

# Procédés et Architectures Macromoléculaires Innovantes pour l'Impression-4D (PAMI2-4D)

## Résumé du projet pour publication officielle

Le projet PAMI2-4D réalisé par l'ICMR dans le cadre du programme collaboratif régional MIPPI4D vise à développer des Procédés et des Architectures Macromoléculaires Innovantes pour l'Impression-4D en s'appuyant sur l'expertise de l'équipe Polymères fonctionnels et réseaux dans les domaines de la chimie du végétal et de la chimie des matériaux sous rayonnement UV-visible ou ionisant, ou encore par pyrolyse.

Les actions proposées s'inscrivent dans les axes 1 et 3 du projet collaboratif régional, couvrant le développement de matériaux intelligents pour l'impression 4D (axe 1), et des procédés de mise en œuvre des nouveaux matériaux dans le cadre de l'impression 4D (Axe 3).

Des photoresists obtenus par formulation de monomères et prépolymères biosourcés originaux et de catalyseurs photolatents adaptés seront mis au point et convertis en matériaux 4D fonctionnels d'intérêt.

De nouvelles fonctionnalités seront conférées aux structures 3D élaborées par voie conventionnelle, et soumises à un post-traitement thermique ou sous rayonnement pour consolider la structure 3D par réticulation, pour la modifier grâce à un traitement de surface spécifique, ou via une dégradation radiolytique contrôlée, ou encore par la génération in situ de nanocharges conductrices de l'électricité.

Les résultats de ce travail contribueront à démontrer le fort potentiel de la chimie du végétal et de la chimie sous rayonnement pour améliorer le caractère soutenable ainsi que les profils environnementaux et sanitaires de la fabrication additive.

## Calendrier du projet

Calé sur la période d'exécution du programme MIPPI4D du 01 janvier 2019 Au 31 décembre 2022

Calendrier détaillé du projet : Précisez le phasage du projet (déroulé des étapes à mettre en œuvre pour réaliser le projet) et la cohérence entre le calendrier et la période prévisionnelle d'exécution de ce projet

*Le projet s'inscrit dans le cadre du programme par rapport à une date  $t_0$  souhaitée 1 janvier 2019 (réaliste compte tenu des délais de mise en place des conventions et de la procédure de sélection et de recrutement des candidats)*

jusqu'à décembre 2018	Participation à la phase de lancement du projet (aspects administratifs, scientifiques)
Janvier 2019 – Décembre 2019	Engagement des activités de recherche dans l'Axe 1
Janvier 2020 – Décembre 2020	Engagement des activités Axe 2
Janvier 2021 – Décembre 2021	Engagement des activités Axe 3
De janvier 2019 à la date de fin de projet	Appui scientifique au programme, contribution aux actions de dissémination et de valorisation

## Description détaillée du projet

### Contexte, présentation générale du projet

Initialement développée pour la réalisation rapide de prototypes et de modèles, l'impression 3D a évolué au cours des dix dernières années pour devenir une méthode industrielle de production émergente basée sur la fabrication additive d'objets via une programmation et un pilotage numériques.

Cette approche permet de s'affranchir de la plupart des contraintes qui s'appliquent aux procédés conventionnels tels que l'usinage, la fonderie ou encore l'injection plastique. Elle offre de nombreux avantages tels que la liberté de conception, l'élaboration de pièces monoblocs sans étape d'assemblage, la possibilité d'intégrer des fonctions permettant d'augmenter la valeur ajoutée des pièces produites, d'en simplifier la conception et d'en améliorer la fiabilité.

La fabrication additive permet en outre de réaliser des économies de matière, un gain de masse par optimisation de la forme de la pièce, un raccourcissement des délais de mise sur le marché grâce à la suppression de certaines étapes de production.

Les différentes classes de matériaux (métaux, céramiques, polymères) peuvent être mis en forme par des méthodes de fabrication additive. Le programme MIPPI4D porte plus spécifiquement sur l'utilisation de ces méthodes pour la réalisation d'objets tridimensionnels en polymère ou en composite à matrice polymère, doués d'une fonctionnalité ou d'une propriété supplémentaire justifiant l'appellation «Impression-4D».

A l'Université de Reims Champagne-Ardenne, l'équipe Polymères Fonctionnels et Réseaux de l'Institut de Chimie Moléculaire de Reims (ICMR, UMR CNRS 7312) s'est spécialisée depuis plusieurs années dans le **traitement des polymères sous rayonnement ionisant** ainsi que sur la **conversion de monomères et de polymères biosourcés en matériaux à propriétés avancées au moyen de procédés propres**, notamment par voie photochimique ou sous rayonnement ionisant.

L'ICMR contribue au programme MIPPI4D par la réalisation d'un projet visant à développer des **Procédés et des Architectures Macromoléculaires Innovantes pour l'Impression-4D** (PAMI2-4D) en s'appuyant sur son expertise dans les domaines de spécialisation précités.

### Objectifs recherchés

Le projet PAMI2-4D s'inscrit dans les axes 1 et 3 du projet collaboratif régional, couvrant :

- le développement de matériaux intelligents pour l'impression 4D (Axe 1),
- les procédés de mise en œuvre des nouveaux matériaux dans le cadre de l'impression 4D (Axe 3).

Le but de ce travail va correspondre au développement de nouveaux matériaux polymères intelligents qui pourront être mis en forme lors d'un procédé d'impression 3D (axe 2) afin d'obtenir des objets 3D à fonctionnalités évolutives. La caractérisation de la réaction sous contrainte des objets 3D sera réalisée dans l'axe 3 de ce projet. Trois techniques de mise en forme pourront être utilisées, elles sont basées sur :

- des résines liquides de monomères pouvant être réticulées en 3D par photopolymérisation (SLA),
- des filaments de polymères pouvant être mis en forme à chaud (Fused deposition modeling FDM),
- des poudres de polymères pouvant être mis en forme sous un faisceau laser haute puissance (Selective laser sintering SLS).

Afin de permettre à l'objet 3D formé de « réagir » sous l'effet d'une contrainte ou d'un stimulus, les partenaires du programme vont développer de nouveaux matériaux de départ pour ces 3 types de mise en oeuvre. En effet, les résines, filaments ou poudres actuels ont été développés pour l'impression 3D classique et n'ont pas la possibilité de réagir à une sollicitation ultérieure une fois mise en oeuvre terminée.

A l'ICMR, nous nous intéresserons en particulier :

- à des formulations de monomères biosourcés permettant la formation de réseaux par des voies inédites du fait soit du caractère original des monomères et prépolymères biosourcés utilisés, soit par l'obtention de réseaux interpénétrés, ou par leur convertibilité en matière organique (lot d'activités 1)
- sur le post-traitement sous rayonnement (ionisant ou UV) de matériaux 3D, éventuellement imprégnés de formulations réactives, afin de leur conférer de nouvelles propriétés en termes mécaniques, d'interactions de surface ou de conductivité électrique (lot d'activités 2 et 3).

Les monomères sont disponibles en grande quantité mais doivent être modifiés pour acquérir une potentielle fonctionnalité en impression 4D. Il faudra développer des modes de polymérisation originaux comme la synthèse de réseaux polymères interpénétrés (IPN) basés sur des polymérisations radicalaires et cationiques simultanées ou séquentielles afin de pouvoir changer de forme de l'objet ou générer une force sous une irradiation lumineuse. Par exemple, nous utiliserons une première longueur d'onde d'irradiation pour la préparation du réseau cationique permettant la formation de l'objet 3D. Une seconde irradiation à une longueur d'onde différente permettra ensuite de changer la forme de l'objet ou de générer une force mécanique grâce à une seconde polymérisation radicalaire associée à un retrait. Cependant des limitations importantes doivent encore être soulevées comme la sélectivité des deux types de polymérisation en fonction de la longueur d'onde qui est loin d'être résolue. Des monomères photo-activables induisant une déformation de l'objet 3D sous contrainte lumineuse seront développés.

### Principales actions présentées

#### *A - Actions relevant de l'axe 1 du programme collaboratif régional (lot d'activités 1)*

Afin de prendre en compte les atouts de la chimie du végétal et d'anticiper les évolutions vers une part grandissante de l'écoconception dans le domaine des matériaux organiques, le projet comporte un volet dédié au développement de matériaux bio-sourcés photo-polymérisables pour l'impression 3D / 4D. Parallèlement à l'approche portant sur l'élaboration de réseaux interpénétrés par polymérisation hybride cationique radicalaire pour lesquelles l'ICMR apportera ses acquis sur les huiles végétales modifiées (époxy, acrylate), il s'agira en particulier de mettre au point la polymérisation spatialement contrôlée d'huiles végétales époxydées et de résines furaniques au moyen de catalyseurs acides photo-activables. Ces différentes approches permettront d'élaborer des matériaux 3D dont les réseaux constitutifs pourront être modifiés par couplage chimique destiné à apporter de nouvelles propriétés de surface (hydrophilie, immobilisation d'enzyme) dans le cas des huiles végétales, ou par pyrolyse dans le cas des résines furaniques. La formation in situ de nanoparticules à propriétés bactéricides au sein d'hydrogels 3D est également envisagée dans le cadre de l'activité modification post-mise en forme décrite dans l'axe 3.3 du programme.

L'introduction de particules conductrices de l'électricité (noir de carbone) dans les structures 3D permettra en outre d'élaborer des nanocomposites dont la résistivité sera dépendante de la température ou des contraintes mécaniques exercées, de grand intérêt pour la conception de capteurs de champs de propriétés.

*B - Actions relevant de l'axe 2 du programme collaboratif régional (lots d'activités 2 et 3)*

Les objets 3D élaborés issus des différentes voies de mise (SLA, FDM, voire SLS) peuvent être convertis par voie pyrolytique ou radiolytique (rayonnement ionisants) pour leur conférer de nouvelles caractéristiques structurales et de nouvelles propriétés fonctionnelles.

La voie pyrolytique permettra notamment de transformer des réseaux à forte teneur en monomères aromatiques en matériau carboné thermorésistant, voire en matériau électro-conducteur en fonction du niveau de graphitisation obtenu.

La voie radiolytique présente des caractéristiques et des atouts particulièrement intéressants à explorer. Les matériaux polymères répondent en effet de manières très différentes en fonction de leur nature chimique et de leurs caractéristiques structurales. Ainsi, en fonction de l'importance relative des réactions de coupure de chaînes et de la formation de pontages entre segments de polymères, le traitement sous rayonnement ionisant peut conduire soit à la réticulation d'un thermoplastique (PE, polyamide aliphatique) ou à la dégradation contrôlable en fonction de la dose et des conditions de traitement appliquées (PMMA, PLA). De plus, l'emploi de masques bloquant ou atténuant le faisceau de rayonnement ionisant ou le contrôle par pilotage spatial de ce faisceau permet de réaliser des modifications localisées dans les objets 3D.

Quatre classes de modifications sont envisagées pour démontrer la faisabilité de cette nouvelle approche des traitements de conversion postérieurs à la mise en forme 3D.

- La radiolyse contrôlée du PLA constituant un objet 3D peut être réalisée avec un contrôle spatial à l'aide de masques pour induire, via des modifications de masse molaire et de cristallinité) des variations locales de la sensibilité à l'hydrolyse ou à la biodégradation, d'intérêt pour les applications biomédicales (lot d'activités 2).

- La consolidation d'objets 3D élaborés en thermoplastique par réticulation sous faisceau d'électrons ou sous rayonnement X conférant des propriétés mécaniques et une tenue aux solvants améliorées (lot d'activités 2).

- La synthèse radiolytique de nanoparticules métalliques au sein d'hydrogels 3D, par réduction in-situ de sels d'argent (lot d'activités 3).

- La conversion pyrolytique d'objets 3D en matériaux carbonés thermorésistants et potentiellement électro-conducteurs réalisés à partir de réseaux riches en unités monomères aromatiques biosourcés. (cf. axe 1.1 résines furaniques) (lot d'activités 3).

La démarche suivie consistera à démontrer la faisabilité de ces approches sur des matériaux modèles utilisés en impression 3D, à déterminer des conditions de traitement adaptées aux effets recherchés qui seront quantifiés en termes moléculaires, physico-chimiques, mécaniques, puis à les appliquer à des objets 3D proposés par les partenaires du consortium, IS2M (Mulhouse), LISM (Reims, Charleville-Mézières), LRGP (Nancy) notamment, en fonction des opportunités qui verront jour dans les divers domaines d'application du programme.

#### Résultats escomptés (cible visée...)

Le projet apportera des connaissances scientifiques résultant de l'étude de la réactivité de formulations de prépolymères et de systèmes catalytiques ou amorceurs photolatents appropriés. Le contrôle spatio-temporel de la polymérisation induite sous rayonnement sera un des tout premiers défis de l'étude. Les travaux porteront ensuite sur la caractérisation physico-chimique et

l'évaluation des propriétés fonctionnelles des matériaux 2D, 3D et 4D obtenus après mise en œuvre dans des conditions optimisées, en relation avec les laboratoires partenaires.

Ces résultats se traduiront pour commencer par le design de formulations photosensibles permettant la formation de réseaux par des voies inédites soit du fait du caractère original des monomères et prépolymères biosourcés utilisés, ou en raison de la formation de réseaux polymères interpénétrés, ou encore par leur convertibilité en matériau carboné (coke).

Le second volet conduira à la définition de protocoles validés pour le post-traitement sous rayonnement (ionisant ou UV) de matériaux 3D, éventuellement imprégnés de formulations réactives, afin de leur conférer de nouvelles propriétés en termes mécaniques, d'interactions de surface ou de conductivité électrique conduira à l'établissement de relations entre composition chimique, réactivité, microstructure et propriétés fonctionnelles des systèmes microstructurés.

#### Autres moyens utilisés pour les besoins du projet (moyens matériels, immatériels, etc...)

Outre l'ensemble des ressources intellectuelles et d'infrastructure mis à disposition par les partenaires du programme collaboratif régional, l'ICMR s'appuiera sur les ressources analytiques et les équipements spécialisés (sources UV, rayonnement ionisant, méthodes de caractérisation macromoléculaire et/ou physico-chimique) présents au sein des équipes et des plateaux techniques de site. Plusieurs projets financés sur fonds propres ou dans le cadre de partenariats contractuels impliquant l'ICMR présentent des zones de recouvrement en termes d'objectifs ou de méthodologies avec le projet PAMI2-4D. Les moyens associés contribueront à la réalisation du présent programme de travail.