

Les polymères

grandes familles

Les polyamides : 80 ans et de plus en plus « verts »

Résumé Polymères haut de gamme depuis leur début, les polyamides sont présents dans de nombreux secteurs industriels. Cette diversification toujours grandissante est liée à la modularité de leurs propriétés en lien avec une grande variété de monomères qui continue d'évoluer. Cette grande famille affiche une consommation mondiale de huit millions de tonnes en 2018 et répond aux défis de nos sociétés, comme par exemple le développement durable avec la promotion dynamique des grades biosourcés ou encore leur présence dans les nouvelles techniques de fabrication additive. Après quelques rappels, l'accent est mis sur les derniers nés des polyamides aliphatiques biosourcés, sur les structures semi-aromatiques ou cycloaliphatiques permettant l'accès aux polymères hautes températures ou transparents, pour terminer avec le frittage laser de poudres polyamides.

Mots-clés Polyamide, PA, polyphthalamide, biosourcé, frittage laser.

Abstract 80 years old and increasingly "green"

High-end polymers since their inception, polyamides have been present in many industrial sectors. This diversification is linked to the modularity of their properties in relation with a wide variety of monomers, which continues to evolve. This large family displays a global consumption of eight million tons in 2018 and responds to the challenges of our society. These include for example sustainable development with their bio-based grades or their presence in new 3D manufacturing techniques. After a few reminders, this article presents the latest developments in bio-based aliphatic polyamides, semi-aromatic or cycloaliphatic structures allowing access to high temperature or transparent polymers, to finish with the laser sintering of polyamide powders.

Keywords Polyamides, PA, polyphthalamide, bio-based, selective laser sintering.

Le succès de la famille de polymères des polyamides (PA) est avant tout lié à la répartition régulière de fonctions amide dans leur structure, qui peuvent participer à la liaison hydrogène en tant qu'accepteurs et donneurs, ces liaisons augmentant la cohésion du polymère et sa résistance (figure 1). La nature des segments séparant ces fonctions amide conduit alors à plusieurs familles de polyamides qui pourront être aliphatiques, semi-aromatiques ou aromatiques (polyaramides) [1-2].

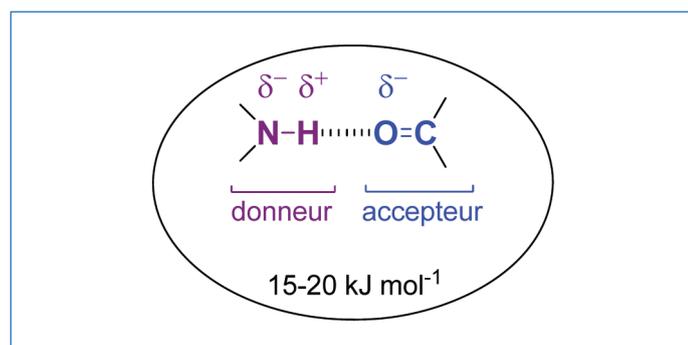


Figure 1.

Semi-cristallins pour la plupart, les polyamides affichent ainsi d'excellentes propriétés, telles que des propriétés mécaniques – module de traction élevé, résistance aux chocs y compris à basse température, résistance à l'abrasion, résilience –, une tenue à la chaleur d'un point de vue à la fois thermomécanique et thermo-oxydation, une tenue aux vieillissements chimiques, des propriétés d'isolation électrique et une bonne biocompatibilité. Leurs caractéristiques à l'état fondu leur permettent d'être aisément mis en œuvre, à l'exception des polyaramides qui, ne pouvant être fondus, constituent une famille à part et nécessitent des techniques *ad hoc*.

Les PA aliphatiques et semi-aromatiques issus d'une diamine et d'un diacide s'identifient par les deux chiffres désignant respectivement le nombre d'atomes de carbone présents dans la diamine (X) et le diacide (Y) constitutif. Un seul chiffre (Z) suffira si un aminoacide ou un lactame en est le précurseur (figure 2). Dans le cas de monomères contenant un cycle aliphatique ou aromatique, le chiffre sera remplacé par une ou plusieurs lettres. Enfin pour les copolymères, les différentes séquences seront séparées d'un « / ». Les polyaramides, eux, ne présenteront que les acronymes des monomères cycliques en commençant par l'amine, même si bien souvent le nom commercial prendra le dessus (ex. Kevlar® ou Twaron® au lieu de PPDT pour *para*-phénylènediamine-(chlorure d')acide téréphtalique).

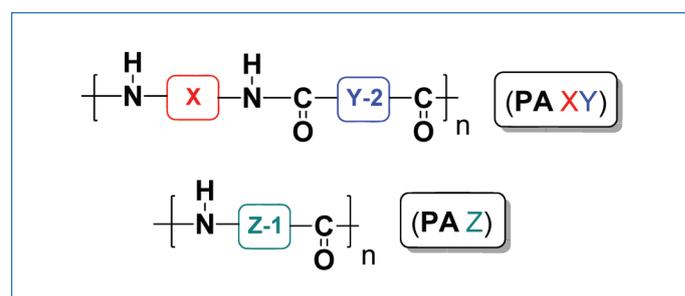


Figure 2.

Les débuts

L'histoire retiendra avant tout qu'en 1920, Hermann Staudinger (1881-1965) faisait état du caractère macromoléculaire des polymères dans son article « über Polymerization ». Concernant les polyamides, en 1929, Wallace Hume Carothers (1896-1937) se voyait confier la direction d'une équipe de recherche sur cette famille par la société Dupont

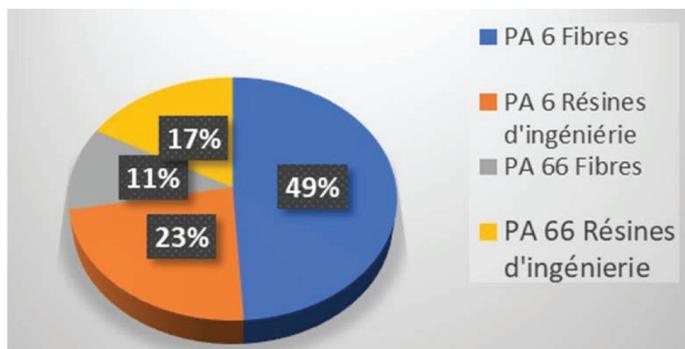


Figure 3 - Répartition des applications fibre/résine des PA 6 et 66.

de Nemours et développait en 1936 un polyamide 66 de masse molaire respectable ($X_n = 100$) à partir d'hexaméthylène diamine (HMDA ou DA6) et d'acide adipique (DC6), non sans avoir auparavant mis au point la relation de polycondensation liant X_n au degré d'avancement. En 1938, les fibres de PA 66 (Nylon®) sont commercialisées aux États-Unis, suivies en 1939 par celles à base de PA 6 (Perlon®) par IG Farbenindustrie AG en Allemagne. Celles-ci sont obtenues par ouverture du caprolactame (L6) (Paul Schlack, 1897-1987) ; la condensation de l'acide aminocaproïque par Carothers ne conduisant qu'à des PA 6 de basse masse molaire. La même année en France, la société RhodiaCéta achètera les droits de fabrication du PA 66. La période de la Seconde Guerre mondiale verra apparaître les bas Nylon®, les parachutes, les renforts de pneus d'avions et les cordages marins, mais aussi les premiers essais de condensation de l'acide amino-11-undécanoïque (Michel Génas (1908-1969), Joseph Zeltner). En 1947, la première tonne de PA 11 est produite par la société ORGANICO sur le site de Serquiny (Eure) sous la marque commerciale Rilsan®. Le PA 12 apparaîtra en 1965 (Hüls) ; ces deux derniers PA faisant définitivement entrer les PA aliphatiques dans la famille des polymères techniques. Un saut ultérieur vers les hautes performances est l'œuvre d'une femme en 1965 : Stéphanie Kwolek (1923-2014), avec la commercialisation des polyaramides Nomex® et Kevlar® par Dupont de Nemours dont les structures alternent noyau aromatique et fonction amide, générant des fibres aux propriétés mécaniques et thermiques remarquables.

La consommation mondiale de PA en 2018 s'élève à près de 8 millions de tonnes (Mt) (pour une capacité mondiale installée proche de 12 Mt), dont 7,7 millions pour les deux seuls PA 6 et PA 66 [3]. Le PA 6 représente 72 % (5 530 t) de cette consommation contre 28 % pour le PA 66 (2 140 t) (figure 3). Les marchés de ces PA sont supposés croître, hors COVID, à des taux annuels de 3 % environ pour atteindre 8,9 Mt en 2023. D'un point de vue des applications, ces deux PA aliphatiques à chaîne courte sont valorisés soit dans les fibres (60 %) pour vêtements, moquettes, cordes pour renfort pneumatique, brosses..., soit dans les résines d'ingénierie (40 %), dans divers marchés comme l'automobile, les pièces électriques et électrotechniques, l'électroménager et les films d'emballages flexibles. En PA 6, le plus grand producteur mondial est l'Allemand BASF, suivi par trois producteurs chinois (Li Peng, Liheng Changle, Jujian Zhongjin) et le Néerlandais DSM. En PA 66, Ascend est leader mondial devant Invista et DupontDow.

À côté des PA 6 et 66 qui représentent les produits de commodités, les spécialités comptent pour moins de 4 % du marché en volume (300 kt environ) avec deux grandes familles : les PA

de hautes performances, en particulier à moyenne chaîne (PA 610 et 612) et à longue chaîne (PA 11, PA 12, PA 1010, PA 1012...), et les PA haute température partiellement aromatiques (polyphthalamides).

Les polyamides aliphatiques

Compte tenu de la disponibilité et du coût des précurseurs (diacides ~ 1 à 6 €/kg, diamines 1 à 8 €/kg), les polyamides commerciaux sont souvent obtenus par polycondensation de monomères difonctionnels pour la plupart pétrosourcés. Dans ce cas, le respect strict de la stœchiométrie est primordial pour l'obtention d'un polyamide aux propriétés requises, ce qui nécessite une maîtrise du procédé en masse à haute température (chargement), sachant que la diamine a souvent une tension de vapeur peu élevée. L'utilisation de la voie sel est alors d'intérêt, puisque la stœchiométrie est assurée dans une phase amont. Ce procédé peut être en continu ou discontinu et est particulièrement utilisé avec l'adipate d'hexaméthylène diamine pour produire le PA 66. On peut alors atteindre des masses molaires de l'ordre de 60 000 g/mol et des propriétés mécaniques optimales [4]. Concernant les polyamides obtenus par condensation d'acide ou par ouverture d'hétérocycle (ϵ -caprolactame (L6), lauro-lactame (L12)), cette problématique ne se pose pas. Notons aussi la possibilité d'obtenir des PA à partir de diols et de diamines avec les catalyseurs de Milstein [5]. Une liste non exhaustive de PA aliphatiques commerciaux est donnée dans le tableau I.

La variation de la fréquence de la fonction amide dans la chaîne est directement liée aux propriétés thermiques et mécaniques des PA [6], ainsi qu'au taux d'absorption en eau qui, lui-même, pourra affecter les propriétés intrinsèques des différents PA. C'est d'ailleurs ce qui distingue les PA courte/moyenne/longue chaîne (figure 4).

Par ailleurs, en réponse aux objectifs de développement durable fixés par les Nations unies, l'utilisation de matières premières renouvelables fait l'objet d'une attention croissante [7-8]. Les PA n'échappent pas à la révolution écologique et une diversification d'approvisionnement des monomères fait à la fois apparaître des grades biosourcés mais aussi de nouveaux PA. En particulier, l'accès économiquement viable à la pentaméthylène diamine par fermentation du sucre de canne en présence de *Carynebacterium glutamicum* (Cathay Ind. Biotech) ou l'accès à l'acide sébacique et à la décanediamine à partir d'huile de ricin ont récemment fait apparaître sur le marché les PA 56, PA 510 et PA 1010 (figure 5).

Concernant les PA classiques, d'autres projets existent. Par exemple, Rennovia a produit du PA 66 totalement biosourcé. L'acide amino-12 dodécanoïque (A12) issu d'huile palmitique est une alternative au lauro-lactame (Evonik). Des projets au stade pilote concernent la production de DC6, DA6 et L6 via l'acide lévulinique (DSM) ou par fermentation (Genomatica). Quant à d'autres structures, Cathay commercialise des diacides allant du DC10 au DC16 ; l'octadécyldiacide (DC18) (ODDA, Elevance) obtenu par métathèse a conduit à des PA X18 [9]. L'acide furane-2,5 dicarboxylique (FDCA) (Avantium) utilisé pour fabriquer le PEF (polyéthylène furanoate) est aussi un candidat potentiel malgré une stabilité thermique à parfaire [10] et le nombre de diamines biosourcées est aujourd'hui conséquent dans la littérature [11]. Plus rare, un lactame biosourcé prend son essor : le caranlactame

Tableau I - Polyamides aliphatiques commerciaux.

| Acronyme | Absorption d'eau à saturation, 23 °C (%) | Nb NHCO/ nb atomes dans le motif | Biosourcé (w/w%) | Tf (°C) | Tg (°C) 0/50% RH | Module de flexion (MPa) 0/50 % RH |
|----------|--|----------------------------------|------------------|---------|------------------|-----------------------------------|
| PA 46 | 13,6 | 2/12 | 0 à 70 | 295 | 75/- | 3 300/1 000 |
| PA 56 | 16 | 2/13 | 47 | 254 | 55/- | 2800/- |
| PA 6 | 9,5 | 1/7 | 0 à 100 | 225 | 70/20 | 2 700/1 000 |
| PA 66 | 8,5 | 2/14 | 0 à 100 | 265 | 70/35 | 2 800/1 200 |
| PA 410 | 5,8 | 2/16 | 0 à 100 | 250 | 60 | 3 000/1 600 |
| PA 510 | :: | 2/17 | 100 | 218 | :: | 2 000/- |
| PA 610 | 3,3 | 2/18 | 0 à 60 | 223 | 60/- | 2 000/1 200 |
| PA 612 | 3,0 | 2/20 | 0 à 60 | 215 | 60/40 | 2 000/1 250 |
| PA 1010 | 1,8 | 2/22 | 100 | 200 | 40/- | 2 000/1 300 |
| PA 11 | 1,9 | 1/12 | 100 | 183 | 50/- | 1 200/1 000 |
| PA 1012 | 1,6 | 2/24 | 45 | 190 | 40/- | 1 100/- |
| PA 12 | 1,5 | 1/13 | 0 à 100 | 178 | 50/- | 1 400/1 000 |

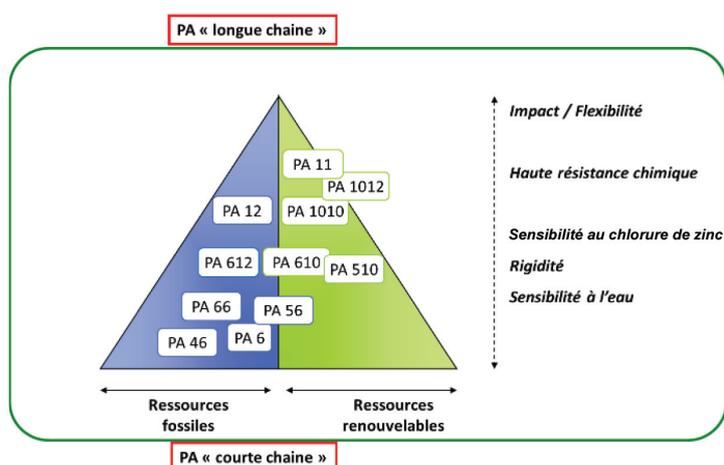


Figure 4 - Comparatif de PA longue chaîne/courte chaîne.

issu de monoterpène [12] qui conduit, par polymérisation anionique, à des PA amorphes ($T_g > 100\text{ °C}$) (figure 6). La versatilité des structures permet ainsi de couvrir une grande gamme de propriétés qui peut encore être élargie par copolymérisation statistique ou l'utilisation de renfort (ex. fibre de verre, fibre carbone, fibres naturelles).

Les polyphthalamides

À mi-chemin entre les polyamides aliphatiques et les polyarylamides, les polyphthalamides (PPA) se classent au rang des polymères de hautes performances. La différence fondamentale par rapport aux polyamides aliphatiques réside dans la présence d'un cycle aromatique sur les segments diacides apportant une rigidité au matériau qui se traduit par des T_g et des T_f plus élevées, une meilleure conservation des propriétés à haute température, ainsi qu'une bonne stabilité

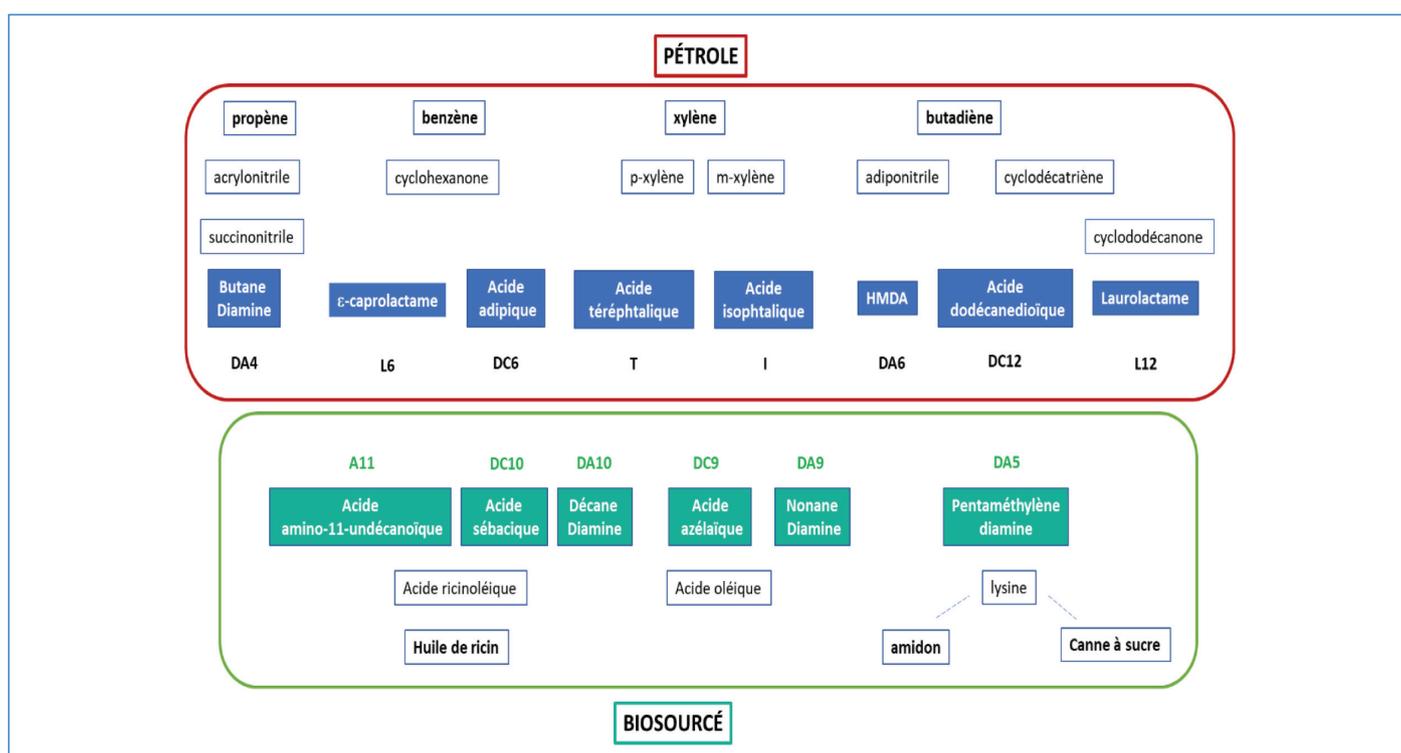


Figure 5 - Monomères pétrosourcés et biosourcés sur le marché.

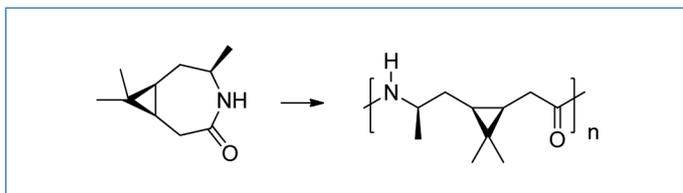


Figure 6.

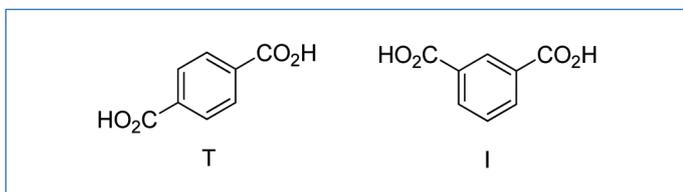


Figure 7.

dimensionnelle et une absorption en eau inférieure aux PA aliphatiques courtes chaînes. Ils viennent ainsi dépasser les limites d'utilisations mécaniques et thermomécaniques des PA (module conditionné de l'ordre de 1 GPa, et $T_g = 50\text{ °C}$ contre 3 GPa et $T_g > 80\text{ °C}$ pour les PPA), notamment dans les secteurs automobile (renfort de siège auto, prise de charge rapide...) et électronique. Leur aptitude à cristalliser est fonction de la nature du motif (par ex., T : acide téréphtalique favorisera et I : acide isophtalique défavorisera la cristallisation, voir figure 7). Du point de vue de la chimie, la synthèse des PPA ne diffère pas de celle des PA usuels, avec chargement des acides I et T, de la diamine aliphatique, des éventuels autres monomères, de l'eau et des éventuels limiteurs de chaînes et catalyseurs, chauffage puis distillation de l'eau. Les catalyseurs d'amidification les plus usuels sont des acides

organiques ou minéraux comme les acides phosphoriques (H_3PO_4), phosphoreux (H_3PO_3) ou hypophosphoreux (H_3PO_2). La famille des PA 6T commercialisés dans les années 1990 a longtemps été quasiment la seule, mais elle a été rejointe depuis les années 2000 par les PA 4T, PA 9T, PA 10T, PA 12T (tableau II). Il s'agit en effet de familles car la plupart sont des copolyamides. Le premier né, le PA 6T, est un polymère semi-cristallin ayant une Tf de 370 °C , supérieure à la température de dégradation de la fonction amide (350 °C) et des conditions thermiques de la plasturgie ($T < 325\text{ °C}$). Le développement industriel concerne donc les copolyamides à base 6T ayant des Tf entre 260 et 325 °C pour donner naissance à une famille entière de nouvelles compositions monomères avec des fractions molaires d'acide téréphtalique comprises entre 50 et 80 % [13-14]. Les comonomères sont le L6, l'acide isophtalique (I), ou l'acide adipique avec présence d'isomorphisme dans ce cas [15]. Il en résulte que les copolyamides 6T/66 sont plus cristallins que leurs homologues 6T/6 ou 6T/6I. Néanmoins, l'utilisation d'acide isophtalique et de L6 sont des moyens plus efficaces pour baisser la Tf. Seul bémol, l'augmentation de la rigidité des chaînes entraîne une forte viscosification à l'état fondu, obligeant ainsi à réduire les masses moléculaires et à se limiter à des produits renforcés par des fibres de verre. Cette rigidité est en partie palliée avec les PPA longues chaînes qui gardent en plus une excellente stabilité thermique, affichent une faible absorption d'eau et une très grande résistance chimique.

Les polyamides transparents

Les PA transparents constituent une famille à part dans le monde des polyamides avec des propriétés très spécifiques [2] qui sont valorisées dans de plus en plus

Tableau II - Polyphthalamides commerciaux.

*1,9-nonanediamine + 2-méthyl-1,8 octanediamine.

| PA | Fournisseur | Nom commercial | Tf (°C) | Tg (°C) | Absorption d'eau (%) |
|----------|-------------|-------------------------|---------|---------|----------------------|
| 6T/66 | Dupont | Zytel® HTN 52 | 310 | 90 | :: |
| | Solvay | Amodel® PPA A6000 | 312 | 88 | 6 |
| | | Amodel® PPA A4000 | 325 | 100 | 6 |
| | EMS | Grivory® HT2 | 310 | :: | 3,5-5,5 |
| Mitsui | Arlen™ C | 310 | 85 | 6,5 | |
| 6T/6I | EMS | Grivory® HT1 | 325 | :: | 3,5 |
| | Mitsui | Arlen™ A | 320 | 125 | 6 |
| | BASF | Ultramid® Advance T1000 | 320 | :: | 3,8 |
| 6T/6 | BASF | Ultramid® TKR | 298 | 125 | 7 |
| 6T/6I/66 | Solvay | Amodel® PPA A1000 | 311 | 126 | 6 |
| 6T/XT | Dupont | Zytel® HTN 51 | 300 | 135 | 4 |
| 4T | DSM | Stanyl fortii | 325 | 125 | 4,2 |
| | | Stanyl fortii Ace | 340 | 150 | 5,2 |
| 9T* | Kuraray | Genestar™ N1000a | 300 | 125 | 2 |
| | BASF | Ultramid® Advanced N4 | 300 | 120 | 2,5 |
| 10T/X | EMS | Grivory® HT3 | 295 | :: | 2,4 |
| | Evonik | Vestamid® HTplus M3000 | 285 | 125 | :: |
| 11/10T | Arkema | Rilsan® HT CMNO | 255 | 75 | 1,2 |

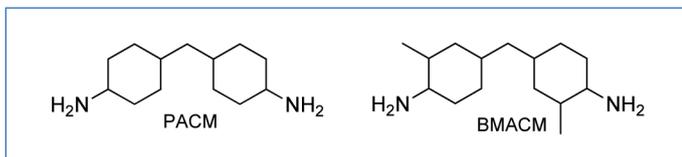


Figure 8.

d'applications : gaines de fibres optiques, cages de filtres et de pompes, lunettes correctrices et de soleil/sport, appareils médicaux et biologiques... Ils peuvent contenir des cycles aromatiques ou aliphatiques et, même si leur apparition remonte à plus de quarante ans, ils demeurent un sujet d'intérêt pour le monde industriel et académique. Les PA transparents se classent en trois grandes familles :

- des copolyamides amorphes statistiques (les plus courants) ;
- des mélanges à l'état fondu de PA amorphes et de PA semi-cristallins de composition voisine (moins courants car risques d'instabilité thermodynamique) ;
- des PA très copolymérisés de basse cristallinité.

De manière générale, la transparence de ces PA est directement contrôlée par la composition monomère des chaînes macromoléculaires. En effet, les monomères avec des structures chimiques stéréorégulières conduisent à des chaînes macromoléculaires organisées susceptibles de s'empiler aisément et donc de cristalliser. *A contrario*, les monomères asymétriques conduisent volontiers à des chaînes amorphes ou très peu cristallines, gage de matériaux transparents. En effet, dans le monde des PA, c'est plus l'absence ou le très faible taux de cristallinité et non pas des tailles réduites des structures cristallines qui permet de développer des matériaux transparents. Pour garantir cette propriété, l'expérience montre que 20-25 %mol de monomères asymétriques représentent une quantité nécessaire et suffisante pour supprimer la cristallinité et garantir des taux de transmission de la lumière solaire supérieurs à 80 %.

Le taux de dissymétrie des monomères est un facteur clé parce qu'il contrôle non seulement la transparence mais également l'indice de réfraction, la Tg, la viscosité à l'état fondu et les propriétés mécaniques. Les isomères de position des fonctions chimiques du monomère représentent une autre source de dissymétrie valorisée, comme par exemple avec les PACM (4,4-diaminodicyclohexylméthane) et ses isomères cis-cis, cis-trans et trans-trans des cycles cyclohexane ou la BMACM (4,4'-méthylènebis(2-méthylcyclohexylamine)) (figure 8).

Enfin, sont également valorisés des mélanges de monomères de structure très voisine comme la 2,2,4- et la 2,4,4-triméthylhexaméthylènediamine. Les PA transparents commerciaux ou en développement sont rassemblés dans le *tableau III*. La mise au point de PA transparents biosourcés a été à l'origine de nombreuses recherches et dépôts de brevets chez les producteurs de PA, en utilisant les monomères biosourcés disponibles (notamment A11, DC10 et DA10) associés à des comonomères diamines cyclo-aliphatiques comme PACM et BMACM et des diacides soit aliphatiques soit aromatiques pour donner par exemple chez Arkema des PA transparents Rilsan® Clear contenant jusqu'à 65 % de carbone d'origine renouvelable, présentant des Tg jusqu'à 170 °C pour des transmissions de lumière jusqu'à 92 %.

Mise en forme par impression 3D des polyamides

On situe en général les débuts du prototypage rapide avec les travaux de Hideo Kodama au début des années 1980 [3]. Néanmoins, le premier brevet de la technologie de consolidation sélective de poudres métalliques par laser date de 1971 et provient d'un inventeur français, Pierre Ciraud [4]. Le procédé de frittage sélectif par laser (SLS) est un procédé additif couche par couche, c'est-à-dire que de la matière est ajoutée à la pièce au cours de sa fabrication [5]. Andreas Gebhardt découpe ainsi le procédé en quatre étapes majeures : création du modèle, découpage en tranches et choix de l'épaisseur des tranches, fabrication de la pièce et post-traitements (microbillage, soufflage, polissage, revêtement ou traitement thermique) [16]. Concernant le cœur du procédé, c'est-à-dire la fabrication de la pièce, le matériau d'apport est une poudre de polymère thermoplastique. Ladite poudre, dont les particules ont des diamètres de quelques dizaines de microns avec une faible dispersion en taille, est placée dans un ou deux bacs d'approvisionnement thermorégulés à une température juste en dessous du début du pic de fusion des particules de polymère (pour éviter distorsion des pièces et imprécision géométrique liées à la cristallisation). La poudre est étalée, dans le plan XY, à l'aide d'un rouleau ou d'une racle, sous forme d'un lit de poudre d'environ 100 à 150 µm d'épaisseur. On comprend aisément que plus cette taille sera faible, meilleure sera la « définition » de la pièce frittée. Le laser vient alors « éclairer » la zone souhaitée pour obtenir la fusion totale des particules et leur coalescence en XY, permettant ainsi la consolidation de cette première couche. La stratégie de balayage des surfaces par le faisceau laser est un des facteurs

Tableau III - Polyamides transparents.

*IPD : isophorone diamine.

| PA | Fournisseur | Nom commercial | Tf/Tg (°C) | Absorption d'eau (%) |
|-------------|-------------|--------------------|------------|----------------------|
| PACM12 | Evonik | Trogamid CX7323 | /172 | 2,3 |
| :: | Arkema | Rilsan® Clear G820 | 101 | - |
| 6I/6T | EMS | Grivory G21 | /125 | 7 |
| 12/MACMI | EMS | Grillamid TR55 | /160 | 3,5 |
| 12+12/MACMI | EMS | Grillamid TR55LX | /110 | 2,5 |
| 6I/X | EMS | Grillamid TR30 | /160 | 7 |
| 6/IPD.I* | Lanxess | Durethan C38F | 212/ | 10 |
| 6/66 | DSM | Novamid 24030A | 193/ | 2,8 |
| PACM12 | Evonik | Trogamid HT | 250/140 | 3,5 |

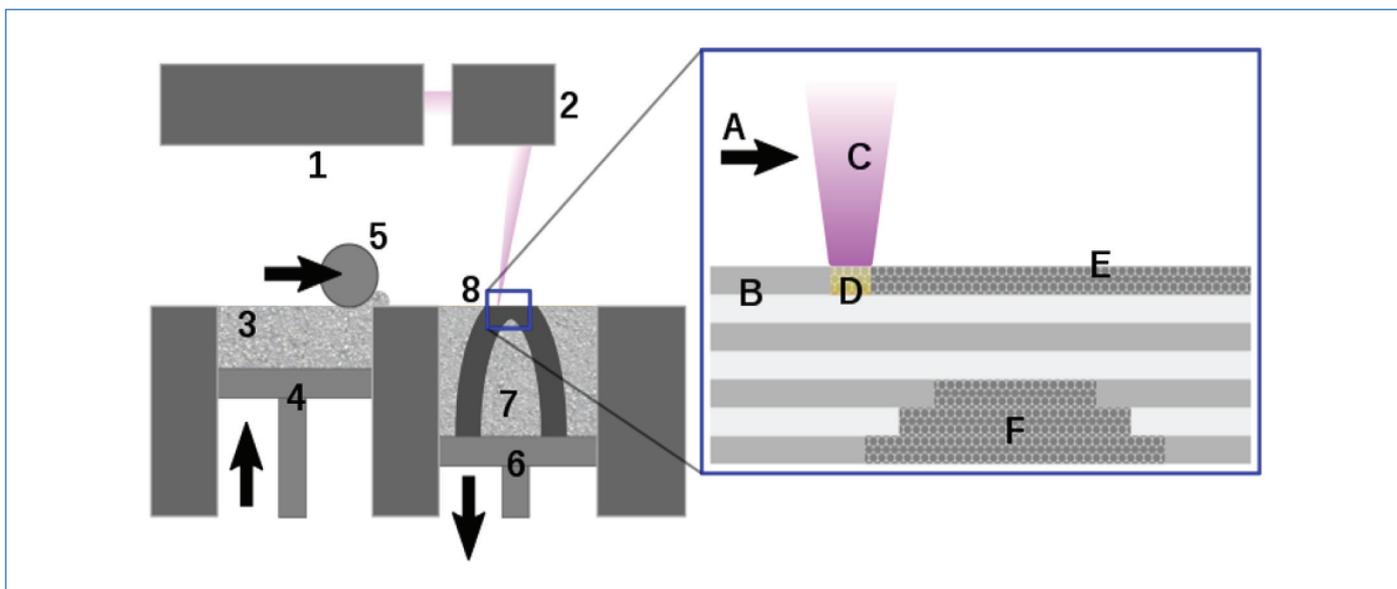


Figure 9 - Principe du frittage laser de lit de poudre. 1 et 2 : dispositif laser ; 3 : bac réserve de poudre ; 4 : piston fournisseur ; 5 : rouleau ; 6 : piston de fabrication ; 7 : bac de construction ; 8 : pièce en cours d'impression ; A : direction de déplacement du faisceau laser ; B : particules frittées de la couche en cours ; C : faisceau laser ; D : zone de frittage couche en cours ; E : zone à fritter couche en cours ; F : particules non frittées des couches précédentes.

clés du procédé SLS. Une fois que la première couche est consolidée, le bac de fabrication descend de 80 à 150 μm selon l'axe Z et une nouvelle couche est étalée, puis cette nouvelle surface est exposée au laser pour être consolidée à la fois en XY mais aussi en Z vis-à-vis de la couche du dessous. La machine procède ainsi jusqu'à obtention par itération du volume complet de la pièce (voir le schéma de principe en figure 9).

La maîtrise de l'impression SLS de poudres polymères est délicate parce que contrôlée par plusieurs défis matériaux et procédés :

- écoulement à chaud (typiquement à $T_f - 20\text{ }^\circ\text{C}$) de la poudre (distribution des tailles de particules (d_{10} , d_{50} , d_{90}), formulation et stabilité thermique) ;
- fenêtre de transformation de la poudre (signature thermique de la poudre : T_f , T_c et ΔH_f) et aptitude aux multiples recyclages de la poudre) ;
- interactions rayonnement/matière en vue de temps de frittage plus courts ;
- performances des pièces frittées obtenues : facilité de dépaquetage, absence de déformation des objets imprimés, de porosités, propriétés mécaniques – en particulier celles dans l'axe de la hauteur de construction (axe Z) –, propriétés d'usage des objets imprimés.

Le marché des pièces imprimées subit, en ce moment, une évolution importante qui déplace ces applications depuis des prototypes de démonstration vers de réelles pièces fonctionnelles où la valeur d'usage des PA à longue chaîne peut s'exprimer/se justifier plus encore. Ainsi, toutes ces contraintes, qu'elles soient fonctionnelles ou liées au procédé, ont fait la part belle à la famille des polyamides pour la production de pièces imprimées par frittage laser, même si de nombreuses recherches ont lieu actuellement pour développer les polyaryléthercétone (PAEK) dans ce procédé afin d'avoir des objets avec des performances thermomécaniques et de vieillissements chimiques améliorés.

Du point de vue de la disponibilité industrielle des poudres, PA 12 et PA 11 sont les deux solutions les plus développées. Le PA 12 est le plus répandu dans l'industrie : il offre des

propriétés mécaniques et thermiques très élevées (grande rigidité, extrêmement solide même à des températures très basses, résistant au stress, etc.), ainsi qu'une résistance à différents produits chimiques. Il absorbe peu l'humidité et est également très facile à traiter après impression (peinture, teinture, etc.). Le PA 12 est très apprécié pour la fabrication d'engrenages, de charnières, ou encore pour remplacer certains plastiques utilisés dans le moulage par injection. Biocompatible, il peut être utilisé pour produire des pièces en contact avec la peau ou dans la fabrication de prothèses. On retrouve également le PA 11 sur le marché de la fabrication additive. Il partage les caractéristiques du PA 12 à quelques différences près : meilleure stabilité thermique, plus grande résistance à la lumière et aux UV, bonne élasticité et tenue au choc (figure 10). Les pièces imprimées en 3D avec ce polyamide auront également une plus longue durée de vie, ce qui en fait un matériau idéal pour produire des pièces finies ou des prototypes fonctionnels intégrant des propriétés mécaniques élevées.

Enfin, la tentation est grande de comparer les performances des PA 11 obtenus par SLS et par injection qui montrent des propriétés similaires en dehors de l'allongement à la rupture, signature de la difficulté de la coalescence des particules (tableau IV).

Les polyamides : plus de 80 ans de (r)évolution

Les polyamides sont apparus dans les années 1930 et, dès leur naissance, ils ont révolutionné la vie du quotidien. En effet, leurs liaisons hydrogène les positionnent naturellement comme des matériaux hautes performances de choix. La famille s'est ensuite enrichie des PA aromatiques, semi-aromatiques et transparents pour représenter aujourd'hui un marché de 8 millions de tonnes, composé à 96 % de PA à courtes chaînes (6 et 66) et à 4 % de PA de spécialités (PA longues chaînes et polyphthalamides), avec 60 % d'utilisation dans les fibres et 40 % dans les polymères d'ingénierie. La nature biosourcée des monomères des PA est apparue dès leur genèse avec l'industrialisation du PA 11 dès 1947.

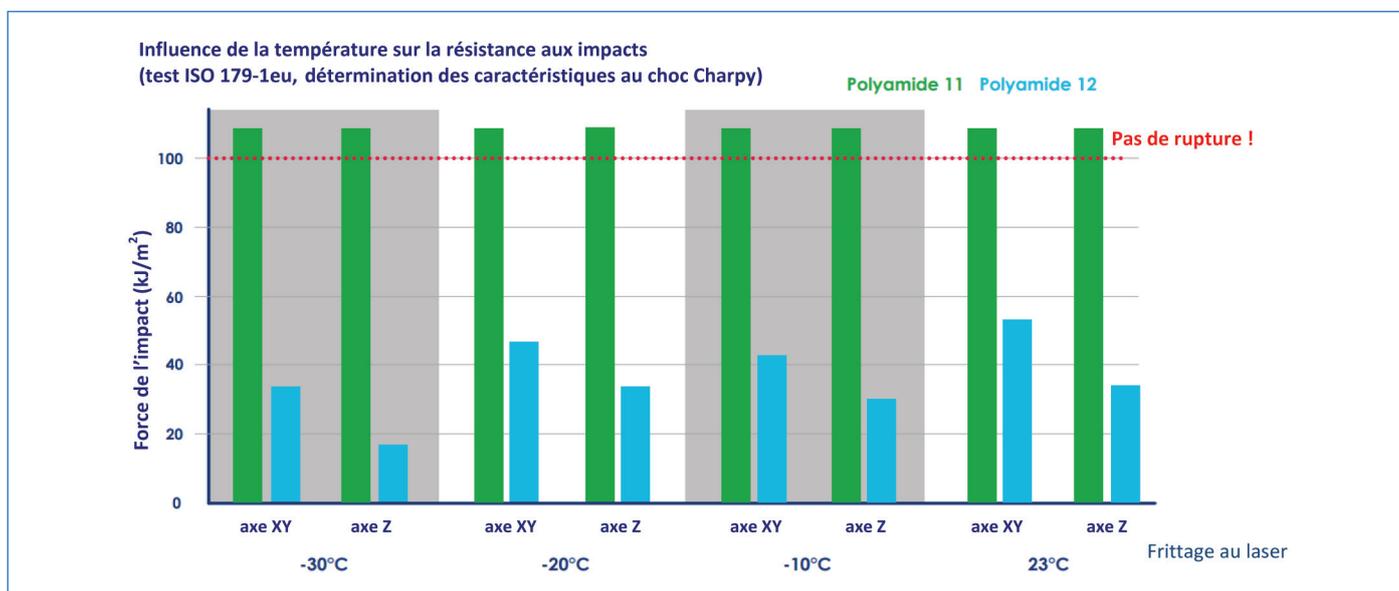


Figure 10 - Détermination de la résistance au choc Charpy à différentes températures de PA 11 et PA 12 transformés par SLS. Le test nommé Charpy consiste à déterminer la résilience d'une éprouvette d'un échantillon face à un choc généré sur lui par une machine d'essai d'impact de type mouton-pendule.

Tableau IV - Comparatif des procédés SLS et injection.

^aRilsan Invent Natural ; ^bRilsan BMNO TLD.

| Technologie de mise en forme | Impression 3D frittage laser ^a | Moulage par injection ^b |
|--|---|------------------------------------|
| Module de Young (MPa) | 1 500 | 1 320 |
| Module de flexion (MPa) | 1 200 | 1 140 |
| Contrainte de seuil (MPa) | 48 | 41 |
| Allongement de seuil (%) | 5 | 5 |
| Contrainte de rupture (MPa) | 45 | 58 |
| Allongement de rupture (%) | 45 | > 200 |
| Choc Charpy non entaillé 23 °C (kJ m ⁻²) | non cassé | non cassé |
| Dureté instantanée (shore D) | 77 | 75 |
| Température de fusion (°C) | 201 | 189 |

Toutefois, la tendance a pris toute son importance sur le marché depuis les années 2000. Enfin, les PA à longues chaînes se révèlent comme des matériaux parfaitement adaptés pour répondre aux challenges du procédé de fabrication additive par lit de poudre.

[1] B. Guérin, Polyamides, Traité Plastiques et Composites, *Techniques de l'Ingénieur*, **1994**, A3360.

[2] K. Marchildon, Polyamides: still strong after seventy years, *Macromol. React. Eng.*, **2011**, 5, p. 22-54.

[3] K. Smith, B. Dooley, Nylon Resins, IHS Markit, déc. **2018**.

[4] G. Mollard, Polyamide 6-6, Traité Génie des procédés, *Techniques de l'Ingénieur*, **1997**, J6515.

[5] H. Zeng, Z. Guan, Direct synthesis of polyamides via catalytic dehydrogenation of diols and diamines, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, p. 1159-1161.

[6] N.A. Jones, E.D.T. Atkins, M.J. Hills, Comparison of structures and behavior on heating of solution-grown, chain-folded lamellar crystals of 31 even-even nylons, *Macromolecules*, **2000**, 33, p. 2642-2650.

[7] P. Radzik, A. Leszczynska, K. Pilechowski, Modern biopolyamide-based materials: synthesis and modification, *Polym. Bull.*, **2020**, 77, p. 501-528.

[8] M. Kyulavska, N. Toncheva-Moncheva, J. Rydz, Biobased polyamide ecomaterials and their susceptibility to biodegradation, *Handbook of Ecomaterials*, Springer, **2017**, p. 1-34, https://doi.org/10.1007/978-3-319-48281-1_126-1.

[9] F. Pardal *et al.*, Unsaturated polyamides from bio-based Z-octadec-9-enedioic acid, *Macromol. Chem. Phys.*, **2008**, 209, p. 64-74.

[10] L.T. Cureton, E. Napadensky, C. Annunziato, J.J. La Scala, The effect of furan molecular units on the glass transition and thermal degradation temperatures of polyamides, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2017**, 134, 45514, <https://doi.org/10.1002/APP.45514>.

[11] V. Froidevaux, C. Negrell, S. Caillol, J.-P. Pascault, B. Boutevin, Biobased amines: from synthesis to polymers; present and future, *Chem. Rev.*, **2016**, 116, p. 14181-14224.

[12] P.N. Stockmann *et al.*, Biobased chiral semi-crystalline or amorphous high-performance polyamides and their scalable stereoselective synthesis, *Nature Com.*, **2020**, 509, <https://doi.org/10.1038/s41467-020-14361-6>; P.N. Stockmann *et al.*, New bio-polyamides from terpenes: α -pinene and (+)-3-carene as valuable resources for lactam production, *Macromol. Rapid Commun.*, **2019**, 40, e1800903.

[13] *Nylon Plastics Handbook*, M.I. Kohan (ed.), Hanser Publishers, **1995**.

[14] C. Zhang, Progress in semicrystalline heat-resistant polyamides, *e-Polymers*, **2018**, 18, p. 373-408, <https://doi.org/10.1515/epoly-2018-0094>.

[15] A.J. Yu, R.D. Evans, Isomorphous replacement in copolyamide systems: homologs of adipic and terephthalic acids, *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, 81, p. 5361-65.

[16] A. Gebhardt, *Understanding Additive Manufacturing*, Hanser, **2012**.

Fabrice BUREL,

Professeur, Laboratoire Polymères Biopolymères Surfaces, INSA Rouen Normandie, Université de Normandie, CNRS, PBS, Rouen.

Jean-Jacques FLAT*,

Chercheur au Centre d'Études, Recherche, Développement et Assistance Technique de l'Ouest (CERDATO), ARKEMA, Serquigny.

*jean-jacques.flat@arkema.com