Conception des nouveaux thermoplastique élastomères pour l'obtention des objets multi-polymères amortissantes par impression 3D

Alejandra LARA-GARCIA [1,2], Beatriz GARCIA [1,2], Sandrine HOPPE [1], Hakim BOUDAOUD [2], Cécile NOUVEL[1]

Affiliation 1 : LRGP Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, 7274 UMR CNRS-Université de Lorraine, 54000 Nancy, France.

Affiliation 2 : ERPI Équipe de Recherche sur les Processus Innovatifs (EA 6737), Université de Lorraine, 54000 Nancy, France.

Abstract

Ces dernières années, les procédés de fabrication additive ont suscité un intérêt au-delà du domaine de la recherche, dans les industries automobile et de la mode, mais surtout dans les secteurs biomédicaux et pharmaceutiques (prototypages, prothèses, pilules, …). Ces nouvelles technologies émergentes permettent la réalisation d'objets par accumulation de couches successives de matière. Un des procédés les plus utilisés, notamment dans le domaine biomédical, est le procédé par dépôt de matière fondue (appelé FFF en anglais). Il consiste à extruder un filament de polymère thermoplastique (TP) ou d'élastomère thermoplastique (TPE) à travers une tête d'impression mobile chauffée. Même s'il présente de nombreux avantages, un certain nombre de problèmes scientifiques et technologiques restent à surmonter, tels que la conception structurelle en 3D, la recyclabilité, l'amélioration des propriétés mécaniques des pièces obtenues, etc. L'un des enjeux majeurs se situe dans la réalisation d'objets multi-polymères associant des éléments de nature différente telle qu'un TPE souple avec un polymère structurel rigide de type TP car ces derniers présentent un problématique d'adhésion interfaciale. Le phénomène d'adhésion joue effectivement un rôle important dans la performance mécanique des objets imprimés par FFF, d'autant plus s'ils sont non pas mono-polymère mais multi-polymères. C'est pourquoi l'impression multi-polymères est encore relativement peu développée (Cruz Sanchez et al., 2020; Guo and Leu, 2013; Vaezi et al., 2013), au vu de la faible compatibilité entre polymères différents, notamment entre TP et TPE.

De plus, les technologies de fabrication possèdent un réel potentiel pour la conception d'objets à mémoire de forme ou avec des capacités d'amortissement, qui étaient traditionnellement limités dans leur forme et leurs dimensions avec les procédés de mise en forme traditionnelle (moulage par compression, ou par coulée ou par extrusion). De tels objets entrent dans la catégorie des pièces conçues et imprimées en 3D dont les propriétés dépendent du temps, concept plus connu sous le nom d'impression 4D (Haleem et al., 2021). L'association de différents polymères, tels que le TP et le TPE, judicieusement répartis dans une architecture spatiale pourrait notamment conférer à des objets de propriétés telles que l'amortissement et la mémoire de forme si la cohésion entre zone souple et rigide est assurée entre les zones.

Ce travail présente une approche innovante pour l'impression FFF permettant l'élaboration de pièces de structure multi-polymères combinant des zones TP rigides en acide poly(lactique) (PLA) et des zones TPE flexibles, ayant des propriétés amortissantes à façon. Les objectifs premiers ont été d'optimiser l'adhésion interfaciale entre ces différents types de zones grâce à la fabrication de nouveaux filaments TPE. Dans un deuxième temps, il s'agissait d'optimiser de la répartition spatiale entre les zones souples et rigides pour ajuster les propriétés mécaniques, le but ultime étant la conception et fabrication d'une pièce imprimée par FFF avec propriétés amortissantes et/ou possiblement à mémoire de forme (effets 4D). Les applications possibles de tels objets sont nombreuses dans le domaine de prothèse en santé. Deux stratégies ont été suivies pour le développement des nouveaux filaments imprimables en TPE avec une meilleure adhésion au PLA. La première implique la formulation d'un TPE commercial avec

des additifs biosourcés, afin d'induire des interactions physiques faible entre PLA et TPE. Il s'agit d'améliorer la compatibilité entre ces polymères et *in fine* l'adhésion interfaciale entre eux. La seconde stratégie consiste à synthétiser un nouveau TPE à blocs, incluant un bloc flexible analogue au PLA. Ce dernier bloc devant permettre d'améliorer la compatibilité du copolymère final, et ainsi son adhésion interfaciale au PLA. Pour cela, des réactions de transestérification interchaines induisant un couplage entre PBT et PLA ont été réalisées par extrusion réactive afin d'obtenir des copolymères multiblocs incluant le PBT comme bloc rigide et le PLA comme bloc flexible. Le rapport massique entre le PBT et le PLA, le pourcentage de catalyseur et le temps de résidence dans le mélangeur interne ont été modifiés afin d'assurer le couplage et d'obtenir un copolymère à blocs.

Les nouveaux TPEs obtenus ont été caractérisés par différentes méthodes et notamment leurs propriétés mécaniques et thermiques ont été évaluées. Les conditions d'extrusion ces matériaux ont été ajustées et optimisées pour fabriquer des filaments imprimables FFF de diamètre régulier et sans défauts physiques (i. e. sans bulles). Les conditions d'impression de ces filaments par le procédé FFF ont été optimisées pour obtenir des pièces mono- et multi-polymères dont les propriétés mécaniques et thermiques ont été caractérisées. De plus, l'adhésion entre ces nouveaux TPEs et le PLA a été évaluée à l'aide d'un test inspiré du standard *T-Peel*.

Enfin, des pièces multi-polymères ont été conçues et imprimées en 3D par FFF, en combinant des zones rigides en PLA et des zones flexibles imprimées avec le TPE le plus prometteur. Afin d'accroître les effets d'amortissement et éventuellement obtenir un effet mémoire de forme, l'architecture structurelle de ces objets est actuellement optimisée.

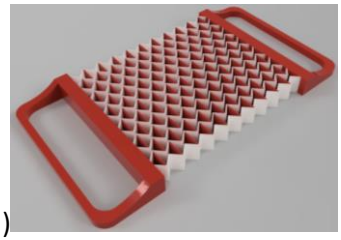
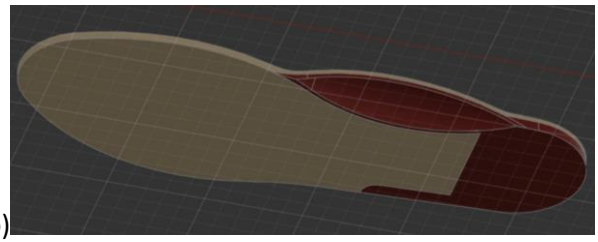
a)  b) 

Figure 1 : Exemples de modèles multi-polymères associant des zones rigides en PLA (en blanc) et de zones souples en TPE (en rouge) a) une pièce hautement amortissante et b) une semelle orthopédique

Références bibliographiques :

Cruz Sanchez, F.A., Boudaoud, H., Camargo, M., Pearce, J.M., 2020., Plastic recycling in additive manufacturing: A systematic literature review and opportunities for the circular economy, *J. Clean. Prod.,* 264, 121602.

Guo, N., Leu, M.C., 2013. Additive manufacturing: technology, applications and research needs, *Front. Mech. Eng,* 8, 215–243.

Haleem, A., Javaid, M., Singh, R.P., Suman, R., 2021. Significant roles of 4D printing using smart materials in the field of manufacturing, *Adv. Ind. Eng. Polym. Res*., 3D Printing of Polymers 4, 301–311.

Vaezi, M., Chianrabutra, S., Mellor, B., Yang, S., 2013. Multiple material additive manufacturing – Part 1: a review, *Virtual Phys. Prototyp*. 8, 19–50.