en deux surfaces hexagonales, de diagonale et hauteur similaires aux motifs obtenus expérimentalement. Pour simplifier le calcul, les parois sont considérées comme autant rigides l'une que l'autre. Ainsi, le poinçon qui est fait au-dessus et en dessous d'une cavité, de force 3 N, s'apparente à la flexion de chaque surface sous la force de 1,5 N. Une illustration est disponible en Figure 62.

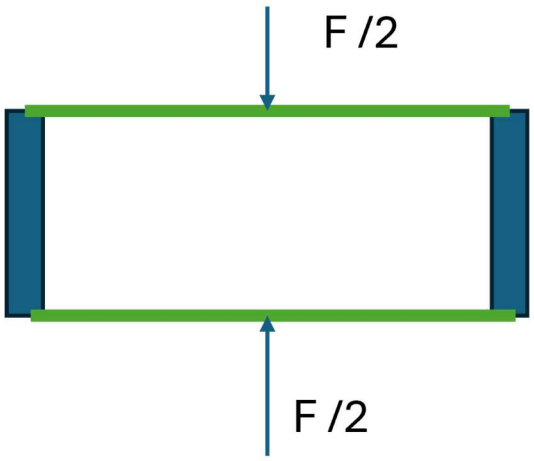

Figure 62 Schéma pour l'approximation 1 du calcul mécanique théorique

N'ayant pas de glissement sur les murs délimitant sur lesquels repose cette surface, les bords de celle-ci sont encastrés. Le module d'Young en traction de la paroi est fixé à 1211 MPa, cette valeur étant récupérée des essais en traction effectués dans le chapitre 3 (cf III.D.1)

IV. D. 2. Déplacement en z sous une force de 1,5 N

Le calcul effectué avec RDM 7 nous permet d'obtenir le déplacement en z aux différents points de la paroi pour une force appliquée en un certain point. Dans la Figure 63, cette

force est appliquée au centre d'un hexagone correspondant au motif des plaques 60x2bh5.

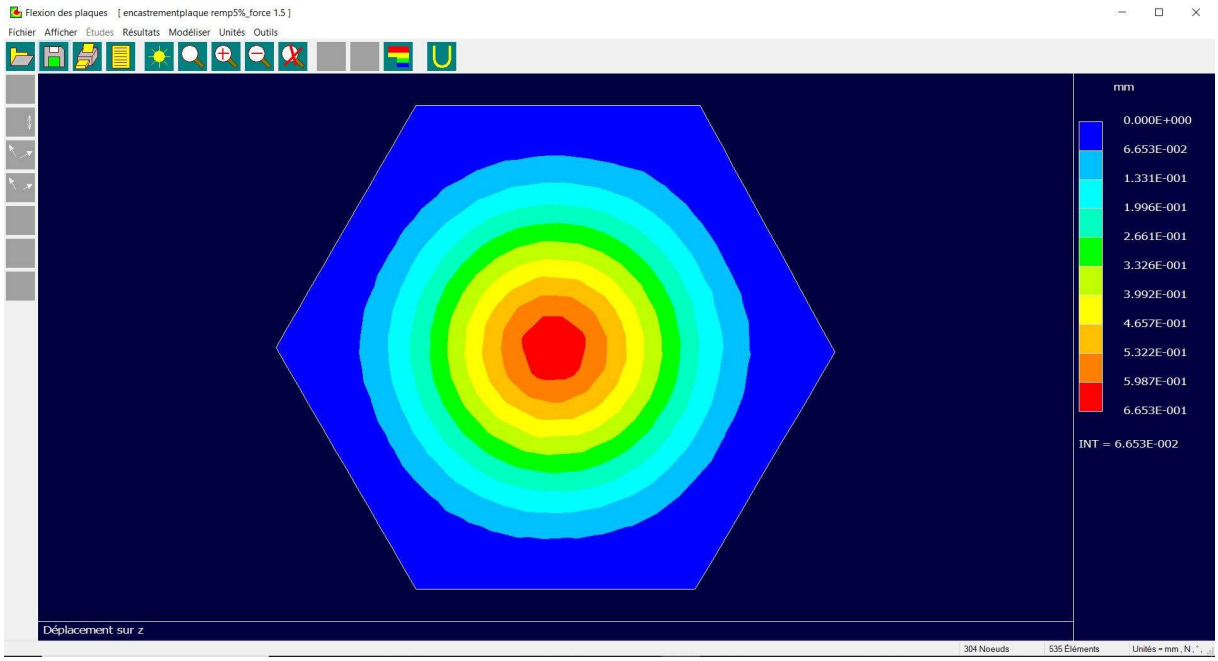

Figure 63 Déplacement z d'une surface correspondant à une alvéole de plaque remplie à 5 % contrainte en son centre.

Dans cette figure, le déplacement est donné pour la surface d'une grande alvéole, dans le cas des dispositifs remplis à 5 %. Si le schéma pour une plaque remplie à 15 % est le même, les valeurs sont en revanche moins élevées. En effet, la valeur maximum au centre atteint 0,67 mm pour une éprouvette remplie à 5 % et 0,06 mm pour une éprouvette remplie à 15 %. Le logiciel permet d'illustrer cette différence grâce à une coupe faite dans la hauteur de l'hexagone (Figure 64).

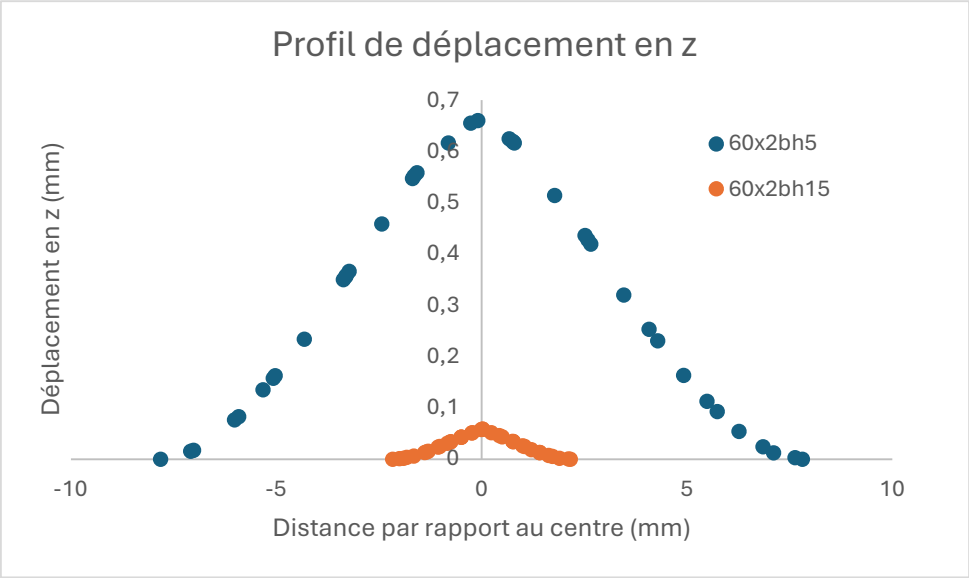

Figure 64 Profil théorique de déplacement en z sur la hauteur de l'hexagone.

Le calcul théorique apparaît d'ailleurs cohérent avec la réalité. L'application d'une force supérieure à 3 N perturbait la réponse électrique pour les dispositifs remplis à 5 %, la cause la plus probable de cette perturbation étant le contact entre les deux parois. Le calcul théorique de déplacement indique un rapprochement de 1,34 mm, pour une épaisseur disponible de 1,4 mm. Les courbes reproduites dans la Figure 64 sont utilisées pour illustrer le déplacement global par rapport à la taille de l'alvéole dans la Figure 65.

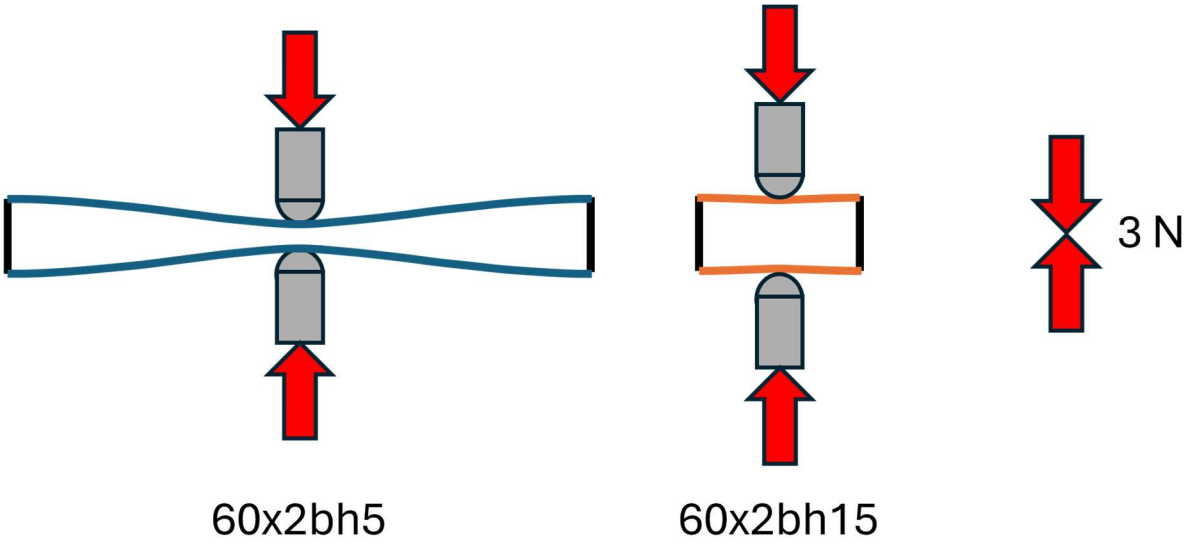

Figure 65 Schéma d'une coupe d'alvéole déformée sous une force de 3 N appliquée au centre.

Dans la Figure 65, il apparaît de façon plus flagrante que la déformation de la cellule du 60x2bh15 est quasiment égale à 0 % et n'induit aucune réponse électrique dissociable du bruit de fond.

IV. D. 3. Corrélation entre l'analyse mécanique et le profil de réponse piézoélectrique

En reprenant le profil moyen de réponse piézoélectrique expérimental en IV.C.4, il est différent de la coupe en déplacement z présentée en IV.D.2. En effet, ce dernier est construit avec l'application d'une force au centre de l'alvéole. Pour se rapprocher du profil expérimental, il faut refaire le calcul du logiciel pour l'application de cette force en différents points tout le long de la coupe. Pour chaque point d'application de force, le déplacement en z sera au maximum à l'endroit de l'application de cette force. Le profil mettant à contribution tous les points d'application de la force est représenté en Figure 66. Ainsi, en prenant le maximum de chaque courbe, un profil qui correspond de façon plus ajustée au profil expérimental de réponse électrique peut être tracé.

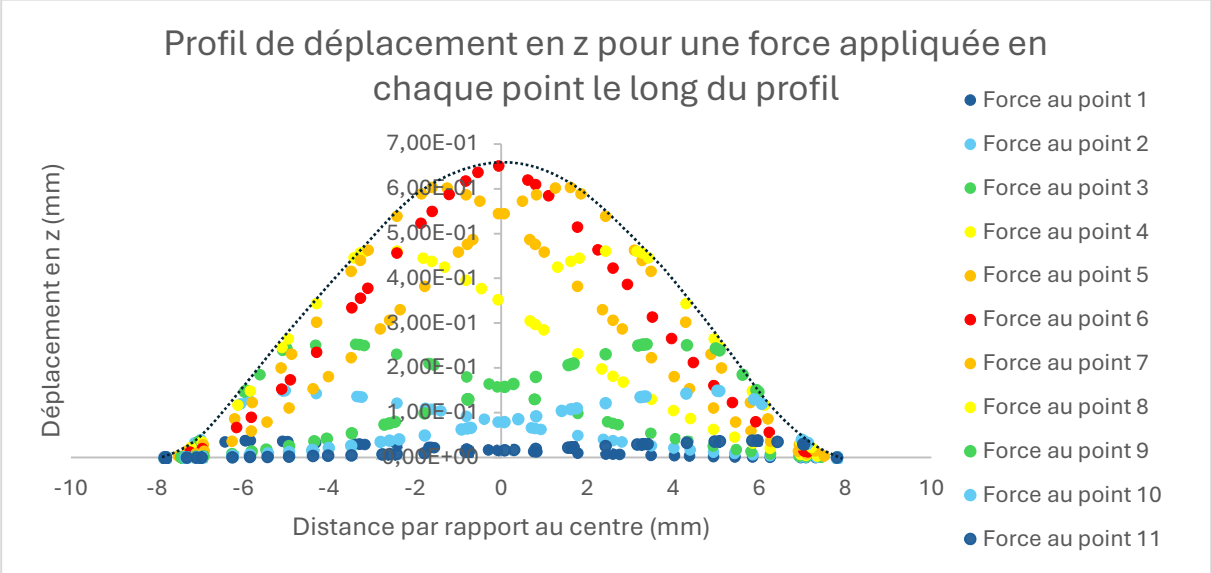

Figure 66 Profil de déplacement en z pour une force appliquée en chaque point le long du profil

Pour mettre en perspective ces résultats, les courbes de la Figure 66 sont superposées au profil expérimental précédemment établi en Figure 59. Cette superposition est présentée en Figure 67.

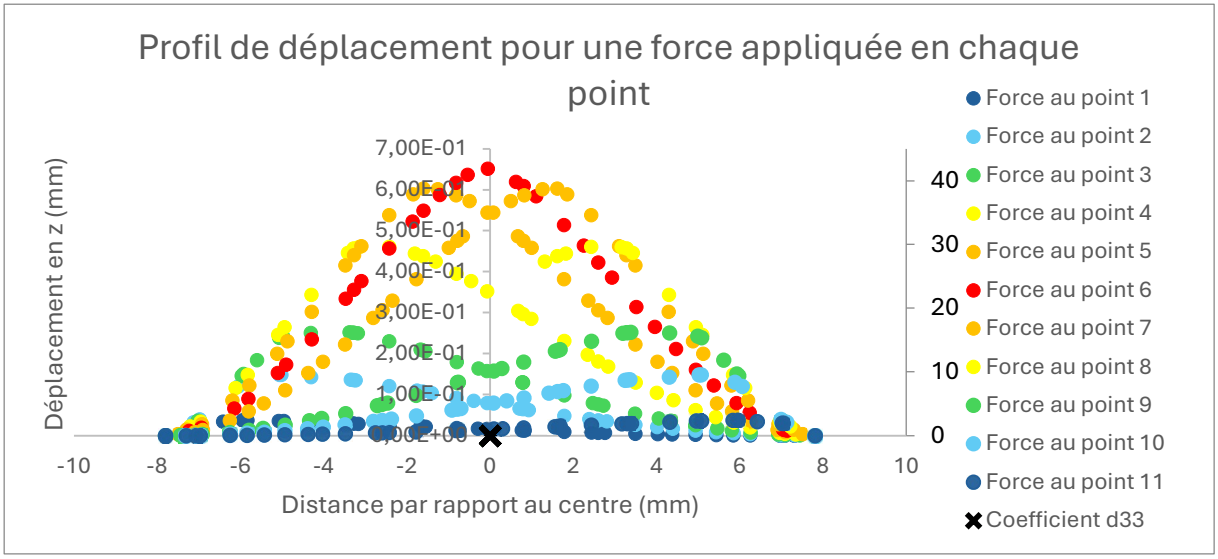

Figure 67 Profil de déplacement en z théorique pour une force appliquée en chaque point le long du profil, superposé au profil expérimental de réponse électrique (croix)

IV. E. Influence du milieu aqueux sur l'évolution du caractère piézoélectrique des dispositifs

A titre d'essai préliminaire, une éprouvette de chaque formulation a été plongée dans un seau d'eau du robinet. L'idée de ce test est de déterminer l'évolution de l'effet piézoélectrique des dispositifs dans une eau présentant des ions. Le transfert de charge étant limité en absence d'ions, une eau du robinet se rapproche finalement plus des fluides biologiques de ce point de vue.

Après 12 semaines d'immersion, chacune des éprouvettes a conservé son effet piézoélectrique, particulièrement la plaque de PLA seul, qui conserve des valeurs comprises entre 20 et 30 pC/N, ceci à l'exception de l'éprouvette de la formulation PLAmBT10. Cette dernière est aussi la seule plaque qui a contenu de l'eau dans les alvéoles de la structure ; les autres plaques sont restées étanches à l'eau.

D'après ce test préliminaire, l'hypothèse selon laquelle les charges piégées dans les alvéoles ne sont plus disponibles pour l'effet piézoélectrique après contact avec de l'eau présentant des ions serait validée.

D'autres essais sont envisagés pour :

- Répéter et confirmer ces résultats
- Changer de milieu d'immersion
- Contrôler l'état de dégradation du matériau au cours de l'essai.

IV. F. Conclusions et perspectives de l'étude du comportement piézoélectrique des dispositifs imprimés

Dans cette étude, un effet piézoélectrique a été induit dans des architectures imprimées en 3D, cela par l'application d'un champ électrique sans contact. Les architectures et les paramètres d'impression ont été optimisés en ajoutant une couche de pontage pour diminuer les claquages électriques et la variabilité entre les échantillons.

Pour mieux comprendre le rapport entre les propriétés mécaniques de nos dispositifs[7] et leur réponse piézoélectrique, des mesures ont été prises tout le long d'une coupe de nos alvéoles. Ces mesures piézoélectriques ont été corrélées au déplacement des parois et donc à la déformation globale de l'alvéole, ceci par des calculs numériques.

Plusieurs points restent cependant à étudier. Il sera nécessaire de mesurer le déplacement en z de nos parois de manière expérimentale (DMA, essais mécaniques sous tomographe). De plus, l'unique propriété piézoélectrique mesurée ici est le d_{33}, soit une seule donnée de la matrice de réponse du comportement piézoélectrique. Celui-ci peut d'ailleurs être amélioré. En effet, si l'alvéole est contrainte dans son ensemble, des charges peuvent apparaître sur toute sa surface. Cependant, le PLA n'étant pas un matériau conducteur, il se peut que nous ne récoltions pas toutes les charges en surface. Il serait donc nécessaire de faire un revêtement conducteur sur les parois de nos alvéoles, à l'image de ce qu'ont réalisé Lovell *et al.* avec de l'indium[64]. D'autres données de la matrice piézoélectrique pourront être récoltées. Par exemple, il serait intéressant d'obtenir le d_{14} sur une alvéole ou sur la plaque entière. Plus que les propriétés isolées, propres à chaque cellule, il serait important d'observer les propriétés de notre plaque entière, ceci pour convenir des meilleures applications, si ce n'est dans le domaine médical.

Dans cette étude, l'effet des formulations n'a pas été déterminant dans la valeur de d_{33}. En effet, les contraintes subies par les parois étant proches de la traction, la contrainte n'a pas pu être transmise aux renforts céramiques. Ceux-ci n'étant finalement pas contraints, ils n'ont pu déployer leur effet piézoélectrique. Le mélange PLA/PBS, qui présente par ailleurs des propriétés ductiles avantageuses, mises en avant dans le

chapitre 3, nécessite plus d’essais pour être viable comme matériau pour les piézo-électrets.

Conclusion générale

Dans cette étude, il était question de la fabrication additive de nouveaux biomatériaux pour concevoir des scaffolds présentant un effet piézoélectrique pouvant aider à la régénération.

L'état de l'art a permis de dessiner les contours d'un cahier des charges grâce aux propriétés de l'os naturel, tout en définissant les propriétés étudiées. De plus, les principaux candidats pour l'ingénierie tissulaire osseuse ont été extensivement étudiés dans la littérature. Plus que les propriétés mécaniques de l'os, des matrices polymères rigides et biorésorbables ont été sélectionnées, jusqu'à retenir le mélange entre le PLA et le PBS, alliant rigidité pour le premier et ductilité pour le deuxième. Les PHAs, quoique biorésorbables, rigides et avec un potentiel piézoélectrique, ont été écartés au moment de la formulation pour leur dégradation rapide au cours des différentes extrusions. Le PCL, quant à lui, présente des propriétés souhaitables mais n'est cependant pas biosourcé, ce qui en fait une ressource limitée, en compétition avec d'autres produits issus du pétrole. Pour compléter le composite, le choix du titanate de baryum a été fait. Plus que ses propriétés piézoélectriques, cette céramique a démontré une meilleure intégration au sein du composite, contrastant avec l'hydroxyapatite, qui n'a pas permis de donner des filaments exploitables. Enfin, pour obtenir des dispositifs piézoélectriques, une architecture polarisable a été choisie.

La formulation de matériaux a permis d'obtenir, après la première mise en forme, des filaments utilisables dans une imprimante FFF. Des éprouvettes ont donc été réalisées pour les différents essais mécaniques. Le contrôle de la formulation sur lesdites éprouvettes démontre que les proportions visées ont été réalisées, avec un léger décalage dans le composite PLA/PBSmBT10. Les analyses de la microstructure des composites n'a pas permis de déterminer un lien de cause à effet entre la présence de PBS et une augmentation de la cristallinité. Une tendance a pourtant été dégagée sur l'effet de la céramique sur la microstructure des composites. La présence de céramique serait une gêne pour la mobilité des chaînes macromoléculaires de PLA.

Il est difficile de déterminer si la mobilité réduite des chaînes est la cause de l'augmentation de rigidité des composites. En effet, une augmentation dans le module

d'Young était prévue, ceci dû au transfert de contraintes de la matrice vers les charges. Les essais de compression ont permis de mettre en valeur les composites. Ceux à matrice de mélange ont ainsi des propriétés élastiques proches de celles des composites à matrice de PLA. Ces essais n'ayant mis en valeur que le côté élastique, il a donc été nécessaire de changer la forme des éprouvettes pour observer la ductilité des différentes formulations. Néanmoins, l'ajout d'essai de flexion a permis de voir l'effet ductile propre aux formulations présentant du PBS, bien que ce soit dans un test différent. Les propriétés élastiques ont été mesurées mais c'est bien l'observation de la fracture qui a permis de démarquer le mélange PLA/PBS et le composite PLA/PBSmBT10. Cette observation a pu être approfondie avec la reconstruction 3D faite depuis la tomographie à rayons X. Il est possible, grâce à ces images, de différencier les fractures, entre un faciès lisse d'une fracture fragile avec un faciès plus hérissé dans le cas de la fracture ductile. Ce faciès hérissé étant constitué de différents cordons imprimés individualisés pendant l'essai de flexion et présentant des déformations différentes.

L'apparition de cette ductilité des formulations présentant du PBS est un atout pour le scaffold à venir car, même en cas de déformation plastique, même si le scaffold ne peut plus servir de soutien mécanique pour les contraintes sur le corps, il reste un soutien de régénération osseuse, faisant le pont entre les bords d'une fracture osseuse.

La deuxième étape était la création de l'effet piézoélectrique pour accélérer cette régénération. Pour cela, la première idée était de prendre parti du titanate de baryum, une céramique piézoélectrique, pour obtenir un composite présentant un effet piézoélectrique, certes moins grand que celui de la céramique seule, mais étant compatible avec les procédés de mise en forme étudiés jusque-là. Néanmoins, l'ajout de $BaTiO_3$ dans les formulations n'a pas permis d'observer un effet piézoélectrique pour des pièces pleines. Plus que la formulation, il a donc été nécessaire de se tourner vers l'induction d'un effet piézoélectrique par la polarisation d'une architecture. Pour cela, des dispositifs plats ont été créés, présentant tout de même des alvéoles, ou cavités fermées. La polarisation réalisée par la méthode corona grâce au partenariat avec le CERI MP de l'IMT Nord-Europe a permis de générer des charges électriques sur les bords des alvéoles. Une fois déformées, une réponse électrique a été obtenue sur la surface des

dispositifs. L'optimisation de l'architecture ainsi que de la qualité d'impression ont permis d'obtenir des réponses plus reproductibles et plus intenses.

Pour mieux comprendre ces phénomènes, l'étude a été étendue à toute la surface extérieure des alvéoles, permettant de confirmer expérimentalement ce que la littérature avançait théoriquement. Ainsi, la réponse électrique varie sur la surface extérieure d'une alvéole, ceci selon une gaussienne dont le maximum est atteint au centre de l'alvéole. Pour compléter le profil expérimental de réponse électrique, à défaut de profil de déplacement de la paroi expérimental, un premier calcul de déplacement théorique a été réalisé. Ce calcul théorique, bien qu'il puisse être affiné, permet déjà de faire correspondre la déformation de l'alvéole à la réponse électrique obtenue expérimentalement.

Cependant, si les constantes d_{33} observées localement sont supérieures à celles de l'os, permettant effectivement l'accélération de la régénération, il est cependant nécessaire de revoir ces architectures. Celles-ci sont plates et s'étalent sur une trop grande surface. Pour obtenir un dispositif utilisable, il serait alors nécessaire d'utiliser des plaques moins grandes, donc des alvéoles moins grandes, et de les solliciter aux meilleurs endroits, possiblement par l'empilement de plaques avec des piliers intermédiaires. De plus, ces plaques, effectivement étanches, ne le resteront pas pour toute la durée de leur présence, les parois se résorbant au fur et à mesure. La présence d'air emprisonné dans les cavités peut présenter un obstacle à l'implantation des architectures. Il est ainsi nécessaire de poursuivre l'étude sur la cinétique de dégradation des matériaux constituants les architectures, ainsi que l'évolution de l'effet piézoélectrique au cours de celle-ci.

L'utilisation de l'effet piézoélectrique pour la régénération de l'os n'est présente que dans les études académiques avec, selon les matériaux utilisés, des études in vitro et certaines in vivo. Cet aspect de l'ingénierie tissulaire nécessitera de multiples études pour accéder aux essais cliniques sur les humains. Il y a néanmoins un avantage pour ces matériaux biorésorbables, dont certains ont déjà subi des essais de toxicologie, comme le PLA qui est approuvé pour le domaine médical.

Références

[1] J. W. Verano and V. A. Andrushko, ‘Cranioplasty in ancient Peru: a critical review of the evidence, and a unique case from the Cuzco area: Cranioplasty in Ancient Peru’, *Int. J. Osteoarchaeol.*, vol. 20, no. 3, pp. 269–279, May 2010, doi: 10.1002/oa.1028.

[2] G. Bosio *et al.*, ‘Mineralogical and geochemical characterization of fossil bones from a Miocene marine Konservat-Lagerstätte’, *Journal of South American Earth Sciences*, vol. 105, p. 102924, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.jsames.2020.102924.

[3] ‘Ostéoporose · Inserm, La science pour la santé’, Inserm. Accessed: Sept. 21, 2025. [Online]. Available: https://www.inserm.fr/dossier/osteoporose/

[4] A. Islam, K. Chapin, E. Moore, J. Ford, C. Rimnac, and O. Akkus, ‘Gamma Radiation Sterilization Reduces the High-cycle Fatigue Life of Allograft Bone’, *Clin Orthop Relat Res*, vol. 474, no. 3, pp. 827–835, Mar. 2016, doi: 10.1007/s11999-015-4589-y.

[5] E. Schryver, G. L. Klein, D. N. Herndon, O. E. Suman, L. K. Branski, and L. E. Sousse, ‘Bone metabolism in pediatric burned patients: A review’, *Burns*, vol. 44, no. 8, pp. 1863–1869, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.burns.2018.04.014.

[6] J. G. Ramasamy and O. Akkus, ‘Local variations in the micromechanical properties of mouse femur: The involvement of collagen fiber orientation and mineralization’, *Journal of Biomechanics*, vol. 40, no. 4, pp. 910–918, 2007, doi: 10.1016/j.jbiomech.2006.03.002.

[7] E. Fukada and I. Yasuda, ‘On the Piezoelectric Effect of Bone’, *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 12, no. 10, pp. 1158–1162, Oct. 1957, doi: 10.1143/JPSJ.12.1158.

[8] A.-M. Wu *et al.*, ‘Global, regional, and national burden of bone fractures in 204 countries and territories, 1990–2019: a systematic analysis from the Global Burden of Disease Study 2019’, *The Lancet Healthy Longevity*, vol. 2, no. 9, pp. e580–e592, Sept. 2021, doi: 10.1016/S2666-7568(21)00172-0.

[9] J. D. Currey, K. Brear, and P. Zioupos, ‘The effects of ageing and changes in mineral content in degrading the toughness of human femora’, *J. Biomechanics*, p. 4, 1996.

[10] C. Willers *et al.*, ‘Osteoporosis in Europe: a compendium of country-specific reports’, *Arch Osteoporos*, vol. 17, no. 1, p. 23, Dec. 2022, doi: 10.1007/s11657-021-00969-8.

[11] R. Marsell and T. A. Einhorn, ‘The biology of fracture healing’, *Injury*, vol. 42, no. 6, pp. 551–555, June 2011, doi: 10.1016/j.injury.2011.03.031.

[12] S. R. Knight, R. Aujla, and S. P. Biswas, ‘Total Hip Arthroplasty - over 100 years of operative history’, *Orthopedic Reviews*.

[13] ‘3D Dental Store - Le spécialiste des solutions CAD CAM dentaires’, 3D Dental Store. Accessed: July 08, 2022. [Online]. Available: https://3ddentalstore.fr/

[14] F. Cialdai, C. Risaliti, and M. Monici, ‘Role of fibroblasts in wound healing and tissue remodeling on Earth and in space’, *Front Bioeng Biotechnol*, vol. 10, p. 958381, Oct. 2022, doi: 10.3389/fbioe.2022.958381.

[15] C. R. Carvalho, J. M. Oliveira, and R. L. Reis, ‘Modern Trends for Peripheral Nerve Repair and Regeneration: Beyond the Hollow Nerve Guidance Conduit’, *Front. Bioeng. Biotechnol.*, vol. 7, p. 337, Nov. 2019, doi: 10.3389/fbioe.2019.00337.

[16] M. Tavangar, F. Heidari, R. Hayati, F. Tabatabaei, D. Vashaee, and L. Tayebi, ‘Manufacturing and characterization of mechanical, biological and dielectric

properties of hydroxyapatite-barium titanate nanocomposite scaffolds', *Ceramics International*, vol. 46, no. 7, pp. 9086–9095, May 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.12.157.
[17] M. A. Baig and D. Bacha, 'Histology, Bone', in *StatPearls*, Treasure Island (FL): StatPearls Publishing, 2025. Accessed: Sept. 21, 2025. [Online]. Available: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK541132/
[18] S. M. Ott, 'Cortical or Trabecular Bone: What's the Difference?', *Am J Nephrol*, vol. 47, no. 6, pp. 373–375, 2018, doi: 10.1159/000489672.
[19] X. Feng, 'Chemical and Biochemical Basis of Cell-Bone Matrix Interaction in Health and Disease', *Curr Chem Biol*, vol. 3, no. 2, pp. 189–196, May 2009, doi: 10.2174/187231309788166398.
[20] J. Sharma and R. Heagerty, 'Stress Fracture: A Review of the Pathophysiology, Epidemiology and Management Options', 2017.
[21] M. Benjamin, H. Toumi, J. R. Ralphs, G. Bydder, T. M. Best, and S. Milz, 'Where tendons and ligaments meet bone: attachment sites ("entheses") in relation to exercise and/or mechanical load', *J Anat*, vol. 208, no. 4, pp. 471–490, Apr. 2006, doi: 10.1111/j.1469-7580.2006.00540.x.
[22] C. Palumbo, F. Paganelli, and M. Ferretti, 'Ossification in Normal and Pathological Contexts: The Key Role of Static Osteogenesis vs. Dynamic Osteogenesis in the Etiopathology of Some Skeletal Alterations', *Biomolecules*, vol. 15, no. 5, p. 733, May 2025, doi: 10.3390/biom15050733.
[23] J. Kenkre and J. Bassett, 'The bone remodelling cycle', *Ann Clin Biochem*, vol. 55, no. 3, pp. 308–327, May 2018, doi: 10.1177/0004563218759371.
[24] ASBMR, *Primer on the Metabolic Bone Diseases and Disorders of Mineral Metabolism*, 1st edn. Wiley, 2008. doi: 10.1002/9780470623992.
[25] M. Murshed, D. Harmey, J. L. Millán, M. D. McKee, and G. Karsenty, 'Unique coexpression in osteoblasts of broadly expressed genes accounts for the spatial restriction of ECM mineralization to bone', *Genes Dev*, vol. 19, no. 9, pp. 1093–1104, May 2005, doi: 10.1101/gad.1276205.
[26] W. J. Whitehouse, 'The quantitative morphology of anisotropic trabecular bone', *Journal of Microscopy*, vol. 101, no. 2, pp. 153–168, 1974, doi: 10.1111/j.1365-2818.1974.tb03878.x.
[27] A. Nikodem, 'Correlations between structural and mechanical properties of human trabecular femur bone', *Acta of Bioengineering and Biomechanics*, p. 10, 2012, doi: 10.5277/abb120205.
[28] C. Pezowicz, 'The mechanical properties of human ribs in young adult', p. 8.
[29] S. Boruah, D. L. Subit, G. R. Paskoff, B. S. Shender, J. R. Crandall, and R. S. Salzar, 'Influence of bone microstructure on the mechanical properties of skull cortical bone – A combined experimental and computational approach', *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, vol. 65, pp. 688–704, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.jmbbm.2016.09.041.
[30] J. H. C. Lee *et al.*, 'An Investigation on the Correlation between the Mechanical Properties of Human Skull Bone, Its Geometry, Microarchitectural Properties, and Water Content', *Journal of Healthcare Engineering*, vol. 2019, pp. 1–8, May 2019, doi: 10.1155/2019/6515797.

[31] C. Price, G. Cooper, P. Graham-Smith, and R. Jones, 'A mechanical protocol to replicate impact in walking footwear', *Gait & Posture*, vol. 40, no. 1, pp. 26–31, May 2014, doi: 10.1016/j.gaitpost.2014.01.014.
[32] L. E. Claes and J. L. Cunningham, 'Monitoring the Mechanical Properties of Healing Bone', *Clin Orthop Relat Res*, vol. 467, no. 8, pp. 1964–1971, Aug. 2009, doi: 10.1007/s11999-009-0752-7.
[33] M. Persson *et al.*, 'Effect of bioactive extruded PLA/HA composite films on focal adhesion formation of preosteoblastic cells', *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 121, pp. 409–416, Sept. 2014, doi: 10.1016/j.colsurfb.2014.06.029.
[34] D. Luciana Aurora Soares do Amaral *et al.*, 'Induction of osteogenic differentiation by demineralized and decellularized bovine extracellular matrix derived hydrogels associated with barium titanate', *Biologicals*, vol. 66, pp. 9–16, July 2020, doi: 10.1016/j.biologicals.2020.06.003.
[35] M. O. C. Maia-Pinto *et al.*, 'Biomimetic Mineralization on 3D Printed PLA Scaffolds: On the Response of Human Primary Osteoblasts Spheroids and In Vivo Implantation', *Polymers*, vol. 13, no. 1, p. 74, Dec. 2020, doi: 10.3390/polym13010074.
[36] I. Tcacencu *et al.*, 'Osseointegration of porous apatite-wollastonite and poly(lactic acid) composite structures created using 3D printing techniques', *Materials Science and Engineering: C*, vol. 90, pp. 1–7, Sept. 2018, doi: 10.1016/j.msec.2018.04.022.
[37] 'Ostéoporose : diagnostic et évolution'. Accessed: Sept. 24, 2025. [Online]. Available: https://www.ameli.fr/ardennes/assure/sante/themes/osteoporose/diagnostic-evolution
[38] G. W. Hastings and M. E. S. Rakowski, 'Mechano-electric~propertiesof bone'.
[39] B. C. Heng *et al.*, 'The bioelectrical properties of bone tissue', *Animal Model Exp Med*, vol. 6, no. 2, pp. 120–130, Mar. 2023, doi: 10.1002/ame2.12300.
[40] J. B. Park and R. S. Lakes, *Biomaterials*. in SpringerLink Bücher. New York: Springer Science+Business Media, LLC, 2007. doi: 10.1007/978-0-387-37880-0.
[41] D. Savio and A. Bagno, 'When the Total Hip Replacement Fails: A Review on the Stress-Shielding Effect', *Processes*, vol. 10, no. 3, p. 612, Mar. 2022, doi: 10.3390/pr10030612.
[42] G. Cortis, I. Mileti, F. Nalli, E. Palermo, and L. Cortese, 'Additive manufacturing structural redesign of hip prostheses for stress-shielding reduction and improved functionality and safety', *Mechanics of Materials*, vol. 165, p. 104173, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.mechmat.2021.104173.
[43] A. H. Glassman, R. D. Crowninshield, R. Schenck, and P. Herberts, 'A Low Stiffness Composite Biologically Fixed Prosthesis':, *Clinical Orthopaedics and Related Research*, vol. 393, pp. 128–136, Dec. 2001, doi: 10.1097/00003086-200112000-00015.
[44] P. A. Revell, M. Braden, and M. A. R. Freeman, 'Review of the biological response to a novel bone cement containing poly(ethyl methacrylate) and n-butyl methacrylate', *Biomaterials*, vol. 19, no. 17, pp. 1579–1586, Sept. 1998, doi: 10.1016/S0142-9612(97)00118-X.

[45] R. K. Pandey and S. S. Panda, ‘Drilling of bone: A comprehensive review’, *J Clin Orthop Trauma*, vol. 4, no. 1, pp. 15–30, Mar. 2013, doi: 10.1016/j.jcot.2013.01.002.
[46] A. H. Phakatkar *et al.*, ‘Novel PMMA bone cement nanocomposites containing magnesium phosphate nanosheets and hydroxyapatite nanofibers’, *Materials Science and Engineering: C*, vol. 109, p. 110497, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.msec.2019.110497.
[47] P. Hernigou, ‘Les prothèses totales de hanche’, *Bulletin de l’Académie Nationale de Médecine*, vol. 202, no. 5, pp. 1063–1070, May 2018, doi: 10.1016/S0001-4079(19)30273-0.
[48] M. Bayart, S. Charlon, and J. Soulestin, ‘Fused filament fabrication of scaffolds for tissue engineering; how realistic is shape-memory? A review’, *Polymer*, vol. 217, p. 123440, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.polymer.2021.123440.
[49] P. Baldwin, D. J. Li, D. A. Auston, H. S. Mir, R. S. Yoon, and K. J. Koval, ‘Autograft, Allograft, and Bone Graft Substitutes: Clinical Evidence and Indications for Use in the Setting of Orthopaedic Trauma Surgery’, *Journal of Orthopaedic Trauma*, vol. 33, no. 4, pp. 203–213, Apr. 2019, doi: 10.1097/BOT.0000000000001420.
[50] R. Singh, D. Singh, and A. Singh, ‘Radiation sterilization of tissue allografts: A review’, *World J Radiol*, vol. 8, no. 4, pp. 355–369, Apr. 2016, doi: 10.4329/wjr.v8.i4.355.
[51] D. N. Bracey *et al.*, ‘Bone xenotransplantation: A review of the history, orthopedic clinical literature, and a single-center case series’, *Xenotransplantation*, vol. 27, no. 5, p. e12600, Sept. 2020, doi: 10.1111/xen.12600.
[52] K. Wang *et al.*, ‘Comparative evaluation of porcine and bovine bone xenografts in bone grafting: a systematic review and meta-analysis’, *Int J Implant Dent*, vol. 11, no. 1, p. 45, June 2025, doi: 10.1186/s40729-025-00630-w.
[53] U. Kneser, D. J. Schaefer, B. Munder, C. Klemt, C. Andree, and G. B. Stark, ‘Tissue engineering of bone’.
[54] R. Roux, C. Ladavière, A. Montembault, L. David, and T. Delair, ‘Shear Thinning Three-Dimensional Colloidal Assemblies of Chitosan and Poly(lactic acid) Nanoparticles’, *J. Phys. Chem. B*, vol. 117, no. 24, pp. 7455–7464, June 2013, doi: 10.1021/jp4017486.
[55] T. Delair, ‘In situ forming polysaccharide-based 3D-hydrogels for cell delivery in regenerative medicine’, *Carbohydrate Polymers*, vol. 87, no. 2, pp. 1013–1019, Jan. 2012, doi: 10.1016/j.carbpol.2011.09.069.
[56] A. Aussel *et al.*, ‘In Vitro Mechanical Property Evaluation of Chitosan-Based Hydrogels Intended for Vascular Graft Development’, *J. of Cardiovasc. Trans. Res.*, vol. 10, no. 5–6, pp. 480–488, Dec. 2017, doi: 10.1007/s12265-017-9763-z.
[57] Z. Yao, H. J. Seong, and Y.-S. Jang, ‘Environmental toxicity and decomposition of polyethylene’, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 242, p. 113933, Sept. 2022, doi: 10.1016/j.ecoenv.2022.113933.
[58] D. Ishii *et al.*, ‘In Vivo Tissue Response and Degradation Behavior of PLLA and Stereocomplexed PLA Nanofibers’, *Biomacromolecules*, vol. 10, no. 2, pp. 237–242, Feb. 2009, doi: 10.1021/bm8009363.
[59] J. Lunt, ‘Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers’, *Polymer Degradation and Stability*, vol. 59, no. 1–3, pp. 145–152, Jan. 1998, doi: 10.1016/S0141-3910(97)00148-1.

[60] S. P. Dubey *et al.*, 'Modelling and Validation of Synthesis of Poly Lactic Acid Using an Alternative Energy Source through a Continuous Reactive Extrusion Process', *Polymers (Basel)*, vol. 8, no. 4, p. 164, Apr. 2016, doi: 10.3390/polym8040164.
[61] 'Plastiques biodégradables : définitions et normes - Natureplast'. Accessed: Oct. 28, 2025. [Online]. Available: https://natureplast.eu/plastiques-biodegradables-definitions-et-normes/
[62] L. Ford, 'Ingeo Biopolymer 2003D Technical Data Sheet'.
[63] 'Fiche technique PLE 005 (2).pdf'.
[64] C. S. Lovell, J. M. Fitz-Gerald, and C. Park, 'Decoupling the effects of crystallinity and orientation on the shear piezoelectricity of polylactic acid', *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, vol. 49, no. 21, pp. 1555–1562, Nov. 2011, doi: 10.1002/polb.22345.
[65] D. Karanth, D. Puleo, D. Dawson, L. S. Holliday, and L. Sharab, 'Characterization of 3D printed biodegradable piezoelectric scaffolds for bone regeneration', *Clin Exp Dent Res*, vol. 9, no. 2, pp. 398–408, Feb. 2023, doi: 10.1002/cre2.712.
[66] N. V. Dedukh, V. B. Makarov, and A. D. Pavlov, 'Polylactide-based biomaterial and its use as bone implants (analytical literature review)', *PJS*, vol. 9, no. 1, pp. 28–35, Sept. 2021, doi: 10.22141/2224-1507.9.1.2019.163056.
[67] 'Vis d'interférence biorésorbable MISBIO®', Orthomed. Accessed: Sept. 12, 2025. [Online]. Available: https://www.orthomed.fr/index.php/les-produits/membres-inferieurs/vis-dinterference-bioresorbable-misbio/
[68] B. Bartoloni, M. Mannelli, T. Gamberi, and T. Fiaschi, 'The Multiple Roles of Lactate in the Skeletal Muscle', *Cells*, vol. 13, no. 14, p. 1177, July 2024, doi: 10.3390/cells13141177.
[69] J. Guezennec, Y.-M. Corre, and C. Simon-Colin, 'Polyhydroxyalcanoates (PHA) : applications dans le domaine de la santé', *Technologies biomédicales*, Nov. 2014, doi: 10.51257/a-v1-bio6255.
[70] J. Guezennec, Y.-M. Corre, and C. Simon-Colin, 'Polyhydroxyalcanoates (PHA) : applications dans le domaine de la santé', *Technologies biomédicales*, Nov. 2014, doi: 10.51257/a-v1-bio6255.
[71] J. Gonzalez Ausejo *et al.*, 'A comparative study of three-dimensional printing directions: The degradation and toxicological profile of a PLA/PHA blend', *Polymer Degradation and Stability*, vol. 152, pp. 191–207, June 2018, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2018.04.024.
[72] R. P. Babu, K. O'Connor, and R. Seeram, 'Current progress on bio-based polymers and their future trends', *Prog Biomater*, vol. 2, no. 1, p. 8, 2013, doi: 10.1186/2194-0517-2-8.
[73] '200907 - Fiche technique PHI 002 (1).pdf'.
[74] A. P. Bonartsev, G. A. Bonartseva, I. V. Reshetov, M. P. Kirpichnikov, and K. V. Shaitan, 'Application of Polyhydroxyalkanoates in Medicine and the Biological Activity of Natural Poly(3-Hydroxybutyrate)', *Acta Naturae*, vol. 11, no. 2, pp. 4–16, 2019, doi: 10.32607/20758251-2019-11-2-4-16.
[75] M. Barletta *et al.*, 'Poly(butylene succinate) (PBS): Materials, processing, and industrial applications', *Progress in Polymer Science*, vol. 132, p. 101579, Sept. 2022, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2022.101579.
[76] L. Aliotta, M. Seggiani, A. Lazzeri, V. Gigante, and P. Cinelli, 'A Brief Review of Poly (Butylene Succinate) (PBS) and Its Main Copolymers: Synthesis, Blends,

Composites, Biodegradability, and Applications', *Polymers*, vol. 14, no. 4, p. 844, Feb. 2022, doi: 10.3390/polym14040844.
[77] '171219 Fiche technique PBE 003 (1).pdf'.
[78] 'Polypropylene (PP) - Types, Properties, Uses & Structure'. Accessed: Sept. 15, 2025. [Online]. Available: https://www.specialchem.com/plastics/guide/polypropylene-pp-plastic
[79] X. Zhang, Q. Liu, J. Shi, H. Ye, and Q. Zhou, 'Distinctive Tensile Properties of the Blends of Poly(l-lactic acid) (PLLA) and Poly(butylene succinate) (PBS)', *J Polym Environ*, vol. 26, no. 4, pp. 1737–1744, Apr. 2018, doi: 10.1007/s10924-017-1064-8.
[80] P. Burel, M. Ragoubi, P. Millet, S. Alix, and R. Gattin, 'Controlling the Ductile/Fragile Behavior of a 3D-Printed PLA-BaTiO3 Biocomposite by PBS Addition', *J. Compos. Sci.*, vol. 9, no. 9, p. 491, Sept. 2025, doi: 10.3390/jcs9090491.
[81] M. Ojansivu *et al.*, 'Knitted 3D Scaffolds of Polybutylene Succinate Support Human Mesenchymal Stem Cell Growth and Osteogenesis', *Stem Cells International*, vol. 2018, pp. 1–11, 2018, doi: 10.1155/2018/5928935.
[82] G. C. Miceli, F. S. Palumbo, F. P. Bonomo, M. Zingales, and M. Licciardi, 'Polybutylene Succinate Processing and Evaluation as a Micro Fibrous Graft for Tissue Engineering Applications', *Polymers*, vol. 14, no. 21, p. 4486, Oct. 2022, doi: 10.3390/polym14214486.
[83] 'Microbial degradation of an aliphatic polyester with a high melting point, poly(tetramethylene succinate)'. Accessed: Sept. 26, 2025. [Online]. Available: https://journals.asm.org/doi/epdf/10.1128/aem.61.5.1828-1832.1995
[84] M. A. Ntrivala *et al.*, 'Polycaprolactone (PCL): the biodegradable polyester shaping the future of materials – a review on synthesis, properties, biodegradation, applications and future perspectives', *European Polymer Journal*, vol. 234, p. 114033, June 2025, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2025.114033.
[85] V. Thaore, D. Chadwick, and N. Shah, 'Sustainable production of chemical intermediates for nylon manufacture: A techno-economic analysis for renewable production of caprolactone', *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 135, pp. 140–152, July 2018, doi: 10.1016/j.cherd.2018.05.026.
[86] M. Labet and W. Thielemans, 'Synthesis of polycaprolactone: a review', *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, no. 12, p. 3484, 2009, doi: 10.1039/b820162p.
[87] A. Leroux, C. Egles, and V. Migonney, 'Impact of chemical and physical treatments on the mechanical properties of poly(ε-caprolactone) fibers bundles for the anterior cruciate ligament reconstruction', *PLoS ONE*, vol. 13, no. 10, p. e0205722, Oct. 2018, doi: 10.1371/journal.pone.0205722.
[88] H.-Y. Liang *et al.*, 'Polycaprolactone in Bone Tissue Engineering: A Comprehensive Review of Innovations in Scaffold Fabrication and Surface Modifications', *J Funct Biomater*, vol. 15, no. 9, p. 243, Aug. 2024, doi: 10.3390/jfb15090243.
[89] R. Dwivedi *et al.*, 'Polycaprolactone as biomaterial for bone scaffolds: Review of literature', *Journal of Oral Biology and Craniofacial Research*, vol. 10, no. 1, pp. 381–388, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.jobcr.2019.10.003.
[90] S. Su, R. Kopitzky, S. Tolga, and S. Kabasci, 'Polylactide (PLA) and Its Blends with Poly(butylene succinate) (PBS): A Brief Review', *Polymers*, vol. 11, no. 7, p. 1193, July 2019, doi: 10.3390/polym11071193.

[91] I. Fortelny, A. Ujcic, L. Fambri, and M. Slouf, ‘Phase Structure, Compatibility, and Toughness of PLA/PCL Blends: A Review’, *Front. Mater.*, vol. 6, p. 206, Aug. 2019, doi: 10.3389/fmats.2019.00206.

[92] S. N. Kalva, Y. Zakaria, C. A. Velasquez, and M. Koç, ‘Tailoring the mechanical and degradation properties of 3DP PLA/PCL scaffolds for biomedical applications’, *REVIEWS ON ADVANCED MATERIALS SCIENCE*, vol. 64, no. 1, p. 20250098, Mar. 2025, doi: 10.1515/rams-2025-0098.

[93] V. Kumar, R. Sehgal, and R. Gupta, ‘Blends and composites of polyhydroxyalkanoates (PHAs) and their applications’, *European Polymer Journal*, vol. 161, p. 110824, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2021.110824.

[94] T. P. Gumede, A. S. Luyt, and A. J. Muller, ‘Review on PCL, PBS, and PCL/PBS blends containing carbon nanotubes’, *Express Polym. Lett.*, vol. 12, no. 6, pp. 505–529, 2018, doi: 10.3144/expresspolymlett.2018.43.

[95] K. Zhang, A. K. Mohanty, and M. Misra, ‘Fully Biodegradable and Biorenewable Ternary Blends from Polylactide, Poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and Poly(butylene succinate) with Balanced Properties’, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 6, pp. 3091–3101, June 2012, doi: 10.1021/am3004522.

[96] W. Prasong, A. Ishigami, S. Thumsorn, T. Kurose, and H. Ito, ‘Improvement of Interlayer Adhesion and Heat Resistance of Biodegradable Ternary Blend Composite 3D Printing’, *Polymers*, vol. 13, no. 5, p. 740, Feb. 2021, doi: 10.3390/polym13050740.

[97] B. Xue *et al.*, ‘Fabrication of super-tough ternary blends by melt compounding of poly(lactic acid) with poly(butylene succinate) and ethylene-methyl acrylate-glycidyl methacrylate’, *Composites Part B: Engineering*, vol. 172, pp. 743–749, Sept. 2019, doi: 10.1016/j.compositesb.2019.05.098.

[98] Y. Wang, Y. Xiao, J. Duan, J. Yang, Y. Wang, and C. Zhang, ‘Accelerated hydrolytic degradation of poly(lactic acid) achieved by adding poly(butylene succinate)’, *Polym. Bull.*, vol. 73, no. 4, pp. 1067–1083, Apr. 2016, doi: 10.1007/s00289-015-1535-9.

[99] Z. Wang, C.-M. Chan, S. H. Zhu, and J. Shen, ‘Compatibilization of polystyrene and low density polyethylene blends by a two-step crosslinking process’, *Polymer*, vol. 39, no. 26, pp. 6801–6806, Dec. 1998, doi: 10.1016/S0032-3861(98)00174-8.

[100] B. Zhang, B. Sun, X. Bian, G. Li, and X. Chen, ‘High Melt Strength and High Toughness PLLA/PBS Blends by Copolymerization and in Situ Reactive Compatibilization’, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 56, no. 1, pp. 52–62, Jan. 2017, doi: 10.1021/acs.iecr.6b03151.

[101] R. Supthanyakul, ‘Random poly(butylene succinate-co-lactic acid) as a multi-functional additive for miscibility, toughness, and clarity of PLA/PBS blends’, p. 9, 2016.

[102] A. J. Ryan *et al.*, ‘Electroconductive Biohybrid Collagen/Pristine Graphene Composite Biomaterials with Enhanced Biological Activity’, *Adv. Mater.*, vol. 30, no. 15, p. 1706442, Apr. 2018, doi: 10.1002/adma.201706442.

[103] A. Hezi-Yamit *et al.*, ‘Impact of polymer hydrophilicity on biocompatibility: Implication for DES polymer design’, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, vol. 90A, no. 1, pp. 133–141, 2009, doi: 10.1002/jbm.a.32057.

[104] ‘MBCP® | Substitut osseux synthétique de Phosphate de Calcium’, Biomatlante. Accessed: July 08, 2022. [Online]. Available: https://biomatlante.com/fr/produits/mbcp-substitut-osseux-synthetique

[105] ‘MBCP® Putty - In’oss™ | Substitut osseux synthétique biphasé malléable’, Biomatlante. Accessed: Oct. 15, 2021. [Online]. Available: https://biomatlante.com/fr/produits/mbcp-putty-in-oss
[106] P. A. Dash, S. Mohanty, and S. K. Nayak, ‘A review on bioactive glass, its modifications and applications in healthcare sectors’, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 614, p. 122404, Aug. 2023, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2023.122404.
[107] S. Sarin and A. Rekhi, ‘Bioactive glass: A potential next generation biomaterial’, *SRM J Res Dent Sci*, vol. 7, no. 1, p. 27, 2016, doi: 10.4103/0976-433X.176482.
[108] H. C. Polonini *et al.*, ‘Ecotoxicological studies of micro- and nanosized barium titanate on aquatic photosynthetic microorganisms’, *Aquatic Toxicology*, vol. 154, pp. 58–70, Sept. 2014, doi: 10.1016/j.aquatox.2014.05.005.
[109] M. Ahamed, M. J. Akhtar, M. A. M. Khan, H. A. Alhadlaq, and A. Alshamsan, ‘Barium Titanate (BaTiO3) Nanoparticles Exert Cytotoxicity through Oxidative Stress in Human Lung Carcinoma (A549) Cells’, *Nanomaterials*, vol. 10, no. 11, p. 2309, Nov. 2020, doi: 10.3390/nano10112309.
[110] I. Alonso-Fernández, H. J. Haugen, M. López-Peña, A. González-Cantalapiedra, and F. Muñoz, ‘Use of 3D-printed polylactic acid/bioceramic composite scaffolds for bone tissue engineering in preclinical in vivo studies: A systematic review’, *Acta Biomaterialia*, vol. 168, pp. 1–21, Sept. 2023, doi: 10.1016/j.actbio.2023.07.013.
[111] B. Huang, G. Caetano, C. Vyas, J. Blaker, C. Diver, and P. Bártolo, ‘Polymer-Ceramic Composite Scaffolds: The Effect of Hydroxyapatite and β-tri-Calcium Phosphate’, *Materials*, vol. 11, no. 1, p. 129, Jan. 2018, doi: 10.3390/ma11010129.
[112] Q. Wei *et al.*, ‘Modification of hydroxyapatite (HA) powder by carboxymethyl chitosan (CMCS) for 3D printing bioceramic bone scaffolds’, *Ceramics International*, vol. 49, no. 1, pp. 538–547, Jan. 2023, doi: 10.1016/j.ceramint.2022.09.021.
[113] P. Rüegsegger, A. Keller, and M. A. Dambacher, ‘Comparison of the treatment effects of ossein-hydroxyapatite compound and calcium carbonate in osteoporotic females’, *Osteoporosis Int*, vol. 5, no. 1, pp. 30–34, Jan. 1995, doi: 10.1007/BF01623655.
[114] M. A. Khan, Z. Hussain, U. Liaqat, M. A. Liaqat, and M. Zahoor, ‘Preparation of PBS/PLLA/HAP Composites by the Solution Casting Method: Mechanical Properties and Biocompatibility’, *Nanomaterials*, vol. 10, no. 9, p. 1778, Sept. 2020, doi: 10.3390/nano10091778.
[115] I. Pomerantseva *et al.*, ‘Ear-Shaped Stable Auricular Cartilage Engineered from Extensively Expanded Chondrocytes in an Immunocompetent Experimental Animal Model’, *Tissue Eng Part A*, vol. 22, no. 3–4, pp. 197–207, Feb. 2016, doi: 10.1089/ten.tea.2015.0173.
[116] E. Guédon, L. Malaquin, and J.-C. André, ‘Bio-printing - État des lieux et perspectives’, 2017.
[117] J.-C. André, ‘Bio-printing – De l’organe à la médecine personnalisée, résultats et promesses’, *Fabrication additive – Impression 3D*, Sept. 2021, doi: 10.51257/a-v2-re268.
[118] H. Oliveira, N. Dusserre, D. Hakobyan, and J.-C. Fricain, ‘Bio-impression assistée par laser: Une nouvelle approche pour la régénération osseuse’, *Med Sci (Paris)*, vol. 34, no. 2, pp. 125–128, Feb. 2018, doi: 10.1051/medsci/20183402008.

[119] P. Curie, 'Dilatation électrique du quartz', *J. Phys. Theor. Appl.*, vol. 8, no. 1, pp. 149–168, 1889, doi: 10.1051/jphystap:018890080014900.
[120] 'Ferroélectricité et applications électroniques', Techniques de l'Ingénieur. Accessed: Sept. 16, 2025. [Online]. Available: https://www-techniques-ingenieur-fr.urca.idm.oclc.org/base-documentaire/archives-th12/archives-electronique-tiaea/archive-2/ferroelectricite-e1870/ferroelectricite-et-applications-electroniques-e1870niv10002.html
[121] P. Papet, 'Céramiques piézoélectriques à base de métaux de transition', *Verres et céramiques*, June 2022, doi: 10.51257/a-v3-k740.
[122] A. Farahani, A. Zarei-Hanzaki, H. R. Abedi, L. Tayebi, and E. Mostafavi, 'Polylactic Acid Piezo-Biopolymers: Chemistry, Structural Evolution, Fabrication Methods, and Tissue Engineering Applications', *JFB*, vol. 12, no. 4, p. 71, Dec. 2021, doi: 10.3390/jfb12040071.
[123] Y. Ikada, Y. Shikinami, Y. Hara, M. Tagawa, and E. Fukada, 'Enhancement of bone formation by drawn poly(L-lactide)', *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 30, no. 4, pp. 553–558, Apr. 1996, doi: 10.1002/(SICI)1097-4636(199604)30:4%3C553::AID-JBM14%3E3.0.CO;2-I.
[124] D. Khare, 'Electrical stimulation and piezoelectric biomaterials for bone tissue engineering applications', *Biomaterials*, vol. 258, p. 25, 2020, doi: 10.1016/j.biomaterials.2020.120280.
[125] H. B. Lopes *et al.*, 'Poly(vinylidene-trifluoroethylene)/barium titanate composite for in vivo support of bone formation', *J Biomater Appl*, vol. 29, no. 1, pp. 104–112, July 2014, doi: 10.1177/0885328213515735.
[126] J. Wu *et al.*, '3D printed barium titanate/calcium silicate composite biological scaffold combined with structural and material properties', *Biomaterials Advances*, vol. 158, p. 213783, Apr. 2024, doi: 10.1016/j.bioadv.2024.213783.
[127] M. Prakasam, M. Albino, E. Lebraud, M. Maglione, C. Elissalde, and A. Largeteau, 'Hydroxyapatite-barium titanate piezocomposites with enhanced electrical properties', *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 100, no. 6, pp. 2621–2631, 2017, doi: 10.1111/jace.14801.
[128] H. Jiao, K. Zhao, T. Bian, and Y. Tang, 'Hydrothermal synthesis and properties characterization of barium titanate/hydroxyapatite spherical nanocomposite materials', *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 715, pp. 73–82, Aug. 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.04.299.
[129] X. Zhang *et al.*, 'Nanocomposite Membranes Enhance Bone Regeneration Through Restoring Physiological Electric Microenvironment', *ACS Nano*, vol. 10, no. 8, pp. 7279–7286, Aug. 2016, doi: 10.1021/acsnano.6b02247.
[130] X. Dai *et al.*, 'The Osteogenic Role of Barium Titanate/Polylactic Acid Piezoelectric Composite Membranes as Guiding Membranes for Bone Tissue Regeneration', *Int J Nanomedicine*, vol. 17, pp. 4339–4353, Sept. 2022, doi: 10.2147/IJN.S378422.
[131] G. Ciofani, L. Ricotti, and V. Mattoli, 'Preparation, characterization and in vitro testing of poly(lactic-co-glycolic) acid/barium titanate nanoparticle composites for enhanced cellular proliferation', *Biomed Microdevices*, vol. 13, no. 2, pp. 255–266, Apr. 2011, doi: 10.1007/s10544-010-9490-6.
[132] J. Liu, H. Gu, Q. Liu, L. Ren, and G. Li, 'An intelligent material for tissue reconstruction: The piezoelectric property of polycaprolactone/barium titanate

composites', *Materials Letters*, vol. 236, pp. 686–689, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.matlet.2018.11.036.
[133] Y. Yang *et al.*, 'Graphene-assisted barium titanate improves piezoelectric performance of biopolymer scaffold', *Materials Science and Engineering: C*, vol. 116, p. 111195, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.msec.2020.111195.
[134] M. A. Ben Achour *et al.*, 'Shear Piezoelectricity of Poly(L -lactide) Films Manufactured by Extrusion–Orientation: An Insight on Process–Structure–Property Relationships', *ACS Appl. Polym. Mater.*, vol. 5, no. 12, pp. 9761–9775, Dec. 2023, doi: 10.1021/acsapm.3c01419.
[135] S. A. Ghodbane, N. S. Murthy, M. G. Dunn, and J. Kohn, 'Achieving molecular orientation in thermally extruded 3D printed objects', *Biofabrication*, vol. 11, no. 4, p. 045004, July 2019, doi: 10.1088/1758-5090/ab1d44.
[136] R. Gerhard-Multhaupt, 'Less can be more. Holes in polymers lead to a new paradigm of piezoelectric materials for electret transducers', *IEEE Trans. Dielect. Electr. Insul.*, vol. 9, no. 5, pp. 850–859, Oct. 2002, doi: 10.1109/TDEI.2002.1038668.
[137] A. Mohebbi, F. Mighri, A. Ajji, and D. Rodrigue, 'Polymer ferroelectret based on polypropylene foam: piezoelectric properties prediction using dynamic mechanical analysis: Piezoelectric Properties of Polypropylene Foam', *Polym. Adv. Technol.*, vol. 28, no. 4, pp. 476–483, Apr. 2017, doi: 10.1002/pat.3908.
[138] S. Zhukov *et al.*, 'Biodegradable cellular polylactic acid ferroelectrets with strong longitudinal and transverse piezoelectricity', *Appl. Phys. Lett.*, vol. 117, no. 11, p. 112901, Sept. 2020, doi: 10.1063/5.0023153.
[139] X. Ma *et al.*, 'Biodegradable and Bioabsorbable Polylactic Acid Ferroelectrets with Prominent Piezoelectric Activity', *Advanced Electronic Materials*, vol. n/a, no. n/a, p. 2201070, 2023, doi: 10.1002/aelm.202201070.
[140] J. Shi, D. Zhu, and S. P. Beeby, 'An investigation of PDMS structures for optimized ferroelectret performance', *J. Phys.: Conf. Ser.*, vol. 557, p. 012104, Nov. 2014, doi: 10.1088/1742-6596/557/1/012104.
[141] J. Zhong *et al.*, 'Flexible PET/EVA-based piezoelectret generator for energy harvesting in harsh environments', *Nano Energy*, vol. 37, pp. 268–274, July 2017, doi: 10.1016/j.nanoen.2017.05.034.
[142] Y. a. o. Assagra, R. a. p. Altafim, R. a. c. Altafim, and J. p. Carmo, 'Piezoelectrets with well-defined cavities produced from 3D-printed acrylonitrile butadiene styrene structures', *Electronics Letters*, vol. 51, no. 24, pp. 2028–2030, 2015, doi: 10.1049/el.2015.2543.
[143] O. Ben Dali, S. Zhukov, C. Hartmann, H. von Seggern, G. M. Sessler, and M. Kupnik, *Biodegradable additive manufactured ferroelectret as mechanical sensor*. 2021, p. 4. doi: 10.1109/SENSORS47087.2021.9639709.
[144] O. Ben Dali *et al.*, *Biodegradable 3D-printed ferroelectret ultrasonic transducer with large output pressure*. 2021, p. 4. doi: 10.1109/IUS52206.2021.9593738.
[145] I. Kierzewski, S. S. Bedair, B. Hanrahan, H. Tsang, L. Hu, and N. Lazarus, 'Adding an electroactive response to 3D printed materials: Printing a piezoelectret', *Additive Manufacturing*, vol. 31, p. 100963, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.addma.2019.100963.
[146] 'NF-EN-ISO-527-2-2012.pdf'.
[147] 'NF-EN-ISO-604-2004.pdf'.
[148] 'NF-EN-ISO-178-2019.pdf'.
[149] 'NF-EN-ISO-179-1-2010.pdf'.

[150] C. Ennawaoui *et al.*, 'Dielectric and mechanical optimization properties of porous poly(ethylene- *co* -vinyl acetate) copolymer films for pseudo-piezoelectric effect', *Polymer Engineering & Sci*, vol. 59, no. 7, pp. 1455–1461, July 2019, doi: 10.1002/pen.25132.
[151] C. Scott, 'Blending PLA and PBS Creates a Better 3D Printer Filament', 3DPrint.com | The Voice of 3D Printing / Additive Manufacturing. Accessed: Sept. 16, 2022. [Online]. Available: https://3dprint.com/229456/blending-pla-pbs-creates-better-filament/
[152] Z. Liu, Q. Lei, and S. Xing, 'Mechanical characteristics of wood, ceramic, metal and carbon fiber-based PLA composites fabricated by FDM', *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 8, no. 5, pp. 3741–3751, Sept. 2019, doi: 10.1016/j.jmrt.2019.06.034.
[153] J. M. Anderson, A. Rodriguez, and D. T. Chang, 'Foreign body reaction to biomaterials', *Seminars in Immunology*, vol. 20, no. 2, pp. 86–100, Apr. 2008, doi: 10.1016/j.smim.2007.11.004.
[154] C. B. Danoux, D. Barbieri, H. Yuan, J. D. de Bruijn, C. A. van Blitterswijk, and P. Habibovic, 'In vitro and in vivo bioactivity assessment of a polylactic acid/hydroxyapatite composite for bone regeneration', *Biomatter*, vol. 4, no. 1, p. e27664, Jan. 2014, doi: 10.4161/biom.27664.
[155] C. Esposito Corcione *et al.*, 'Highly loaded hydroxyapatite microsphere/ PLA porous scaffolds obtained by fused deposition modelling', *Ceramics International*, vol. 45, no. 2, pp. 2803–2810, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.07.297.
[156] C. Guo, X. Guo, N. Cai, and Y. Dong, 'Novel fabrication method of porous poly(lactic acid) scaffold with hydroxyapatite coating', *Materials Letters*, vol. 74, pp. 197–199, May 2012, doi: 10.1016/j.matlet.2012.01.085.
[157] S. Mondal *et al.*, 'Hydroxyapatite nano bioceramics optimized 3D printed poly lactic acid scaffold for bone tissue engineering application', *Ceramics International*, vol. 46, no. 3, pp. 3443–3455, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.10.057.
[158] 'Barium titanate ≥99% (metals basis)', VWR. Accessed: Aug. 27, 2024. [Online]. Available: https://ie.vwr.com/store/product/3004119/barium-titanate-99-metals-basis
[159] C. Lin, L. Liu, Y. Liu, and J. Leng, '4D printing of shape memory polybutylene succinate/polylactic acid (PBS/PLA) and its potential applications', *Composite Structures*, vol. 279, p. 114729, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.compstruct.2021.114729.
[160] A. Sabalina, S. Gaidukovs, M. Jurinovs, L. Grase, and O. Platnieks, 'Fabrication of poly(lactic acid), poly(butylene succinate), and poly(hydroxybutyrate) bio-based and biodegradable blends for application in fused filament fabrication-based 3D printing', *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 140, no. 28, p. e54031, 2023, doi: 10.1002/app.54031.
[161] F. N. Ainin, M. D. Azaman, M. S. Abdul Majid, and M. J. M. Ridzuan, 'The influence of water absorption on the mechanical performance of 3D-printed sandwich composite structures made from PLA-based materials under quasi-static loading conditions', *Polymer Composites*, vol. 46, no. 7, pp. 6221–6240, May 2025, doi: 10.1002/pc.29355.
[162] H. von Seggern, S. Zhukov, O. B. Dali, C. Hartmann, G. M. Sessler, and M. Kupnik, 'Highly Efficient Piezoelectrets through Ultra-Soft Elastomeric Spacers', *Polymers (20734360)*, vol. 13, no. 21, p. 3751, Nov. 2021, doi: 10.3390/polym13213751.

[163] M. Lecoublet, ‘Propriétés Diélectriques des Matériaux Biosourcés’.

Ingeo™ Biopolymer 2003D Technical Data Sheet

For Fresh Food Packaging and Food Serviceware

Ingeo biopolymer 2003D, a NatureWorks LLC product, is a thermoplastic resin derived from annually renewable resources and is specifically designed for use in fresh food packaging and food serviceware applications. Ingeo biopolymer 2003D is a transparent general purpose extrusion grade that is used naturally or as part of a formulated blend. This is a high molecular weight biopolymer grade that processes easily on conventional extrusion equipment. Extruded roll stock is readily thermoformable. See table at right for properties.

Typical Material & Application Properties (1)		
Physical Properties	**Ingeo 2003D**	**ASTM Method**
Specific Gravity	1.24	D792
MFR, g/10 min (210°C, 2.16kg)	6	D1238
Clarity	Transparent	
Mechanical Properties		
Tensile Strength @ Break, psi (MPa)	7,700 (53)	D882
Tensile Yield Strength, psi (MPa)	8,700 (60)	D882
Tensile Modulus, kpsi (GPa)	500 (3.5)	D882
Tensile Elongation, %	6.0	D882
Notched Izod Impact, ft-lb/in (J/m)	0.3 (16)	D256
Shrinkage is similar to PET (2)		
Heat Distortion Temperature (°C)	55	E2092

(1) Typical properties; not to be construed as specifications.

(2) Refer to Ingeo biopolymer Sheet Extrusion Processing Guide

Applications

Potential applications for Ingeo biopolymer 2003D include:

- Dairy containers
- Food serviceware
- Transparent food containers
- Hinged-ware
- Cold drink cups

Processing Temperature Profile (1)		
Melt Temperature	410ºF	210ºC
Feed Throat	113ºF	45ºC
Feed Temperature	355ºF	180ºC
Compression Section	375ºF	190ºC
Metering Section	390ºF	200ºC
Adapter	390ºF	200ºC
Die	375ºF	190ºC
Screw Speed	20-100 rpm	

(1) These are starting points and may need to be optimized.

Processing Information

Ingeo biopolymer 2003D is easily processed on conventional extrusion equipment. The material is stable in the molten state, provided that the drying procedures are followed. More detailed recommendations and processing requirements are found in the Ingeo biopolymer sheet extrusion processing guide, the purging technical data sheet, and the drying and crystallizing processing guide, all of which can be found at www.natureworksllc.com.

Machine Configuration

Ingeo biopolymer 2003D will process on conventional extrusion machinery with the following equipment: General purpose screw with L/D ratios from 24:1 to 32:1 and compression ratio of 2.5:1 to 3:1. Smooth barrels are recommended.

Process Details

Startup and Shutdown

Ingeo biopolymer 2003D is not compatible with a wide variety of commodity resins, and special purging sequences should be followed:

1. Clean extruder and bring temperatures to steady state with low viscosity, general purpose polystyrene or polypropylene.
2. Vacuum out hopper system to avoid contamination.
3. Introduce Ingeo biopolymers into the extruder at the operating conditions used in Step 1.
4. Once Ingeo biopolymer has purged, reduce barrel temperatures to desired set points.
5. At shutdown, purge machine with high viscosity polystyrene or polypropylene.

Drying

In-line drying may be required. A moisture content of less than 0.025% (250 ppm) is recommended to prevent viscosity degradation. Typical drying conditions for crystallized granules are 2 hours at 195ºF (90ºC) or to a dew point of -40ºF (-40ºC), airflow rate of greater than 0.5 cfm/lbs per hour

Ingeo and the Ingeo logo are trademarks or registered trademarks in the USA and other countries.

NaturePlast
L'expert en Bioplastiques

Date de révision : 07/09/2020

FICHE TECHNIQUE — NATUREPLAST PBI 003

Biopolyester — Injection

Propriétés générales

La référence **PBI 003** est une résine thermoplastique de **polyester biosourcé à 51%** selon la norme **ASTM D 6866:2012-01**.

Le **PBI 003** est **compostable industriellement** selon la norme **NF EN 13432:2000**.
Les déchets de production peuvent être recyclés en production à un taux à définir selon les spécificités du produit.

Le **PBI 003** est spécifiquement élaboré pour les applications d'injection.

	Méthode	Unité	Valeur*
Propriétés Générales			
Densité	ISO 1183	/	**1,26**
MFI (190°C ; 2,16 kg)	ISO 1133	g/10min	**22**
Propriétés optiques	/	/	**Opaque**
Carbones biosourcés	ASTM D6866	%	**51**
Retrait	/	%	**1,3**
Propriétés Thermiques			
Température de fusion	/	°C	**115**
HDT Méthode B120	ISO 75-1	°C	**95**
Vicat Méthode A50	ISO 306	°C	**110**
Propriétés Mécaniques			
Contrainte de traction maximale	ISO 527	MPa	**38**
Allongement en traction à contrainte maximale	ISO 527	%	**22**
Contrainte de traction à rupture	ISO 527	MPa	**30**
Allongement en traction à rupture	ISO 527	%	**170**
Module d'Young	ISO 527	MPa	**730**
Module en flexion	ISO 178	MPa	**630**
Choc Charpy (non entaillé)	ISO 179	kJ/m²	**NB**
Dureté (15 s)	ISO 868	Shore D	**67**

**Valeurs typiques données à titre indicatif ne devant pas être considérées comme des spécifications*

NaturePlast ® • 11 Rue François Arago - 14123 Ifs • Tél :+33 (0)2 31 83 50 87 • Fax : +33 (0)2 31 84 70 98
www.natureplast.eu
SAS au capital de 163 572 € APE : 4676Z • SIRET : 493 442 891 00047 • TVA : FR 45 49 344 2891

Communications

Article scientifique dans une revue à comité de lecture :

P. Burel, M. Ragoubi, P. Millet, S. Alix, and R. Gattin, 'Controlling the Ductile/Fragile Behavior of a 3D-Printed PLA-BaTiO3 Biocomposite by PBS Addition', *J. Compos. Sci.*, vol. 9, no. 9, p. 491, Sept. 2025, doi: 10.3390/jcs9090491.

Communications orales :

Architectured Piezoelectric Biobased Materials for Healthcare.
Paul Burel[1,2], Sébastien Alix[2], Mohamed Ragoubi[1], Pierre Millet[2], Richard Gattin[1]
JEDnBISE 2023 - UFR Santé, Rouen (France) – 6/7 Avril 2023

Piezoelectric Architectured Biobased Materials for Healthcare.
Paul Burel[1,2], Mohamed Ragoubi[1], Pierre Millet[2], Richard Gattin[1], Sébastien Alix[2]
The 4th Edition of EUROMAGH BIOCOMPOSITES Conference, (EUROMAGH 2023) - University Cadi Ayyad, Marrakech (Maroc) – 26/27 Avril 2023

Use of biobased materials to design 3D printed piezoelectric architectures.
Paul Burel[1,2], Sébastien Alix[2], Mohamed Ragoubi[1], Pierre Millet[2], Richard Gattin[1]
5èmes Journées de la SFR NORVEGE & de l'Entente franco-québécoise NOR-SÈVE - UniLaSalle Rouen, Mont-Saint-Aignan (France) – 11/12 Juillet 2023

Posters :

Applications de polymères biosourcés biodégradables : Utilisation généralisée de l'impression 3D dans le domaine biomédical.
Paul Burel[1,2], Sébastien Alix[2], Mohamed Ragoubi[1], Pierre Millet[2], Richard Gattin[1]
4èmes Journées de la SFR NORVEGE – Saint-Malo (France) – 9/10 Juin 2022

Architectured Piezoelectric Biobased Materials for Healthcare.
Paul Burel[1,2], Mohamed Ragoubi[1], Sébastien Alix[2], Pierre Millet[2], Richard Gattin[1]
XXXIIIth edition of the International Congress of "Apollonia" University of Iasi (Roumanie) – 2/5 Mars 2023

Additive Manufacturing of Polyester-Based Biomaterials to Design Piezoelectric Osteoconductive Devices.
Paul Burel[1,2],Sébastien Alix[2], Mohamed Ragoubi[1], Pierre Millet[2], Richard Gattin[1]
CED-IADR 2023 Oral Health Research Congress - Rodos Palace Hotel, Rhodes (Greece) – 21/23 Septembre 2023

Ingénierie tissulaire pour reconstruction des tissus osseux par fabrication additive piézoélectrique – étude de formulation et d'architecture.

Paul Burel[1,2], Mohamed Ragoubi[1], Pierre Millet[2], Richard Gattin[1], Sébastien Alix[2]
Webinaire FabAdd Academie – 12 Octobre 2023

Événements de vulgarisation :

Biomatériaux Architecturés Piézoélectriques Pour Applications en Santé

Paul Burel[1,2], Sébastien Alix[2], Mohamed Ragoubi[1], Pierre Millet[2], Richard Gattin[1]

- Atelier des Chercheur.se.s – Le Havre (France) - 25 janvier 2023
- Animation du compte Instagram _Réflexion.s_ - 6/12 Mars 2023
- Grand Oral MT180 - 7 mars 2023
- Ma Thèse en 180 secondes – Le Havre (France) - 23 mars 2023
- Festival Pint of Science – Rouen (France) – 22/24 Mai 2023

Biomatériaux Architecturés Piézoélectriques à base de Polyesters Biorésorbables

Résumé

Face à une blessure de l'os, le fait de le remplacer n'est maintenant plus une évidence. En effet, de plus en plus de solutions pour le régénérer sont mises à l'étude, ce qui relève du domaine de l'ingénierie tissulaire. Pour cela, des échafaudages sont élaborés à partir de différents matériaux pour y faire proliférer des cellules génératrices de tissu osseux. Notre étude a deux objectifs principaux. Développer des biomatériaux pouvant supporter la prolifération de cellules génératrices d'os, ceci même s'ils dépassent leur domaine élastique, et leur conférer une propriété physique déjà présente dans l'os, la piézoélectricité. Pour cela, dans un premier temps, nous formulons des composites à l'aide de plusieurs matrices polyester, dont le poly(lactide) et un mélange comportant du poly(succinate de butyle), un polymère beaucoup plus ductile. Ces polymères sont choisis pour leur caractère biodégradable, principalement, mais leur caractère totalement ou partiellement biosourcé est un atout. Nous fabriquons ensuite des architectures grâce à un procédé de fabrication additive, la fabrication par filament fondu. Ce procédé nous a permis dans un premier temps d'obtenir des éprouvettes se fracturant de façon ductile grâce à la rupture successive de cordons imprimés, et non à une propagation de fissure immédiate. Dans un second temps, le procédé FFF nous a aussi permis de fabriquer des dispositifs dont l'architecture présente des porosités fermées. Une fois polarisés, ces dispositifs présentent un effet piézoélectrique à l'échelle macroscopique grâce à la déformation locale des porosités. Grâce à cette étude, nous avons pu obtenir des formulations, associées à des géométries, qui modulent les propriétés mécaniques, et présentent des propriétés piézoélectriques qui pourraient accélérer la régénération osseuse.

Mots clefs : Polyesters ; Composites ; Titanate de Baryum ; Fabrication Additive ; Comportement Mécanique ; Architecture ; Piézoélectricité ; Biomatériaux

Abstract

Replacing the injured part of the bone is not the only option anymore. Nowadays, many options are studied to regenerate the bone, gathered in the tissue engineering field. To do so, researchers around the world create and test novel materials to shape scaffolds which will support bone generating cells and therefore new bone generation. This particular study focuses on two goals. The first one is to design new materials to support bone growth, even in case of the elastic failure of the scaffold, enabling it on a plastically deformed one. The process involves the compounding of multiple polyester matrices, based on poly(lactide) and poly(butylene succinate), the latter being far more ductile than the former. These polymers are primarily chosen on the criteria of in vivo biodegradability while the biobased characteristics remain an asset. These materials are then shaped using fused filament fabrication. This process, associated with our novel materials, produced allowed for ductile failures of samples in 3-point bending tests rather than fragile ones. This ductile behavior was possible due to the hindered propagation of the initial crack, stopped by the space between individual printed strings. The second goal of this study is the generation of a piezoelectric effect in 3D printed samples, the same effect already demonstrated in bones. The addition of barium titanate in composites was the starting point of our study. Later, the concept of piezoelectret, a polarized architecture presenting closed cavities, was introduced. These piezoelectrets can then exhibit a macroscopic piezoelectric effect with local cavities being elastically deformed. The two goals were achieved, with blend-based composites demonstrating ductile characteristics while polarization-induced piezoelectricity was exhibited in beehive-inspired architectures.

Keywords : Polyesters ; Composites ; Barium Titanate ; Additive Manufacturing ; Mechanical Properties ; Architecture ; Piezoelectricity ; Biomaterials