

## Développement de polymères nanocomposites à propriété vitrimère par extrusion réactive. Application à la diminution de l'anisotropie des propriétés mécaniques en impression 3D

Les vitrimères, qui se caractérisent par une densité constante de liaisons aux points de réticulation, qui activées par la température, suivent un mécanisme d'échange associatif illustré par la Figure 1. Ces réseaux chimiques permanents ont des propriétés qui s'apparentent à celles des thermodurcissables ou des élastomères à température ambiante et qui peuvent être mis en forme comme les thermoplastiques par le contrôle des viscosités à une température plus élevée<sup>1</sup>. Ils combinent donc a priori les avantages des polymères thermodurcis ou des élastomères sans leurs inconvénients : une bonne résistance thermique et chimique tout en étant recyclables.

Cette thèse, menée au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris de Sorbonne Université, dans le cadre d'un financement CIFRE avec Stellantis, en collaboration avec l'Institut des Sciences de la Mécanique et Applications Industrielles (IMSIA) de l'ENSTA ParisTech, et du laboratoire Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux (PIMM) rattaché au CNAM et l'ENSAM, a porté sur l'étude d'un nouveau système vitrimère de type polymère nanocomposite. Ces nanocomposites sont constituées d'une matrice organique, un copolymère poly(éthylène acétate de vinyle) (EVA) semi-cristallin, réticulée par des liaisons métal-ligands apportées par des particules inorganiques. Le caractère vitrimère est obtenu par stimulation thermique de réactions de transestérification sans ajout de catalyseur supplémentaire, aux nœuds de réticulation du réseau.

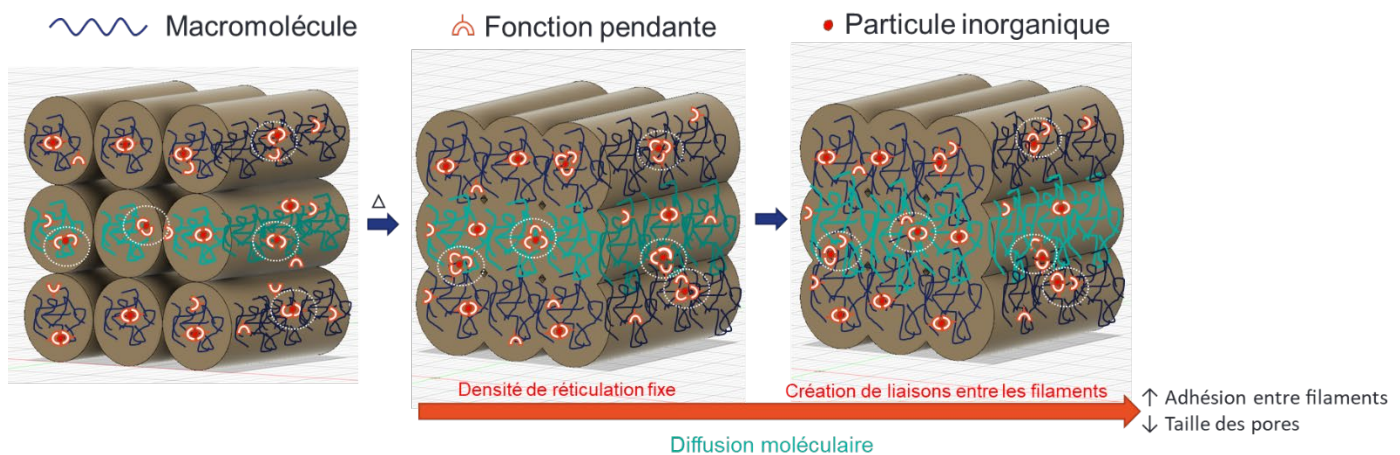


Figure 1 Mécanisme d'échanges de liaisons d'un réseau covalent adaptable de type associatif au sein d'un filament et entre deux filaments d'un objet imprimé en 3D traité thermiquement au-dessus de la température d'activation du vitrimère. Associé au phénomène de diffusion moléculaire, ce mécanisme participe à l'augmentation de l'adhésion entre les filaments et la réduction de la taille des pores de l'objet imprimé.

Dans une démarche de chimie verte, la production en continue et en une seule étape du système vitrimère polymère nanocomposite a été réalisée au fondu par extrusion réactive, mettant en exergue pour la première fois, la possibilité d'obtenir des réseaux chimiques dynamiques de façon éco-responsable via un procédé industriel. Il a été en effet possible de lever les différents leviers technologiques via la maîtrise des paramètres du procédé d'extrusion, verrous en particulier liés à la grande réactivité chimique des de la composante inorganique vis-à-vis des polyoléfines étudiées et à une cinétique d'échange de liaisons lente à l'interface hybride.

Les polymères extrudés sont totalement réticulés comme montré par des tests de gonflement et la présence d'un plateau caoutchoutique en DMTA après la température de fusion de la matrice polymère. Des analyses rhéologiques en balayage en fréquence et des tests de relaxation de contrainte ont permis de quantifier le caractère vitrimère des nanocomposites. Avec un taux croissant de composante inorganique, les températures d'activation des échanges de liaisons dynamiques aux points de

réticulation se situent entre 80°C et 190°C. Au-delà de ces températures, tous les systèmes vitrimères relaxent de la même manière qu'un thermoplastique.

La propriété dynamique thermo-stimulée conduit à des matériaux qui s'autoréparent efficacement après un endommagement, et qui présentent des propriétés de mémoire de forme. En marge, d'une durabilité accrue attendue pour ces polyoléfines hybrides, il a été démontré que ces polymères nanocomposites étaient injectables et recyclables plusieurs fois.

L'étude s'est également focalisée sur l'imprimabilité de ces polymères nanocomposites. Parmi les inconvénients majeurs de ce procédé, l'anisotropie des propriétés mécaniques, intrinsèque à la technique de fabrication additive qui conduit à une faible adhésion entre les couches et une porosité importante, limite drastiquement son utilisation à l'échelle industrielle<sup>2</sup>. C'est à ce titre que les propriétés des vitrimères peuvent être mises à profit. En effet, partant du principe que grâce au mécanisme d'échange de liaisons associatif, l'objet imprimé peut conserver une bonne stabilité dimensionnelle sur une large gamme de températures ; un post-traitement thermique permet alors la diffusion des macromolécules d'un filament à un autre, sans écoulement de la matière afin de favoriser l'adhésion des filaments et de diminuer le nombre et la taille des pores. De façon concomitante, la réversibilité des liaisons dynamiques permise par l'augmentation de la température induit un échange de liaisons au sein d'un filament mais également entre deux filaments contribuant à une meilleure adhésion (Figure 1).

Ainsi, une fois les granulés de polymères nanocomposites obtenus par extrusion réactive et après l'ajustement des paramètres, nous avons pu démontrer la capacité de ces vitrimères à être extrudables et imprimables en 3D à partir d'une imprimante de type *Fused Granular Fabrication* (FGF) dotée d'une monovis d'extrusion. Un filament stable est obtenu en sortie de buse qui adhère aux filaments précédemment imprimés permettant l'impression d'objets comme illustrés en Figure 2a. A l'issue de différents traitements thermiques au-delà de la température de fusion de l'EVA, les objets imprimés montrent à la fois une stabilité dimensionnelle, la disparition des microdéfauts créés naturellement durant l'impression couche par couche (Figure 2b.) ainsi qu'une diminution de l'anisotropie des propriétés mécaniques qui a été déterminée par des tests de traction uniaxiale sur des échantillons imprimés dans deux orientations différentes.

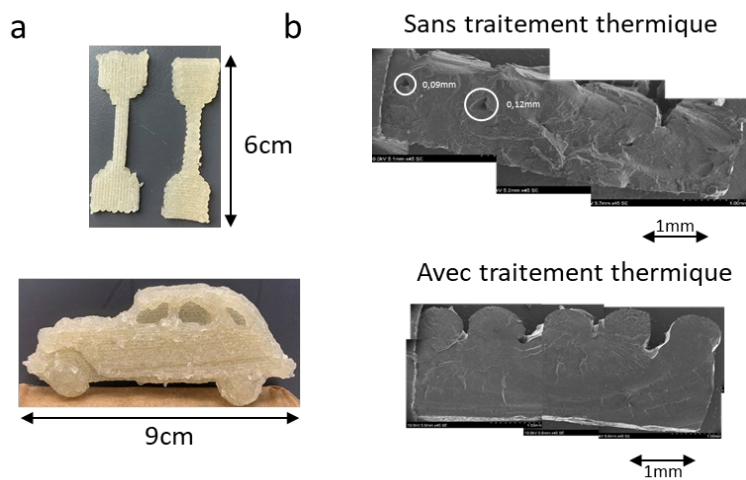


Figure 2 a) Objets imprimés avec de l'EVA hybride b) Effet d'un traitement thermique à 200°C sur l'EVA et l'EVA hybride vitrimère vue avec un microscope électronique à balayage.

## Références

1. Montarnal, D., Capelot, M., Tournilhac, F. & Leibler, L. Silica-like malleable materials from permanent organic networks. *Science* (80-. ). **334**, 965–968 (2011).
2. Vyavahare, S., Teraiya, S., Panghal, D. & Kumar, S. Fused deposition modelling: a review. *Rapid Prototyp. J.* **26**, 176–201 (2020).