

Matériaux thermoplastiques élastomères par processus réactifs pour impression 3D FDM

Par :

Agnès Harlay, Université de Montpellier, IMT Mines Alès

Directeurs de thèse :

Pr Jean-Jacques Robin, IAM ICGM, Université de Montpellier

Pr José-Marie Lopez-Cuesta, C2MA, IMT Mines Alès

Encadrants :

Dr Sébastien Blanquer, IAM ICGM, Université de Montpellier

Dr Arnaud Regazzi, LMGCM, IMT Mines Alès

M. Nicolas Morand, ARMOR

La gamme de polymères disponibles en fabrication additive est en constante expansion. PLA et ABS sont les matériaux les plus utilisés du fait de leur facilité d'impression, viennent ensuite les matériaux dits techniques PA6, PC et les matériaux dits hautes performances tels que le PEI, ou le PEKK. Une dernière catégorie s'ajoute à cette classification; les matériaux thermoplastiques élastomères tels que les TPU et PEBA. Malgré la grande palette de matériaux disponibles en impression par dépôt de fil fondu, les polymères actuellement utilisés ne peuvent parfois pas répondre à la demande du fait de leurs propriétés intrinsèques et des exigences des applications (dureté, tribologie).

L'une des plus grandes faiblesses des matériaux actuellement utilisés en fabrication additive est leur manque d'adhésion intra et inter-couches. Il en résulte une anisotropie importante ainsi qu'une faible résistance à la déchirure. Parmi les autres défauts des pièces imprimées par dépôt de fil fondu, on peut citer la densité d'extrusion variable, le délaminage et le gauchissement.

Si les améliorations des imprimantes et procédés (plateau chauffant, enceinte à température régulée, impression 5 axes, ...) ou les modifications des paramètres d'impression, ainsi

que l'optimisation topologique peuvent améliorer les pièces imprimées, les propriétés de ces dernières restent principalement dépendantes du matériau. Ainsi, il apparaît évident que l'amélioration des propriétés des polymères est essentielle pour élargir la portée des applications de la fabrication additive.

Trois approches sont couramment utilisées pour modifier les propriétés des polymères pour impression 3D :

- la synthèse de nouveaux polymères
- la modification chimique de polymères
- le mélange de polymères avec des charges

La **synthèse de polymères** est une approche qui peut paraître coûteuse et chronophage. La modification des polymères ouvre de nouvelles possibilités afin d'améliorer rapidement les propriétés de matériaux polymères déjà imprimables. Un exemple classique en fabrication additive est l'utilisation de PET glycolisé en remplacement du PET pour obtenir une meilleure adhésion inter-couches.

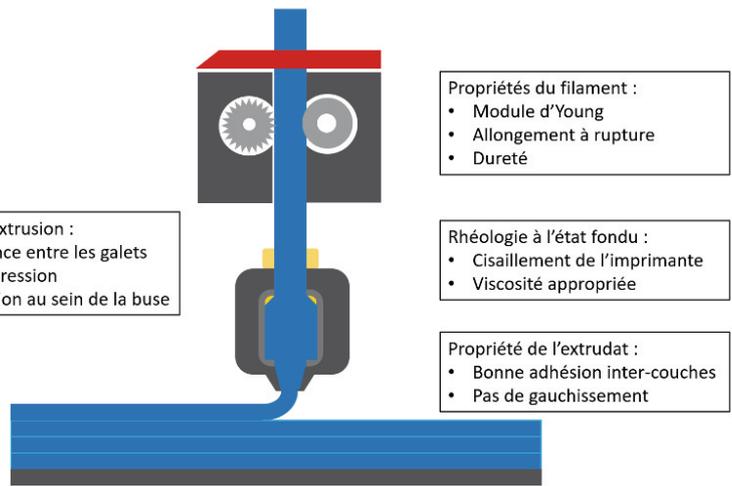
La **modification post-polymérisation** peut être réalisée de différentes manières et différentes échelles, ce qui fait de cette alternative une méthode agile. Une méthode

couramment employée pour modifier les polymères thermoplastiques est la technique dite d'extrusion réactive, un procédé continu sans solvant. L'extrusion réactive peut également permettre de formuler différents polymères incompatibles par ajout d'un additif compatibilisant. Elle présente donc l'avantage de combiner les propriétés de différents polymères dans un nouveau matériau, qui peut alors présenter une synergie de leurs propriétés à moindre coût. En outre, cette méthode est adaptée au recyclage de matériaux plastiques.

Pour régler plus finement les propriétés d'un mélange de matériaux polymères, la **formulation avec des charges** peut permettre d'améliorer les propriétés mécaniques des matériaux et de réduire leurs coûts.

Aussi dans cette thèse, une **triple stratégie** est mise en place pour concevoir par extrusion réactive des filaments pour fabrication additive garantissant l'absence de flambement, un bon écoulement dans la buse et une bonne adhésion inter-couche et donc plus globalement une bonne imprimabilité.

La première stratégie vise à comprendre les mécanismes influant sur le flambement du filament entre les roues d'entraînement du moteur et la tête d'impression comprenant le dissipateur de chaleur, la buse et le bloc de chauffe. Ce phénomène est très courant sur les filaments thermoplastiques élastomères et limite leur utilisation. Un capteur de force, placé en amont du dissipateur de chaleur, est en cours de conception. En fonction des paramètres d'impression (vitesse, température, ...) et des caractéristiques du filament (diamètre, propriétés mécaniques, rhéologiques, ...), la force appliquée par le galet d'entraînement sur le filament ainsi que la pression résultante s'exerçant en amont de la buse au cours de l'impression seront mesurées en temps réel.



Paramètres garantissant une bonne impression des matériaux thermoplastiques élastomères par dépôt de fil fondu

La seconde stratégie vise à étudier et modéliser l'écoulement du polymère au sein même de la buse. Pour cela, un modèle numérique de mécanique des fluides prenant en compte la géométrie réelle de la buse d'impression a été créé. Des mesures rhéologiques, de traction, volume spécifique, diffusivité thermique et capacité calorifique sont en cours d'acquisition sur différents thermoplastiques élastomères réalisés par extrusion réactive. Elles permettront d'alimenter le modèle et déterminer les formulations les plus adaptées à l'écoulement au sein de la buse de l'imprimante, une étape toute aussi cruciale que la dépose et l'adhésion inter-couches.

Enfin, **une dernière stratégie** se focalisera sur les phénomènes d'adhésion intra et inter-couches des formulations, notamment en fonction de leur viscosité et cristallinité mais aussi en fonction des paramètres d'impression (vitesse, température, ...). Cette méthode permettra de déterminer les formulations avec une faible anisotropie et un gauchissement limité ainsi qu'un compromis de propriétés mécaniques (module d'Young, allongement à la rupture). À plus long terme, des caractérisations in-situ des contraintes des matériaux durant l'impression sont envisagées, ainsi qu'un modèle d'adhésion inter-couches.

Cette thèse s'inscrit dans la démarche de la conception sur mesure de filaments pour impression 3D du Kimya Lab d'ARMOR qui finance ce projet avec l'appui de l'ANRT (thèse CIFRE).