



ÉCOLE
CENTRALE LYON

N° d'ordre NNT : 2017LYSEC25

**THESE de DOCTORAT de L'UNIVERSITE DE LYON
opérée au sein de l'Ecole Centrale de Lyon**

**Ecole Doctorale N°ED 034
(Ecole doctorale Matériaux de Lyon)**

Spécialité de Doctorat : Matériaux

Soutenue publiquement le 26/06/2017, par :

Julie VERA

Ingénieure Matériaux Polymères, ITECH

**Texturation de surface de pièces polymères
injectées à partir de la structuration
submicronique du moule**

Devant le jury composé de :

MELE P., Professeur – IUT Chambéry
VINCENT M., Directeur de recherche CNRS - CEMEF
MAZUYER D., Professeur - Ecole Centrale de Lyon
ROSSITTO E., Docteur – Becton Dickinson
VENET C., Docteur – Schneider Electric
BENAYOUN S., Professeur - Ecole Centrale de Lyon
BRULEZ A.-C., Ingénieure - ITECH
CONTRAIRES E., Maître de conférences - Ecole Centrale de Lyon

Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examinatrice
Examinatrice
Directeur de Thèse
Co-encadrante de Thèse
Co-encadrante de Thèse

Remerciements

En préambule de ce manuscrit, je souhaite remercier l'ensemble des personnes ayant évalué, contribué, participé à ce travail de thèse, mais également toutes les personnes présentes durant ces 3 dernières années.

En premier lieu, je souhaiterais remercier chaleureusement l'ensemble des membres du jury pour le temps consacré à la lecture et aux corrections de ce manuscrit et pour avoir accepté de faire le déplacement. Messieurs Patrice MELE et Michel VINCENT m'ont fait l'honneur d'accepter d'être les rapporteurs de cette thèse, et je les en remercie. Je remercie aussi vivement Mesdames Emanuela ROSSITTO et Cécile VENET ainsi que Monsieur Denis MAZUYER pour leur participation à ce jury.

Je souhaiterais aussi remercier sincèrement mon directeur de thèse Stéphane BENAYOUN et mes co-directrices de thèse Anne-Catherine BRULEZ et Elise CONTRAIRES pour m'avoir permis de réaliser ce projet. Merci pour votre confiance, votre enthousiasme et les nombreuses discussions qui ont animé ces années de travail. Pour tout cela, je tiens à leur exprimer toute ma reconnaissance et ma gratitude.

Ensuite, je tiens à remercier mes collègues doctorants, enseignants-chercheurs, ingénieurs et techniciens du LTDS, de l'INL et de l'ITECH pour m'avoir permis d'effectuer ces trois années dans une ambiance sympathique et amicale. Pour tous les moments passés ensemble, pour leur amitié et leur soutien, je voulais particulièrement remercier Ophélie, Anna, Laura, Marie, Alixe et Johnny.

Enfin, je ne pourrais pas finir cette liste de remerciements sans exprimer ma reconnaissance, ma gratitude et mon amour à mon époux qui m'a supporté pendant cette période si particulière.

Aux Amours de ma vie...

Sommaire :

INTRODUCTION GENERALE	11
CHAPITRE I: SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE : MICRO-TEXTURATION ET MICROINJECTION DE THERMOPLASTIQUES	17
I.1 GENERALITES SUR LE PROCEDE D'INJECTION.....	23
I.2 POLYMER.....	27
I.3 MOULE.....	31
I.3.1 <i>Revêtements des empreintes</i>	<i>31</i>
I.3.2 <i>Usinage des empreintes</i>	<i>36</i>
I.3.3 <i>Quantification du taux de réplication.....</i>	<i>41</i>
I.3.4 <i>Résumé.....</i>	<i>42</i>
I.4 PROCEDE D'INJECTION	42
I.4.1 <i>Impact des paramètres d'injection sur la réplication</i>	<i>42</i>
I.4.2 <i>Position de la texture.....</i>	<i>44</i>
I.4.3 <i>Remplissage des cavités.....</i>	<i>45</i>
I.4.4 <i>Cinétique de solidification.....</i>	<i>47</i>
I.4.5 <i>Estimation de la taille de gaine solide</i>	<i>47</i>
I.5 CONCLUSION.....	48
CHAPITRE II: INFLUENCE DE LA MORPHOLOGIE DU POLYPROPYLENE SUR LA REPLICATION DE NANOSTRUCTURES PAR INJECTION	59
II.1 RESUME	59
II.2 INTRODUCTION	62
II.3 MATERIALS AND METHODS.....	63
II.3.1 <i>Materials</i>	<i>63</i>
II.3.2 <i>Mold</i>	<i>63</i>
II.3.3 <i>Injection equipment.....</i>	<i>64</i>
II.3.4 <i>Experimental methodology</i>	<i>65</i>
II.3.5 <i>Measurement equipment.....</i>	<i>65</i>
II.4 RESULTS AND DISCUSSION	66
II.4.1 <i>Chemical analysis</i>	<i>66</i>
II.4.2 <i>Rheological data.....</i>	<i>68</i>
II.4.3 <i>Structural results of replicas in polymers</i>	<i>69</i>
II.4.4 <i>Topographical result.....</i>	<i>70</i>
II.4.5 <i>Wettability.....</i>	<i>73</i>
II.5 CONCLUSIONS.....	74
REFERENCES	75
CHAPITRE III: MOUILLABILITE DE POLYMERES FONDUS SUR DIFFERENTES SURFACES	79
III.1 RESUME	79
III.2 INTRODUCTION	82
III.2.1 <i>Theoretical background</i>	<i>83</i>
III.3 MATERIALS AND METHODS	85
III.3.1 <i>Substrate preparation and coatings</i>	<i>85</i>
III.3.2 <i>Polymers.....</i>	<i>86</i>
III.3.3 <i>GD-OES.....</i>	<i>87</i>
III.3.4 <i>Wettability measurements at low temperature</i>	<i>87</i>
III.3.5 <i>Wettability measurements at high temperature</i>	<i>88</i>

III.4	RESULTS	89
III.4.1	<i>Analysis of coatings (Surface analysis).....</i>	89
III.4.2	<i>Surface free energy of polymers melt</i>	92
III.4.3	<i>Coating surface free energy</i>	93
III.4.4	<i>Wettability of polymers melt on coatings.....</i>	96
III.5	DISCUSSION.....	98
III.5.1	<i>Influence of pellet size.....</i>	98
III.5.2	<i>Works of adhesion</i>	99
III.6	CONCLUSIONS.....	101
	REFERENCES	102
CHAPITRE IV: FACTEURS INFLUENÇANT LA MICROINJECTION		107
IV.1	RESUME	107
IV.2	INTRODUCTION	110
IV.3	MATERIALS AND METHOD	112
IV.3.1	<i>Substrate preparation and coatings</i>	112
IV.3.2	<i>Polymers.....</i>	113
IV.3.3	<i>Rheological measurements.....</i>	113
IV.3.4	<i>Injection molding and data acquisition system.....</i>	114
IV.3.5	<i>Taguchi analysis.....</i>	114
IV.3.6	<i>Topographical measurements</i>	116
IV.3.7	<i>Thermal measurements</i>	116
IV.4	RESULTS	117
IV.4.1	<i>Analysis of replicated features.....</i>	118
IV.4.2	<i>Capillary rheometer</i>	118
IV.4.3	<i>Thermal measurements</i>	119
IV.4.4	<i>Detailed analysis of replicated features.....</i>	120
IV.4.5	<i>Analysis of Taguchi matrix</i>	121
IV.4.6	<i>Taguchi analysis for each polymer and each substrate</i>	122
IV.4.7	<i>PP replication quality</i>	124
IV.5	DISCUSSION.....	124
IV.6	CONCLUSIONS.....	129
	REFERENCES:	130
CONCLUSION GENERALE		135
ANNEXE 1 : NOTATIONS		141
ANNEXE 2: TECHNIQUES DE CARACTERISATION		145
A2.1	MATERIAUX UTILISES ET LEURS CARACTERISATIONS	146
A2.1.1	<i>Polymères.....</i>	146
A2.1.2	<i>Rhéologie</i>	148
A2.1.3	<i>Moule</i>	153
A2.2	FABRICATION DES PIECES INJECTEES	155
A2.2.1	<i>Equipements utilisés</i>	155
A2.2.2	<i>Plan d'expériences</i>	157
A2.3	TECHNIQUES D'ANALYSE DES PIECES PRODUITES.....	162
A2.3.1	<i>Analyse structurale par Diffraction des Rayons X (DRX)</i>	162
A2.3.2	<i>Analyses topographiques par Microscopie à Force Atomique (AFM)</i>	163
	RÉFÉRENCES	166
ANNEXE 3: COMPLEMENTS DU CHAPITRE III		169

Introduction générale

Les matières plastiques se distinguent tout particulièrement des autres classes de matériaux par leur faible masse volumique, leur coût relativement bas et leur facilité de mise en forme ce qui en fait des solutions intéressantes comme matériaux structuraux si le design de la pièce est compatible en volume aux sollicitations fonctionnelles thermomécaniques. Toutefois, l'évolution des marchés et la recherche constante d'innovation, orientent de plus en plus la définition du cahier des charges des produits vers des solutions matériaux multifonctionnelles. Ainsi le polymère qui constitue un emballage devra à la fois répondre à sa fonction structurale de contenant, mais aussi produire à l'extérieur un rendu visuel, tactile, voire des fonctions antiseptiques spécifiques. Cette multiplicité de fonctions est souvent générée par une structuration de sa surface. On entend par structuration, une fonctionnalisation rendue à la fois par une modification chimique et/ou topographique (texturation) de celle-ci.

Cette démarche fait l'objet de recherches intenses dans de nombreuses industries telles que celles du biomédical ou du transport. Par exemple, le piston d'une seringue, dans un dispositif de délivrance de substances actives, devra avoir une surface traitée qui allie à la fois l'étanchéité du dispositif à long terme mais aussi un frottement contrôlé lors de l'injection. De même la glace d'un phare avant de voiture, au-delà de sa fonction mécanique de protection du réflecteur et de la lampe, doit aussi répondre à des fonctions optiques de transparence dans un environnement où celles-ci peuvent être perturbées par la formation de buée ou de givre.

Parmi les techniques de traitement de surface, l'ablation au moyen d'un laser à impulsions ultra-brèves (ou laser femtoseconde) offre la possibilité d'élaborer des motifs de tailles micrométriques et submicroniques, qui jouent un rôle essentiel dans le comportement fonctionnel vis-à-vis de propriétés comme la mouillabilité, la réduction de frottement ou l'adhésion. Dans le cas d'une production en grande série de pièces polymères thermoplastiques fonctionnalisées, il est évident que pour des questions de coûts, la texturation directe du polymère par le laser ne soit pas envisagée, en revanche, il n'en est plus de même, si ces motifs (textures) imprimés sur un moule, sont transférés sur le polymère par une technique de reproduction d'empreinte comme l'injection plastique.

Il est communément admis que le domaine de la microinjection peut se définir par l'injection de pièces dont au moins une dimension est de l'ordre du micromètre. Comparé au procédé d'injection traditionnel, le procédé de microinjection implique une évolution technologique significative [1]. En effet, la génération de motifs micrométriques ou submicroniques sur la surface de l'empreinte amplifie certains problèmes liés au procédé tels que :

- la création d'un effet de peau sur la pièce dû au contact du polymère fondu avec les micro-cavités froides du moule durant la phase de remplissage puisque la surface projetée en contact avec le polymère est plus grande [2],
- l'augmentation de la viscosité du polymère au cours du remplissage dû à un refroidissement rapide de celui-ci provoqué par une grande surface d'échanges thermiques, menant à un mauvais remplissage des textures.

- la combustion (effet diesel) ou la présence de pores sur la pièce engendrées par la présence d'air dans les cavités [3]...

Pour limiter ou diminuer ces effets, le moule peut être revêtu. Dans le domaine de la plasturgie, l'utilisation de revêtements de surface pour les outillages est assez ancienne. Ils ont tout d'abord servi à augmenter la durée de vie des moules et systèmes vis/fourreau, qui sont soumis, par exemple, à l'abrasion lors de la mise en forme des thermoplastiques chargés fibres de verre. Les procédés de dépôt physique (PVD) et chimique en phase vapeur assisté par plasma (PACVD), permettent de réaliser des revêtements de quelques micromètres remplaçant de plus en plus le chromage des moules de plasturgie. En effet, les revêtements obtenus par PVD ou PACVD permettent notamment de diminuer la présence de résidus de polymère en surface du moule et de faciliter le démoulage des pièces. Cependant, le choix d'un revêtement se fait souvent de manière empirique.

Le travail présenté dans cette thèse porte sur l'étude des différents facteurs impliqués dans la réplique de motifs submicroniques obtenus par injection plastique. Il s'agit de comprendre l'influence des paramètres du procédé d'injection, des propriétés du polymère injecté et de la chimie de surface du moule (voir Figure 0-1).

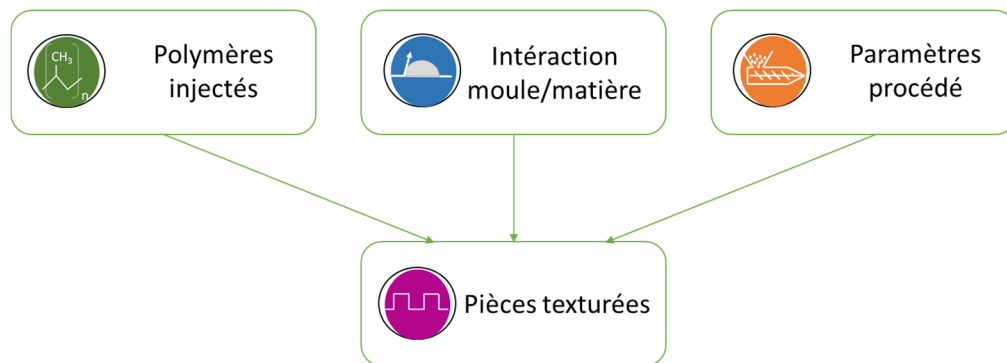


Figure 0-1 : Facteurs à prendre en compte lors de la microinjection

Pour cela, il faut faire face à un certain nombre de verrous technologiques et scientifiques tels que :

- la caractérisation et la détermination de paramètres quantitatifs de la qualité des textures submicroniques,
- la compréhension des phénomènes rhéologiques, chimiques et thermiques des matériaux (polymères injectés ou surface de moule),
- la modification des échanges thermiques et de l'adhésion polymère/moule par dépôt d'une couche mince à la surface du moule

De plus, il ne faut pas négliger l'interaction entre le moule et le polymère fondu, ni les phénomènes physiques se produisant durant l'avancée du polymère fondu dans le moule au contact de la surface texturée, dont la taille des motifs est de l'ordre de la centaine de nanomètres, ou durant sa solidification.

Pour mieux appréhender ces phénomènes, nous avons étudié la réplique, en injection plastique, de structures submicroniques, réalisées au moyen d'un traitement laser femtoseconde sur des moules revêtus de différents dépôts, et ce pour différents polymères.

L'objectif de la thèse est d'obtenir des textures submicroniques de qualité sur les pièces injectées en étudiant l'influence de trois ensembles de paramètres :

- la chimie de surface du moule,
- les propriétés physico-chimiques du polymère injecté,
- les paramètres du procédé d'injection.

Pour répondre à cette problématique, le manuscrit est organisé en quatre parties.

Le chapitre I est consacré à l'état de l'art sur le procédé de microinjection et micro-texturation. Il se décompose en quatre parties. La première traite du procédé d'injection de manière générale. Les différents types de polymères utilisés en microinjection et leurs propriétés seront présentés dans une deuxième partie. La troisième partie présente les propriétés du moule utilisé en microinjection, la texturation du moule par laser, les revêtements réalisés et leurs procédés de dépôts ainsi que les méthodes de quantification de la réplication. Après avoir exploré tous ces aspects, la quatrième partie se concentre sur les travaux publiés portant sur la réplication de nanostructures par injection, en se focalisant particulièrement sur les facteurs liés au procédé d'injection [4].

Par la suite, les travaux seront exposés sous forme d'articles publiés ou soumis (en langue anglaise), précédés d'un résumé qui décrit d'une manière succincte les résultats dont ils font l'objet.

Le chapitre II présente une première étude se concentrant sur la qualité de réplication de structures submicroniques obtenues par microinjection pour deux polypropylènes de viscosités différentes [5]. Une première étape a consisté à développer une nouvelle méthodologie pour quantifier la qualité de réplication de structures submicroniques périodiques et aléatoires, comparant la surface de la pièce obtenue par injection et la surface du moule. Pour des paramètres d'injection identiques, la qualité de réplication des motifs sur les pièces injectées se révèle être différente pour les deux polypropylènes étudiés. Une étude approfondie des caractéristiques structurales et rhéologiques des polymères a été réalisée.

Le chapitre III se concentre sur l'influence de la chimie de surface des moules lors du remplissage des cavités dans le procédé d'injection. Nous avons, plus précisément, étudié les phénomènes d'adhésion entre différents polymères fondus et différents substrats revêtus de dépôts de nitrures de chrome, de nitrures de titane ou d'un dépôt de type diamond-like carbon (DLC). À partir d'essais de mouillage en température et de mesures d'énergie de surface des polymères fondus, nous avons déterminé le travail d'adhésion des polymères sur les moules revêtus (ou non) aux températures d'injection [6].

Au sein du chapitre IV, nous avons tenté de mener un travail de synthèse afin de quantifier l'influence de différents facteurs liés au procédé (vitesses d'injection, vide dans l'empreinte, température moule, ...) et aux matériaux (différents polymères, différents revêtements sur le moule) sur la qualité de réplication obtenue [7].

Une conclusion générale dresse la synthèse des différents résultats majeurs obtenus durant ce travail doctoral tout en soulignant les verrous scientifiques qui restent à lever. Quelques pistes de travaux sont proposées qui offrent de nouvelles perspectives.

Références :

- [1] J. Giboz, T. Copponnex, et P. Mélé, « Microinjection molding of thermoplastic polymers: a review », *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 17, n° 6, p. R96, 2007.
- [2] C. Gornik, « Injection Moulding of Parts with Microstructured Surfaces for Medical Applications », *Macromol. Symp.*, vol. 217, n° 1, p. 365-374, oct. 2004.
- [3] Y.-C. Su, J. Shah, et L. Lin, « Implementation and analysis of polymeric microstructure replication by micro injection molding », *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 14, n° 3, p. 415, 2004.
- [4] J. Vera, A.-C. Brulez, E. Contraires, M. Larochette, S. Valette, et S. Benayoun, « Synthèse bibliographique : micro-texturation et microinjection de thermoplastiques », *Matér. Tech.*, soumis) mai 2017.
- [5] J. Vera, A.-C. Brulez, E. Contraires, M. Larochette, S. Valette, et S. Benayoun, « Influence of the polypropylene structure on the replication of nanostructures by injection molding », *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 25, n° 11, p. 115027, 2015.
- [6] J. Vera, E. Contraires, A.-C. Brulez, M. Larochette, S. Valette, et S. Benayoun, « Wetting of polymer melts on coated and uncoated steel surfaces », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 410, p. 87-98, juillet 2017.
- [7] J. Vera *et al.*, « Factors influencing microinjection molding replication quality », *J. Micromechanics Microengineering*, 2017.

Chapitre I: Synthèse bibliographique : Micro-texturation et microinjection de thermoplastiques

Synthèse bibliographique : Micro-texturation et microinjection de thermoplastiques

Julie VERA ^a, Anne-Catherine BRULEZ ^{a, b}, Elise CONTRAIRES ^a, Mathieu LAROCLETTE ^a,
Stéphane VALETTE ^a, Stéphane BENAYOUN ^a

^a Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes, UMR CNRS 5513, Ecole Centrale de Lyon, 36 avenue Guy de Collongues, 69134 Ecully cedex, France

^b Laboratoire de Génie de la Fonctionnalisation des Matériaux Polymères, Institut Textile et Chimique de Lyon, 87 chemin des Mouilles, 69134 Ecully cedex, France

Publié dans le journal « Matériaux & Techniques »

****Pour répondre aux remarques des rapporteurs, l'article présenté peut différer de l'article publié.***

Le marché mondial de la plasturgie réalisait en 2014 un chiffre d'affaire de 851 milliards d'euros dont 29 milliards d'euros en France [1]. C'est un secteur très concurrentiel qui produit souvent des pièces en grande série. La prise de nouvelles parts de marché pour des industriels est souvent concomitante à la création d'innovation et au développement de produits à haute valeur ajoutée. Parmi ces enjeux technologiques, la maîtrise des dimensions submicroniques sur les pièces plastiques revêt un caractère tout particulier. Cela se décline tout autant dans le domaine des micro-technologies ou de la plastronique par la fabrication de micro-pièces [2], que dans des secteurs plus conventionnels où les enjeux sont de conférer aux pièces une diversité de fonctions qui nécessitent des texturations de surface aux motifs de plus en plus fins. Les approches biomimétiques depuis ces vingt dernières années ont, de ce point de vue, ouvert de nouveaux champs d'applications et aiguës les imaginations [3]. Parmi ces applications on note les traitements hydrophobes inspirés de l'effet lotus [4]–[6], les texturations anti-buées [7]–[9], comme celles générant des effets optiques (modification de la couleur, codage d'informations, ...) que l'on retrouve naturellement sur les ailes d'un papillon le morpho menelaus [10]...

Généralement une micro-pièce en matière plastique est définie comme suit [11] :

- i. Une pièce de quelques milligrammes
- ii. Une pièce dont certaines de ses tolérances sont de l'ordre du micromètre
- iii. Une pièce sur laquelle on réalise des détails de l'ordre du micromètre. Dans ce cas, si le détail est de l'ordre du nanomètre, on parlera de nano-injection même si la pièce est de taille conventionnelle.

Cette micro-pièce peut alors être réalisée soit directement (usinage de motifs micrométriques par enlèvement de matière, ...) soit de manière indirecte par réplique. Aussi, des techniques d'extrusion [12] ont permis d'élaborer des multicouches dont les épaisseurs n'excèdent pas quelques centaines de nanomètres mais cela ne peut se généraliser à des motifs aux formes complexes [13].

On entend par procédé de réplique une méthode qui consiste à transférer sur la pièce la géométrie d'une empreinte établie sur un moule ou une matrice. Les techniques génériques de reproduction en masse de micro/nano-structures sont principalement l'embossage et l'injection dont les principes sont schématisés Tableau I-1.

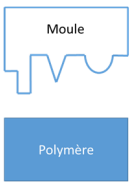
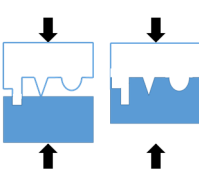
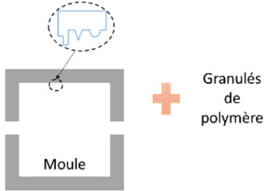
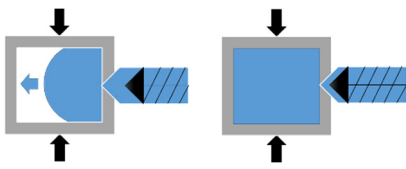
	Matériaux à utiliser	Procédé de réplcation	Démoulage
Embossage			
Injection			

Tableau I-1: Schémas de principe de réplcation de textures par thermoformage et injection.

Les premières pièces thermoplastiques (PVC) micro-moulées ont été réalisées par embossage en 1970 [14]. L'objectif de ce travail était de développer une nouvelle technique de réplcation de films en hologrammes pour la télévision. Ces travaux furent ensuite poursuivis par une équipe de Zurich [15] où des réseaux de diffraction pour le filtrage des couleurs ont été réalisés par embossage à chaud du PVC. Le rapport profondeur sur largeur des microstructures était au maximum de 5,7 (1,4 μm de hauteur pour 0,4 μm de large). Dans le milieu des années 1980, la technologie LIGA qui était initialement l'acronyme de « Lithografie und Galvanik » qui signifie « lithographie et électrodéposition » fut initiée en Allemagne [16]. Elle permet la réalisation de textures à la surface du moule avec une résolution inférieure à 0,1 μm . Des travaux sur le moulage par injection réactive [17] puis sur le procédé d'injection de polymères [18] ont suivi.

Les procédés d'embossage peuvent être séquentiels avec le démoulage de chaque pièce mais ils peuvent être aussi continus, en texturant des bandes de polymères sous l'effet d'une compression exercée par des matrices cylindriques à l'image de celles rencontrées dans l'impression des journaux. Dans ce cas, il s'agit d'embosser la matière juste après l'extrusion [19].

Le principe du moulage par injection consiste à remplir très rapidement des cavités d'un moule régulé en température avec de la matière plastique à l'état fondu. La matière plastique s'écoule dans le moule pour en épouser les formes. Les parois froides du moule permettent d'évacuer les calories, ce qui conduit à la solidification du polymère. La pièce ainsi mise en forme est démoulée après refroidissement et solidification de la matière plastique. Le Tableau 1 présente quelques caractéristiques techniques comparatives des deux types de procédés pour la fabrication de nanostructures, l'embossage et l'injection.

Procédés	Dimensions minimales des textures (µm)	Rapport hauteur / largeur des structures	Polymères de la pièce	Références
Embossage à chaud	0.2	10	PC, PET, PMMA	[20]–[22]
Injection	0.04	20	Tous les polymères	voir Tableau I-5

Tableau I-2: techniques de reproduction des nanostructures.

Concernant les limites dimensionnelles des nanostructures atteintes, les résultats sont relativement proches entre les deux technologies. L'injection permet, en revanche, de réaliser des pièces aux formes plus complexes que l'embossage tel que des évidements ou des contre-dépouilles. En laboratoire, l'embossage à chaud peut être préféré car c'est une technique flexible et plus simple à mettre en œuvre. Le procédé d'injection est, quant à lui, le procédé le plus fréquemment utilisé en industrie au vue de son temps de cycle court [23]. Pour de très grande série, l'injection reste la technique la moins coûteuse (voir Tableau I-3).

Nombre de pièces	Thermoformage	Injection
1000	20	-
10 000	10	30
100 000	-	4
1 000 000	-	<2

Tableau I-3: Indice de prix en fonction des quantités produites, (ce sont des ordres de grandeur en fonction d'un indice de prix unitaire), d'après [24].

Ainsi une approche plus globale de sélection des procédés, pour conférer de nouvelles fonctions à un ensemble très large de pièces plastiques et à grande échelle, montre toute la pertinence de s'attacher à la micro/nano-texturation des pièces par injection, c'est ce que nous développerons dans la suite de l'exposé.

En injection, une bonne reproduction des motifs dépend des caractéristiques du polymère, des caractéristiques du moule et des paramètres du procédé comme le schématise la Figure I-1.

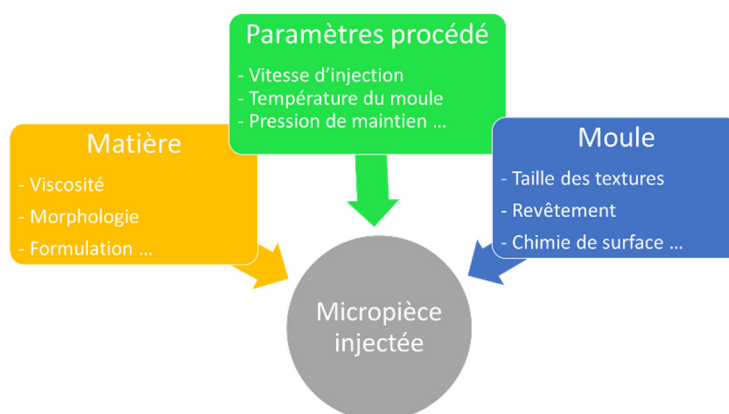


Figure I-1: Facteurs à prendre en compte pour fabriquer par injection une micro/nano-pièce.

Ainsi après avoir présenté rapidement le procédé d'injection, section II, on s'attachera à expliquer en quoi les caractéristiques du polymère (section III) et de l'outillage (section IV)

influent sur la qualité finale de la pièce. Dans la section V, nous exposerons comment les conditions de mise en œuvre du polymère impactent la qualité de réplique. Cet article fait le point sur l'état de l'art de la réplique submicronique par injection. Nous nous sommes limités préférentiellement aux articles publiés ces vingt dernières années.

I.1 Généralités sur le procédé d'injection

Le moulage par injection est la méthode la plus courante de mise en œuvre des polymères et notamment les polymères thermoplastiques. Il représente en 2015, 53% de la production française de pièces plastiques [1] et cette industrie, à l'échelle mondiale, devrait connaître une croissance de 5% par an jusqu'en 2020 [25]. C'est une méthode qui possède de nombreux avantages comme des temps de cycles courts (quelques secondes), une production possible en grande série (la garantie du moule peut atteindre les deux millions de moulées avec une maintenance adaptée) avec une précision dimensionnelle qui peut atteindre quelques micromètres par l'utilisation de moyens techniques adaptés.

Les différents éléments qui constituent la presse à injecter, sont présentés sur la Figure I-2:

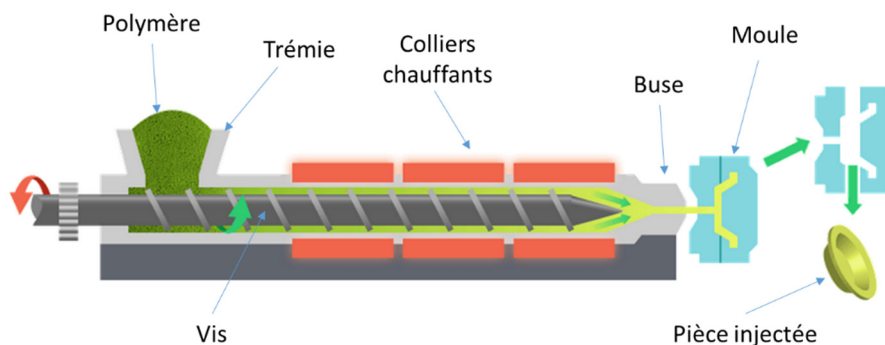


Figure I-2: schéma de principe d'une presse à injecter, d'après [26].

Le cycle d'injection se décompose en 5 étapes (Figure I-3):

- La phase de dosage : après introduction dans la trémie, les granules de polymères sont fondus dans un système de plastification vis-fourreau, régulé en température, et une dose de matière fondue est accumulée en tête de vis ;
- La phase de remplissage dynamique : le polymère fondu est injecté, via la buse d'injection, à vitesse imposée de manière à remplir la quasi-totalité de l'empreinte (généralement de 95% à 99%) du moule fermé. La pression d'injection passe par un maximum dit pression de commutation (voir Figure I-4) ;
- La phase de maintien (ou compactage) : après commutation (passage de la phase de remplissage dynamique en phase de maintien), une pression est imposée sur la vis qui permet un « nourrissage » (apport de matière) de la pièce qui permet la maîtrise du retrait dû au refroidissement de la pièce. Cette phase dure en général jusqu'au refroidissement du seuil à partir duquel aucune pression ne peut ensuite être transmise à la pièce ;

- La phase de refroidissement : le (ou les) seuil(s) d'injection sont entièrement solidifiés. Cette phase correspond au refroidissement de la pièce jusqu'à sa température de démoulage ;
- La phase d'éjection : Lorsque la pièce est solidifiée, le moule s'ouvre et la pièce est éjectée hors du moule (avec l'aide d'éjecteurs, ...).

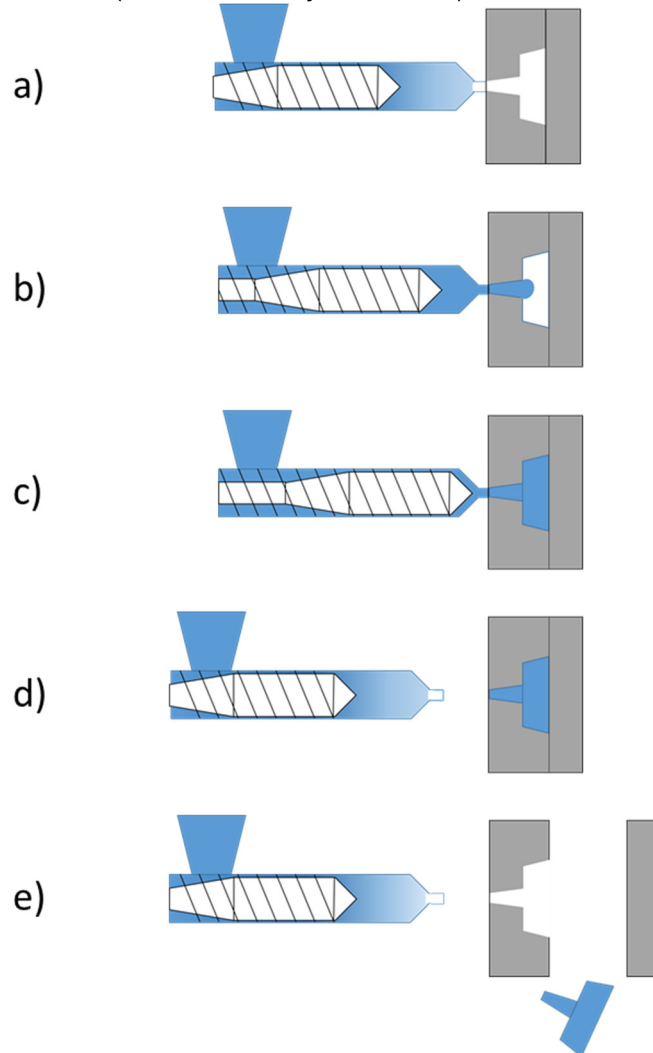


Figure I-3: Etapes du procédé d'injection : a) Départ injection ; b) Remplissage ; c) Fin de remplissage et phase de maintien ; d) Refroidissement et dosage et d) Ejection de la pièce.

Toutes ces étapes peuvent être suivies in situ par des mesures de pression et de température dans le moule d'injection. La Figure I-4 présente un exemple d'enregistrement de la pression hydraulique d'injection (pression enregistrée au niveau du vérin qui pilote la vis d'injection) mais aussi des températures et des pressions de la matière mesurées dans l'empreinte.

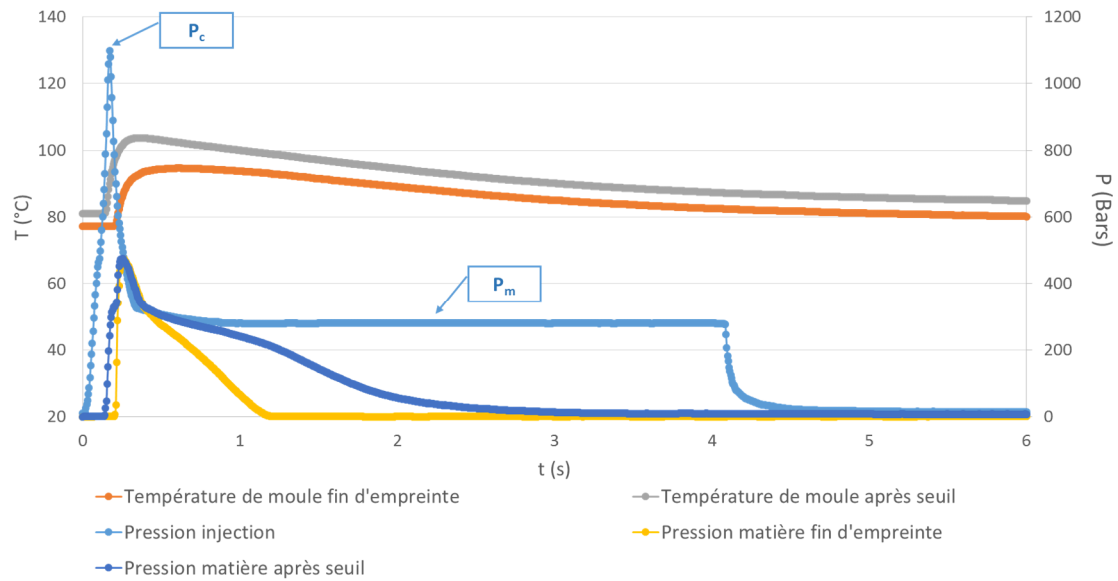


Figure I-4: Courbes obtenues par les différents capteurs lors de la phase de remplissage du moule par du polycarbonate. La pression de commutation, P_c , correspond au maximum de la pression d'injection et la pression de maintien est notée, P_m (Voir section II).

Lors de la phase de remplissage, l'avancement du front de matière est décrit suivant la Figure I-5. L'avancée de ce front lors de cette phase a été entièrement décrite par Tadmor en 1974 [27]. Il indique que les vitesses sont légèrement différentes entre le centre de l'écoulement et la surface du moule. L'amplitude de ce gradient de vitesses est impactée, dans le cas de l'injection, par la solidification du polymère qui crée une gaine solide qui s'épaissit avec le temps, de la surface de l'outillage vers le cœur du polymère. Lorsqu'on regarde la cartographie des vitesses dans le repère lié au front de matière (Figure I-5 b), l'effet fontaine apparaît. En effet, le polymère fondu qui est au centre de la gaine va, au contact du front de matière, se diriger sur les bords de la gaine. Cette trajectoire ressemble au jet d'eau d'une fontaine, d'où le nom.

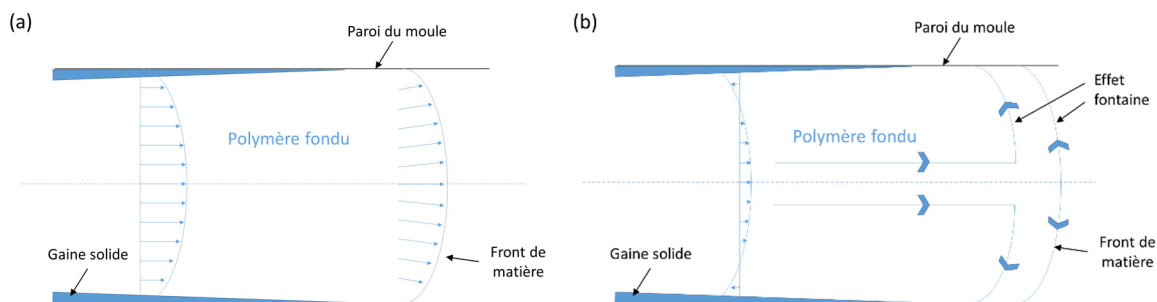


Figure I-5: Champ de vitesses lors du remplissage de la cavité d'un moule. (a) Repère fixe, (b) Repère lié au front de matière.

Lorsque la matière a rempli la cavité, on applique une pression de maintien. Cette pression est généralement choisie entre 50 et 80 % de la pression de commutation, P_c .

Enfin, la phase de refroidissement de la pièce est étroitement liée aux températures caractéristiques du polymère (T_g , température de transition vitreuse du polymère et T_f , température de fusion dans le cas de polymères semi-cristallins) et de ses propriétés

thermiques. Ainsi, la solidification du polymère a lieu à des temps et des contraintes différents, ce qui induit des morphologies cristallines complexes des pièces injectées (Figure I-6).

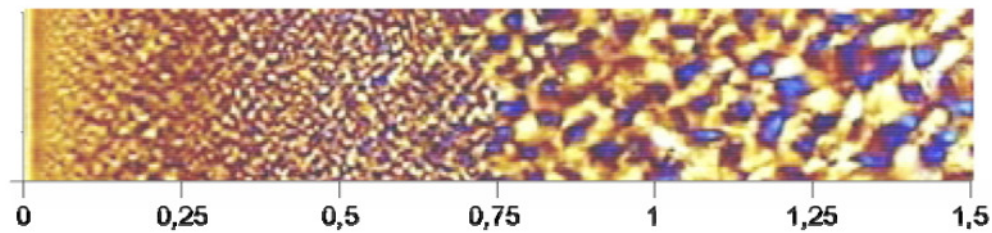


Figure I-6: Micrographie en lumière polarisée de la demi-épaisseur d'une plaque de 3 mm d'épaisseur injectée en polypropylène, d'après [28] (échelle en mm).

La couche extérieure ou couche de peau, est la partie du polymère fondu directement en contact avec le moule froid. Elle est le résultat de la solidification rapide du polymère. Le nombre de couches distinctes dans l'épaisseur des pièces injectées varient entre 2 et 6, suivant les méthodes d'analyses utilisées ainsi que le niveau de discrimination arbitrairement choisi. Après la couche de peau vient la zone cisailée, la zone de post-remplissage et le cœur de la pièce. Ces différentes zones sont très bien décrites par Vite sur un PP injecté [29]. La taille et l'épaisseur des différentes zones sont liées aux différentes conditions d'injection.

Giboz *et al.* [30] montrent aussi que la microinjection peut avoir une influence sur la pièce fabriquée par rapport à une pièce de taille « standard ». En effet, dans des conditions d'injection similaires, une absence de sphérolites a été détectée sur la micro-pièce alors que des sphérolites sont présentes sur la pièce standard. De plus, les différentes couches cristallines sont moins identifiables dans l'épaisseur d'une micro-pièce par rapport à ce que l'on peut observer dans une pièce dite standard. Ce résultat peut être dû à des considérations géométriques (part importante du polymère en contact avec le moule apportant ainsi des nucléations hétérogènes ou encore effet important de la cristallisation dû à l'écoulement).

Finalement, le procédé d'injection conditionne la qualité de la pièce injectée et ses différentes caractéristiques. Donc, pour maîtriser au mieux les propriétés de cette pièce (et notamment son état de surface), le premier facteur à prendre en compte est l'ensemble des propriétés liées au polymère utilisé pour fabriquer cette micro-pièce. Ce sujet sera décrit dans le paragraphe suivant.

I.2 Polymère

Les polymères sont constitués d'un enchaînement de plusieurs monomères liés les uns aux autres. Ils peuvent être assimilés à de très grandes molécules, on parle alors de macromolécules. La compréhension des propriétés du polymère demande la connaissance de la constitution de cette macromolécule (configuration, conformation, longueur). La longueur de la chaîne macromoléculaire est notamment un paramètre influant fortement sur les propriétés macroscopiques. Cette longueur est souvent exprimée en termes de poids moléculaire de la chaîne, liée à la masse moléculaire du monomère et du nombre de monomères connectés dans une chaîne. Cependant, les polymères synthétiques contiennent des chaînes de différentes longueurs. On définit alors un indice de polymolécularité (IP) tel que $IP = M_w/M_n$ qui traduit la distribution des masses molaires dans le polymère. La définition d'un polymère nécessite donc de déterminer sa masse molaire moyenne en masse (M_w), sa masse molaire moyenne en nombre (qui correspond à la moyenne des masses molaires pondérée par le nombre de chaînes de chaque longueur) et la distribution de ces masses moyennes, comme montré sur la Figure I-7.

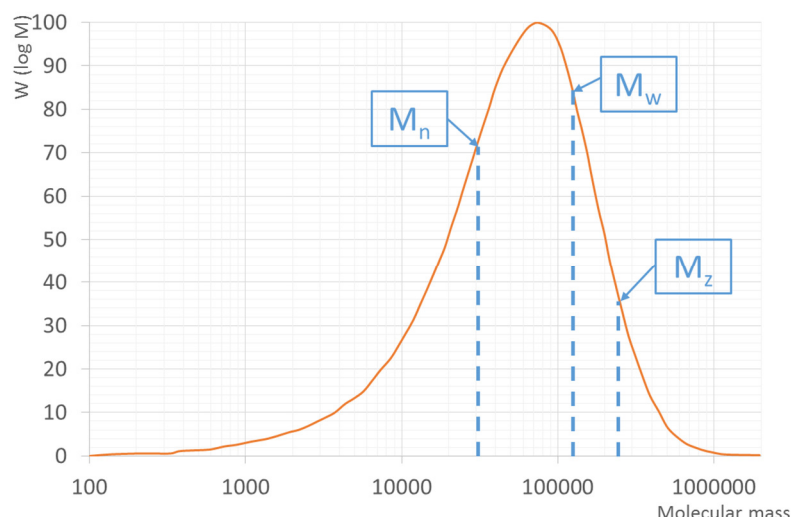


Figure I-7: Exemple de distribution des masses molaires d'un polypropylène.

Dans notre étude, nous nous intéresserons principalement aux thermoplastiques qui sont les polymères les plus souvent mis en forme par injection. Les polymères commerciaux, et plus particulièrement les polyoléfines, sont disponibles avec différents grades (ou viscosités à l'état fondu). Ainsi le nombre IP (d'après la relation de Mark Houwink) renseigne sur l'homogénéité du polymère alors que la viscosité à l'état fondu est fonction du M_w . Plus M_w est élevée, plus les chaînes polymériques sont longues et plus généralement le polymère à l'état fondu est visqueux [31], [32].

Les thermoplastiques amorphes sont caractérisés par un début de ramollissement lors du chauffage lorsque leur température dépasse environ 0,75 fois leur température de transition vitreuse (T_g) et une solidification lors du refroidissement. Ainsi, on choisira une température de fourreau (ou température d'injection) au moins 100°C au-dessus de cette valeur, selon la stabilité thermique du polymère. Pour les polymères semi-cristallins, il existe également une température de fusion (T_f). On fixe alors la température de fourreau environ 50°C au-dessus

de cette T_f . Le chauffage d'un polymère thermoplastique jusqu'à son état fondu peut être répété et son comportement est réversible. Cependant, il peut se dégrader si la température dépasse un certain niveau pour lequel les liaisons entre les groupes monomères sont rompues.

Une des clés de la qualité des pièces produites en polymère, résulte dans l'adaptation des paramètres du procédé aux caractéristiques spécifiques de chaque polymère, d'une part et à la géométrie de la pièce ainsi qu'un ensemble de caractéristiques propres au procédé (emplacement, nombre de points d'injection, cycle de moulage, ...) d'autre part. Il est notamment particulièrement important d'adapter les températures caractéristiques du procédé (température du fourreau, T_{fo} , température du moule, T_m ,) en fonction de celles propres au polymère (T_g , T_f ...). En effet, il est bien connu que la viscosité des polymères à l'état fondu est dépendante du taux de cisaillement et de la température. Ainsi la modification de la température du fourreau ou de la vitesse d'injection modifie la rhéologie du polymère et induit un effet couplé sur la matière.

On considère généralement que la variation de viscosité obéit à la loi de William-Landel-Ferry (WLF) à faible température. A haute température, les polymères fondus ont un comportement pseudoplastique et leur viscosité diminue avec l'augmentation du taux de cisaillement. Pour des températures supérieures à la T_g , comme celles présentes lors du procédé d'injection, différentes expressions ont été proposées pour corrélérer la viscosité, η , avec le taux de cisaillement, $\dot{\gamma}$. Les expressions les plus connues sont présentes dans le Tableau I-4.

Modèles	lois rhéologiques	Références
Cross	$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\eta_0}{(1 + \lambda \dot{\gamma})^{1-m}}$	[33]
Carreau	$\eta(T, \dot{\gamma}) = \frac{\eta_0(T)}{\left[1 + \left(\frac{\eta_0(T)}{\tau} \dot{\gamma}\right)^2\right]^{\frac{1-m}{2}}}$	[34]
Carreau-Yasuda	$\eta(T, \dot{\gamma}) = \frac{\eta_0(T)}{\left[1 + \left(\frac{\eta_0(T)}{\tau} \dot{\gamma}\right)^a\right]^{\frac{1-m}{a}}}$	[35]

Tableau I-4: Principales lois pour modéliser la viscosité du polymère en fonction de la viscosité et/ou la température.

Le choix d'une loi plutôt qu'une autre dépend de la nature du polymère [36]. De plus, lors de l'injection, le polymère s'écoule dans une cavité plus ou moins complexe. Ainsi, la modélisation de la rhéologie du polymère dépendra de la cavité à remplir ainsi que des canaux d'alimentation. D'un point de vue industriel, la viscosité des polymères est souvent caractérisée par leur grade MFI (voir Tableau I-5) [37]. Cet indice traduit une viscosité sous faible vitesse de cisaillement (quelques s^{-1}) alors que les injections se réalisent parfois à des valeurs supérieures à $10^5 s^{-1}$. Il est donc particulièrement important de connaître ce comportement dans les conditions réelles d'injection, ce d'autant plus que certains polymères de MFI très différents peuvent avoir une viscosité relativement proche pour des vitesses de cisaillement élevées [38]. Ainsi, les études rhéologiques en lien avec la taille des structures à

remplir se multiplient pour répondre aux problématiques de remplissage de microcavités [39], [40].

Un autre point important est la phase de refroidissement du polymère dans les empreintes. Cette phase conditionne le retrait, en fonction notamment des paramètres morphologiques du polymère (nature et structure du polymère, présence de charges, ...). Le Tableau I-5 donne des valeurs moyennes de retrait pour des polymères appartenant à différentes familles. Les fortes amplitudes données dans certains cas (HDPE ou PP) montrent l'évolution possible des valeurs en fonction des conditions de mise en œuvre ou de la direction considérée pour la mesure et des différents polymères. Elles mettent en évidence une différence de comportement entre les polymères amorphes (retrait < 1%) et les polymères semi-cristallins (retrait > 1%). L'origine de cette différence est liée à la morphologie et à l'organisation moléculaire qui caractérise ces deux états. L'état amorphe ne présente aucun arrangement périodique à longue distance des macromolécules entre elles. A l'état relaxé, une molécule se trouve dans sa configuration la plus stable : la pelote statistique. Le passage de l'état fondu à l'état vitreux (lors du passage de T_g) s'accompagne d'une faible variation du volume spécifique, donc un faible retrait. La Figure I-8 présente cette évolution du volume spécifique en fonction des différentes étapes du cycle d'injection en tenant compte du chauffage et du refroidissement du polymère amorphe ainsi que de la pression à laquelle il est soumis.

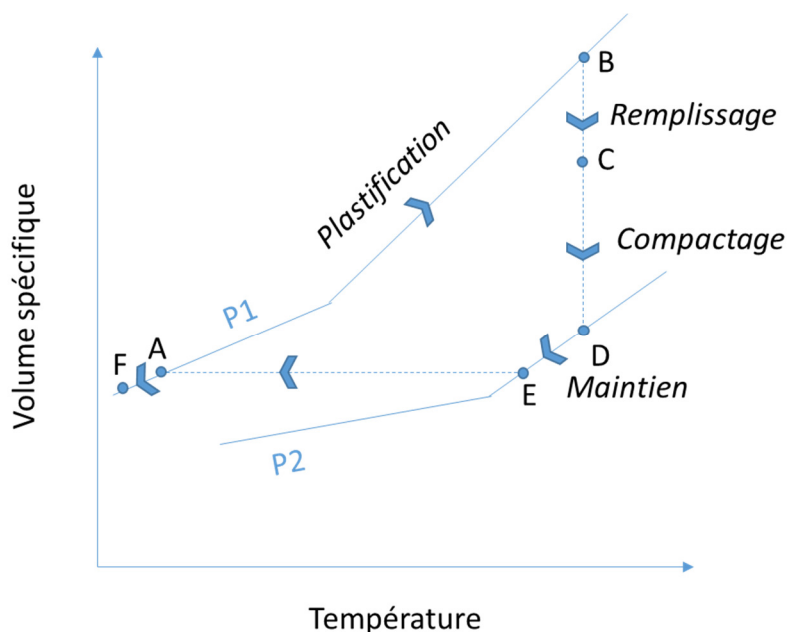


Figure I-8: A partir du diagramme PVT d'un polymère amorphe, schéma du trajet virtuel décrit par ce polymère durant un cycle d'injection, d'après [41]. P1 et P2 sont deux pressions auxquelles sont soumis le polymère dans les phases considérées, typiquement P1 est de l'ordre du dixième de MPa tandis que P2 est de l'ordre de la dizaine de MPa.

L'état cristallin correspond à des arrangements locaux des chaînes macromoléculaires qui constituent des lamelles cristallines avec des phases amorphes occupant les espaces inter-lamellaires. Lors du refroidissement, le passage du polymère de l'état fondu (amorphe) à l'état solide cristallisé (semi-cristallin) s'accompagne d'une importante variation du volume spécifique, d'où un retrait important. On imagine aisément que le retrait a une incidence sur la qualité de reproduction des nanostructures mais il est compliqué de quantifier ce phénomène.

Le Tableau I-5 répertorie (de manière non-exhaustive) les polymères les plus utilisés dans la réplification de textures submicroniques.

Morphologie	Matériau	Viscosité (MFI) (g/10min)	T _g (°C)	T _f (°C)	Température d'injection (°C)	Retrait sur pièce finale (%)	Réf
SC	HDPE	25 (190°C/2.16kg)	- <i>80°C</i>	132	200-210	<i>1,3 à 3</i>	[42]– [44]
	PBT	19 (250°C/2.16kg)	60	225	290-325	<i>1 à 2</i>	[45]
	POM	-	-65	<i>160- 170</i>	210	<i>2 à 2,5</i>	[46]
	PP	7 (230°C/2.16kg)	-10	160	205-260	<i>0,7 à 2,5</i>	[47]
A	PC	10 et 63 (300°C/2.16kg)	145	-	260-300	<i>0,7 à 0,8</i>	[47]– [49]
	PS	14 (200°C/5kg)	90	-	205	<i>0,2 à 0,6</i>	[50], [51]
	COC	14 (260°C/2.16kg)	140	-	290-310	<i>0,1 à 0,7</i>	[47]
	PMMA	6 (230°C/5kg)	100	-	210-140	<i>0,2 à 0,6</i>	[47]

Tableau I-5: Liste non exhaustive de polymères utilisés en micro injection (SC: semi-cristallin; A: amorphe, T_g : Température de transition vitreuse ; T_f : Température de fusion. Les valeurs en italique sont des valeurs génériques).

Dans la littérature, on trouve des études sur une multitude de polymère avec lesquels on reproduit des nanostructures. Les températures d'injection utilisées pour la microinjection sont équivalentes à celles utilisées en injection conventionnelle en revanche les vitesses de cisaillement peuvent être très supérieures. Ainsi, des conditions spécifiques doivent être choisies pour une bonne réplification des pièces.

La caractérisation du polymère injecté est l'une des clés pour une réplification de qualité. Certaines caractéristiques conventionnelles (valeur du MFI) doivent être utilisées avec discernement quand les vitesses de cisaillement en microinjection peuvent être supérieures à 10^5 s^{-1} et des vitesses de solidification supérieures à 100K/s. Les paramètres d'injection influent de façon très importante le type de cristallisation obtenue au sein d'une micropièce et cela impacte fortement les caractéristiques mécaniques du matériau. En effet, les faibles épaisseurs des cavités en microinjection génèrent l'augmentation de l'orientation moléculaire [52] puisque la relaxation des chaînes de polymères est empêchée par les taux de cisaillement et les vitesses de refroidissement plus importantes. Pour les polymères semi-cristallins, ces conditions sont déjà connues pour engendrer des orientations moléculaires importantes et des structures cristallines telles que des « shish-kebabs » qui induisent des variations importantes des propriétés mécaniques [53].

On a vu que la qualité de réplification dépend du polymère et de ses différentes propriétés. Dans le procédé de microinjection, la composition du moule influence aussi la qualité de la pièce injectée. C'est ce que nous allons voir dans le chapitre suivant.

I.3 Moule

Pour ces propriétés mécaniques, thermiques et son usinabilité, les moules industriels employés sur les presses à injecter sont encore principalement à base d'acier. Sur ce type d'outil, il faut distinguer l'acier de la carcasse de celui des empreintes (moulantes). Pendant longtemps les développements de nouveaux aciers pour ces empreintes ou bien leurs traitements de surface, avaient pour objectif d'augmenter leur durée de vie en privilégiant les propriétés de dureté et de résistance à chaud. Ainsi les aciers à moule étaient la plupart du temps des aciers inoxydables ou des aciers à coupe rapide avec une dureté HRC variant de 40 à 65 [54]. Toutefois la prise en compte de la résistance aux chocs et à la fatigue thermodynamique ont conduit les sidérurgistes à proposer de nouvelles nuances avec des teneurs réduites en manganèse, Mn, et silicium, Si. L'incorporation d'éléments d'alliages très oxydables comme l'aluminium et le cuivre dans des aciers contenant 3% de nickel et un faible pourcentage de carbone permettent d'avoir des niveaux de résistance au moins comparables à ceux des aciers prétraités comme le 40CrMnMo8. On obtient avec ces aciers un gain de 20% en conductivité thermique tout en réduisant le nombre de ségrégation d'éléments d'alliage ainsi qu'une meilleure aptitude au grainage et au polissage conduisant in fine, à de bien meilleurs états de surface [55].

I.3.1 Revêtements des empreintes

Les revêtements sur les moules de plasturgie ont été étudiés depuis les années 1980 souvent pour améliorer la durabilité des outils [56] ou bien limiter l'adhésion du polymère à l'acier au moment du démoulage. Cette étape supplémentaire dans la fabrication de l'outil introduit un surcoût mais peut être amorti par la quantité de pièces plastiques produites. Pour une meilleure réplique de ces pièces à partir d'un moule revêtu, Saha *et al.* [57] proposent, pour le revêtement, le cahier des charges suivant :

- avoir un faible coefficient de friction,
- avoir une haute résistance à l'usure notamment abrasive (particulièrement marquée pour les polymères chargés de fibres de verre, ...),
- être chimiquement inerte,
- être stable thermiquement,
- pouvoir supporter des hautes pressions,
- bien adhérer aux matériaux de base,
- avoir une épaisseur de quelques nanomètres.

On peut aussi ajouter que le dépôt doit être uniformément réparti sur toute la zone moulante et que l'état de surface doit pouvoir être maîtrisé aux différentes échelles en fonction du cahier des charges.

Ainsi les revêtements anti-usures pour outils à base classiquement de nitrures métalliques ou DLC (Diamond Like Carbon) ont fait l'objet de nombreux travaux [58], [59]. Les procédés mis en œuvre pour leur élaboration sur quelques micromètres d'épaisseur, sont souvent des procédés par voie sèche comme la PVD, Physical Vapor Deposition, ou la CVD, Chemical Vapor Deposition.

- Dépôts CVD et PACVD

En CVD ou par voie chimique en phase vapeur, le matériau source est inséré sous forme gazeuse dans l'enceinte de dépôt. En fonction des conditions thermodynamiques (températures élevées du substrat, pression) le gaz précurseur réagit chimiquement à la surface du substrat conduisant à la croissance du dépôt de manière relativement homogène, n'étant pas influencé par la topographie de surface [73]. Dans le cas de PACVD, Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition, l'énergie apportée pour provoquer la dissociation des molécules du gaz précurseur provient d'un plasma créé dans l'enceinte de dépôt. La formation de nombreux radicaux augmente ainsi la réactivité des précurseurs. Les vitesses de dépôt sont alors plus élevées ou de manière équivalente, les températures de dépôts peuvent être diminuées par rapport aux conditions équivalentes de CVD. Le fait d'utiliser des aciers à outils ayant préalablement subis un traitement thermique, limite les températures de dépôt le plus souvent à des valeurs inférieures à 400°C, ce qui conduit à généralement privilégier les procédés PACVD.

A partir de précurseurs de type hydrocarbures tels que du CH₄, C₂H₂ additionnés d'hydrogène, sont réalisés des dépôts de DLC par PACVD. Très largement étudiés pour leur très faible coefficient de frottement avec l'acier (souvent inférieur à 0,1) [59] et leur bonne résistance à l'usure associée à une dureté, H, élevée (H souvent > 20 GPa) pour des températures inférieures à 300°C, ces dépôts ont montré une certaine efficacité en injection [60].

- Dépôts PVD

Les dépôts par voie physique en phase vapeur, s'effectuent à basse pression dans une enceinte sous vide dans laquelle est introduit un gaz neutre et/ou réactif à partir duquel un plasma froid est créé. Le transfert de matière de la cible solide vers le substrat est provoqué par le bombardement d'ions énergétiques générés dans le plasma qui induisent des cascades de déplacements au sein de la cible dont le résultat est l'émission de particules. Ce flux de matière condensable, se dépose sur le substrat et permet la croissance de la couche. Le caractère directionnel et énergétique de ce flux de particules a notamment pour effet de créer des phénomènes d'ombrage ou d'inhomogénéité de vitesses de croissance des dépôts en fonction de la géométrie de l'installation et de celle des substrats ainsi que des contraintes internes dans le revêtement pouvant être importantes (supérieures au GPa dans les nitrures) même si les températures de dépôt sont souvent inférieures à 300°C. Des solutions technologiques de compromis existent (cinématique particulière des substrats pendant le dépôt, polarisation du substrat, ...) mais la conformité des revêtements et des motifs en texturation est un point toujours délicat. Néanmoins, cette technique, largement décrite dans la littérature [61]–[64] est la plus utilisée industriellement pour le dépôt de films minces notamment de nitrures métalliques.

En plasturgie, de nombreux travaux décrivent l'intérêt de revêtir le moule pour augmenter sa durabilité. Un revêtement de nitrure de titane, TiN, ou de nitrure de chrome, CrN, permet à un moule d'avoir une durée de vie multipliée par deux ainsi qu'une réduction du temps de cycle tout en améliorant l'état de surface [55]. De même après avoir injecté 250 moulées de PEHD, Neto *et al.* concluent que leur revêtement DLC (Diamond Like Carbon) n'a subi aucune détérioration [65]. Ce même intérêt pour les revêtements DLC en termes de durabilité du moule et de résistance à la rayure est présenté par Loan *et al.* [54]. Ils démontrent qu'un revêtement DLC sur un outillage d'injection lui confère une excellente protection contre les rayures et les endommagements [66]. Cunha *et al.* [67], [68] expliquent aussi qu'un revêtement PVD sur l'acier du moule peut diminuer le volume d'usure par kilogramme de polymère injecté d'un facteur cent par rapport à l'acier nu (indépendamment des traitements thermiques) et qu'il

apporte une très bonne protection à la corrosion vis-à-vis de l'injection de PA6.6 renforcé par des fibres de verre...

Ainsi on peut admettre que revêtir un moule d'un dépôt dur et adhérent augmente sa résistance à l'usure et prolonge sa durée de vie [67], [69]. Sur la base de ce type d'observations Bull *et al.* proposent de sélectionner les traitements de surface pour des outillages d'injection (vis, ...) à partir d'essais tribologiques dérivés de ceux utilisés pour caractériser l'usure abrasive [70], tandis que Cunha et al partent d'un essai pion-disque (un pion frottant contre un disque en rotation) est effectué à 300°C [67]. Ces derniers (Figure I-9) montrent qu'il n'y a pas de corrélation entre ces résultats d'usure issus de l'essai pion-disque et l'usure induite par les cycles d'injection. En effet, le revêtement CrN (faible usure pion-disque) a une usure plus prononcée que le TiN pour un usage fonctionnel du moule.

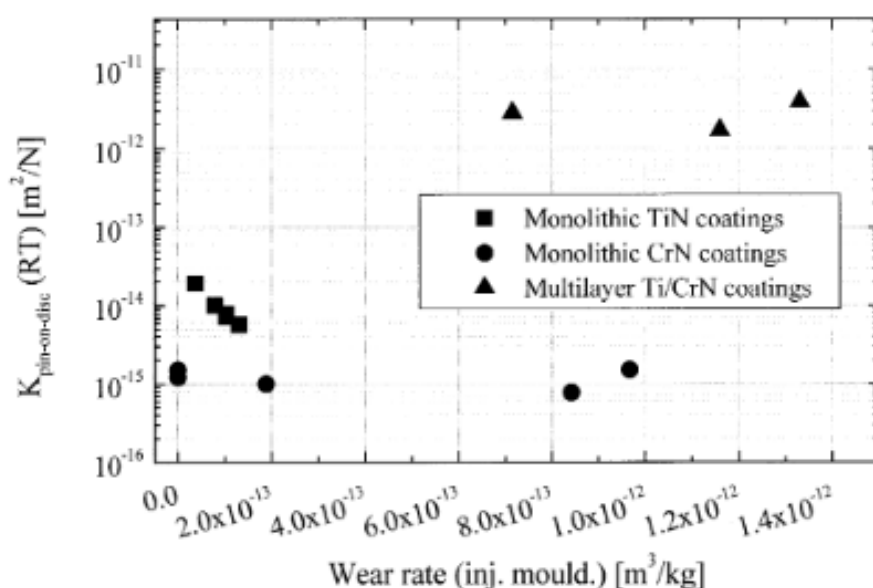


Figure I-9: Relation entre l'usure induite par les cycles d'injection (Wear rate (inj. Mould.) et l'usure par essais pion/disque, d'après [68]

Dans le cadre de la microinjection et plus particulièrement de la microtexturation, le ratio de la surface développée sur le volume de la partie moulante de l'outil est très élevé. Les propriétés de surface comme l'adhésion et la friction durant la phase de démoulage jouent donc un rôle important où l'apport d'un revêtement a tout son intérêt. Chaillly *et al.* montrent que les revêtements peuvent réduire les défauts de pièces ou encore diminuer les forces d'éjection et éviter une déformation des textures répliquées lors du démoulage [60]. Le Tableau I-6 regroupe une liste non exhaustive des revêtements utilisés lors de réplification de surfaces submicroniques par injection.

Revêtement	Substrat	Polymère injecté	Performance	Rapport de forme	Réf
FOTS (trichloro-[1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyl]-silane)	Si	TPU	Protection du moule et facilite le remplissage des trous	2,3	[71]
	Ni	COC	Aide au remplissage de trous de 100nm	>2,5	[72]
FS, MoN, WN	Ni	PC, PMP	Revêtement anti-adhésif qui prévient de l'accumulation de polymères sur 1500 cycles avec un réseau de 0,2-1µm	4,5	[69]
SiOC, DLC	Cuivre	PC, ABS	Réduction des forces de démoulage de 40%	1	[73]
CrN, TiN	Acier	PA avec fibres de verre	Faible usure par rapport à des méthodes classiques (traitements thermique, dépôt de chrome ou nitruration)	-	[67]
HSQ (hydrogen silsesquioxane)	Acier	COC	Meilleure uniformité de la réplique des piliers qu'avec un moule en acier Retarde le refroidissement du polymère durant la phase de remplissage grâce à sa faible conductivité thermique	>1	[74]

Tableau I-6: Liste (non exhaustive) de revêtements utilisés dans la réplique de surfaces nano-structurées par injection.

Ainsi, si l'on cherche à sélectionner des revêtements afin d'améliorer les conditions d'injection, cela nécessite de dissocier leurs différents effets sur la durabilité du moule (usures abrasives, adhésives, corrosion, ...) d'une part, de la qualité de la pièce injectée d'autre part. Cela signifie aussi de quantifier séparément l'usure de l'outillage, de l'adhésion polymère-moule. Cette adhésion a notamment été déterminée par des mesures de forces de friction polymère-outil soit ex-situ à partir d'équipements spécifiques de laboratoire [75], soit in situ dans le moule en équipant un éjecteur d'un capteur de force [76]. Peter Jones [77], dans un procédé d'injection classique, propose de prendre en compte le coefficient de friction, les propriétés mécaniques du polymère, le retrait et les dimensions de la pièce pour calculer la force nécessaire à l'éjection de la pièce, F_e , telle que :

$$F_e = \frac{E * A * \mu * \alpha * \Delta t}{\frac{d}{2e} \left(1 - \frac{\nu}{2}\right)} \quad (I-1)$$

Avec A : surface de contact de la pièce sur le noyau ou l'empreinte du moule
 μ : coefficient de friction
 α : Coefficient de dilatation thermique du polymère
 Δt : différence entre la température de ramollissement du polymère et du moule

d : diamètre du noyau
e : épaisseur
E : module d'Young du polymère
v : coefficient de poisson du polymère

Charmeau *et al.* [76] montrent qu'un revêtement en TiN ou CrN, comparé à l'acier, permet de diviser par deux le coefficient de friction lors de l'étape de démoulage (en passant de 0,015 pour un acier nu à 0,007 pour un revêtement à base de chrome). Toutefois ce coefficient de frottement est mesuré à partir d'une force de frottement liée au glissement de la pièce sur le moule lors de l'éjection. Si ce coefficient prend en compte le travail d'adhésion polymère-moule, il intègre aussi différents aspects dissipatifs se produisant durant cette étape de séparation des éléments comme un essai d'adhérence classique. Des travaux récents concentrent leur analyse plus particulièrement sur l'interaction physico-chimique entre le polymère fondu et le moule.

Chen *et al.* [78] montrent que la température et la viscosité du polymère jouent un rôle important dans l'adhésion du polymère sur le moule. Et, plus la vitesse d'injection est élevée, plus l'adhésion entre la pièce et le moule est importante. Cependant, cette force d'adhésion est difficile à mesurer lors du procédé d'injection et demande une conception particulière du moule. C'est pourquoi, certains auteurs déterminent l'adhésion entre le polymère fondu et le moule ex-situ. En comparant, l'étalement de quatre polymères fondus sur quatre substrats différenciés par leur rugosité, Zhang *et al.* constatent le rôle important de la rugosité et de la température dans le procédé de microinjection [79]. D'un autre côté, Bagcivan *et al.* [80] ont étudié la capacité d'adhésion de deux polymères sur différents dépôts. Ils montrent que le choix des revêtements est important dans l'étalement du polymère. Zitzenbacher *et al.* [81], proposent des équations semi-empiriques de l'angle de contact des granulés de polymère fondus avec le solide revêtu en fonction de la tension de surface du revêtement telle que :

$$\text{HDPE} : \theta = 81.7 - 0.4\gamma_s \quad (I-2)$$

$$\text{PP} : \theta = 89.6 - 0.3\gamma_s \quad (I-3)$$

$$\text{PMMA} : \theta = 89.8 - 0.5\gamma_s \quad (I-4)$$

$$\text{PA 6.6} : \theta = 107.7 - 0.7\gamma_s \quad (I-5)$$

Avec γ_s : tension de surface du solide à 25° en mJ/m² et θ en (°): l'angle de contact entre le polymère fondu et le substrat.

Il faut noter que les tensions de surface des différents substrats ont été déterminées à 25°C et les essais de fonte du polymère sur les différents substrats se font à des températures de mise en œuvre du polymère (par exemple 200°C pour le PP). Ils concluent que pour avoir une faible adhésion du polymère fondu sur un substrat, il faudrait avoir un substrat avec une rugosité importante et une faible énergie de surface tout en ne négligeant pas la tension superficielle du polymère fondu. En revanche, aucun de ces essais n'est directement corrélé avec une application sur un procédé de mise en œuvre du polymère comme des essais de microinjection, par exemple.

Rytka *et al.* [82] comparent, quant à eux, les valeurs d'étalement du polymère fondu avec des essais de microinjection. Ils montrent qu'une forte adhésion entre un polymère fondu et un substrat permet un meilleur remplissage des cavités par injection. Ils définissent un potentiel de démoulage Ω_s tel que :

$$\Omega_S = \int_{T_{no}}^{T_p} S_c dT = \int_{T_{no}}^{T_p} \gamma_L (\cos \theta - 1) dT \quad (I-6)$$

Où : θ est l'angle de contact entre le polymère fondu et le substrat
 γ_L est la tension superficielle du polymère fondu
 S_c est le paramètre d'étalement
 T_p est la température du polymère au contact du moule
 T_{no} est la température de non écoulement

Ce potentiel représente l'intégrale du paramètre d'étalement entre la température d'injection et celle de figeage du polymère. Ils en déduisent qu'un potentiel faible doit impliquer une meilleure qualité de réplication, comme le montre la Figure I-10.

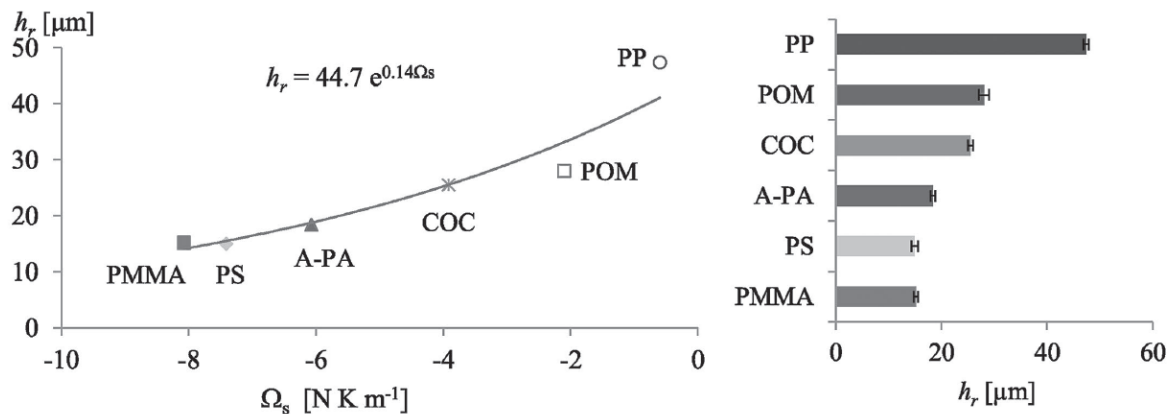


Figure I-10: Hauteur des répliques (h_r) en fonction du potentiel de démouillage (Ω_s).

Cependant, une haute adhésion entre le substrat et la pièce injectée solidifiée peut entraîner une déformation, une détérioration de la pièce et/ou du moule [57], [83].

I.3.2 Usinage des empreintes

Dans la nano/microinjection, les empreintes de moules doivent servir à produire des pièces aux tolérances et dimensions submicroniques. Ainsi, des méthodes spécifiques doivent être utilisées pour réaliser les empreintes (Tableau I-7). Nous ne présentons, dans cette section, que les technologies de lithographie et d'ablation laser à pulsion ultra-brèves, qui sont les plus documentés. D'autres techniques existent pour fabriquer des textures supérieures à la dizaine de micromètre tel que le grainage chimique pour lequel il est difficile de contrôler le motif.

Procédés		Dimensions typiques des structures (µm)	Rapport max hauteur/largeur des structures	Matériau typiques de l'empreinte	Références
Lithographie	Lithographie UV (ou photolithographie) et électroformage par galvanisation	0,03 à 500	1 à 10	Nickel et alliages de nickel	[84]–[86]
	Lithographie par rayons X et électroformage par galvanisation	0,5 à 1000	10 à 100	Nickel et alliages de nickel	[84], [85]
	Lithographie par faisceau d'électrons et électroformage par galvanisation	0,1 à 0,5	1	Nickel et alliages de nickel	[47], [84], [85]
	Soft lithographie	0,3	5		[87], [88]
Laser	Laser	0,6 à 25	10	Métal	[86], [89]

Tableau I-7: Procédés d'usinage submicroniques de moule d'injection.

- Lithographie

Le principe de la lithographie consiste à déposer une épaisseur donnée de résine sensible sur la surface du substrat à texturer, puis de la recouvrir d'un masque décrivant les motifs à réaliser. La surface est irradiée par un rayonnement qui, selon la nature de la résine, détruit ou durcit celle-ci sur toute son épaisseur. La résine restante est alors éliminée lors d'un bain dans un solvant adéquat. Les différents procédés de lithographie se différencient par le type de rayonnement utilisé : rayonnement UV, faisceaux de rayons X, d'ions ou d'électrons. Le choix de la source est directement lié à la résolution du motif qui peut varier de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres [90]–[93]. Plus la longueur d'onde du rayonnement est faible, meilleure est la résolution. A titre d'exemple, la photolithographie permet d'atteindre des résolutions d'une centaine de nanomètres, tandis que la lithographie électronique offre des résolutions à l'échelle du nanomètre. Par cette méthode, on peut fabriquer des structures à très haut rapport d'aspect.

Initialement développées pour l'industrie électronique et ses matériaux (silicium, silice, or, ...), ces technologies ont pu être transposées aux moules métalliques par le dépôt, préalable au procédé de lithographie, d'une couche de nickel électrolytique plus ou moins dopé en fonction des caractéristiques mécaniques souhaitées, on parle alors du procédé LIGA (Lithographie, galvanoplastie, formage) [93]. Ainsi la zone texturée ou gravée est principalement le dépôt de nickel [83]. Des empreintes en silicium ont parfois été utilisées mais leur fragilité limite les domaines d'application [94]. Indépendamment du nombre limité de matériaux pouvant être gravés, cette technique a l'inconvénient majeur de nécessiter l'utilisation de produits chimiques dangereux, de salle blanche avec une durée de procédé importante. En revanche la précision de la technique permet d'obtenir les meilleures qualités dimensionnelles des motifs [87], [93]. La Figure I-11 montre un insert texturé par cette technique et la pièce reproduite par injection.

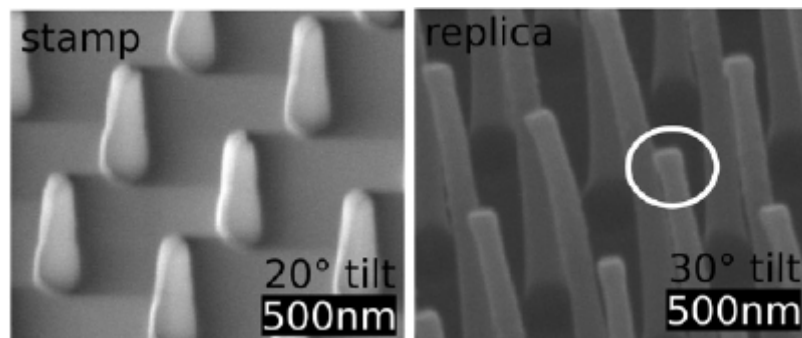


Figure I-11: Images MEB de l'empreinte réalisée par lithographie (« stamp ») et de la pièce en polycarbonate obtenue par injection d'après [83].

- Texturation par Laser

Une autre méthode pour générer des motifs submicroniques sur la surface est l'utilisation d'un laser femtoseconde. Les mécanismes d'ablation avec le laser femtoseconde varient selon les matériaux et les conditions expérimentales. Ils se caractérisent par des puissances très élevées, de l'ordre de 10^{14} W.cm⁻² pendant des temps d'interaction laser-matière très courts (< picoseconde) qui, dans cette première phase, n'impliquent que les électrons de la cible et conduisent à qualifier le processus souvent d'athermique. Plusieurs explications ont été proposées telles que l'ablation non thermique [95], la transition solide-vapeur directe [96], l'explosion de phase [97], [98] et l'explosion de Coulomb [99], [100]. L'initiation et l'évolution de la formation du LIPSS est souvent concomitante au processus ablatif et conduit à la superposition de motifs.

En régime ablatif la résolution des motifs dépend du diamètre du faisceau laser, souvent de l'ordre de 25 μm en fonction du système optique utilisé (lentilles, ...). Toutefois, Houzet *et al.* ont récemment montré qu'il était possible de mettre en forme le faisceau laser, et ainsi diminuer la taille élémentaire des motifs, pour traiter des outillages d'injection et répliquer ces motifs sur les pièces plastiques avec succès [101].

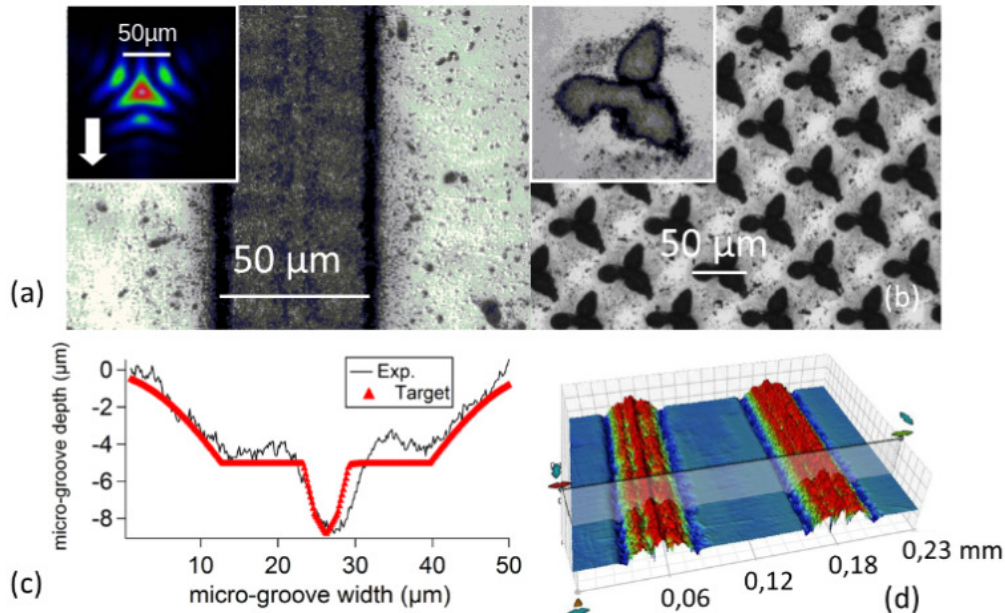


Figure I-12: a) Micro-rainure (microscopie optique); Micro-bosses ; c) Profil horizontal and d) Image interférométrique d'une réplique injectée en PC de ce motif [102].

L'un des avantages majeurs de la technique de gravure par laser est qu'elle permet l'usinage de tout type de matériaux, aussi bien les métaux que les céramiques, les verres et les polymères, si la longueur d'onde et la puissance du laser sont convenablement adaptées. Les nouvelles structures fabriquées au moyen du laser femtoseconde ont beaucoup attirées l'attention, au regard des différentes applications envisagées : codage optique [103], diminution du frottement élasto-hydrodynamique [104], de l'usure de polymère prothétique [105] mais aussi la texturation des outillages d'injection [106].

En effet, en régime femtoseconde, en fonction des conditions de traitement telles que la fluence du laser, le nombre d'impulsions, la polarisation et l'environnement d'irradiation, il est possible de produire de nouvelles micro/nanostructures (avec des morphologies et des échelles caractéristiques différentes) [107], [108]. Quelques exemples de ces textures sont présentés sur la Figure I-13.

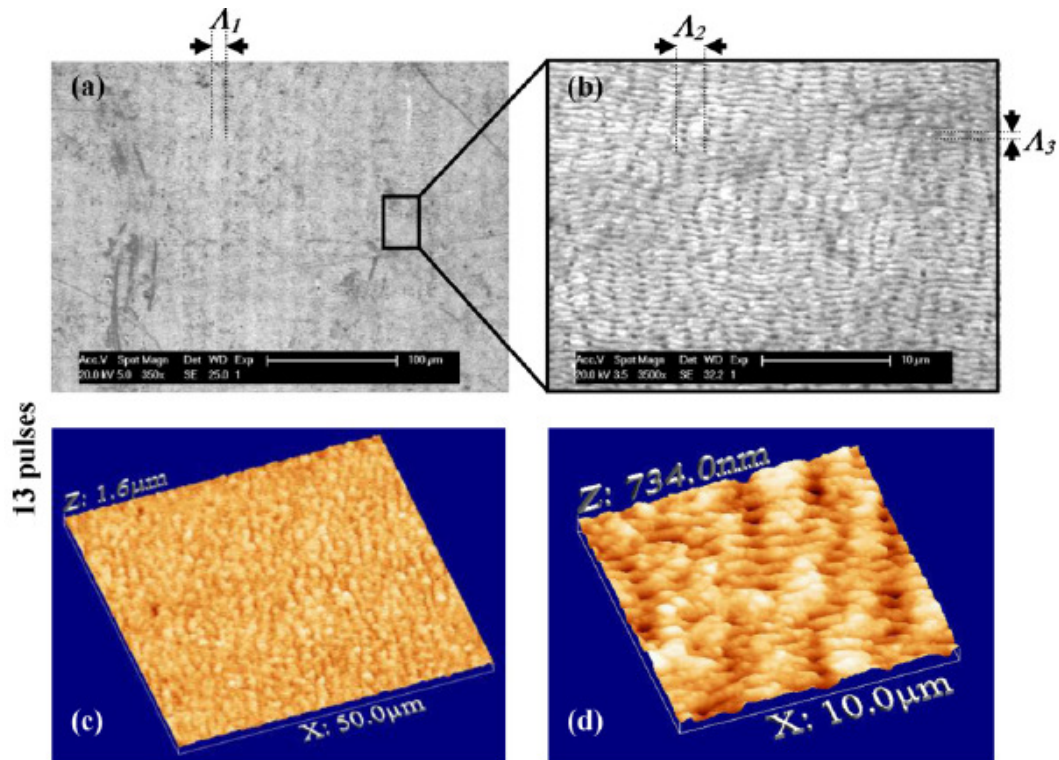


Figure I-13: (a et b) Images MEB ; (c et d) images AFM d'une texturation par laser femtoseconde d'un acier à moule [109]

On distingue principalement trois types de motifs induits par l'interaction laser matière dans ce régime :

- Des ondulations submicroniques dont la période est de l'ordre de $\frac{3}{4}$ la longueur d'onde du faisceau laser pour des amplitudes de quelques centaines de nanomètres (ou LIPPS, Laser Induced Periodic Surface Structures, parfois aussi appelées ripples),
- Des ondulations dont la période est de quelques micromètres (LIPPS micrométriques),
- Et les motifs générés par ablation de matière, Λ_1 .

La formation de LIPPS a été reportée pour la première fois, en 1965, par Birnbaum [110] sur diverses surfaces de semi-conducteurs puis par d'autres chercheurs sur des surfaces lisses de cuivre, d'aluminium, de silicium ou de germanium [111]–[113]. Aujourd'hui, le mécanisme de formation des LIPPS est sujet à débat. Il peut résulter d'une ablation sélective du matériau par l'interférence entre le faisceau incident laser et la diffusion d'onde de surface [114] ou bien être le résultat d'une auto-organisation de la matière irradiée (à l'image de la formation des rides sur les dunes de sables) [115].

I.3.3 Quantification du taux de réplcation

Le procédé d'injection est par définition un procédé de reproduction où la pièce plastique est une reproduction de la texture présente à la surface du moule. En général, la reproduction n'est pas parfaite et la forme de la pièce injectée diffère du symétrique de la géométrie de l'empreinte. Il est donc particulièrement important de pouvoir contrôler cette réplique. On imagine aisément que la réplcation d'une texture est d'autant plus difficile que le motif à répliquer est complexe et/ou à haut rapport de forme (rapport de la largeur sur sa hauteur). Pour des structures macroscopiques, les imperfections de reproduction sont souvent liées à des problèmes de retrait du polymère ou encore des apparitions de retassures sur la pièce injectée. Ces phénomènes sont assez bien connus et peuvent être prédits de manière analytique ou numérique avec une bonne précision [116], [117]. En revanche, à des échelles submicroniques, la réplcation est une question de transcription de la topographie de la surface du moule au polymère injecté [39], [118].

Dans la plupart des cas, lorsque les motifs sont relativement simples (trous, rainures, ...), pour exprimer la qualité de réplcation, les auteurs s'attachent à comparer des dimensions verticales ou horizontales des motifs du moule et du réplca. Certains auteurs s'appuient sur des valeurs de hauteur, largeur ou de rapport de forme [119]–[121] ou masse des pièces injectées [122] tandis que d'autres font des comparaisons visuelles [123]. Ces comparaisons sont satisfaisantes quand il s'agit de motifs très bien définis et périodiques comme ceux obtenus par LIGA, en revanche quand cela fait référence à des textures moins régulières et multi-échelles, cette approche locale ne convient plus. Il est indispensable de mettre en œuvre des outils statistiques susceptibles de décrire la topographie de surface au regard des caractéristiques de la forme souhaitée (paramètres d'anisotropie, [38]...), de la fonction envisagée [4] et de pouvoir faire des comparaisons quantitatives entre le moule et la pièce aux différentes échelles tels que présentés sur la Figure I-14, par exemple.

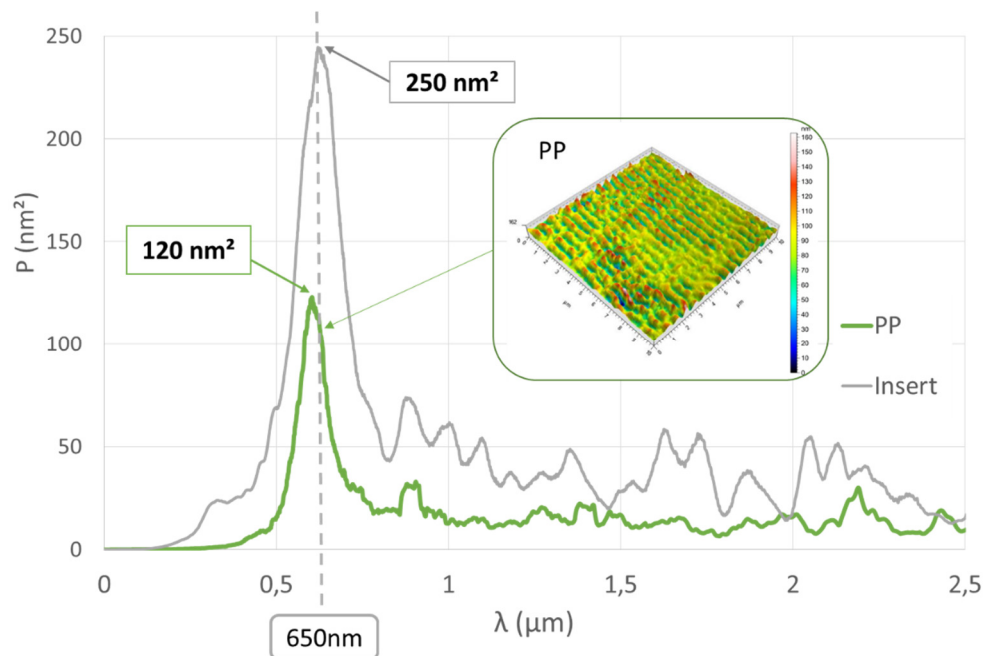


Figure I-14: Analyse spectrale d'un insert et d'une pièce injectée texturée en polypropylène (PP) à partir de cet insert : densité spectrale de puissance moyennée (P) en fonction de la longueur d'onde (λ). Image 3D obtenue par interférométrie optique correspondant à la zone texturée de la pièce en PP [38].

Pour ces structures, une autre approche a été utilisée regroupant des paramètres d'amplitude et de direction de structures [124], [125]. La Figure I-14 présente la densité spectrale de puissance moyennée en fonction de la longueur d'onde déterminée à partir de mesures topographiques de surface de pièces en polypropylène et du moule correspondant [38]. L'analyse de ce type de courbes permet d'identifier une longueur d'onde principale des textures (≈ 650 nm) en adéquation avec celle du moule (à quelques dizaines de nanomètres près) ainsi que la puissance correspondante à cette longueur d'onde dont le rapport (pièce-moule) permet aussi de quantifier la qualité de cette réplique.

I.3.4 Résumé

En résumé l'efficacité des revêtements en injection est souvent estimée soit globalement à partir d'une comparaison de la qualité des pièces entre celles issues d'outillages revêtus ou non, soit au regard d'une fonction très précise (tenue à l'usure abrasive ou adhésion moule – polymère), quantifiée ex-situ dans des conditions plus ou moins représentatives des phénomènes réels se produisant durant l'injection.

Dans le premier cas l'information résultante est très pratique mais limite les interprétations physiques que l'on peut déduire des résultats, dans le deuxième cas, elle n'offre qu'une réponse fragmentaire qui peut occulter les phénomènes physiques en jeu. Ainsi l'influence du revêtement sur le procédé doit donc être définie à partir d'outils métrologiques quantitatifs et d'une approche globale du processus en tenant compte de ces multiples aspects (y compris les échanges thermiques moule-polymère) ainsi que les couplages entre eux.

I.4 Procédé d'injection

Le procédé d'injection se déroule en plusieurs étapes : le dosage, l'injection, le compactage (ou maintien), le refroidissement et la phase d'éjection. Parmi ces différentes phases nous avons recensé les paramètres du procédé qui influent tout particulièrement sur la qualité de réplique des pièces nano-structurées. Il s'agit de :

- La température du moule (T_m)
- La température du fourreau (T_{fo}) qui correspond à peu près à la température du polymère fondu
- Le débit lors de l'injection (V_i)
- La pression (P_m) et le temps de maintien.

I.4.1 Impact des paramètres d'injection sur la réplique

A partir des travaux de différents auteurs, le Tableau I-8 recense de manière non exhaustive l'impact des paramètres d'injection sur la qualité des répliques de pièces submicroniques en fonction des polymères et des textures.

Taille des structures	Forme des textures	Pol	Paramètres procédé pour une meilleure réplique				% réplique ou remarques majeures	Réf
			V_i ($\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$)	T_{fo}	T_m	P_m		
$\phi=300\text{nm}$ $\lambda=600\text{nm}$ $h_R=600\text{nm}$	Trous	PMMA	15	25 0	80	800	25%	[126]
		A-PA	15	28 0	70	800	50%	
Quelques mg	μ pièce	POM	0	+	-	++	Masse et dimensions des pièces	[127]
		LCP	+	0	-	++		
$h_R = 110 \text{ nm}$ $w_R = 40 \text{ nm}$	Piliers	COC			+		Quelle que soit la chimie du moule	[72]
$h_R = 0,66\text{-}2,0 \mu\text{m}$ $w_R = 10\text{-}150 \text{ nm}$	Piliers	PC		+			Jusqu'à 95% de répliques (avec revêtement SiO_2)	[83]
$h_R = 35\text{-}105 \text{ nm}$ $w_R = 50\text{-}100 \text{ nm}$	Piliers	COC	$< 4 \text{ cm}^3/\text{s}$			+	Attention aux contraintes internes en appliquant beaucoup de maintien	[128]
$h_R = 530 \text{ nm}$ $w_R = 600 \text{ nm}$	Canaux	PC PMMA	+	+	+	+	Jusqu'à 95% en milieu et fin de pièce	[47]
$e = 30\mu\text{m}$	micro-pièce	POM	+					[129]
		HDPE	+					
		PC	+					
$h_R = 670 \text{ nm}$ $w_R = 0,5\text{-}1 \mu\text{m}$	Canaux	PC	+				PC > SAN et les répliques sont meilleures avec le motif où $w_R=1\mu\text{m}$ sauf pour le SC qui a la même hauteur de réplique quel que soit la hauteur du réseau	[121]
		COP	+					
		SAN	+					
		HFP-TFE-Et	+					
textures min = 150 nm	logo « UCD »	PEHD			++	+	qualité dépend de la direction des textures vs direction du flux d'injection	[119]

Tableau I-8: Conditions d'injection améliorant ou non la réplique de surfaces submicroniques. V_i : Débit d'injection ; T_{fo} : température fourreau ; T_m : Température moule ; P_m : Pression de maintien ; h_R hauteur/profondeur du motif ; w_R largeur du motif ; e ; épaisseur de la pièce. Les effets les plus importants sont notés « + » et les cases grises correspondent à des grandeurs non mesurées.

On observe d'après ce tableau qu'il n'y a pas un ou deux facteurs majeurs qui ressortent comme étant les paramètres les plus importants dans la réplication par injection de textures submicroniques. En effet, la vitesse d'injection (V_i) semble être le facteur prédominant dans plusieurs études [121], [129] alors que dans une autre [47] tous les facteurs semblent influencer de la même manière la qualité de réplique.

Dans ce tableau, seules les mesures de qualité de répliques par topographie (AFM, MEB...) sont prises en compte et les travaux de Miikkulainen [130] en sont absents car la qualité de la réplique est mesurée par des essais d'angle de contact. Il s'agit, dans cette étude, de poser une goutte d'eau sur la surface texturée et de comparer l'angle que fait cette goutte avec la surface. Sur du PP, la différence d'angle de contact pour un même diamètre de pore n'est pas significative pour les trois températures de moule, tandis que leur hauteur varie entre 20 et 100nm, Figure I-15. Ainsi, dans cette étude, la température de moule ne semble pas être un facteur prédominant dans la reproduction de ces pores.

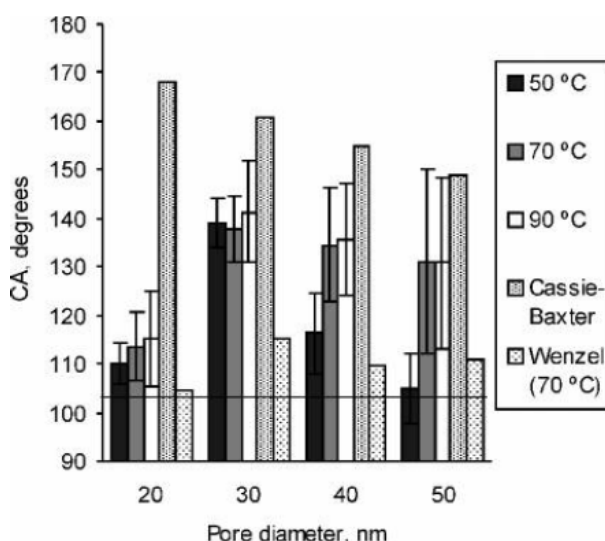


Figure I-15: Angles de contact sur une pièce en PP en fonction de la taille des pores. Les pièces ont été injectées à différentes températures de moule (50, 70 et 90°C). La ligne horizontale correspond à l'angle de contact du PP sur surface lisse.

I.4.2 Position de la texture

La position sur la pièce de la texture à répliquer influence aussi la réplication. Ito *et al.* [47] observent qu'avec du PC, la qualité de réplique est meilleure en fin de pièce (en fonction du sens d'écoulement du polymère dans l'empreinte) (95%) qu'en début (20%) (Figure I-16). Selon eux, cette différence n'est pas due à la distribution de pression dans la cavité, minimale en fin de pièce, là où la réplique est la meilleure. A partir de mesures optiques en lumière polarisée sur les pièces injectées, ils montrent que celles-ci présentent des contraintes résiduelles importantes en début de pièce (zone de pression maximale) et ils leur attribuent l'origine des déformations de la pièce lors de la phase d'éjection.

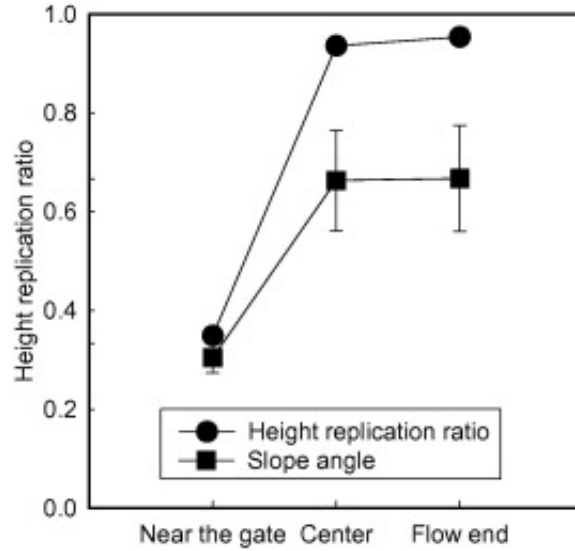


Figure I-16: Hauteur des répliques en fonction de la position des textures.

De la même manière, Sha *et al.* [123] mettent en évidence l'importance de la position des textures par rapport au seuil d'injection. De plus, ils observent que la distance entre les différentes microstructures n'affecte pas leur remplissage. Les trois polymères utilisés pour cette étude (PP, POM et ABS) ne montrent aucune différence dans leur qualité de réplique suivant la distance qui sépare les micro-trous ou les micro-cavités. Ainsi, ils en concluent que le flux de polymère fondu n'est pas sensible à cette distance. Les principaux facteurs à prendre en compte pour améliorer la réplique de nanostructures sont les paramètres procédés, la taille des textures et la position des textures par rapport au seuil d'injection.

I.4.3 Remplissage des cavités

En microinjection il est particulièrement important de tenir compte des conditions de remplissage des cavités lors de l'injection. Lors de ce processus, le polymère fondu subit des contraintes qui impactent le remplissage de la cavité du moule et donc la qualité de la pièce finale. Ainsi, il est possible d'estimer le taux de cisaillement à la paroi pour un fluide newtonien ($\dot{\gamma}$) et la contrainte imposée (σ), dans les hypothèses d'un écoulement laminaire à régime permanent sans glissement à la paroi (vitesse tangentielle à la surface du solide est nulle) dans une plaque, [131] tels que :

$$\dot{\gamma} = \frac{6Q}{we^2} \quad (I-7)$$

Et

$$\sigma = \frac{we}{2(w+h)} \left(\frac{-\Delta P}{L} \right) \quad (I-8)$$

Avec : L : longueur de la pièce

w : largeur de la pièce

e : épaisseur de la pièce

Q : débit

ΔP : correspond à la chute de pression

A partir de ces équations, Chien *et al.* [40] proposent un modèle rhéologique pour modéliser le remplissage des micro-pièces. Ils admettent que la viscosité d'un polymère fondu à travers une micro-pièce ou un micro-canal est plus faible qu'à travers un canal de taille standard dans lequel le glissement à la paroi joue un rôle prédominant. Ainsi, ils décomposent le débit total à travers le micro-canal (ou micro-pièce) Q_{tot} comme la somme du débit avec glissement (Q_{slip}) et du débit sans glissement ($Q_{no-slip}$) tel que :

$$Q_{tot} = Q_{no-slip} + Q_{slip} \quad (I-9)$$

Ils comparent leurs mesures de cisaillement dans un micro-sillon par rapport à une mesure conventionnelle de rhéologie capillaire et observent que plus la taille des micro-canaux est faible, plus le polymère est visqueux (voir Figure I-17).

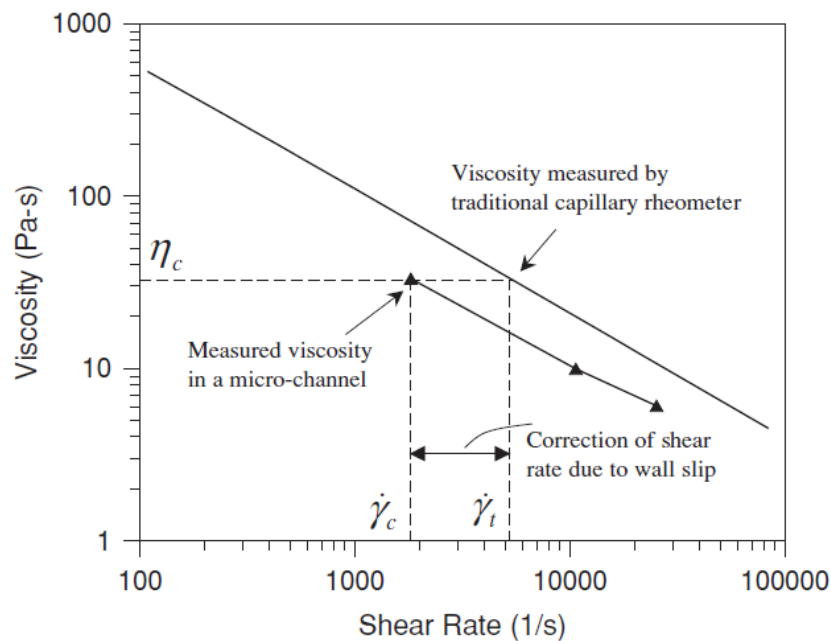


Figure I-17: Viscosité en fonction du taux de cisaillement avec $\dot{\gamma}_c$, la viscosité du polymère dans le microsillon, et $\dot{\gamma}_t$, la viscosité du polymère dans un rhéomètre capillaire pour une même viscosité.

A partir de cette figure, ils déduisent le débit avec glissement à la paroi (Q_{slip}) tel que :

$$Q_{slip} = \frac{\pi R^3}{4(\frac{3}{4} + \frac{1}{4}b)} (\dot{\gamma}_t - \dot{\gamma}_c) \quad (I-10)$$

Avec : R : rayon du canal

b : pente de $\log \dot{\gamma}$ en fonction de $\log \delta$ (similaire à la correction de Rabinowitch)

$\dot{\gamma}_c$: viscosité du polymère dans le microsillon

$\dot{\gamma}_t$: viscosité du polymère dans un rhéomètre capillaire

On observe que l'écoulement à la paroi est la cause de la réduction de viscosité dans le micro-canal. L'étude indique qu'une modélisation appropriée du remplissage des cavités lors de la microinjection passe par une meilleure connaissance des paramètres rhéologiques des polymères, permettant ainsi une modélisation précise des phénomènes présents lors de la microinjection.

I.4.4 Cinétique de solidification

Dans un procédé classique d'injection, le temps de refroidissement du polymère est souvent estimé par [85], [132] :

$$t_r = \frac{s^2}{\alpha \pi^2} * \ln \left(\frac{4}{\pi} * \frac{T_M - T_m}{T_e - T_m} \right) \quad (I-11)$$

Avec : t_r : temps de refroidissement

S : épaisseur maximum de la cavité

T_M : température de la matière

T_m : température moyenne du moule

T_e : température d'éjection

α : diffusivité thermique

Cependant, pour des pièces avec une géométrie complexe, une modélisation différente est nécessaire. Ainsi, le rapide refroidissement du polymère au contact de l'empreinte est responsable des « effets de peau » présents sur la pièce injectée (voir section I.1). Pour un problème de reproduction de textures, la cinétique d'imprégnation des textures du moule par le polymère est à mettre en parallèle de la cinétique de formation de la gaine solide.

I.4.5 Estimation de la taille de gaine solide

La qualité des répliques de petites structures (échelle du nanomètre ou du micromètre) est intimement liée à la formation d'une gaine solide lors du contact du polymère chaud sur les parois du moule froid. Cette solidification pourrait empêcher le remplissage de ces motifs si cette gaine solide est trop épaisse [126]. La détermination expérimentale de l'épaisseur de cette gaine en fonction du temps est compliquée. Berge *et al.* [133] proposent de déterminer cette épaisseur suivant l'équation ci-dessous :

$$\delta(t) = 1,9 * \frac{T_{no} - T_m}{T_f - T_m} * \sqrt{\frac{\alpha_p * t_c}{\rho_m * c_p}} \quad (I-12)$$

Sa croissance est rapide, en effet, elle peut atteindre plusieurs dizaines de micromètres en quelques dixièmes de seconde [60], [74], [126]. Cette vitesse dépend de la température à l'interface moule/polymère mais cette température n'est pas la même que la température interne du moule. En effet, T_m est instantanément augmentée au contact du polymère fondu encore chaud. L'évolution de cette température instantanée (T_{mi}) a été calculée et s'exprime sous la forme [134], [135]:

$$\frac{T_f - T_p}{T_p - T_{mi}} = \frac{(\alpha \rho c)_m}{(\alpha \rho c)_p} \quad (I-13)$$

Avec indice « m » correspond aux valeurs du moule

Indice « p » correspond aux valeurs du polymère

α : conductivité thermique

ρ : densité

c : chaleur spécifique

Ainsi, pour augmenter la température à l'interface, il faut une faible valeur de k , p et/ou c . Pour ralentir la croissance de la gaine solide, l'utilisation de revêtements avec une faible conductivité thermique peut être préconisée. Elle permettrait une meilleure qualité de reproduction des structures comme l'a montré Luchetta *et al.* [136]. Cette problématique est assez peu étudiée alors qu'elle semble être un des points clé dans le procédé de microinjection et plus particulièrement lors de la réplication de nano-structure par injection.

1.5 Conclusion

La microinjection est un procédé complexe à mettre en œuvre et permettant de produire des surfaces texturées en grandes séries à moindre coût. Dans ce chapitre, différents aspects de la réplication de textures submicroniques ont été abordés tels que les matériaux utilisés (polymère injecté et surface de l'empreinte) et les conditions d'injection. Comparé au procédé d'injection traditionnel, le procédé de microinjection implique une évolution technologique significative.

La complexité du procédé de microinjection vient d'abord du choix des matériaux. En effet, la structure des polymères a une importance notable. La connaissance des différentes propriétés thermiques (T_g , T_f ...) et rhéologiques est essentielle dans le but d'une production de pièces de qualité. Les caractéristiques du moule, notamment la chimie de surface des parties moulantes et de leurs motifs impactent la qualité de la pièce finale obtenue. En effet, lors du remplissage de l'empreinte par le polymère fondu, il faut, à la fois, avoir une bonne imprégnation des microcavités par ce polymère (souvent synonyme d'une bonne adhésion polymère fondu/moule), et d'autre part, une faible adhérence entre le polymère solidifié et le moule afin d'éviter tout problème de « collage » et de déformation lors de l'éjection de la pièce. Les fonctions de bonne imprégnation polymère fondu/moule et de faible adhérence polymère solidifié/moule peuvent être obtenues par un dépôt d'un film mince sur la surface de l'empreinte. En effet, différentes études ont montré que des revêtements à base de nitrures métalliques ou bien de DLC (Diamond Like Carbon) peuvent améliorer la durée de vie du moule, l'adhésion entre le polymère fondu et le moule, ou encore diminuer la friction lors de l'éjection de la pièce. En revanche, très peu de travaux prennent en considération l'influence du revêtement sur la thermique du contact. Ceci peut s'expliquer par le fait que la caractérisation des propriétés thermiques du moule nécessite des mesures de microscopiques difficiles à mettre en œuvre.

Selon les différents paramètres intervenant lors du procédé de microinjection, les conditions d'injection sont aussi d'une grande importance et diffèrent du procédé d'injection classique. Selon Giboz *et al.* [85], la température du moule et la pression d'injection doivent être augmentées dans le cas de la microinjection, ce qui aboutit à une augmentation significative du temps de cycle. A ce sujet, Yao *et al.* [134] expliquent que la formation et la croissance de la gaine solide durant la phase d'injection est responsable de la qualité de la pièce finale. Ainsi, une solution serait de chauffer rapidement le moule avant l'injection pour le refroidir rapidement après injection. Cependant cette technologie de chauffe et de refroidissement rapide n'est pas encore très développée, voire quasiment inexistante, en industrie. Dans la plupart des cas, les auteurs s'accordent pour dire que les températures de la matière et du moule, la vitesse d'injection et le maintien impactent la qualité de réplication des motifs de la pièce obtenue. Cependant, l'importance relative de ces paramètres sur la qualité des textures obtenues diffère souvent d'un auteur à l'autre.

Références :

- [1] « Publication du Panorama 2015 : découvrez les indicateurs économiques de référence de la plasturgie et des composites – Fédération Plasturgie et Composites ». Fédération de la plasturgie et des composites.
- [2] S. G. Harris, E. D. Doyle, Y.-C. Wong, P. R. Munroe, J. M. Cairney, et J. M. Long, « Reducing the macroparticle content of cathodic arc evaporated TiN coatings », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 183, n° 2–3, p. 283-294, mai 2004.
- [3] B. Bhushan, H. Fuchs, et M. Tomitori, *Applied scanning probe methods X: biomimetics and industrial applications. Vol. 9*. Springer, 2008.
- [4] V. Belaud, S. Valette, G. Stremsdoerfer, M. Bigerelle, et S. Benayoun, « Wettability versus roughness: Multi-scales approach », *Tribol. Int.*, vol. 82, Part B, p. 343-349, février 2015.
- [5] M. Nosonovsky et B. Bhushan, *Multiscale Dissipative Mechanisms and Hierarchical Surfaces: Friction, Superhydrophobicity, and Biomimetics*. Springer Science & Business Media, 2008.
- [6] B. Bhushan, K. Koch, et Y. C. Jung, « Fabrication and characterization of the hierarchical structure for superhydrophobicity and self-cleaning », *Ultramicroscopy*, vol. 109, n° 8, p. 1029-1034, juillet 2009.
- [7] D. Kontziampasis, G. Boulousis, A. Smyrnakis, K. Ellinas, A. Tserepi, et E. Gogolides, « Biomimetic, antireflective, superhydrophobic and oleophobic PMMA and PMMA-coated glass surfaces fabricated by plasma processing », *Microelectron. Eng.*, vol. 121, p. 33-38, juin 2014.
- [8] Y. Li *et al.*, « Biomimetic Surfaces for High-Performance Optics », *Adv. Mater.*, vol. 21, n° 46, p. 4731-4734, décembre 2009.
- [9] P. Comanns, C. Effertz, F. Hischen, K. Staudt, W. Böhme, et W. Baumgartner, « Moisture harvesting and water transport through specialized micro-structures on the integument of lizards », *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 2, n° 1, p. 204-214, avr. 2011.
- [10] S. Niu *et al.*, « Excellent Structure-Based Multifunction of Morpho Butterfly Wings: A Review », *J. Bionic Eng.*, vol. 12, n° 2, p. 170-189, avril 2015.
- [11] B. R. Whiteside, M. T. Martyn, P. D. Coates, P. S. Allan, P. R. Hornsby, et G. Greenway, « Micromoulding: process characteristics and product properties », *Plast. Rubber Compos.*, vol. 32, n° 6, p. 231-239, août 2003.
- [12] T. Messin *et al.*, « Confinement effect in PC/MXD6 multilayer films: Impact of the microlayered structure on water and gas barrier properties », *J. Membr. Sci.*, vol. 525, p. 135-145, mars 2017.
- [13] A. Bironeau, J. Dirrenberger, C. Sollogoub, G. Miquelard-Garnier, et S. Roland, « Evaluation of morphological representative sample sizes for nanolayered polymer blends », *J. Microsc.*, vol. 264, n° 1, p. 48-58, oct. 2016.
- [14] R. Bartolini, W. Hannan, D. Karlsons, et M. Lurie, « HOLOGRAPHY Embossed Hologram Motion Pictures for Television Playback », *Appl. Opt.*, vol. 9, n° 10, p. 2283-2290, oct. 1970.
- [15] M. T. Gale, J. Kane, et K. Knop, « ZOD Images-Embossable Surface-Relief Structures for Color and Black-and-White Reproduction », *J. Appl. Photogr. Eng.*, vol. 4, n° 2, p. 41–47, 1978.
- [16] E. W. Backer *et al.*, « Production of separation-nozzle systems for uranium enrichment by a combination of X-ray lithography and galvanoplastics », *Naturwissenschaften*, vol. 69, n° 11, p. 520-523, nov. 1982.

- [17] H. Vollmer, W. Ehrfeld, et P. Hagmann, « Fabrication of microstructures with extreme structural heights by vacuum reaction injection molding and electroforming », *NASA STIRecon Tech. Rep. N*, vol. 88, mai 1987.
- [18] M. Harmening *et al.*, « Molding of three dimensional microstructures by the LIGA process », in *[1992] Proceedings IEEE Micro Electro Mechanical Systems*, 1992, p. 202-207.
- [19] N. Okulova, P. Johansen, L. Christensen, et R. Taboryski, « Replication of micro-sized pillars in polypropylene using the extrusion coating process », *Microelectron. Eng.*, vol. 176, p. 54-57, mai 2017.
- [20] M. Röhrig *et al.*, « Hot pulling and embossing of hierarchical nano- and micro-structures », *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 23, n° 10, p. 105014, 2013.
- [21] M. Cecchini, F. Signori, P. Pingue, S. Bronco, F. Ciardelli, et F. Beltram, « High-Resolution Poly(ethylene terephthalate) (PET) Hot Embossing at Low Temperature: Thermal, Mechanical, and Optical Analysis of Nanopatterned Films », *Langmuir*, vol. 24, n° 21, p. 12581-12586, nov. 2008.
- [22] J. V. Erps *et al.*, « Hot Embossing of Microoptical Components Prototyped by Deep Proton Writing », *IEEE Photonics Technol. Lett.*, vol. 20, n° 18, p. 1539-1541, sept. 2008.
- [23] M. Hecke et W. K. Schomburg, « Review on micro molding of thermoplastic polymers », *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 14, n° 3, p. R1, mars 2004.
- [24] *Aide-mémoire - Transformation des matières plastiques*. 2017.
- [25] « Plastic Injection Molding Industry Expected to Grow by Almost 5% Annually Through 2020 », *Magenta LLC*, 17-févr-2016. .
- [26] « L'Injection des matières », *Plastique Industries*. .
- [27] Z. Tadmor, « Molecular orientation in injection molding », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 18, n° 6, p. 1753-1772, juin 1974.
- [28] R. Mendoza, « Morphologies induites dans les pièces en polyoléfine moulées par injection », phd thesis, Paris, ENSAM, 2005.
- [29] M. Vite, « Relations entre microstructure, propriétés mécaniques et résistance à la rayure du polypropylène injecté », phd thesis, Université Savoie Mont Blanc, France, 2009.
- [30] J. Giboz, T. Copponnex, et P. Mélé, « Microinjection molding of thermoplastic polymers: morphological comparison with conventional injection molding », *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 19, n° 2, p. 025023, févr. 2009.
- [31] E. E. Ferg et L. L. Bolo, « A correlation between the variable melt flow index and the molecular mass distribution of virgin and recycled polypropylene used in the manufacturing of battery cases », *Polym. Test.*, vol. 32, n° 8, p. 1452-1459, décembre 2013.
- [32] H.-G. Elias, R. Bareiss, et J. G. Watterson, « Mittelwerte des Molekulargewichtes und anderer Eigenschaften », in *Fortschritte der Hochpolymeren-Forschung*, Springer Berlin Heidelberg, 1973, p. 111-204.
- [33] M. M. Cross, « Rheology of non-Newtonian fluids: A new flow equation for pseudoplastic systems », *J. Colloid Sci.*, vol. 20, n° 5, p. 417-437, juin 1965.
- [34] P. J. Carreau, « Rheological equations from molecular network theories », *Trans. Soc. Rheol.*, vol. 16, n° 1, p. 99-127, 1972.
- [35] K. Yasuda, R. C. Armstrong, et R. E. Cohen, « Shear flow properties of concentrated solutions of linear and star branched polystyrenes », *Rheol. Acta*, vol. 20, n° 2, p. 163-178, mars 1981.
- [36] C. A. Hieber et H. H. Chiang, « Some correlations involving the shear viscosity of polystyrene melts », *Rheol. Acta*, vol. 28, n° 4, p. 321-332, juill. 1989.
- [37] T. Bremner, A. Rudin, et D. G. Cook, « Melt flow index values and molecular weight distributions of commercial thermoplastics », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 41, n° 7-8, p. 1617-1627, janv. 1990.

- [38] J. Vera, A.-C. Brulez, E. Contraires, M. Larochette, S. Valette, et S. Benayoun, « Influence of the polypropylene structure on the replication of nanostructures by injection molding », *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 25, n° 11, p. 115027, 2015.
- [39] R. Nakhoul, P. Laure, L. Silva, et M. Vincent, « A multiphase Eulerian approach for modelling the polymer injection into a textured mould », *Int. J. Mater. Form.*, p. 1-14, nov. 2016.
- [40] R.-D. Chien, W.-R. Jong, et S.-C. Chen, « Study on rheological behavior of polymer melt flowing through micro-channels considering the wall-slip effect », *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 15, n° 8, p. 1389, août 2005.
- [41] A. Lamure, « Mise en oeuvre des polymères ». [En ligne]. Disponible sur: http://www.inp-toulouse.fr/_resources/documents/TICE/Mat%25C3%25A9riaux%2520et%2520polym%25C3%25A8res/02Extrait_Mise_en_oeuvre_des_polymeres.pdf?download=true. [Consulté le: 18-avr-2017].
- [42] M. S. Despa, K. W. Kelly, et J. R. Collier, « Injection molding of polymeric LIGA HARMS », *Microsyst. Technol.*, vol. 6, n° 2, p. 60-66, déc. 1999.
- [43] S.-C. Tseng, Y.-C. Chen, C.-L. Kuo, et B.-Y. Shew, « A study of integration of LIGA and M-EDM technology on the microinjection molding of ink-jet printers' nozzle plates », *Microsyst. Technol.*, vol. 12, n° 1-2, p. 116-119, déc. 2005.
- [44] S. Yuan, N. P. Hung, B. K. A. Ngoi, et M. Y. Ali, « Development of Microreplication Process—Micromolding », *Mater. Manuf. Process.*, vol. 18, n° 5, p. 731-751, janv. 2003.
- [45] M. Debowski, J. Zhao, A. Spowage, et P. Glendenning, « Development of techniques and methodologies for micro-and sub-micro evaluation of moulded polymer systems », Citeseer, 2003.
- [46] C. k. Huang, S. w. Chen, et C. t. Yang, « Accuracy and mechanical properties of multiparts produced in one mold in microinjection molding », *Polym. Eng. Sci.*, vol. 45, n° 11, p. 1471-1478, nov. 2005.
- [47] H. Ito, H. Suzuki, K. Kazama, et T. Kikutani, « Polymer structure and properties in micro-and nanomolding process », *Curr. Appl. Phys.*, vol. 9, n° 2, p. e19-e24, mars 2009.
- [48] X. Lu et L. S. Khim, « A statistical experimental study of the injection molding of optical lenses », *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 113, n° 1-3, p. 189-195, juin 2001.
- [49] Y.-C. Su, J. Shah, et L. Lin, « Implementation and analysis of polymeric microstructure replication by micro injection molding », *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 14, n° 3, p. 415, 2004.
- [50] A. W. McFarland, M. A. Poggi, L. A. Bottomley, et J. S. Colton, « Injection-moulded scanning force microscopy probes », *Nanotechnology*, vol. 16, n° 8, p. 1249, 2005.
- [51] A. W. McFarland, M. A. Poggi, L. A. Bottomley, et J. S. Colton, « Injection moulding of high aspect ratio micron-scale thickness polymeric microcantilevers », *Nanotechnology*, vol. 15, n° 11, p. 1628, 2004.
- [52] H. Ito, Y. Yagisawa, T. Saito, T. Yasuhara, T. Kikutani, et Y. Yamagiwa, « Fundamental Study on Structure Development of Thin-Wall Injection Molded Products », *Theor. Appl. Mech. Jpn.*, vol. 54, p. 263-268, 2005.
- [53] N. B. Malhab, « Moulage par microinjection des polymères semi-cristallins », phd thesis, Ecole nationale supérieure d'arts et métiers - ENSAM, 2012.
- [54] G. Mougin, « Principaux modes de dégradation des outillages en plasturgie », in *Bulletin du cercle d'Etudes des Métaux*, Pôle européen de plasturgie, Oyonnax, 2015, vol. Tome XVII.
- [55] R. Lévêque, « Aciers à outils, évolution des nuances et de leurs traitements de surface », in *Bulletin du cercle d'Etudes des Métaux*, Ecole des mines d'Albi, 2015, vol. Tome XVIII.
- [56] P. Jacquot et P. Foraison, « Traitements appliqués aux outillages et moules d'injection plastique », in *Bulletin du cercle d'Etudes des Métaux*, Pôle européen de plasturgie, Oyonnax, 2003, vol. Tome XVII.

- [57] B. Saha, W. Q. Toh, E. Liu, S. B. Tor, D. E. Hardt, et J. Lee, « A review on the importance of surface coating of micro/nano-mold in micro/nano-molding processes », *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 26, n° 1, p. 013002, 2016.
- [58] C. A. Griffiths *et al.*, « A novel texturing of micro injection moulding tools by applying an amorphous hydrogenated carbon coating », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 235, p. 1-9, nov. 2013.
- [59] C. Donnet et A. Erdemir, *Tribology of Diamond-like Carbon Films: Fundamentals and Applications*. Springer Science & Business Media, 2007.
- [60] M. Chailly, « Influence des traitements de surface de moule dans le procédé d'injection-moulage : application aux défauts d'aspect », phd thesis, Villeurbanne, INSA, 2007.
- [61] K. Reichelt et X. Jiang, « The preparation of thin films by physical vapour deposition methods », *Thin Solid Films*, vol. 191, n° 1, p. 91-126, oct. 1990.
- [62] S. M. Rossnagel, « Thin film deposition with physical vapor deposition and related technologies », *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 21, n° 5, p. S74-S87, sept. 2003.
- [63] J. E. Mahan, *Physical Vapor Deposition of Thin Films*. 2000.
- [64] T. PRIEUR, « Sélection d'un précurseur pour l'élaboration de couches atomiques de cuivre : application à l'intégration 3D - Recherche Google », phd thesis, université de Grenoble, 2012.
- [65] V. F. Neto, R. Vaz, M. S. A. Oliveira, et J. Grácio, « CVD diamond-coated steel inserts for thermoplastic mould tools—Characterization and preliminary performance evaluation », *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 209, n° 2, p. 1085-1091, janv. 2009.
- [66] P. Loan et H. Prestavoine, « Innovations BALINIT pour les outillages de frappe et d'injection », in *Bulletin du cercle d'Etudes des Métaux*, Ecole des mines d'Albi, 2015, vol. Tome XVIII.
- [67] L. Cunha *et al.*, « Performance of chromium nitride and titanium nitride coatings during plastic injection moulding », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 153, n° 2–3, p. 160-165, avril 2002.
- [68] L. Cunha *et al.*, « Performance of chromium nitride based coatings under plastic processing conditions », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 133–134, p. 61-67, nov. 2000.
- [69] V. Miikkulainen *et al.*, « Thin films of MoN, WN, and perfluorinated silane deposited from dimethylamido precursors as contamination resistant coatings on micro-injection mold inserts », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 202, n° 21, p. 5103-5109, juillet 2008.
- [70] S. J. Bull, R. I. Davidson, E. H. Fisher, A. R. McCabe, et A. M. Jones, « A simulation test for the selection of coatings and surface treatments for plastics injection moulding machines », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 130, n° 2–3, p. 257-265, août 2000.
- [71] S.-H. Yoon *et al.*, « Effect of processing parameters, antistiction coatings, and polymer type when injection molding microfeatures », *Polym. Eng. Sci.*, vol. 50, n° 2, p. 411-419, févr. 2010.
- [72] M. Matschuk et N. B. Larsen, « Injection molding of high aspect ratio sub-100 nm nanostructures », *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 23, n° 2, p. 025003, 2013.
- [73] C. A. Griffiths, S. S. Dimov, E. B. Brousseau, C. Chouquet, J. Gavillet, et S. Bigot, « Investigation of surface treatment effects in micro-injection-moulding », *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 47, n° 1-4, p. 99-110, mars 2010.
- [74] T. C. Hobæk, M. Matschuk, J. Kafka, H. J. Pranov, et N. B. Larsen, « Hydrogen silsesquioxane mold coatings for improved replication of nanopatterns by injection molding », *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 25, n° 3, p. 035018, mars 2015.
- [75] M. Van Stappen, K. Vandierendonck, C. Mol, E. Beeckman, et E. De Clercq, « Practice vs. laboratory tests for plastic injection moulding », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 142–144, p. 143-145, juillet 2001.
- [76] J.-Y. Charneau, M. Chailly, V. Gilbert, et Y. Béreaux, « Influence of mold surface coatings in injection molding. Application to the ejection stage. », *Int. J. Mater. Form.*, vol. 1, n° 1, p. 699-702, avr. 2008.

- [77] P. Jones, « Mould design guide », 2015.
- [78] J.-Y. Chen et S.-J. Hwang, « Design and fabrication of an adhesion force tester for the injection moulding process », *Polym. Test.*, vol. 32, n° 1, p. 22-31, février 2013.
- [79] X. Zhang, B. Sun, N. Zhao, Q. Li, J. Hou, et W. Feng, « Experimental study on the surface characteristics of Pd-based bulk metallic glass », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 321, p. 420-425, décembre 2014.
- [80] N. Bagcivan, K. Bobzin, T. Brögelmann, et C. Kalscheuer, « Development of (Cr,Al)ON coatings using middle frequency magnetron sputtering and investigations on tribological behavior against polymers », *Surf. Coat. Technol.*
- [81] G. Zitzenbacher, Z. Huang, M. Längauer, C. Forsich, et C. Holzer, « Wetting behavior of polymer melts on coated and uncoated tool steel surfaces », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 133, n° 21, p. n/a-n/a, juin 2016.
- [82] C. Rytka, N. Opara, N. K. Andersen, P. M. Kristiansen, et A. Neyer, « On The Role of Wetting, Structure Width, and Flow Characteristics in Polymer Replication on Micro- and Nanoscale », *Macromol. Mater. Eng.*, p. n/a-n/a, février 2016.
- [83] J. M. Stormonth-Darling, R. H. Pedersen, C. How, et N. Gadegaard, « Injection moulding of ultra high aspect ratio nanostructures using coated polymer tooling », *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 24, n° 7, p. 075019, juill. 2014.
- [84] P. ROY, « Microplasturgie », 10-oct-2001.
- [85] J. Giboz, T. Copponnex, et P. Mélé, « Microinjection molding of thermoplastic polymers: a review », *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 17, n° 6, p. R96, 2007.
- [86] U. M. Attia et J. R. Alcock, « A review of micro-powder injection moulding as a microfabrication technique », *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 21, n° 4, p. 043001, 2011.
- [87] Y. Xia et G. M. Whitesides, « Soft Lithography », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 37, n° 5, p. 550-575, mars 1998.
- [88] J. P. Rolland, E. C. Hagberg, G. M. Denison, K. R. Carter, et J. M. De Simone, « High-Resolution Soft Lithography: Enabling Materials for Nanotechnologies », *Angew. Chem.*, vol. 116, n° 43, p. 5920-5923, nov. 2004.
- [89] A. K. Dubey et V. Yadava, « Laser beam machining—A review », *Int. J. Mach. Tools Manuf.*, vol. 48, n° 6, p. 609-628, mai 2008.
- [90] H. E. Jeong, M. K. Kwak, C. I. Park, et K. Y. Suh, « Wettability of nanoengineered dual-roughness surfaces fabricated by UV-assisted capillary force lithography », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 339, n° 1, p. 202-207, nov. 2009.
- [91] S.-M. Lee et T. H. Kwon, « Mass-producible replication of highly hydrophobic surfaces from plant leaves », *Nanotechnology*, vol. 17, n° 13, p. 3189, 2006.
- [92] R. A. Singh, E.-S. Yoon, H. J. Kim, J. Kim, H. E. Jeong, et K. Y. Suh, « Replication of surfaces of natural leaves for enhanced micro-scale tribological property », *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 27, n° 4, p. 875-879, mai 2007.
- [93] Y. Xue, « Voie innovante pour la nano micro texturation de surfaces métalliques à base d'assemblage de nanoparticules d'Au : application superhydrophobe », phd thesis, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2014.
- [94] Morphotonix, « Industries ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.morphotonix.com/industries/>. [Consulté le: 10-avr-2017].
- [95] J. Yang, Y. Zhao, et X. Zhu, « Transition between nonthermal and thermal ablation of metallic targets under the strike of high-fluence ultrashort laser pulses », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, n° 9, p. 094101, février 2006.
- [96] B. N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, A. Von, et A. Tünnermann, « Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids », *Appl. Phys. Mater. Sci. Process.*, vol. 63, n° 2, p. 109-115, 1996.

- [97] N. M. Bulgakova et I. M. Bourakov, « Phase explosion under ultrashort pulsed laser ablation: Modeling with analysis of metastable state of melt », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 197-198, p. 41-44, 2002.
- [98] A. Cavalleri, K. Sokolowski-Tinten, J. Bialkowski, M. Schreiner, et D. L. Von, « Femtosecond melting and ablation of semiconductors studied with time of flight mass spectroscopy », *J. Appl. Phys.*, vol. 85, n° 6, p. 3301-3309, 1999.
- [99] W. G. Roeterdink, L. B. F. Juurlink, O. P. H. Vaughan, D. Dura, M. Bonn, et A. W. Kleyn, « Coulomb explosion in femtosecond laser ablation of Si(111) », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, n° 23, p. 4190-4192, 2003.
- [100] R. Stoian, D. Ashkenasi, A. Rosenfeld, et E. E. B. Campbell, « Coulomb explosion in ultrashort pulsed laser ablation of Al₂O₃ », *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 62, n° 19, p. 13167-13173, 2000.
- [101] J. Houzet, N. Faure, M. Larochette, A.-C. Brulez, S. Benayoun, et C. Maucclair, « Ultrafast laser spatial beam shaping based on Zernike polynomials for surface processing », *Opt. Express*, vol. 24, n° 6, p. 6542-6552, mars 2016.
- [102] É. Audouard, « Lasers à impulsions ultrabrèves : applications », *Tech. Ing.*, vol. TIB452DUO, p. e6455, oct. 2011.
- [103] N. Stutzmann, T. A. Tervoort, C. W. M. Bastiaansen, K. Feldman, et P. Smith, « Solid-State Replication of Relief Structures in Semicrystalline Polymers », *Adv. Mater.*, vol. 12, n° 8, p. 557-562, avril 2000.
- [104] T. Ibatan, M. S. Uddin, et M. A. K. Chowdhury, « Recent development on surface texturing in enhancing tribological performance of bearing sliders », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 272, p. 102-120, juin 2015.
- [105] S. Hammouti, « Micro-texturation de surface du PEEK par laser femtoseconde : étude locale de l'interaction laser-polymère et apport de la texturation de surface aux propriétés tribologiques d'un contact PEEK/PEEK », phd thesis, Ecole centrale de Lyon, Ecully, 2015.
- [106] P. Bizi Bandoki, *Structuration multi-échelle d'alliages métalliques au moyen d'un laser Femtoseconde*. Ecully, Ecole centrale de Lyon, 2012.
- [107] J. Bonse, S. Baudach, J. Krüger, W. Kautek, et M. Lenzner, « Femtosecond laser ablation of silicon-modification thresholds and morphology », *Appl. Phys. Mater. Sci. Process.*, vol. 74, n° 1, p. 19-25, 2002.
- [108] T.-H. Her, R. J. Finlay, C. Wu, S. Deliwala, et E. Mazur, « Microstructuring of silicon with femtosecond laser pulses », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, n° 12, p. 1673-1675, 1998.
- [109] P. Bizi-Bandoki, S. Benayoun, S. Valette, B. Beaugiraud, et E. Audouard, « Modifications of roughness and wettability properties of metals induced by femtosecond laser treatment », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, n° 12, p. 5213-5218, avril 2011.
- [110] M. Birnbaum, « Semiconductor Surface Damage Produced by Ruby Lasers », *J. Appl. Phys.*, vol. 36, n° 11, p. 3688-3689, nov. 1965.
- [111] P. M. Fauchet et A. E. Siegman, « Surface ripples on silicon and gallium arsenide under picosecond laser illumination », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 40, n° 9, p. 824-826, 1982.
- [112] L. Qi, F. Li, H. Lin, et J. Hu, « On the formation of regular sub-wavelength ripples by femtosecond laser pulses on silicon », *Opt. - Int. J. Light Electron Opt.*, vol. 126, n° 24, p. 4905-4909, décembre 2015.
- [113] J. F. Young, J. S. Preston, D. Van, et J. E. Sipe, « Laser-induced periodic surface structure. II. Experiments on Ge, Si, Al, and brass », *Phys. Rev. B*, vol. 27, n° 2, p. 1155-1172, 1983.
- [114] J. E. Sipe, J. F. Young, J. S. Preston, et H. M. van Driel, « Laser-induced periodic surface structure. I. Theory », *Phys. Rev. B*, vol. 27, n° 2, p. 1141-1154, janv. 1983.
- [115] J. Reif *et al.*, « On large area LIPSS coverage by multiple pulses », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 336, p. 249-254, mai 2015.

- [116] K. M. B. Jansen, D. J. Van Dijk, et M. H. Husselman, « Effect of processing conditions on shrinkage in injection molding », *Polym. Eng. Sci.*, vol. 38, n° 5, p. 838–846, 1998.
- [117] K. M. B. Jansen, R. Pantani, et G. Titomanlio, « As-molded shrinkage measurements on polystyrene injection molded products », *Polym. Eng. Sci.*, vol. 38, n° 2, p. 254–264, 1998.
- [118] H.-Y. Lin et W.-B. Young, « Analysis of the filling capability to the microstructures in micro-injection molding », *Appl. Math. Model.*, vol. 33, n° 9, p. 3746-3755, sept. 2009.
- [119] N. Zhang, J. S. Chu, C. J. Byrne, D. J. Browne, et M. D. Gilchrist, « Replication of micro/nano-scale features by micro injection molding with a bulk metallic glass mold insert », *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 22, n° 6, p. 065019, juin 2012.
- [120] K. Mönkkönen et al., « Replication of sub-micron features using amorphous thermoplastics », *Polym. Eng. Sci.*, vol. 42, n° 7, p. 1600-1608, juillet 2002.
- [121] V. Kalima et al., « Transparent thermoplastics: Replication of diffractive optical elements using micro-injection molding », *Opt. Mater.*, vol. 30, n° 2, p. 285-291, oct. 2007.
- [122] J. Zhao, R. H. Mayes, G. Chen, H. Xie, et P. S. Chan, « Effects of process parameters on the micro molding process », *Polym. Eng. Sci.*, vol. 43, n° 9, p. 1542-1554, sept. 2003.
- [123] B. Sha, S. Dimov, C. Griffiths, et M. S. Packianather, « Investigation of micro-injection moulding: Factors affecting the replication quality », *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 183, n° 2–3, p. 284-296, mars 2007.
- [124] I. Ariño, U. Kleist, G. G. Barros, P.-Å. Johansson, et M. Rigdahl, « Surface texture characterization of injection-molded pigmented plastics », *Polym. Eng. Sci.*, vol. 44, n° 9, p. 1615-1626, sept. 2004.
- [125] E. Huovinen, L. Takkunen, M. Suvanto, et T. A. Pakkanen, « Fabrication and quantitative roughness analysis of hierarchical multiscale polymer surface structures », *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 24, n° 5, p. 055017, mai 2014.
- [126] C. Rytka, P. M. Kristiansen, et A. Neyer, « Iso- and variothermal injection compression moulding of polymer micro- and nanostructures for optical and medical applications », *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 25, n° 6, p. 065008, juin 2015.
- [127] V. Bellantone, R. Surace, G. Trotta, et I. Fassi, « Replication capability of micro injection moulding process for polymeric parts manufacturing », *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 67, n° 5-8, p. 1407-1421, 2013.
- [128] M. Matschuk, H. Bruus, et N. B. Larsen, « Nanostructures for all-polymer microfluidic systems », *Microelectron. Eng.*, vol. 87, n° 5–8, p. 1379-1382, mai 2010.
- [129] J. Chu, M. R. Kamal, S. Derdouri, et A. Hrymak, « Characterization of the microinjection molding process », *Polym. Eng. Sci.*, vol. 50, n° 6, p. 1214-1225, juin 2010.
- [130] V. Miikkulainen, T. Rasilainen, E. Puukilainen, M. Suvanto, et T. A. Pakkanen, « Atomic Layer Deposition as Pore Diameter Adjustment Tool for Nanoporous Aluminum Oxide Injection Molding Masks », *Langmuir*, vol. 24, n° 9, p. 4473-4477, mai 2008.
- [131] J. M. Dealy, *Rheometers for molten plastics: a practical guide to testing and property measurement*. Van Nostrand Reinhold Company, 1982.
- [132] R. Ballman et T. Shusman, « Easy way to calculate injection molding set-up time », *Mod. Plast.*, vol. 126, p. 130–131, 1959.
- [133] G. R. Berger, D. P. Gruber, W. Friesenbichler, C. Teichert, et M. Burgsteiner, « Replication of Stochastic and Geometric Micro Structures – Aspects of Visual Appearance », *Int. Polym. Process.*, vol. 26, n° 3, p. 313-322, juillet 2011.
- [134] D. Yao, S.-C. Chen, et B. H. Kim, « Rapid thermal cycling of injection molds: An overview on technical approaches and applications », *Adv. Polym. Technol.*, vol. 27, n° 4, p. 233-255, décembre 2008.
- [135] M. J. Liou et N. P. Suh, « Reducing residual stresses in molded parts », *Polym. Eng. Sci.*, vol. 29, n° 7, p. 441-447, avril 1989.

- [136] G. Lucchetta, E. Ferraris, G. Tristo, et D. Reynaerts, « Influence of mould thermal properties on the replication of micro parts via injection moulding », *Procedia CIRP*, vol. 2, p. 113-117, janv. 2012.

Chapitre II: Influence de la morphologie du polypropylène sur la réplication de nanostructures par injection

II.1 Résumé

Nous avons identifié qu'en microinjection, la nature du polymère, la chimie de surface du moule et les paramètres du procédé sont les facteurs particulièrement influant de ce procédé de mise en œuvre. Ainsi, dans un premier temps, nous nous intéressons plus particulièrement aux propriétés du polymère qui peuvent impacter la qualité de la réplique.

Dans cet article, nous décrivons une étude expérimentale de la réplication de textures submicroniques par injection. Une première étape a consisté à développer une nouvelle méthodologie pour quantifier la qualité de réplication de structures submicroniques, périodiques et aléatoires. Pour cela, des analyses topographiques par transformées de Fourier ont été mises en place. Puis, une série d'injection a été réalisée sur un insert amovible texturé par un laser à impulsions ultra-brèves (laser femtoseconde). Pour des paramètres d'injection identiques, on observe que la qualité de réplication des motifs sur les surfaces des pièces injectées est différente entre les deux polypropylènes utilisés.

Une étude approfondie des propriétés rhéologiques et chimiques a été menée sur les polymères ainsi que sur les pièces injectées. Il s'est avéré que malgré leur importante différence de grade MFR, les deux polypropylènes ont des viscosités équivalentes à la température et au taux de cisaillement du procédé d'injection. Cette différence de réplication n'est donc pas due à leur viscosité mais plutôt à leur mode de relaxation de contraintes pendant la phase de refroidissement. Ainsi, il apparaît que le polypropylène qui relaxe le plus rapidement et qui a la masse molaire en nombre la plus petite, correspond à la pièce ayant la qualité de réplique la meilleure.

Influence of the polypropylene structure on the replication of nanostructures by injection molding*

Julie VERA ^a, Anne-Catherine BRULEZ ^{a, b}, Elise CONTRAIRES ^a, Mathieu LAROCLETTE ^a,
Stéphane VALETTE ^a, Stéphane BENAYOUN ^a

^a Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes, UMR CNRS 5513, Ecole Centrale de Lyon, 36 avenue Guy de Collongues, 69134 Ecully cedex, France

^b Laboratoire de Génie de la Fonctionnalisation des Matériaux Polymères, Institut Textile et Chimique de Lyon, 87 chemin des Mouilles, 69134 Ecully cedex, France

Published in Journal of Micromechanics and Microengineering 25 (2015) 115027 (10pp)

****Pour répondre aux remarques des rapporteurs, l'article présenté peut différer de l'article publié.***

II.2 Introduction

The use of texturing to produce new functionalities of a component is growing due to high demands by biomedical, automotive and many other industries. For example, texturing could make a surface's component hydrophobic without the use of additives, thus increasing its recyclability.

Functionalization through topography can be obtained either by direct or indirect methods. To directly texture a surface, different systems can be used, such as lithography or electroforming. A femtosecond laser can also be used for accurate material processing. Femtosecond laser proved to be a viable solution with the advantages of causing low damage to the surface and being an environmentally friendly process. This technique can be used directly on polymer or metallic surfaces [1]. Recent studies focused on how femtosecond laser parameters affected the texturing of polymers, such as poly (ether ether ketone) (PEEK) and polypropylene (PP) [2,3]. However, surface laser texturing has a significant drawback; it is a time-consuming process.

An alternative approach to functionalize a surface is the indirect method of replication of the texture by hot embossing, injection molding, etc. Microinjection molding is one of the most common methods to fabricate plastic component with microfeatures or sample with volumes in the range of milligrams. The major advantage of this indirect method is its short time cycle and mass production capabilities. Conversely, its technological problem can be its capability to mold pieces with sub-micron textures. Microinjection molding of laser-textured surfaces is an alternative process to directly create parts with sub-micron features [4]. The advantages of this technology are the possibility of mass production at low cost, its short cycle time and the low tolerance of the manufactured parts. There is a wide range of potential applications manufactured by this technology, such as solar panel, disposable syringe, microelectronic displays, CD's and DVD's, optical systems (i.e., brightness enhancement film) [5–7].

The ability of the polymer melt to flow into the features is a crucial factor for successful molding. To improve the quality of replication, one must consider the material used for molding as well as the process parameters. Material choice is important when considering filling of the cavities during injection, and then shrinkage and warpage during cooling and demolding steps [8,9]. Considering the process parameters, a higher temperature mold typically produces more filled cavities [10] and the texture replication is also sensitive to flow direction [11,12]. It appears that the rheology of the injected polymer is a crucial parameter for the accurate replication of features. As a consequence, there is a real need to understand, measure and predict flow of polymer melts close to the injection molding process [13].

Polypropylene (PP) is one of the most common thermoplastic polymers used in a variety of products, such as furniture, domestic appliances, caps and closures and is widely transformed by injection process. However, studies of replication of submicron features in PP by injection (microinjection) molding are typically recent. Wu *et al.* demonstrate that these replications could be possible using standard injection molding parameters [14] but comparative study of replication quality between two commercial grades of polypropylene with rheological behavior at high strain rates (above 10^5 s^{-1}) has not been widely reported. This study aims to validate and complete the understanding by combining polymer, process and wettability results. A mold insert textured with nano-scale features by means of a femtosecond laser was used and two grades of polypropylene were injected under the same standard process conditions in

order to compare the replication of the features on the mold insert. Our analysis of the replication accuracy was based on detailed morphological and rheological results. This work consists in studying the influence of the polymer properties on the replication accuracy of nanostructures by injection molding.

II.3 Materials and methods

II.3.1 Materials

Two types of semi crystalline polypropylene (PP) were chosen: the homopolymer polypropylene (PP) Sabic® 578N (grade 25) and the homopolymer polypropylene (PP) Sabic® 571P (grade 5.7).

The PP recommended nozzle temperature is between 200 and 225 °C, and its recommended mold temperature is between 15 and 40 °C. PP Sabic® 578N (grade 25) was obtained by nucleated formulation, while PP Sabic® 571P (grade 5.7) was obtained by plain formulation. Their technical data sheets are presented on Tableau II-1. The principal difference between the two grades of these commercial PPs is their MFR values which corresponds to the viscosity at low shear strain rates.

Property	Unit	Sabic PP® 578N (grade 25)	Sabic® PP 571P (grade 5.7)
Density	Kg/m ³	905	905
Melt Flow Rate (MFR at 230°C & 2.16kg)	g/10min	25	5.7
Tensile modulus	MPa	1900	1700
Tensile stress at Yield	MPa	38	37
Tensile strain at Yield	%	8	8
Vicat (Softening temperature)	°C	154 at 10N 99 at 50N	154 at 10N 95 at 50N

Tableau II-1: Data sheets for PP 25 and PP 5.7

In the remainder of the paper, PP Sabic® 578N (grade 25) and Sabic® 571P (grade 5.7) are named as PP25 and PP5.7 respectively.

II.3.2 Mold

A one-cavity mold was manufactured and each sample was injected with a cold runner system. For a sake of modularity, the mold insert was removable.

This mold insert was made of Dima® 2311 steel, which is 40CrMnNiMo8-6-4 steel, and was texturized with a femtosecond laser. It was irradiated with a linearly polarized beam of a titanium-sapphire laser system with a wavelength of $\lambda = 800$ nm, a repetition rate $f = 5$ kHz and a pulse duration of $\tau = 125$ fs. The irradiation conditions with the femtosecond laser were described in details reference [15]. The surface obtained after laser irradiation showed periodic features called LIPSS (Laser Induced Periodic Surface Structure) or ripples (Figure II-1). These periodic nano-features have a period of 600 nm.

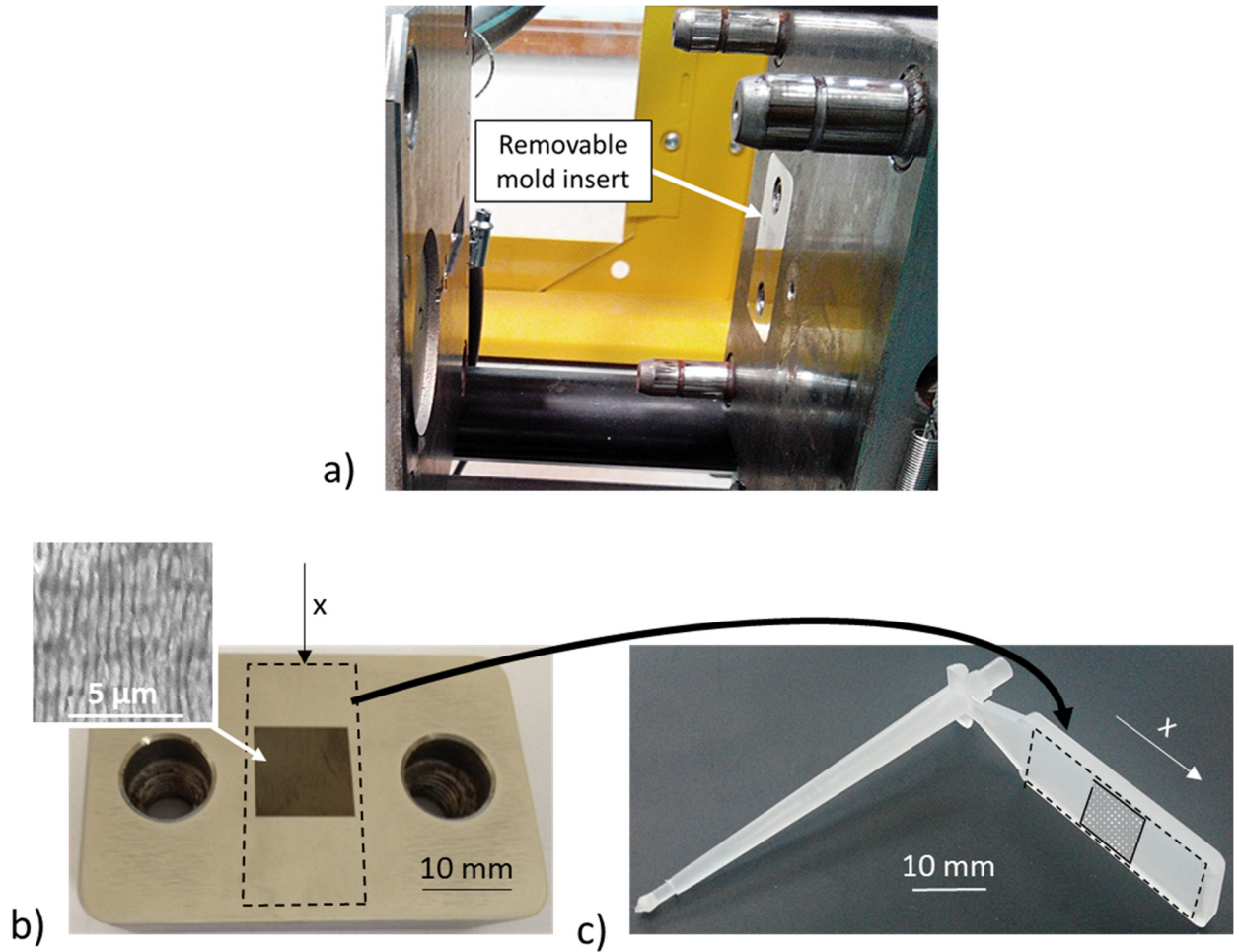


Figure II-1: a) Removable insert in the entire mold; b) removable insert with textured surface by femtosecond laser and c) the corresponding PP injected sample.

II.3.3 Injection equipment

All samples were manufactured with an ARBURG hydraulic injection molding machine (Allrounder 170 S). The machine can provide a maximum clamping force of 15 tons, and a maximum injection velocity of 230 mm.s^{-1} . The screw diameter was 18 mm, and the maximum injection volume was 15 cm^3 . For each set of injection molding conditions, 10 shots were made before samples were retained for study. This step insures that the process is stable before extracting the samples.

II.3.4 Experimental methodology

Common injection molding parameters were used to produce samples with both PP materials (Tableau II-2). One has to note that the polymer flow during injection was parallel to the periodic nano-features of the mold insert. For each PP, ten sets of parts were injected and analyzed.

Material	Factors			
	Velocity V (mm/s)	Melt Temperature T _b (°C)	Mold Temperature T _m (°C)	Pressure (end of screw) P (MPa)
PP25	20	230	45	55
PP5.7	20	230	45	55

Tableau II-2: Experimental table

II.3.5 Measurement equipment

Differential scanning calorimetry (DSC) from Mettler Toledo (STAR[®] System) was performed. In each experiment, 5 to 12 milligrams of each sample were used, and DSC was run in an atmosphere of dry nitrogen. All samples were first cooled down to -50°C and then heated up to 300°C at a rate of 10°C/min. Then, they were scanned from 300°C to -50°C at the same rate.

Molar mass and molar mass distribution were characterized by size exclusion chromatography (SEC) for each PP. Measurements were performed using a PolymerChar GPC-IR IR-4 detector. Pellets of polypropylene were dissolved in 1,2,4-trichlorobenzene (TCB) at 160°C for 2 hours and then filtered. 200 µL of each sample were injected at 160°C. SEC is the only technique that measures the number average molar mass M_n , the weight average molar mass M_w and the Z-average molar mass M_z simultaneously by measuring the entire distribution of the polymer. SEC also measures the molar mass of the highest peak M_p .

A Rosand RH 2200 series capillary rheometer from the Malvern Company was used to determine material flow and deformation properties under conditions of high shear rate, high force and at elevated temperatures. The set-up allowed the use of different speed control algorithms suited to high- and low-speed operation to optimize performance. A dynamic range of speeds from 100 s⁻¹ to 100 000 s⁻¹ was used. Tests were performed at 230°C, which is the melt temperature used in the injection molding process. The twin bore measurement principle allowed simultaneous measurements. The inlet pressure drop at the die and the absolute viscosity were determined using the Bagley method [16]. The stress relaxation for a set strain on the material was determined [17] : a high shear rate of 10 000 s⁻¹ was set, the position of the piston was maintained, and the decrease in pressure vs time were monitored.

Grazing Incidence X-ray Diffraction (XRD) data were obtained using a Brucker MXP-D1 diffractometer equipped with a graphite monochromator and a rotating anode tube operated with Cu Ka at 50 V and 100 mA. Powder diffraction patterns were obtained in step scanning mode with $2\theta = 5-35^\circ$, a step of 0.03° and a 1.5 s/step.

Crystallinity percentages were obtained by calculating the ratio of the sums of the peak areas to the area of the amorphous broad halo caused by the amorphous phase [18].

The accuracy in replication of each PP material was evaluated through analysis of the surface roughness parameters calculated from the topographical data measured by a 3D optical green light Bruker interferometer (Contour GT-K1). The measurements were based on non-contact

vertical scanning interferometry (VSI - measurement mode) with a 50X objective lens. The vertical resolution with this technique was approximately 10 nm. A contactless characterization was chosen because of the relatively soft plastic surface [19].

Scanning green light interferometry did not produce a clear image of the mold insert because, as the surface of the insert was mirror-polished steel, it appeared difficult to remove all saturated regions during imaging [20]. As a consequence the mold insert was characterized with an Atomic Force Microscopy (AFM), from Bruker Company, used in tapping mode.

For each sample, the same region was examined. The origin of the axes was placed at the same corner of the texture, and the analyses were made at a given distance from this corner. Topographical data processing was performed with the use of Altimap Premium 6.2 software, developed by the Altisurf Company; the Fourier angular spectrum is shown in a polar plot in this software for easy evaluation of the surface's isotropy (ISO 25 178). Then, a spectral analysis was used to determine the periodicity of the patterns from the calculation of the spatial frequencies; this spectrum was also obtained by Fourier Transform and was calculated for each line parallel to the X axis and then summed along the Y axis.

The wettability of the textured polymers was estimated with the help of a DSA30 tensiometer from the Krüss Company. The contact angle between the water and the tested surfaces was measured using the sessile drop method in the direction parallel to X axis (Figure II-1). The drop volume was chosen to be within the range where the contact angle does not vary with volume (3 μ L). Tests were performed at an ambient temperature of 22°C and a relative humidity of 45%. The equilibrium contact angles were observed and rapidly measured ($t < 20$ s) after the deposition of the drop on the polymer surface. During this period, the evaporation of the drop water was negligible, and its volume was assumed to be constant. Contact angle analysis was performed with Statistica® software.

II.4 Results and Discussion

II.4.1 Chemical analysis

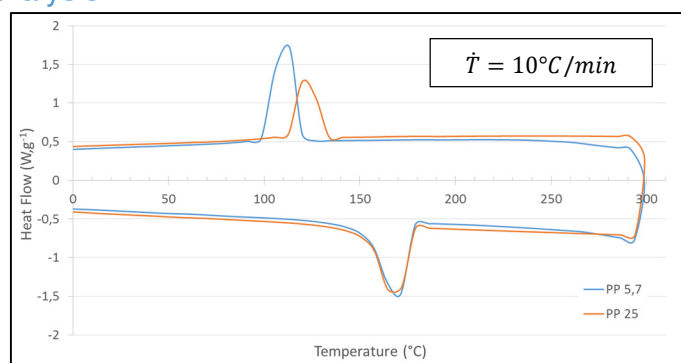


Figure II-2: Differential Scanning Calorimetry (DSC) spectra

The exotherm peak of crystallization and the second heat endotherm-peak of the two polypropylene pellets obtained by DSC (Differential Scanning Calorimetry) are presented in Figure 2. PP25 and PP5.7 have a degree of crystallinity of 39% and 41%, respectively.

The molar mass and the molar mass distribution for both PPs are presented in Tableau II-3 and Figure II-3 shows the mass distribution of both PPs. These molar mass obtained from SEC could be related to specific physical properties of the polymer involved in the injection molding

process. The polydispersity index (PDI) provides information on the homogeneity of the polymer, while M_w describes the melt viscosity [21,22].

Sample	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_z (g/mol)	PDI (M_w/M_n)	M_p (g/mol)
PP 5.7	42000	172000	352000	4.1	137000
PP 25	30000	118000	234000	3.9	110000

Tableau II-3: Numerical values of PPs characteristics obtained by Size Exclusion Chromatography. M_n and M_w are the number average and weight average molar mass respectively, M_z is the size average, M_p is the maxima peak and PDI is the polydispersity index.

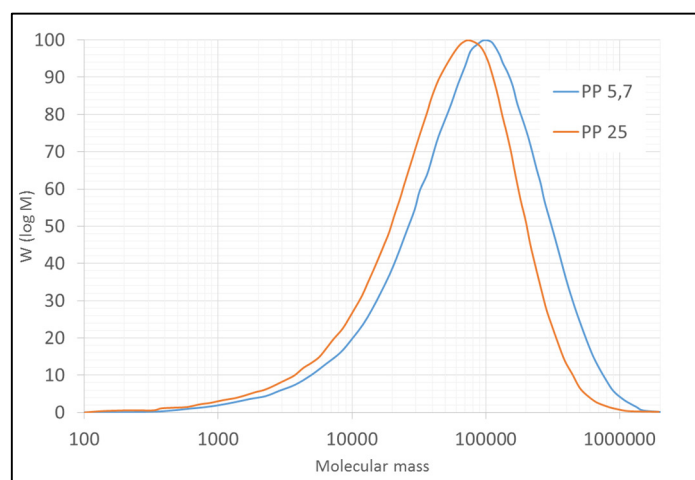


Figure II-3: Distribution of molecular mass

Figure 3 and Table 3 show that M_n , M_w and M_z are 30% lower for PP25 than for PP5.7 when M_p is 20% lower for PP25 than for PP5.7. However, the polydispersity is similar between both PP with a difference of 5%. These differences can be related to the difference in the polymers grade and Melt Flow Rate (MFR) and are consistent with the relationship between M_w and M_z and the value of MFR established by Ferg *et al* [21].

As a conclusion, both PPs have similar distributions of molar mass ($PDI \approx 4$) but PP25 has a 30% lower average molar mass than PP 5.7.

II.4.2 Rheological data

Figure II-4 shows the shear viscosity as a function of the shear rate.

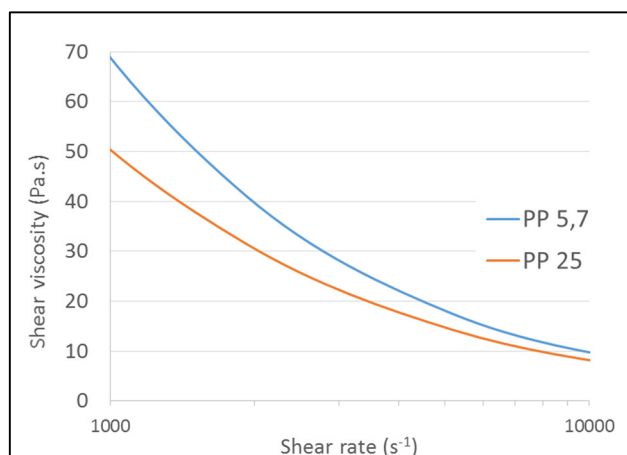


Figure II-4: Shear viscosity as a function of shear rate at 220°C

These graphs are characteristic of a non-Newtonian power-law flow; however, no significant difference (i.e., less than 10 Pa.s) is observed between the two PPs at 8 000 s^{-1} , which is the theoretical shear rate for the injection parameters used here. Thus, the difference in molar mass is considered to be negligible at high shear rates.

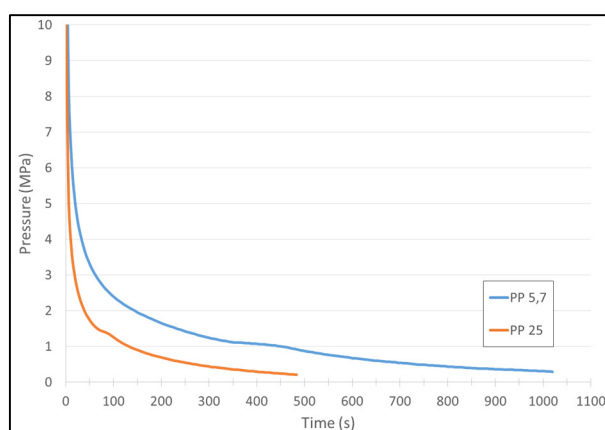


Figure II-5: Stress profile of a stress relaxation test

The stress relaxation tests is shown in Figure 5. The melt compressibility of PP25 is 40 percent above that of PP5.7. The time to return to a quasi-null pressure of 0.4 MPa (within the sensor's sensibility) could be seen as a relaxation time. It is 41% shorter for PP25 ($\tau_{PP25} = 483$ s) than for PP5.7 ($\tau_{PP5.7} = 1020$ s) also has the shortest relaxation time (41% shorter than $\tau_{PP5.7}$).

Although there is little difference between the two PPs with regard to shear viscosity, the relaxation times shows different rheological behaviors of the two PPs. These results could be explained by the length of polymer chains: PP25 has shorter chains than PP5.7 and thus can relax pressure more quickly.

II.4.3 Structural results of replicas in polymers

In this section, the chemical structures of the replicas in PP are presented. XRD results are presented in Figure II-6.

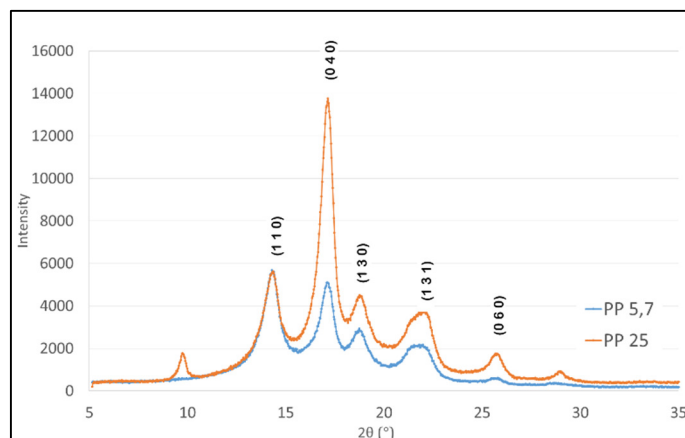


Figure II-6: XRD results (depth = 110μm)

The XRD patterns of the PPs show significant structural differences. The characteristic diffraction peaks correspond to the α -modification at 2θ equals $14^\circ(\alpha_1(110))$, $17^\circ(\alpha_1(040))$, $18^\circ(\alpha_1(130))$, $22^\circ(\alpha_1(131))$ and $25^\circ(\alpha_1(060))$. It can be noted that the peak at $2\theta = 9^\circ$ only occurs for PP25, which suggests the presence of poly (4-méthylpentène) (C_6H_{12}) and may be related to the synthesis process of this PP.

For both PPs, the crystallinity percentage was near 53% for a scanned depth of 110 μm using the method of Weidinger and Hermans [23]. Peaks seem to be oversized for PP25 or undersized for PP5.7. The injected samples of PP25 show a dominating crystallographic orientation at $2\theta = 17^\circ$, which is contrary to those of PP5.7. PP25 is also shown to move more easily in the (040) plane than PP5.7.

Tableau II-4 shows structural results (i.e., crystallinity rate as a function of the average scanned depth). The relative thickness is a ratio between the analyzed zone and the total depth of the sample. Experiments were conducted on both PPs, and the results were found to be similar for each polymer.

Coats	Skin	Shear zone	Sample core
Thickness (μm)	10	200	400
Relative thickness	0.5%	10%	20%
Crystallinity rate $X_c (\pm 10\%)$	40%	55%	65%

Tableau II-4: Structural results for both PPs

XRD and IR analysis were also used to compare the crystallinity rate, and both PPs produced similar percentages at the same depth. When the depth of the X-ray analysis is varied, a skin effect for both polymers is found. In Tableau II-4, it is shown that the polymers are more amorphous at the surface than at depth. The materials are also more amorphous at areas in contact with the steel because it quickly cools down while the core cools more slowly. These results are consistent with Vite's work [18].

The skin effect could not explain the difference in replication quality between the two PPs because they have the same crystallinity level for each zone.

II.4.4 Topographical result

The surface morphology of the samples was investigated to estimate the replication's accuracy and results are presented in Figure 7 for the insert and Figure 8 for the polymer replicas. Each figure presents the 3D image and the Fourier polar spectra obtained from Fourier transform of the image. Surface isotropy has been characterized with two parameters defined by the ISO 25178 standard for surface analysis defines several parameters to characterize the surface anisotropy: the texture aspect ratio, Str, and the texture main direction Std. An isotropic surface, with same characteristics in all directions, has a Str equal to 100%. A surface with directional characteristics has a Str lower or equal to 30%. The Fourier polar spectra presents the main directions of the surface characteristics and the direction with the highest peak is the texture direction Std. The black line and arrow on figure 7 defines the origin of the anisotropy directions.

The measurement of volumetric or dimensional shrinkage over the specimens is difficult because of the texture dimensions. As a consequence a powerful image analysis was preferred.

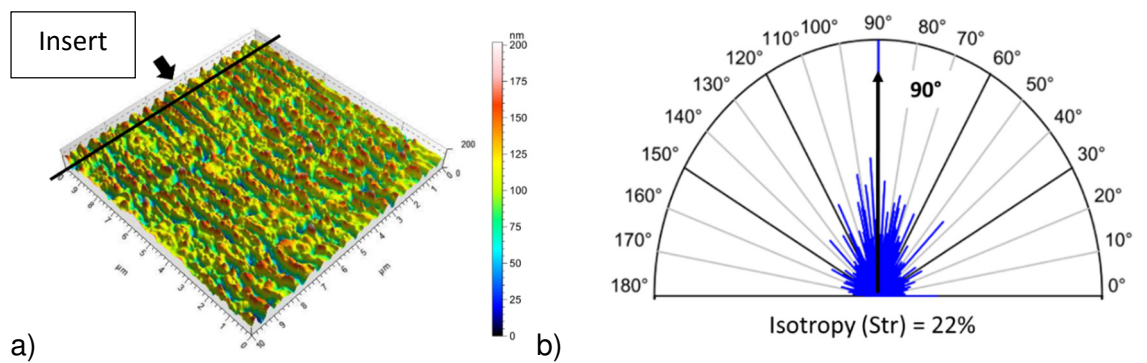
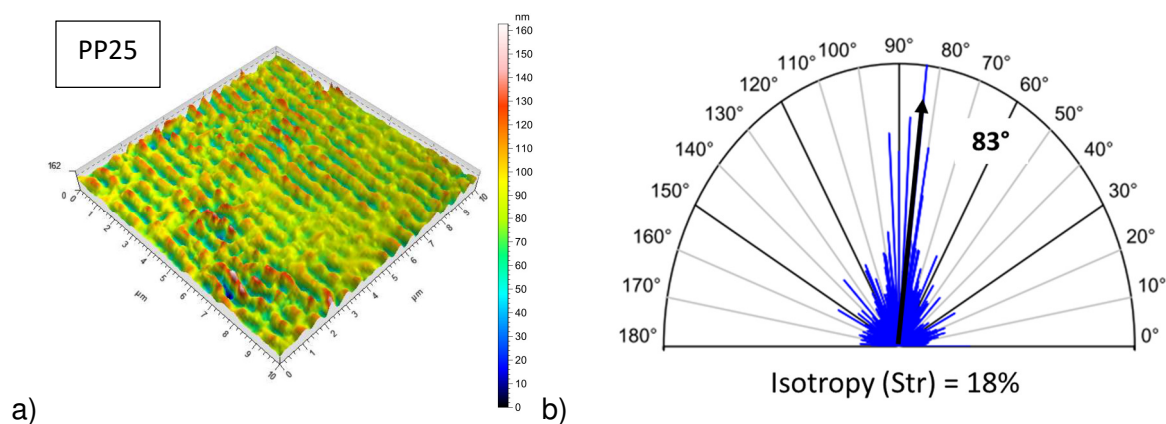


Figure II-7: a) 3D graph of the textured surfaces of the insert and b) Principle of the direction isotropic rate for the insert.



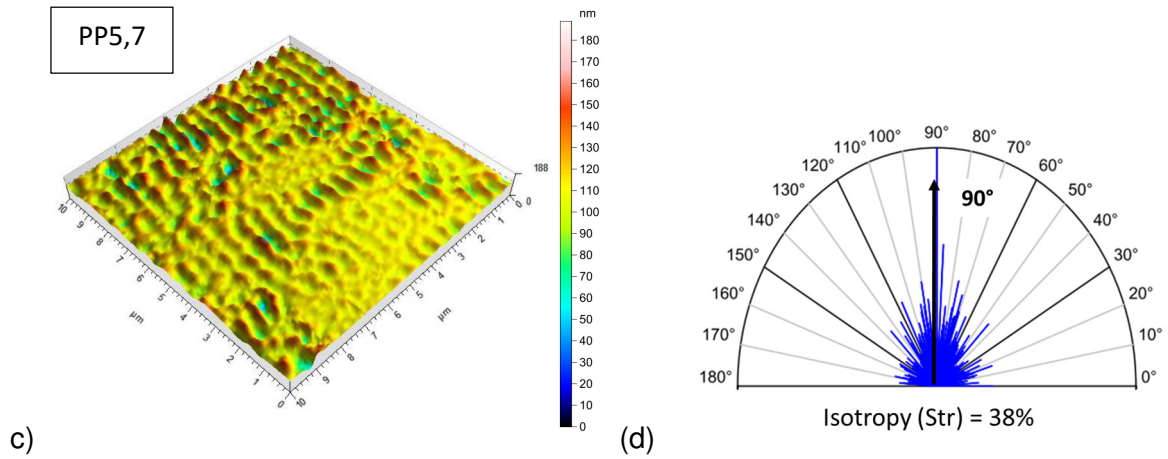


Figure II-8: 3D graph of the textured surfaces a) the PP 25 and c) the PP5.7 and principle of the direction isotropic rate for b) the PP 25 and d) the PP5.7.

The insert surface is anisotropic with a Str close to 22% and ripples clearly seen on the 3D image. Indeed, most of the ripples are perpendicular to the black line. The analysis of the replicas showed an isotropy near 18 % for PP25 and 38% for PP5.7 (Figure II-8), meaning that PP25 is more anisotropic than PP5.7 and closer to the insert's morphology.

Moreover, main directions of the texture are 83° and 90° for PP25 and PP5.7 respectively, when it is 90° for the insert. The angular difference (7°) between the both PPs could be explained by variations in positioning under the interferometer; thus, this difference is not pertinent.

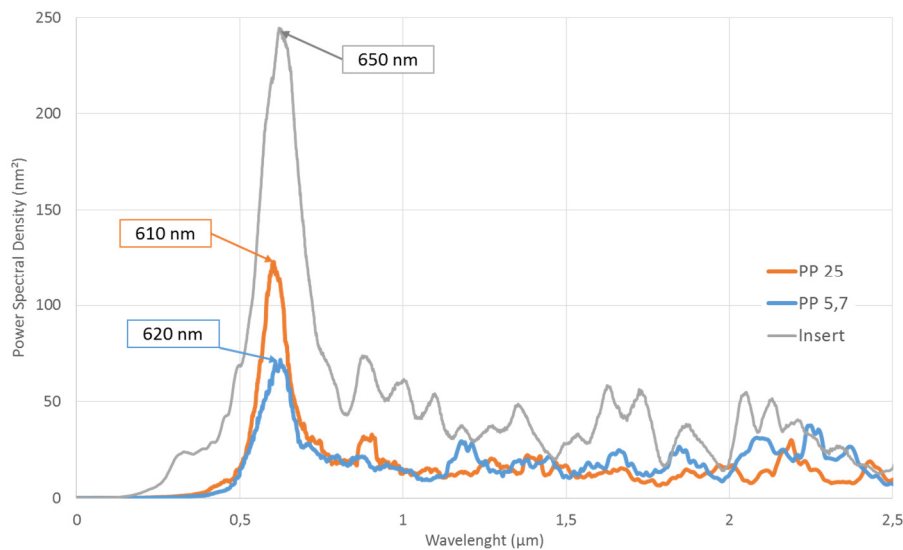


Figure II-9: Spectral analysis of the insert, the PP 578N (grade 25) and the PP571P (grade 5.7)

The spectral analysis (Figure II-9) shows that the primary period of the insert texture is approximately 650 nm. The other periods on the insert are four times lower than this primary period. The power spectral density of the primary peak is equal to 250 nm². The spectral analysis of PP 25 shows a wavelength of 610 nm and a maximum of 120 nm². The dominant wavelength of PP5.7 is approximately 620 nm with a maxima PSD peak of 70 nm²; the other peaks cannot be identified.

The roughness values (S_a , average roughness evaluated across the complete 3D surface) given in Table 5 are smaller for the replicas than for the insert, and PP25 has a value slightly closer to the insert than PP5.7. The density of the primary wavelength of PP25 is shorter than the primary wavelength of the insert by a factor of two; that of PP5.7 is four times smaller than the insert.

	% of isotropy	Dominant wavelength	Power spectral density maximum	S_a
Insert	22 %	650 nm	250 nm ²	21 nm
PP25	18 %	610 nm	120 nm ²	13 nm
PP5.7	38 %	620 nm	70 nm ²	10 nm

Tableau II-5: Fourier analysis of the insert and polymer textures

The main direction, wavelengths and depths were similar between the insert and replicas. These results showed that ripples in the polymer can be replicated with standard injection parameters on a semicrystalline polypropylene polymer using any grade. The difference in the dominant wavelength between the insert and replicas and the decrease of the PSD maxima may be explained by the volume shrinkage or collapsing of the semicrystalline polymer or by the cavity-filling step of injection molding. These phenomena are connected to crystallization kinetics and high shear-rate rheology of the polymers.

One has to notice that isotropy percentage and maximum power spectral density showed differences between the two replicas. PP25 showed better replication of the texture of the insert. The PP25 anisotropy and power spectral density maximum were nearly twice that of PP5.7 and were thus closer to the values of the steel mold. Then, it was determined that the texture of the samples made of PP25 was the most similar to the insert texture.

Several hypotheses could explain the difference of replication quality between the two replicas. First, during the cavity-filling step of injection molding, polymer viscosity is known to prevent filling. The insignificant difference in shear viscosity between the two PPs at 8 000s⁻¹ make this theory unlikely to be relevant. The trapping of air in the valleys of the ripples could stop the melt polymer from replicating the texture. However, this possibility is reduced by the placement of ripples along the polymer flow direction. To rule out this hypothesis, both PP samples were injected under the same process conditions (i.e., with the same volume of air trapping), while differences were observed between the PP replicas.

Then, during the holding and cooling steps, polymers should support modification of their molar architecture. It has been shown that both PPs have different molar mass, resulting in a different crystallization process and different viscoelastic parameters. This has been shown by the significant differences in relaxation times of the two PPs. PP25, which has 30% shorter molecular chains and the shorter relaxation time, rearranged more rapidly at its surface enabling it to better fit the shapes of the molded ripples after the filling step. Thus, the pressure holding was more efficient in counteracting the shrinkage. Conversely, the surface of PP5.7, with its longer relaxation time, could not properly fit the shapes of the molded ripples before the solidification of the surface. In this case, the benefits of the pressure holding in counteracting the shrinkage are less. These differences in molar mass and relaxation time could be the primary explanations for the differences found in replication quality.

II.4.5 Wettability

Several authors have shown that wettability is affected by the surface topography [3,24] and that wetting measurements can help to characterize surface modifications. Wetting measurements were made on PP replicas. Graphs were obtained by depositing 11 droplets per sample. These tests were performed on 4 samples for each material (Figure II-10). For each zone, more than 10 droplets were studied. First differences in dispersion were noted between the two smooth zones; the repeatability of the contact angle is better in zone A than in zone C because the local surface planarity of the injected pieces depends on the distance from the injection point [25]. From Figure 10, it is shown that zone A is closer to the injection gate (i.e., closer to the injection point) and thus has better planarity. It is shown that the contact angle is influenced by the physico-chemical state of the surface. In order to disassociate the effect of the physico-chemical state of the surface and the topography, we compared the contact angles between the textured and smooth regions on the same samples. Thus, the contribution of the physico-chemical state of the surface was removed.

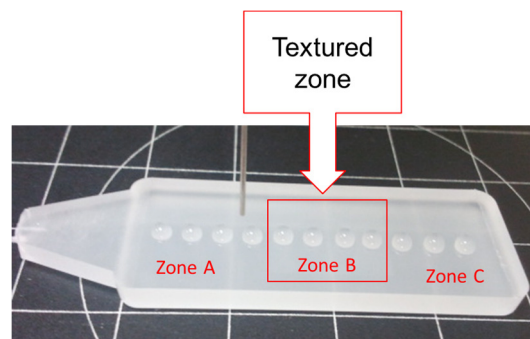


Figure II-10: Sample with droplets on smooth surface (zone A and zone C) and on textured surface (Zone B)

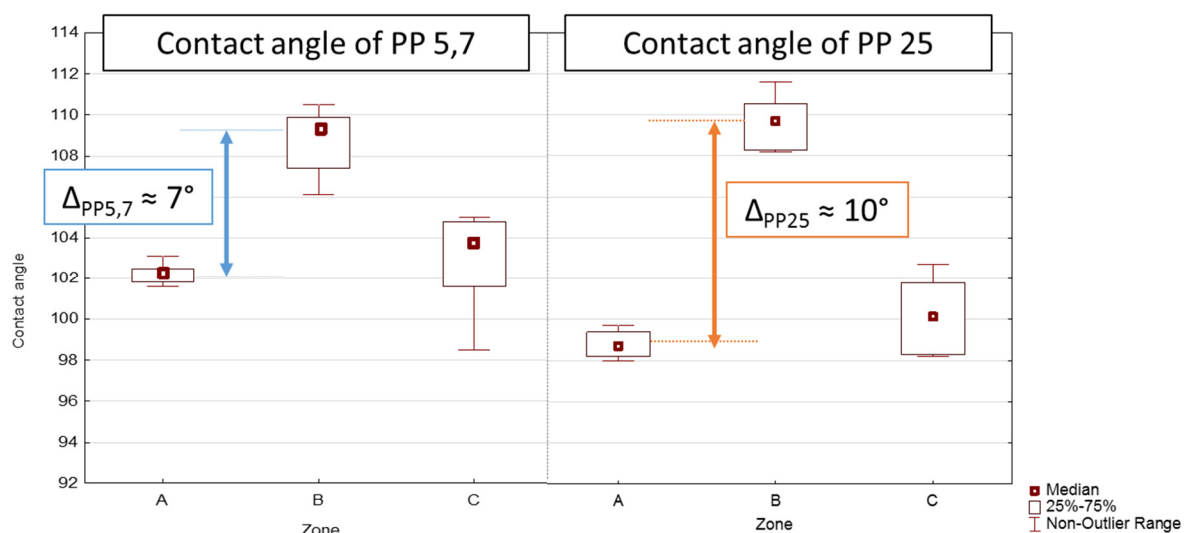


Figure II-11: Contact angle of PP 5.7 and PP25

Figure II-11 clearly shows a difference of wettability between smooth and textured surfaces. The smooth surface (i.e., the average between zones A and C) has a contact angle of 10° below the textured surface. These results are not surprising as texture replication with viscous

polymers is known to be an efficient method to increase the hydrophobic characteristics of the surfaces, as demonstrated by [7].

The largest difference in contact angle between zone B (i.e., a textured zone) and zones A or C (i.e., smooth zones) occurs with PP25. This replica is the one with the closest surface characteristics to the insert and has been defined as the best replica. These results are an indication that texturizing by injection molding affects the wettability and the more texturized the surface, the higher the contact angle increases.

II.5 Conclusions

This paper investigates the capability of two PPs to replicate submicron features under standard injection molding conditions. In this study, we succeed in replicating submicron ripples using two isotactic polypropylenes and identical injection molding conditions. Anisotropy of the ripples is found on both replicas with wavelengths near those of the mold. Both textured polymers have similar shear viscosities at the injection shear rate of 8000 s^{-1} , crystallinity rate and PDI. These parameters are thought to be important in the replication process.

However, topographic spectral analyses show that the PP grade 25 has a better replication quality than PP5.7. These differences can be linked to differences in molar mass that influence the response to the stress relaxation test. The replication obtained with the PP grade 25, which has a shorter relaxation time, is better than that obtained with PP grade 5.7. The most likely explanation for this difference in replication between the two PPs is a modification of their molar architecture linked to their shrinkage behavior. The quality of the replication is not only linked to the dynamic behavior of a polymer during the filling phase of the mold; both polymers have the same shear viscosity during this phase.

We have also shown that topography could be characterized by changes in the contact angle between the replicas. To improve hydrophobic surfaces, multi-scale patterns that can be made using a femtosecond laser should be created [15]. Further experiments to consider other textures and polymers are underway.

Acknowledgements

This work was supported by the French Ministry of Research.
The authors are grateful to Malvern for providing the required instruments for this work.

References

- [1] Kietzig, A.M., S G H 2009 Patterned superhydrophobic metallic surfaces. *Langmuir ACS J. Surf. Colloids* **25** 4821–7
- [2] Hammouti S, Beaugiraud B, Salvia M, Mauclair C, Pascale-Hamri A, Benayoun S and Valette S 2015 Elaboration of submicron structures on PEEK polymer by femtosecond laser *Appl. Surf. Sci.* **327** 277–87
- [3] Belaud V, Valette S, Stremsdoerfer G, Beaugiraud B, Audouard E and Benayoun S 2014 Femtosecond laser ablation of polypropylene: A statistical approach of morphological data *Scanning* **36** 209–17
- [4] Schiff H, David C, Gabriel M, Gobrecht J, Heyderman L J, Kaiser W, Köppel S and Scandella L 2000 Nanoreplication in polymers using hot embossing and injection molding *Microelectron. Eng.* **53** 171–4
- [5] Stutzmann N, Tervoort T A, Bastiaansen C W M, Feldman K and Smith P 2000 Solid-State Replication of Relief Structures in Semicrystalline Polymers *Adv. Mater.* **12** 557–62
- [6] Kalima V, Pietarinen J, Siitonen S, Immonen J, Suvanto M, Kuittinen M, Mönkkönen K and Pakkanen T T 2007 Transparent thermoplastics: Replication of diffractive optical elements using micro-injection molding *Opt. Mater.* **30** 285–91
- [7] Belaud V, Valette S, Stremsdoerfer G, Bigerelle M and Benayoun S 2015 Wettability versus roughness: Multi-scales approach *Tribol. Int.* **82, Part B** 343–9
- [8] Azaman M D, Sapuan S M, Sulaiman S, Zainudin E S and Khalina A 2013 Shrinkages and warpage in the processability of wood-filled polypropylene composite thin-walled parts formed by injection molding *Mater. Des.* **52** 1018–26
- [9] Mendoza R, Régnier G, Seiler W and Lebrun J L 2003 Spatial distribution of molecular orientation in injection molded iPP: influence of processing conditions *Polymer* **44** 3363–73
- [10] Kuo H-C and Jeng M-C 2010 Effects of part geometry and injection molding conditions on the tensile properties of ultra-high molecular weight polyethylene polymer *Mater. Des.* **31** 884–93
- [11] Zhang N, Chu J S, Byrne C J, Browne D J and Gilchrist M D 2012 Replication of micro/nano-scale features by micro injection molding with a bulk metallic glass mold insert *J. Micromechanics Microengineering* **22** 065019
- [12] Versavaud S, Régnier G, Gouadec G and Vincent M 2014 Influence of injection molding on the electrical properties of polyamide 12 filled with multi-walled carbon nanotubes *Polymer* **55** 6811–8
- [13] Kelly A L, Gough T, Whiteside B R and Coates P D 2009 High shear strain rate rheometry of polymer melts *J. Appl. Polym. Sci.* **114** 864–73
- [14] Wu P H, Cheng C W, Chang C P, Wu T M and Wang J K 2011 Fabrication of large-area hydrophobic surfaces with femtosecond-laser-structured molds *J. Micromechanics Microengineering* **21** 115032
- [15] Bizi-Bandoki P, Benayoun S, Valette S, Beaugiraud B and Audouard E 2011 Modifications of roughness and wettability properties of metals induced by femtosecond laser treatment *Appl. Surf. Sci.* **257** 5213–8

- [16] Bagley E B 1957 End Corrections in the Capillary Flow of Polyethylene *J. Appl. Phys.* **28** 624–7
- [17] Odell J A and Carrington S P 2006 Extensional flow oscillatory rheometry *J. Non-Newton. Fluid Mech.* **137** 110–20
- [18] Chailly M 2007 *Influence des traitements de surface de moule dans le procédé d'injection-moulage : application aux défauts d'aspect* phd thesis (Villeurbanne, INSA)
- [19] Theilade U A and Hansen H N 2007 Surface microstructure replication in injection molding *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* **33** 157–66
- [20] Petzing J N, Coupland J M and Leach R K 2010 The measurement of rough surface topography using coherence scanning interferometry
- [21] Ferg E E and Bolo L L 2013 A correlation between the variable melt flow index and the molecular mass distribution of virgin and recycled polypropylene used in the manufacturing of battery cases *Polym. Test.* **32** 1452–9
- [22] Elias H-G, Bareiss R and Watterson J G 1973 Mittelwerte des Molekulargewichtes und anderer Eigenschaften *Fortschritte der Hochpolymeren-Forschung* Advances in Polymer Science (Springer Berlin Heidelberg) pp 111–204
- [23] Weidinger A and Hermans P H 1961 On the determination of the crystalline fraction of isotactic polypropylene from x-ray diffraction *Makromol. Chem.* **50** 98–115
- [24] Kubiak K J, Wilson M C T, Mathia T G and Carval P 2011 Wettability versus roughness of engineering surfaces *Wear* **271** 523–8
- [25] Mönkkönen K, Pakkanen T T, Hietala J, Pääkkönen E J, Pääkkönen P, Jääskeläinen T and Kaikuranta T 2002 Replication of sub-micron features using amorphous thermoplastics *Polym. Eng. Sci.* **42** 1600–8

Chapitre III: Mouillabilité de polymères fondus sur différentes surfaces

III.1 Résumé

Sur la base de nos premiers résultats décrivant l'influence des propriétés rhéologiques du polymère sur la microinjection, nous nous attelons maintenant à comprendre quelles sont les propriétés du moule (revêtu ou non) qui peuvent potentiellement avoir une incidence sur la réplication. Le rôle de la chimie de surface du moule, mais aussi du polymère, dans le procédé de microinjection est analysé. Plus précisément, l'adhésion d'un polymère fondu sur l'empreinte du moule a été évaluée quantitativement.

Pour ce faire, une approche à la fois expérimentale et théorique a été menée. Elle a consisté à comparer l'étalement de trois polymères commerciaux sur différents types de revêtements de moule utilisés en plasturgie. Il s'agit de revêtements à base de titane (TiN , TiNO_x et TiNO_y), à base de chrome (CrNO) et d'un revêtement DLC. Des essais de tension de surface ont été menés à différentes températures (de 25°C à 120°C) sur l'acier et les revêtements. Des mesures d'angle de contact des polymères (PP, ABS et PC) fondus sur l'acier et sur les revêtements ont été réalisées aux températures utilisées lors du procédé d'injection.

Ces essais ont permis d'avoir une meilleure compréhension des phénomènes d'étalement du polymère fondu sur l'empreinte du moule. Un protocole expérimental a été défini fixant les limites de validité des modèles notamment par rapport à la taille des granulés à utiliser ainsi que le temps à partir duquel l'angle de contact peut être relevé. Le travail d'adhésion entre les différents polymères et les différents substrats a été déterminé. La plus petite valeur d'adhésion a été obtenue pour l'ABS alors que la plus élevée est pour le PP. Cependant, pour un polymère donné, la différence est étroite entre chaque substrat.

Wetting of polymer melts on coated and uncoated steel surfaces*

Julie VERA ^a, Elise CONTRAIRES ^a, Anne-Catherine BRULEZ ^{a, b}, Mathieu LAROCLETTE ^a,
Stéphane VALETTE ^a, Stéphane BENAYOUN ^a

^a Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes, UMR CNRS 5513, Ecole Centrale de Lyon, 36 avenue Guy de Collongues, 69134 Ecully cedex, France

^b Laboratoire de Génie de la Fonctionnalisation des Matériaux Polymères, Institut Textile et Chimique de Lyon, 87 chemin des Mouilles, 69134 Ecully cedex, France

Published in Journal of Applied Surface Science 410 (2017) 87-98

****Pour répondre aux remarques des rapporteurs, l'article présenté peut différer de l'article publié.***

III.2 Introduction

The control of wetting is a key factor in many engineering applications, including tribology and interface nanotechnology [1,2]. Knowledge of the surface tensions of molten polymers is important in many technological processes, such as wetting, adhesion, polymer blending and polymer injection [3–5].

Initially, research efforts were based on the study of the polymer melt. Most often, industrial polymers had been studied, such as polypropylene (PP), polyethylene (PE), and polystyrene (PS). Before 2000, numerous studies made valuable contributions to improving the knowledge of melted polymers. In particular, drop shape methods were an important step in understanding the surface (interfacial) tensions of melted polymers. These methods are based on the idea that the shape of the pendant drop is determined by a combination of surface tension and gravity effects. Despite the experimental simplicity of this method, the surface (interfacial) tensions of polymer melts must be determined with high precision. For example, in 1998, Axisymmetric Drop Shape Analysis was used by Kwok *et al.* [6] in order to study the surface tension of melted polymers at elevated temperatures. They used three polymers: polypropylene (PP), polyethylene (PE) and polystyrene (PS) at elevated temperature (above 170°C). A decrease in surface tension was observed when the temperature increased.

More recently, studies had been conducted on different coatings used in plastic processing as chromium coating or DLC coating. Many studies aiming at understanding the effect of temperature on the surface free energy have been published over the last 15 years. Zhao *et al.* showed that the total surface free energy (SFE) and the dispersive component of the surface free energy of different DLC coatings, titanium and stainless steel decreased when the surface temperature was increased. However, the acid-base component of SFE increased with increasing temperature. Those experiments were performed at temperatures ranging from 20 to 95°C [4]. All the results were given at low temperature (less than 120°C). CrN_x thin films are known for their excellent hardness, thermal stability and non-sticking properties (low surface free energy). Concerning Cr-based coatings, Chiu *et al.* [7] showed that Cr coatings with low SFE could increase by more than 50% the number of molding injections before the mold is worn out. Another type of coating that is used in plastics processing is titanium nitride coatings. These coatings are known for their tribological properties and reasonable price [8].

However, the relationship between the key parameters affecting the wetting of melted polymers under realistic injection conditions has not been thoroughly elucidated. The pendant and sessile drop methods are generally used in order to characterize the relationship. Recent studies, in the last 3 years, focused on understanding the role of the surface of the injection mold in the replication quality. These works studied the interface between the molten polymer and the mold surface. First, in 2014, Zhang *and Al* compare the contact angle of four molten polymers (high density polyethylene, polypropylene, polycarbonate and cyclic olefin copolymer) deposited on four steel substrates with different roughness. They deduce that the roughness and melt temperature play an important role in the micro injection molding process [9]. In the same year, Bagcivan *et al.* studied the adhesion behavior between coatings and two different PMMA. In this purpose, they study the time evolution of contact angle between a pellet of polymer and their coatings. They concluded that there is a significant impact of the coatings on the contact angle [10]. Zitzenbacher *et al.* [11] compared the contact angle of molten PP,

HDPE, poly(methyl methacrylate) (PMMA) and polyamide 6.6 (PA6.6) on steel and different coatings. They compared the contact angles with the SFE of the solid polymers. They showed that the wettability of PVD- and CVD- coatings with melted polymers is similar to that of steel. These coatings exhibited generally a high surface energy which causes a rather low contact angle. Rytka *et al.* [12] compared the quality of replication with the dewetting potential Ω_s . Indeed, as highlighted by Rytka *et al.*, a higher work of adhesion (or spreading coefficient) between the polymer melt and the mold is supposed to induce a better filling of the structure [13,14]. Thanks to the wetting of polymers, we aim to predict the polymeric filling in the features of the mold. In this case, issues associated with the cooling of the polymer or demolding the solid part are not studied. However, a higher adhesion between the solid polymer part and the mold may cause the replica to be damaged or deformed during the demolding phase [15,16].

III.2.1 Theoretical background

To calculate the surface free energy (SFE) of a substrate, we need some parameters for liquids. Three test liquids were used as a probe for the surface free energy calculations. The key properties of the selected liquids are presented in Tableau III-1.

Liquids	Temperature	Surface tension data (mN/m)		
		γ_L	γ_L^d	γ_L^p
Water, H ₂ O	25	72.8	21.8	51.0
	60	66.2	19.8	46.4
	95	59.9	17.9	42.0
Diiodomethane, CH ₂ I ₂	25	50.8	50.8	0
	60	45.2	45.2	0
	95	40.5	40.5	0
	120	37.2	37.2	0
Ethylene glycol, C ₂ H ₆ O ₂	25	47.3	28.6	18.7
	60	45.0	27.1	17.8
	95	42.6	25.7	16.9
	120	41.0	24.8	16.2

Tableau III-1: Test liquids and their surface tension components from [4,17–19]

The surface tension of a liquid decreases with increasing temperature and vanishes at the critical point (T_c). There are semi-empirical relations found by Eötvös and later, Katayama and Guggenheim [20–22]. These equations depend on the nature of the liquid:

$$\gamma = \gamma^* \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^n \text{ or } \gamma = \gamma^* (1 + \alpha T)^n \quad (\text{III-1})$$

Where γ^* is a constant depending on the liquid, n is an empirical factor (depending on the liquids) and α is a constant.

The surface tension of distilled water between 20 and 95°C was estimated using the following equation [4,19]:

$$\gamma_L = 235.8 \cdot 5 \left(\frac{374-T}{647.15} \right)^{1.256} \left[1 - 0.625 \left(\frac{374-T}{647.15} \right) \right], \quad (\text{III-2})$$

where T(°C) is the temperature of distilled water. The surface tensions of diiodomethane between 20 and 170°C were estimated using the following equation [4]:

$$\gamma_L = 53.48 - 0.14154T + 4.9567 \times 10^{-5}T^2, \quad (\text{III-3})$$

where T(°C) is the diiodomethane temperature. The surface tensions of ethylene glycol at 20-170°C were estimated using the following equation [4,23,24]:

$$\gamma_L = 48.97 - \frac{T}{15}, \quad (\text{III-4})$$

where T(°C) is the temperature of ethylene glycol. In three test liquid cases, the surface tension components of the test liquids at different temperatures were estimated by assuming the test liquid surface tension.

With these values, we could deduce the polar and the non-polar components, assuming that their relative percentage does not change with the change of the temperature.

The surface free energy of solids may be determined by measuring the contact angles of liquids with known surface tension. The theory of the contact angle of pure liquids on a solid was stated first by Sir Thomas Young, two hundred years ago: “for each combination of a solid and a fluid, there is an appropriate angle of contact between the surfaces of the fluid, exposed to the air, and to the solid” [17]. The mathematical translation of this statement is the famous equation:

$$\gamma_L \cos \theta = \gamma_S - \gamma_{SL}, \quad (\text{III-5})$$

where γ_L is the experimentally determined surface tension of the liquid, θ is the contact angle, γ_S is the surface free energy of the solid and γ_{SL} is the solid-liquid interfacial energy.

Fowkes [25], a pioneer in the surface free energy component approach, divided the total surface free energy in two components: the dispersive and polar components. The first component results from the molecular interaction due to London forces and the second component is due to all the non-London forces:

$$\gamma_i = \gamma_i^d + \gamma_i^p, \quad (\text{III-6})$$

Owens and Wendt [18] extended the Fowkes equation and included a hydrogen bonding term. They used a geometric mean to combine the dispersive force and hydrogen bonding components:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} - 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} \quad (\text{III-7})$$

From the Young equation, it follows that:

$$\gamma_L(1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_S^d}\sqrt{\gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_S^p}\sqrt{\gamma_L^p}, \quad (\text{III-8})$$

$$\text{and } \gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^p \quad (\text{III-9})$$

The objective of this research is to study the intensity of the chemical interactions between a polymer melt and coatings usually deposited on mold in polymer industry. To be representative of the technological conditions, we have chosen commercial polymers and we propose to study these interactions taking into account the temperature. For this, we have determined, as a function of the temperature, the surface free energy of four nitride based coatings and a DLC coating, the surface free energy of three polymer melts and the wettability of the polymer melt on the different coatings.

III.3 Materials and Methods

III.3.1 Substrate preparation and coatings

Steel XDBDW (X105CrMo17), a common steel that is widely used in the manufacture of plastic molds, was used. Various coatings were compared with the reference steel surface.

The coatings (3 μm thick) were deposited on steel substrates using a PVD technique based on a plasma assisted reactive magnetron sputtering technique, in vacuum deposition machines developed by the HEF Group (HEF, Andrézieux Bouthéon, France).

Three types of engineered coatings were deposited onto steel: three different titanium nitride coatings (designed as TiN, TiNO_x and TiNO_y), a chromium coating (designated as CrN) and a diamond-like carbon coating (DLC). For the titanium nitride coatings, the plasma gas was constituted with a blend of Ar and O. x, y and z correspond to the oxygen level such as x<y<z. All the materials were prepared as flat discs in a sequence of grinding and polishing steps by using abrasive papers. After coating, we obtained the same level of roughness: Ra=9 $\pm$ 4 nm, measured by AFM of the different coatings. Thus, surfaces were considered as rigid, smooth and chemically homogeneous.

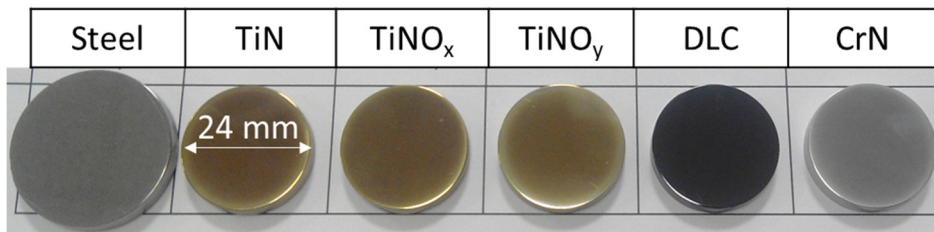


Figure III-1: Substrates with different coating used

III.3.2 Polymers

The experiments were performed with three polymers. We used one polyolefin: a polypropylene homopolymer, (PP) PD702, produced by Lyondellbasell (Rotterdam, Nederland). This resin is typically used in injection molding applications. The Acrylonitrile Butadiene Styrene (ABS) HD M203FC from Lanxess (Cologne, Germany) is an injection molding grade polymer especially suitable for medical applications providing high flowability. Polycarbonate (PC) MAKROLON 2458 from Bayer (Leverkusen, Germany) was used as well. It is used for applications in medical technology in particular for sterilizing medical equipment at a temperature of 121°C or with ethylene oxide. Tableau III-2 presents the data sheets of the three polymers provided by the suppliers.

Property	Unit	PP		ABS		PC	
Density	kg.m ⁻³	ASTM D792	900	ISO 1183	1050	ISO 1183	1200
Melt Flow Rate	g/10 min	ASTM D1238	35 (203°C / 2.16 kg)	ISO 1133	31 (220°C / 10 kg)	ISO 1133	20 (300°C / 1.2 kg)
Flexural modulus	MPa	ASTM D638	1170	ISO 178	2400	ISO 178	2350
Tensile stress at yield	MPa	ASTM D638	31	ISO 527-1, 2	46	ISO 527-1, 2	65
Tensile strain at yield	%	ASTM D638	12	ISO 527-1, 2	2.6	ISO 527-1, 2	6
Vicat (softening temperature)	°C	ASTM D648	88 (0.45 MPa)	ISO 306	99 (50N; 50°C/h)	ISO 306	145 (50N; 50°C/h)
Injection temperature range	°C	-	no data from the supplier but usually 180 - 220	-	220-260	-	280-320

Tableau III-2: Data sheets for PP, ABS and PC from the suppliers

Molar mass and molar mass distribution were characterized by size exclusion chromatography (SEC) for each polymer. Measurements were performed using a PolymerChar GPC-IR IR-4 detector. SEC is the only technique that measures the number average molar mass M_n , the weight average molar mass M_w and the Z-average molar mass M_z simultaneously by measuring the entire distribution of the polymer. SEC also measures the molar mass of the highest peak M_p . Tableau III-3 presents the molar mass and the molar mass distribution for PP, ABS and PC.

Sample	M_n (g.mol ⁻¹)	M_w (g.mol ⁻¹)	M_z (g.mol ⁻¹)	PDI (M_w/M_n)	M_p (g.mol ⁻¹)
PP	64 000	249 000	618 000	3.9	164 000
ABS	141 000	109 200	224 700	7.7	87 900
PC	18 000	46 700	7 600	2.6	43 100

Tableau III-3: Numerical values of PP, ABS and PC characteristics obtained by size exclusion chromatography. M_n and M_w are the number average and weight average molar mass, respectively, M_z is the size average, M_p is the maxima peak, and PDI is the polydispersity index.

III.3.3 GD-OES

Chemical in-depth composition profiles of the coatings have been performed by glow discharge optical emission spectrometry (GD-OES), using a Profiler 2 instrument (Horiba Scientific, Longjumeau, France). An anode of 4 mm diameter was used. High purity argon was used as a carrier gas. Calibration of the elements to be analyzed was made with well-established reference methods.

III.3.4 Wettability measurements at low temperature

The tensiometer used was the DSA 30 from Kruss Company. The contact angle between the liquids and the tested surfaces were measured using the sessile drop method. This instrument consists of a CCD video camera with a resolution of 780 x 580 pixel and able to record up to 2 images per second. The tensiometer was equipped with a temperature-regulated chamber. The digital image of the droplet was processed using an image analysis system that calculated both the left and right contact angles from the shape of the drop with an accuracy of $\pm 0.1^\circ$. For the contact angle measurements carried out at low temperature, in order to determine the surface free energy of the solid samples, the droplet volume was chosen in order to neglect the effect of line tension in contact angle measurements for drops with a radius larger than a few millimeters. Therefore, the contact angle results obtained in this study were not affected by line tension considerations [26–28]. The equilibrium contact angles were observed and measured rapidly ($t < 20$ s) after the deposition of the drop on the surface. During this period, the evaporation of the drop water is negligible and its volume is assumed to be constant. The analysis of the contact angle measurements was performed using the software Statistica from StatSoft.

III.3.5 Wettability measurements at high temperature

For the measurements at temperatures over 50°C and at high temperature, in order to determine the contact angle of the polymer melts, a high temperature sample chamber TC21 from Kruss company was used (see Figure III-2). To measure the surface tension of the polymer melts at elevated temperatures, we used a high temperature cell and needle. The temperature of the measuring chamber was adjusted by a control system. The analysis was subsequently performed with corresponding software.

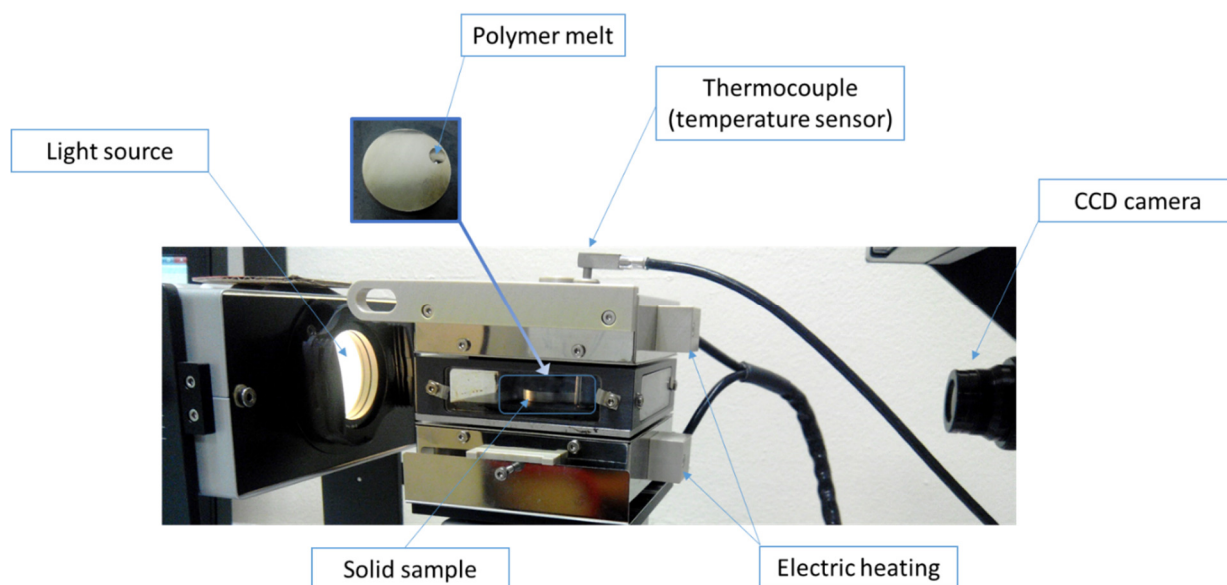


Figure III-2: Experimental setup for the determination of the contact angle of the polymer melts

The drops were formed at the tip of the syringe by pressing material out of the syringe by means of a screw. The time to achieve equilibrium was between 10 and 30 min. The Axisymmetric Drop Shape Analysis (ADSA) [29] was used in order to determine liquid-fluid interfacial tensions and contact angles from the shape of axisymmetric menisci, i.e., from sessile as well as pendant drops. The employed strategy is to fit the shape of an experimental drop to the theoretical drop profile according to the Laplace equation of capillarity:

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right), \quad (\text{III-10})$$

using a least-squares algorithm with surface (interfacial) tension as one of the adjustable parameters: γ is the surface (interfacial) tension: R_1 , and R_2 , are the principal radii of curvature of the drop: ΔP is the pressure difference across the curved interface according to the hydrostatic pressure. Therefore, the Laplace pressure $\Delta P(z)$ at a distance z from an arbitrary reference plane with Laplace pressure ΔP_0 is $\Delta P(z) = \Delta P_0 + \Delta \rho g z$ [6,29].

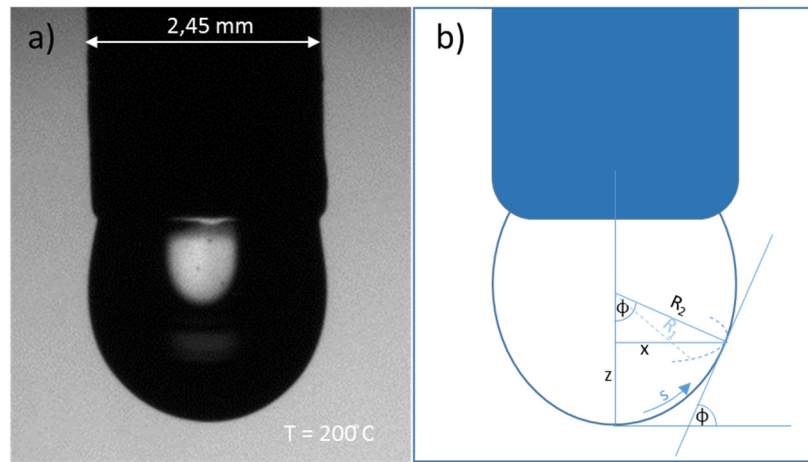


Figure III-3: a) Photograph of the pendant drop and b) the Laplace fit on the pendant drop

III.4 Results

III.4.1 Analysis of coatings (Surface analysis)

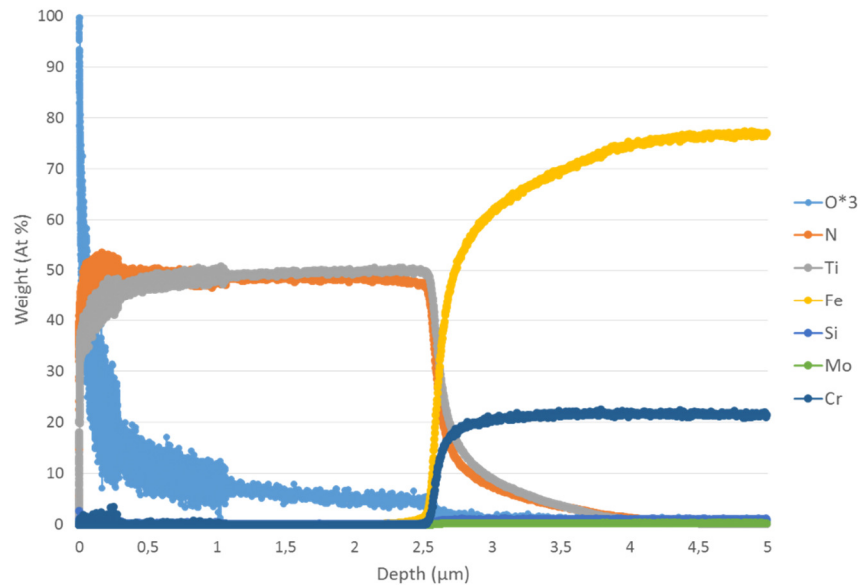


Figure III-4: Compositional depth profile obtained using GD-OES of a TiN coating

Figure III-4 provides the results of GD-OES analysis on the TiN coating. As can be observed, for the first 0.5 μm , concentration of oxygen drastically decreases from 70% to 3%. It is proposed that the atomic levels observed in the GD-OES profiles close to the surface (<0.5

μm) are not the true composition. The apparently high oxygen ratio at the extreme surface may be caused by the pollution of the lamp or the sample. We can also observe that the oxygen content is concentrated mostly in the surface: after 1 μm depth, the oxygen had almost completely disappeared. However, all the concentrations of Ti and N remain constant with fixed ratio of 50%:50% atomic along the whole coating depth profile.

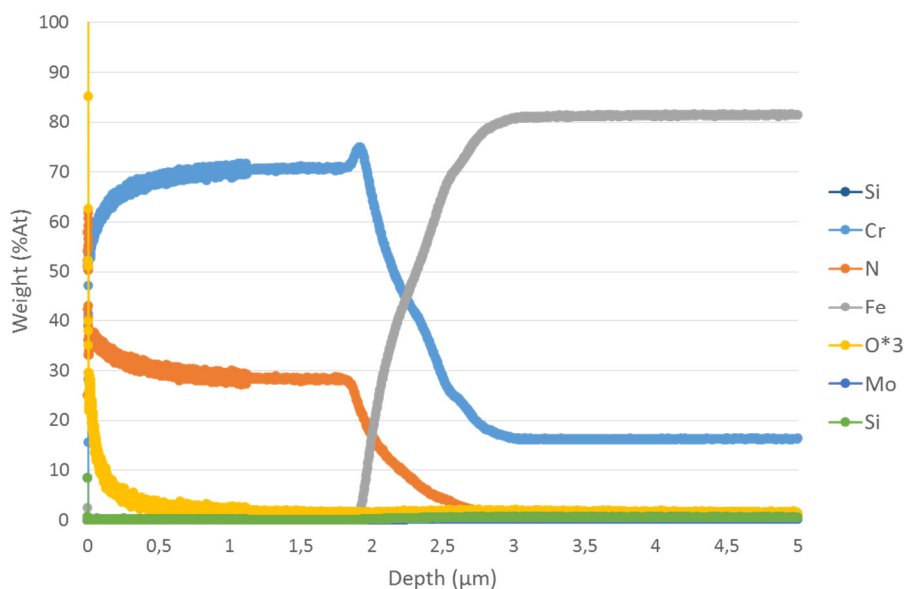


Figure III-5: Compositional depth profile obtained using GD-OES of a CrN

Figure III-5 shows the chemical in depth composition profiles for the CrN coating. As can be observed, for the first 0.5 μm, concentration of oxygen drastically decreases from 10% to 3%. This behavior is common when the analyzed surfaces are contaminated by the atmospheric environment [30]. However, all the concentrations of Cr and N remain constant with fixed ratio of 70:30% atomic along the whole depth profile. Thus, it can be inferred that the chemical reaction between Cr and N is the primary process that occurs during the coating synthesis.

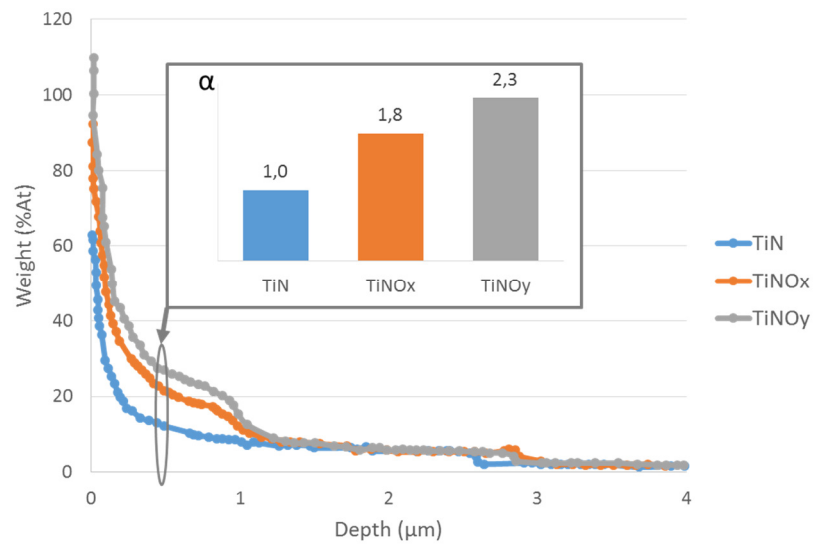


Figure III-6: Oxygen depth profiles obtained using GD-OES of a TiN coatings and different levels of oxygen, α , corresponding to the difference oxygen levels between the three titanium coatings and the TiN coating.

Figure III-6 shows the oxygen depth profile of the titanium series of coatings (TiN, TiNO_x and TiNO_y) and the amount of oxygen, α , measured using GD-OES at a coating depth of 0.5 μm relative to the reference sample: TiN. In this study, the extreme surface is important, which is why we will appoint the samples according to their relative oxygen proportions. Thus, TiN has less oxygen than TiNO_x, and TiNO_x has less oxygen than TiNO_y.

III.4.2 Surface free energy of polymers melt

For each polymer, ten drops were formed and analyzed. Figure III-7 presents the surface tension of the different polymer melts.

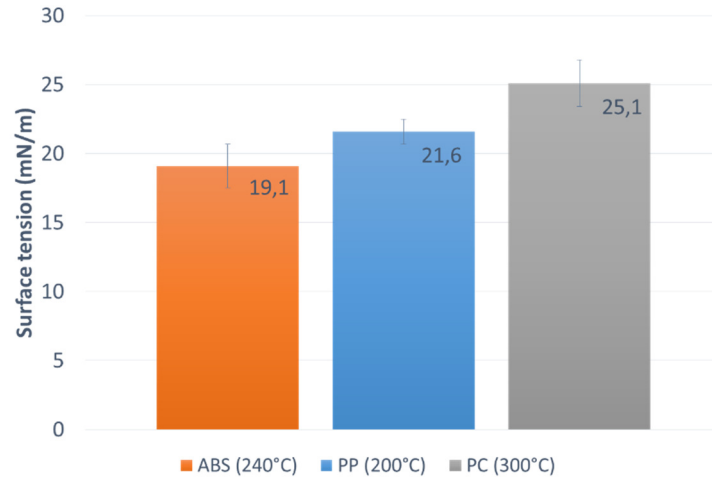


Figure III-7: Surface tension of the different polymer melt (PP at 200°C, ABS at 240°C and PC at 300°C)

The selected temperatures correspond to the preconized injection temperature (melt). With the value of the surface tension of each polymer, the capillary length can be calculated. A sessile drop whose largest dimension is smaller than the capillary length corresponds to a state in which gravity forces are negligible. The capillary length is defined as:

$$\lambda_c = \sqrt{\frac{\gamma_L}{\rho g}}, \quad (\text{III-11})$$

where γ_L is the surface tension of the fluid-fluid interface, ρ is the density of the fluid and g is the gravitational acceleration. By considering the pellets were spherical, we deduced the maximum mass of pellets that could be used:

$$m_p = \frac{4}{3}\pi R^3 \rho, \quad (\text{III-12})$$

Where $R = \lambda_c$

All results are summarized in Tableau III-4.

Polymers	PP	ABS	PC
Test temperature	200°C	240°C	300°C
Density (polymer melt)	780 kg.m-3	950 kg.m-3	1040 kg.m-3
Surface tension	21.6±0.9 mN/m	19.1±1.6 mN/m	25.1±1.7 mN/m
Capillary length	1.7 mm	1.4 mm	1.6 mm

Tableau III-4: Results of surface tension measurements of different polymers

To determine the average weight of industrial pellets, we weighted three batches of 30 industrial pellets. The test was repeated four times. Thus, the average was carried out on 120 pellets for each polymer.

Polymers	PP	ABS	PC
Mean weight of pellets	21.2 mg	23.2 mg	25.5 mg

Tableau III-5: Mean weight of industrial pellets and their average radius

To neglect gravitational forces (see equation (III-11)), we observed that polymers should be used in small quantities (pellets of a few milligrams). For this purpose, the mass of pellet used are: 5 ± 1 mg for PP, 3.5 ± 0.5 mg for ABS and 2.0 ± 0.5 mg for PC.

III.4.3 Coating surface free energy

In our study, we used distilled water (polar), ethylene glycol (partially polar) and diiodomethane (non-polar) to calculate the surface energy at different temperatures. We used the Owens and Wendt model in order to determine the surface energy and its components. Zhao *et al.* [4] compare the different methods for the estimation of γ_{SL} (Zisman in 1952, Fowkes in 1962, Zettlemoyer in 1969, Owens and Wendt in 1969, Wu in 1971, Van Oss *et al.* in 1986 and with the equation of state approach) and they showed that the total surface free energy of the coatings obtained from the different methods were not similar and were statistically significant different ($P\text{-value} < 0.05$). Graphs were obtained by depositing 11 droplets per sample. This test was carried out on four samples for each material.

As the surfaces had low roughness with a coating chemically homogeneous, we considered that the measured contact angles correspond to the apparent angles as it is indicated by Lam *et al.* [28].

Every sample was prepared under ambient conditions following the same cleaning procedure. The samples were cleaned with high purity ethanol and then dried with a nitrogen blast.

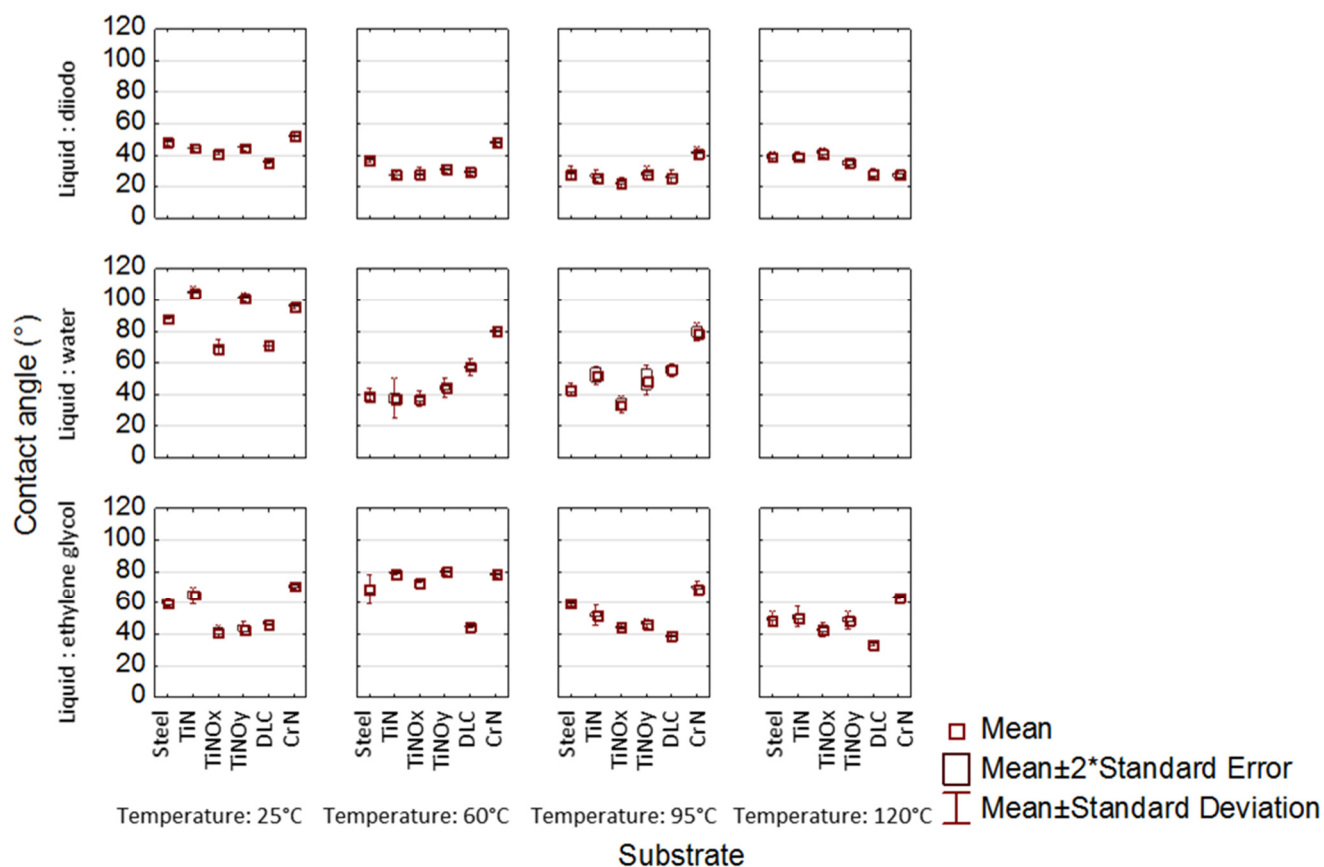


Figure III-8: Box Plot of Contact angles grouped by Substrate categorized by Temperature and Liquid

Figure III-8 shows that there was no clear dependence between the contacts angles of the different liquids, the different temperatures of the different substrates. However, we can see that each substrate (or coating) shows different contact angle values than the others.

These differences could be explained by the surface free energy of each substrate. With the contact angle values obtained, surface free energy of every substrate was calculated by the Owens and Wendt Method. The results are presented in Figure III-9. These results were calculated for four temperatures (25°C, 60°C, 95°C and 120°C).

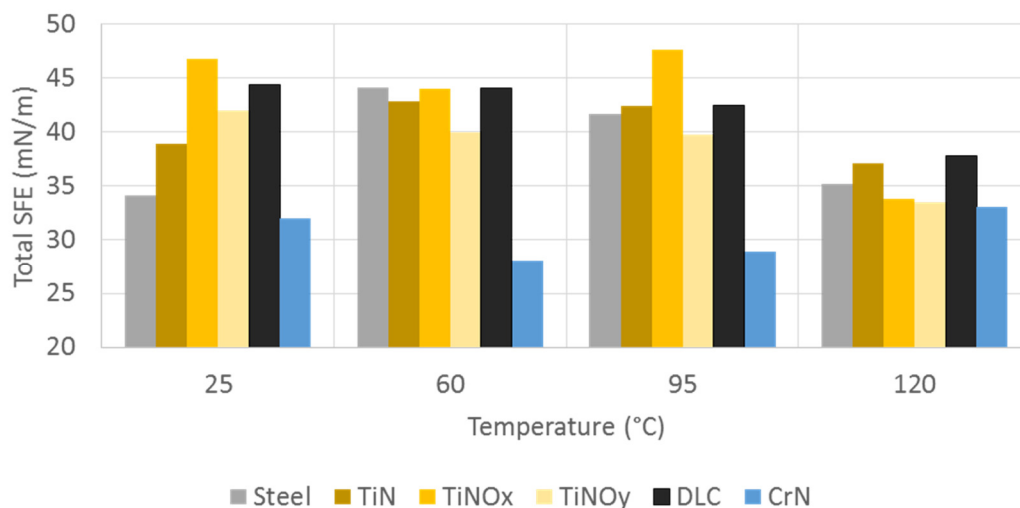


Figure III-9: Surface Free Energy (SFE) of the different substrate at different temperature

First, this graph shows that the surface free energy of each coating was different even if the fluctuations are smaller. Moreover, the SFE of each substrate seemed to be decreasing with increasing temperature. These results were in accordance with others publications [9,11,12,31–33].

III.4.4 Wettability of polymers melt on coatings

Contact angle dependence with time

PP, ABS and PC materials exhibited a decrease in the contact angle over time. Figure III-10 shows pictures of the recorded drop shape of PP at 200°C after 0 s, 100 s, 200 s, 300 s and 400 s. It can be observed that the contact angle decreased over time.

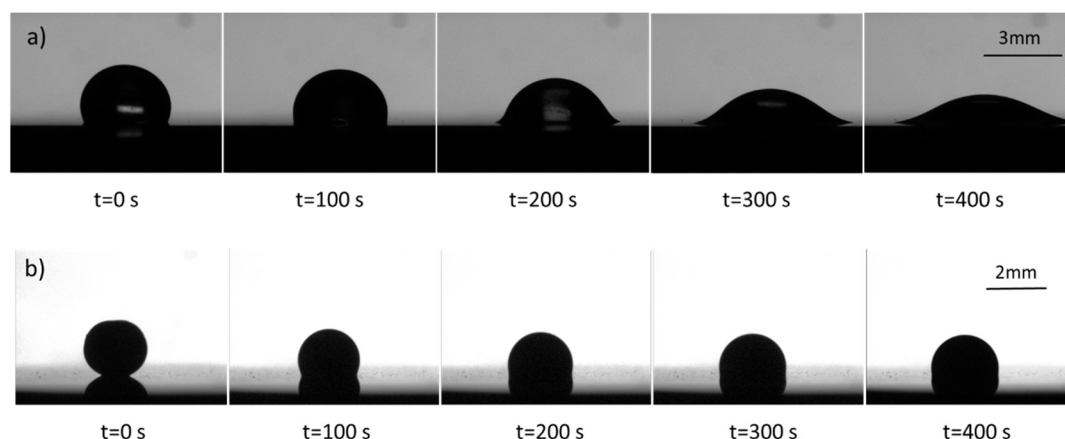


Figure III-10: Drop shape of a) the PP melt on TiNOy at 200°C and b) the ABS on CrN at 240°C after different measuring times

A stable contact angle of PP was obtained after approximately 350 s (view graphs on Annexe). PP revealed a completely different behavior than that of PC and ABS. The decrease of the evaluated contact angle θ of PP over time on the TiNOy coating was divided in three steps. The first step was the melting of the pellet. The second phase indicates the appearance of a “foot” of the triple contact line of the drop. This is a spherical cap with a projecting macroscopic « foot » [34]. In the end, all measures converged to the same stable contact angle value. The presence of this “foot” would correspond to the liquefaction non homogeneous of the pellet, this behavior will be clarified in section 4.1. Therefore, the stable contact angle would appear when all the material is liquefied.

ABS was melted on the different substrates at a temperature of 240°C. The evaluated contact angle on the CrN coating decreased over time. The mean value of the contact angle decreased continuously over the time. A stable state was reached after 150 s and the contact angle was 96.7°. This value was stable until the end of the measurement (t=400s).

Similarly, to that of ABS, the contact angle of the melted PC pellet decreased over time. The PC melted drop reached a stable state after approximately 350 s. At the end of the measurement, the contact angle was 73.4°.

Equivalent curves were obtained with the two amorphous polymers (ABS and PC). Indeed, we obtained the same overall evolution for both of them with two phases: an initial decrease of the contact angle followed by a stabilization phase. However, the melting of PP granulate was different with three phases.

Steady state values

Graphs were obtained by depositing at least 3 pellets of each polymer per substrate.

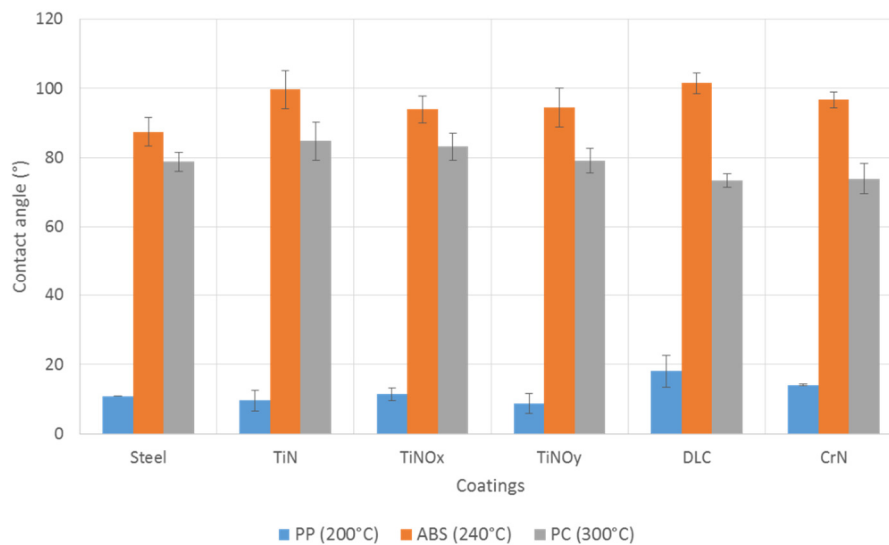


Figure III-11: Contact angle of the PP, ABS and PC melt on the different surfaces at a temperature of 200°C, 240°C and 300°C, respectively.

The effects of the different solid surfaces used on the wetting of the polymer melts are represented in histograms showing the stable contact angle of the various polymers on the different surfaces (see Figure III-11). Values are taken in the stable area for each polymer.

The values showed small differences for a specific polymer (at the same temperature) on various substrates. The highest contact angle of the melted PP was observed on DLC ($\theta=19^\circ$) and the lowest values occurred on TiNO_y ($\theta=9^\circ$).

PP generally has lower contact angle values compared to ABS and PC. As there is little difference of contact angle between all polymers, we will consider the works of adhesion. Finally, there was little difference between different coatings for a given polymer but, above all, a clear distinction between polymers.

III.5 Discussion

III.5.1 Influence of pellet size

When we observed the melting of the pellet, we could distinguish two or three steps before reaching the thermodynamic equilibrium (last step). The increase of the temperature, to a first approximation, appeared to be described by the Newton's law. To know if the pellet is totally molten, we used Newton's law of cooling. In this way, we could estimate the necessary minimum time from the center of the pellet to be molten.

Newton's law of cooling is based on the fact that the heat losses from a body are proportional to the temperature difference between the body and the environment. The assumption of this law is that the environment and the body are homogeneous, and the environment is at a constant temperature. We use the following equation:

$$T(t) = T_{ext} + (T_0 - T_{ext})e^{-rt}, \quad (\text{III-13})$$

where r is the cooling coefficient such that $r = \frac{h \cdot S}{C_p}$

Results are presented in Tableau III-6.

	PP [35]	ABS [36]	PC [37]
Mass (mg)	5	3.5	2
C_p (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	1800	1700	1200
T_{ext} (°C)	200	240	300
Time (s) from which $T=T_{ext}$	165	48	45

Tableau III-6: Time taken for granulate is totally molten (using equation (V.13))

We observed that the minimum time necessary for a complete melt of the pellet was approximately 50 s for PC and ABS. This time was four times (165s) for the PP. These values provide an estimate of the time needed to take into account the contact angle measurements. These could explain the decline of value of contact angle of PP: this fall could correspond to the uniform liquefaction of the PP.

III.5.2 Works of adhesion

Zhang *et al.* [38] explained that the wetting between a melted polymer and an injection mold can contribute to the filling of micro/nanostructures especially in the very first milliseconds before formation of a frozen-layer. Thus, we focus on the works of adhesion. The works of adhesion W_{SL} is the work necessary to separate two adjacent phases: liquid (melted polymer) and solid (mold) in our case. The works of adhesion is given by the following equation:

$$W_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad (\text{III-14})$$

It can be calculated from the contact angle θ using the Young-Dupré equation [39,40]:

$$W_{SL} = \gamma_L (\cos\theta_e + 1) \quad (\text{III-15})$$

Results are presented on Figure III-12.

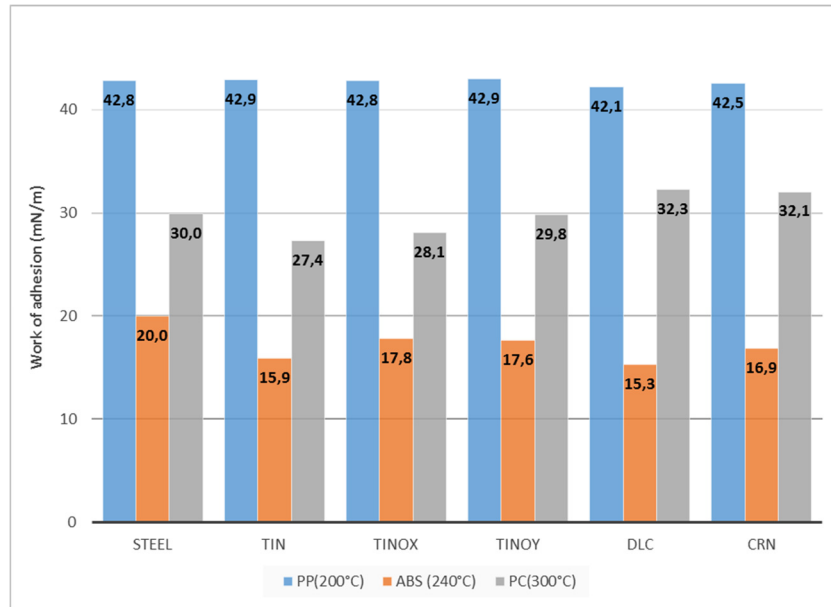


Figure III-12: Works of adhesion W_{AB} on the different coatings with the three polymers

We observed that there were significant differences in the values of works of adhesion from one polymer to another. The works of adhesion W_{12} is the work which must be done to separate two adjacent phases 1 and 2 of a liquid-liquid or liquid-solid interface. Conversely, it is the energy which is released in the process of wetting. According to this definition, we suppose that a higher work of adhesion between the polymer melt and the mold induce a better filling of the features by the polymer melt during the injection. Based on the proposition of Zhang *et al.*, a good wettability of the polymer melt on the mold (a high works of adhesion) is recommended to have an important impregnation of the mold. Therefore, it should be easier to replicate structures with PP (at 200°C) than with ABS (at 240°C) regardless of the coating on the substrate.

Values were similar on every coating for the PP. For PP, no coating seemed to change the adhesion between the melted PP and the substrate. However, the results were different for PC and ABS. For PC, the TiN coating had the lowest works of adhesion whereas the DLC and CrN coatings had the highest values. These results could predict that DLC and CrN coating could increase the quality of replication of these polymers in contrast to the TiN coating. Then, for ABS, the works of adhesion on steel was better as opposed to DLC which appeared to be worst. These coatings, instead of their no significant difference in SFE, are mostly used in plastics processing industry for another properties. Indeed, these kind of nitride coatings are “hard coatings”, which could notably extend the molds’ lives.

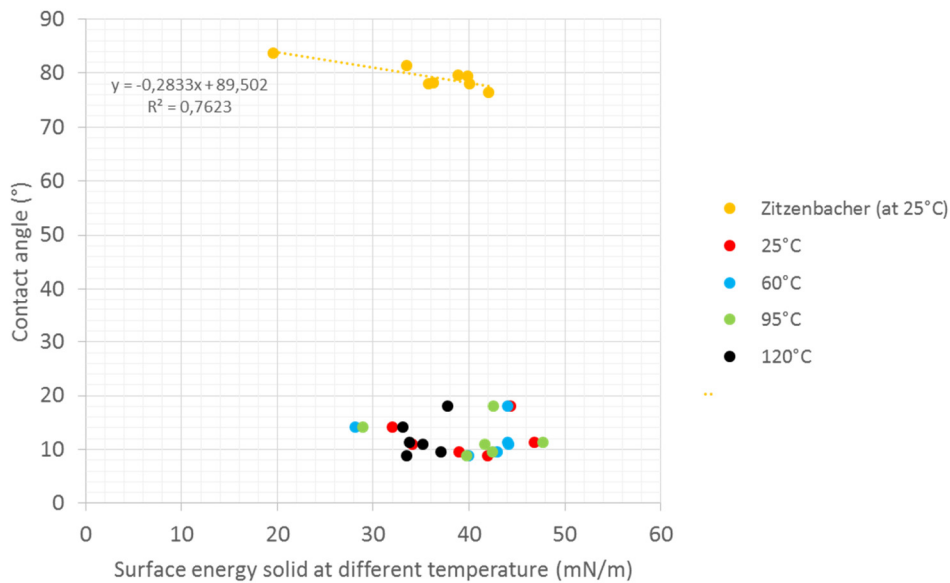


Figure III-13: Contact angle of the PP from Zitzenbacher and al. and the PP melt dependent on the surface free energy of the solid substrate (R^2 = coefficient of determination)

Figure III-13 presents the contact angle of different PP (our PP and Zitzenbacher PP) melts at 200°C in function of the surface energy solid at different temperature. It shows that the contact angle decrease with the increase of SFE. This result is confirmed by values (in orange) obtained by the study of Zitzenbacher *et al.* [11]. Moreover, we can see that, whatever the temperature of the SFE was calculated (25°C to 120°C), the variation of the curve is similar. However, our contact angle values (in blue and green) are different from those of Zitzenbacher *et al.* This can be explained by the two following observations: PP samples used in the two studies are different and tests were conducted with a different protocol. In this study, we find small difference in the polymer contact angle on the different substrates. Moreover, the wettability of coatings with polymer melts is similar to steel.

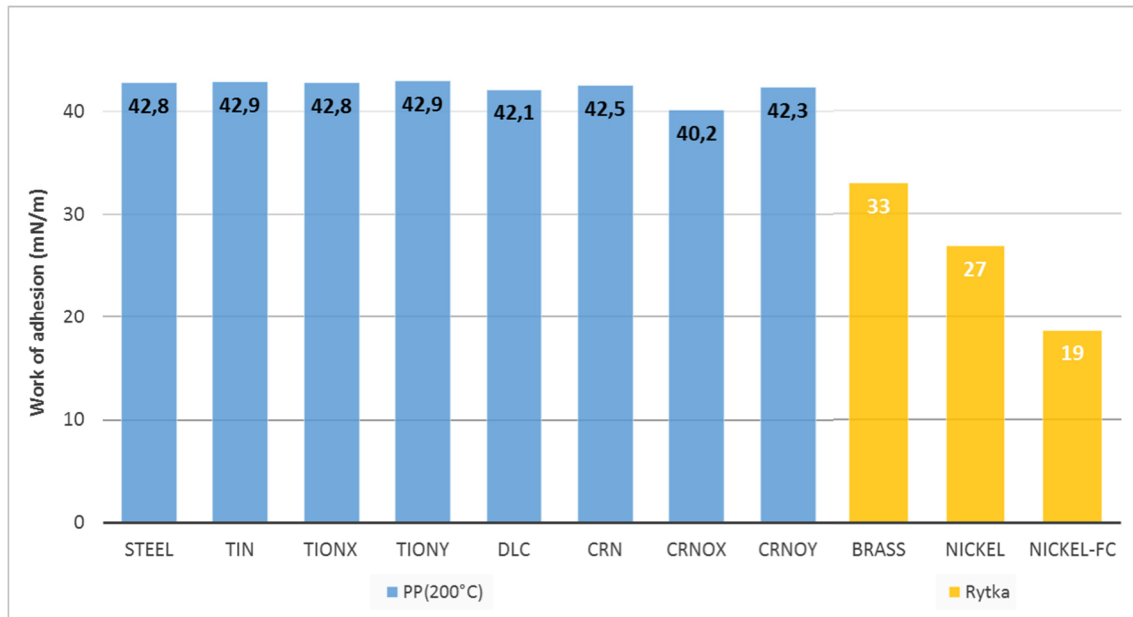


Figure III-14: Works of adhesion of PP at 200°C from Rytka *et al.* and the PP melt on the different substrates

Figure III-14 presents results obtained with two different PP. Next, we calculate the works of adhesion from values presented article written by Rytka *et al.* [12]. Therefore, we can compare the results of our work with those of the study by Rytka *et al.* Figure III-14 combines both results. However, the difference of the value of the works of adhesion explained these researchers' difference of contact angle value. Indeed, Rytka *et al.* used different substrates with a wide variation of SFE. Therefore, calculating the works of adhesion could be a useful approach to describe the filling potential of nanostructures.

III.6 Conclusions

This study investigated the melting of three polymers (PP, PC and ABS) on six different substrates (Steel, TiN, TiNO_x, TiNO_y, DLC and CrN). These coatings are primarily in the form of metal nitride with various level of oxygen.

Results of surface free energy (SFE) of the substrates indicates that there is not significant variation between 25°C and 95°C for the titanium coatings and DLC (approximately 42 mN/m). For all substrates, we observe a decrease of SFE to 34 mN/m at a temperature of 120°C, except for CrN coating and steel.

Moreover, we measured the surface tension of the different polymer melt at an average temperature of molding (200°C for PP, 240°C for ABS and 300°C for PC). Thanks to these values, we could deduce the capillary length and the good conditions to determine the contact angle of these polymers on the different substrates. We have shown that the time needed to obtain stabilized conditions to measure the contact angle of the different polymer versus time can be evaluated from the Newton's cooling law.

Next, each polymer was deposited on each substrate. It was demonstrated that the melting of ABS and PC polymers have the same curve shape contrary to the PP melting. This phenomenon is related to the works of adhesion existing between the polymer melt and the

substrate. Therefore, the calculating of this value provided a clear distinction between polymers, regardless of the substrate. In every case, the value of PP is higher than PC and the value of PC is higher than ABS. We might think that a good wettability of the polymer melt on the mold (a high works on adhesion) is recommended to obtain an important impregnation of the mold cavity.

This study showed only slight difference between the steel and all of the coatings tested. However, in injection molding, various coatings are deposited on molds, such as titanium nitride coatings, chromium coating and a diamond-like carbon coating, for example, to improve the product quality or to increase the life of the mold.

Acknowledgments

The authors are grateful to Michel Martin (HEF group) for providing the necessary samples for this work.

We would like to thanks to Science et Surface laboratory (Centre Scientifique Auguste Moiroux, 64 chemin des Mouilles 69134 ECULLY Cedex) for their rapid and conscientious analyses and for their time.

This work was supported by the French Ministry of Research.

References

- [1] Vera J, Brulez A-C, Contraires E, Larochette M, Valette S and Benayoun S 2015 Influence of the polypropylene structure on the replication of nanostructures by injection molding *J. Micromechanics Microengineering* **25** 115027
- [2] Belaud V, Valette S, Stremsdoerfer G, Bigerelle M and Benayoun S 2015 Wettability versus roughness: Multi-scales approach *Tribol. Int.* **82, Part B** 343–9
- [3] Rankl M, Laib S and Seeger S 2003 Surface tension properties of surface-coatings for application in biodiagnostics determined by contact angle measurements *Colloids Surf. B Biointerfaces* **30** 177–86
- [4] Zhao Q, Liu Y and Abel E W 2004 Effect of temperature on the surface free energy of amorphous carbon films *J. Colloid Interface Sci.* **280** 174–83
- [5] Brulez A-C, Larochette M, Vera J and Benayoun S 2015 Influence of process parameters on the multi-scale texturing replication quality obtained by femtosecond laser ablation *JIFT 2015*
- [6] Kwok D Y, Cheung L K, Park C B and Neumann A W 1998 Study on the surface tensions of polymer melts using axisymmetric drop shape analysis *Polym. Eng. Sci.* **38** 757–64
- [7] Chiu S M, Hwang S J, Chu C W and Gan D 2006 The influence of Cr-based coating on the adhesion force between epoxy molding compounds and IC encapsulation mold *Thin Solid Films* **515** 285–92
- [8] Serro A P, Completo C, Colaço R, dos Santos F, da Silva C L, Cabral J M S, Araújo H, Pires E and Saramago B 2009 A comparative study of titanium nitrides, TiN, TiNbN and TiCN, as coatings for biomedical applications *Surf. Coat. Technol.* **203** 3701–7

- [9] Zhang X, Sun B, Zhao N, Li Q, Hou J and Feng W 2014 Experimental study on the surface characteristics of Pd-based bulk metallic glass *Appl. Surf. Sci.* **321** 420–5
- [10] Bagcivan N, Bobzin K, Brögelmann T and Kalscheuer C Development of (Cr,Al)ON coatings using middle frequency magnetron sputtering and investigations on tribological behavior against polymers *Surf. Coat. Technol.*
- [11] Zitzenbacher G, Huang Z, Längauer M, Forsich C and Holzer C 2016 Wetting behavior of polymer melts on coated and uncoated tool steel surfaces *J. Appl. Polym. Sci.* **133** n/a-n/a
- [12] Rytka C, Opara N, Andersen N K, Kristiansen P M and Neyer A 2016 On The Role of Wetting, Structure Width, and Flow Characteristics in Polymer Replication on Micro- and Nanoscale *Macromol. Mater. Eng.* n/a-n/a
- [13] Griffiths C A, Dimov S S, Rees A, Dellea O, Gavillet J, Lacan F and Hirshy H 2013 A novel texturing of micro injection moulding tools by applying an amorphous hydrogenated carbon coating *Surf. Coat. Technol.* **235** 1–9
- [14] Rytka C, Kristiansen P M and Neyer A 2015 Iso- and variothermal injection compression moulding of polymer micro- and nanostructures for optical and medical applications *J. Micromechanics Microengineering* **25** 065008
- [15] Saha B, Liu E, Tor S B, Khun N W, Hardt D E and Chun J H 2009 Anti-sticking behavior of DLC-coated silicon micro-molds *J. Micromechanics Microengineering* **19** 105025
- [16] Stormonth-Darling J M, Pedersen R H, How C and Gadegaard N 2014 Injection moulding of ultra high aspect ratio nanostructures using coated polymer tooling *J. Micromechanics Microengineering* **24** 075019
- [17] Young T 1805 An Essay on the Cohesion of Fluids *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* **95** 65–87
- [18] Owens D K and Wendt R C 1969 Estimation of the surface free energy of polymers *J. Appl. Polym. Sci.* **13** 1741–7
- [19] Vargaftik N B, Volkov B N and Voljak L D 1983 International Tables of the Surface Tension of Water *J. Phys. Chem. Ref. Data* **12** 817
- [20] Anon Ueber den Zusammenhang der Oberflächenspannung der Flüssigkeiten mit ihrem Molecularvolumen - Eötvös - 1886 - *Annalen der Physik* - Wiley Online Library
- [21] Guggenheim The Principle of Corresponding States: The Journal of Chemical Physics: Vol 13, No 7
- [22] Berthier J and Silberzan P 2010 Interfaces, Capillarity, and Microdrops *Microfluidics for Biotechnology* (Artech House) pp 76–8
- [23] Sun C-C, Lee S-C, Dai S-B, Fu Y-S, Wang Y-C and Lee Y-H 2006 Surface free energy of CrNx films deposited using closed field unbalanced magnetron sputtering *Appl. Surf. Sci.* **252** 8295–300
- [24] Jho C and Carreras M 1984 The effect of viscosity on the drop weight technique for the measurement of dynamic surface tension *J. Colloid Interface Sci.* **99** 543–8
- [25] Fowkes F M 1962 Determination of interfacial tensions, contact angles, and dispersion forces in surface by assuming additivity of intermolecular interactions in surfaces *J. Phys. Chem.* **66** 382–382
- [26] Amirfazli A, Hänig S, Müller A and Neumann A W 2000 Measurements of Line Tension for Solid–Liquid–Vapor Systems Using Drop Size Dependence of Contact Angles and Its Correlation with Solid–Liquid Interfacial Tension *Langmuir* **16** 2024–31

- [27] J. Gaydos and A.W. Neumann 1996 Line Tension in Multiphase Equilibrium Systems *Applied Surface Thermodynamics* (New York: A.W. Neumann, J.K Spelts) pp 169–238
- [28] Lam C N C, Wu R, Li D, Hair M L and Neumann A W 2002 Study of the advancing and receding contact angles: liquid sorption as a cause of contact angle hysteresis *Adv. Colloid Interface Sci.* **96** 169–91
- [29] Rotenberg Y, Boruvka L and Neumann A W 1983 Determination of surface tension and contact angle from the shapes of axisymmetric fluid interfaces *J. Colloid Interface Sci.* **93** 169–183
- [30] Barranco J, Barreras F, Lozano A and Maza M 2011 Influence of CrN-coating thickness on the corrosion resistance behaviour of aluminium-based bipolar plates *J. Power Sources* **196** 4283–9
- [31] Härth M and Schubert D W 2012 Simple Approach for Spreading Dynamics of Polymeric Fluids *Macromol. Chem. Phys.* **213** 654–65
- [32] ang D, Xu Z, Liu C and Wang L 2010 Experimental study on the surface characteristics of polymer melts *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **367** 174–80
- [33] Grundke K, Uhlmann P, Gietzelt T, Redlich B and Jacobasch H-J 1996 Studies on the wetting behaviour of polymer melts on solid surfaces using the Wilhelmy balance method *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **116** 93–104
- [34] Brochard F and de Gennes P G 1984 Spreading laws for liquid polymer droplets : interpretation of the « foot » *J. Phys. Lett.* **45** 597–602
- [35] Anon Polypropylène - catalogue en-ligne - fournisseur de matériaux en petites quantites pour la recherche - Goodfellow
- [36] Anon Acrylonitrile butadiène styrène (ABS) Propriétés types Generic ABS | UL Prospector
- [37] Anon Polycarbonate - catalogue en-ligne - fournisseur de matériaux en petites quantites pour la recherche - Goodfellow
- [38] Zhang N, Chu J S, Byrne C J, Browne D J and Gilchrist M D 2012 Replication of micro/nano-scale features by micro injection molding with a bulk metallic glass mold insert *J. Micromechanics Microengineering* **22** 065019
- [39] Bouteau M 2007 *Propriétés de mouillage de surfaces chimiquement hétérogènes* (Cergy-Pontoise)
- [40] Athanase M. Dupré P D 1869 *Théorie mécanique de la chaleur* (Gauthier-Villars)

Chapitre IV: Facteurs influençant la microinjection

IV.1 Résumé

Suite aux deux études présentées dans les chapitres précédents sur l'interface moule/polymère fondu et sur le comportement de deux polymères semi-cristallins lors de l'injection, ce paragraphe s'articule autour des paramètres procédés et de leurs liens directs avec la qualité de réplique. Aux paramètres « presse » classiques (vitesses d'injection, température moule, ...), ces travaux ont été complétés par l'étude de l'influence de différents revêtements sur l'outillage.

Au vu du nombre de facteurs à faire varier, ces travaux ont été réalisés en suivant une démarche statistique par l'utilisation de plans Taguchi. Les mesures de topographie ont été faites par AFM (Atomic Force Microscopy) sur les pièces injectées en parallèle d'essai de conductivité thermique sur les différents revêtements de moule utilisés.

On a observé que la température du moule est le facteur (presse) prépondérant pour augmenter la qualité de réplique excepté pour l'insert en acier nu.

Concernant les revêtements, des différences significatives dans les qualités de réplique en fonction des différents revêtements utilisés ont été observées. Le DLC conduit à la meilleure qualité de réplique par sa faible conductivité thermique et donc par sa plus grande inertie thermique. Dans notre cas, il s'est avéré qu'une valeur de conductivité thermique inférieure à $2,2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ est un seuil critique afin de maximiser le taux de réplique.

Enfin, on a remarqué une différence de réplique entre le PC et l'ABS. Elle ne s'explique pas leur différence de viscosité puisque le polymère le plus fluide est celui qui reproduit le moins bien les textures. La différence de réplique serait plutôt due au travail d'adhésion entre le moule et le polymère fondu. Ainsi, un seuil du travail d'adhésion (supérieur à 20 mN/m) doit être franchi pour que le polymère épouse les formes de l'empreinte lors de la phase de remplissage et permette une bonne reproduction du motif.

Factors influencing microinjection molding replication*

Julie VERA¹, Anne-Catherine BRULEZ^{1,2}, Elise CONTRAIRES¹, Mathieu LAROCLETTE^{1,2}, Nathalie TRANNOY-ORBAN³, Cyril MAUCLAIR^{4,5}, Maxime PIGNON³, Stéphane VALETTE¹, Stéphane BENAYOUN¹

¹ *Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes, UMR CNRS 5513, Ecole Centrale de Lyon, 36 avenue Guy de Collongues, 69134 Ecully Cedex, France*

² *Laboratoire de Génie de la Fonctionnalisation des Matériaux Polymères, Institut Textile et Chimique de Lyon, 87 chemin des Mouilles, 69134 Ecully Cedex, France*

³ *Université de Reims Champagne-Ardenne, GRESPI/CATHERM, Group of Science for Engineer EA4694, BP 1039, 51687 Reims Cedex 2, France*

⁴ *Université de Lyon, Université de Saint-Étienne, Laboratoire Hubert Curien (UMR 5516 CNRS), 18 rue du Professeur Benoît Lauras, 42000 Saint Etienne, France*

⁵ *GIE Manutech USD, 18 rue du Professeur Benoît Lauras, 42000 St Etienne, France*

Published in Journal of Micromechanics and Microengineering (soumis en mai 2017)

****Pour répondre aux remarques des rapporteurs, l'article présenté peut différer de l'article publié.***

IV.2 Introduction

The strong growth of miniaturization demands the rapid development of the ability to produce accurately dimensioned, sharply defined, smooth or textured-surface parts [1]. These parts could be defined as “microparts” if the mass of the part is less than a few milligrams, if it contains dimensions with tolerances in the micrometer range or if it has regions containing details with dimensions on the order of micrometers (part of which are not necessarily smaller in overall dimensions) [2], [3]. In the latter case, this topography could be reproduced by injection molding. Indeed, polymer microinjection molding (μ IM) is a technological process enabling the production of large numbers of micro components with complex shapes and high surface qualities at low cost [4]–[7]. However, this technique requires a texture injection mold with structures of a small size.

To fabricate nanoscale surface features, different methods can be used, such as lithography and electroforming [8]. We can also use a femtosecond laser for accurate material processing. A femtosecond laser proved to be a viable solution, with the advantages of causing low damage to the surface and being an environmentally friendly process [9]–[11]. The quality of the replicated features is an important factor determining the manufacturing constraints in terms of the combination of processes and materials used. In injection molding, several parameters, such as the melting temperature, injection speed, pressure and temperature during dynamic injection, packing pressure and time, have been investigated by researchers due to their direct effects on the melt flow property in conventional injection molding. Tableau IV-1 summarizes (in a non-exhaustive manner) the overall results reported in the literature.

Features	Polymer	Process parameters				Conclusions	References
		V_{inj} ($\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$)	T_b	T_m	P_p		
Micro pins	PP POM ABS	+	+	+		Main factors are: process parameters, size of micro-features and the position of these features	[12]
Micro gears	POM				+	Metering size is also a main factor	[13]
Pillars	COC			+		Irrespective of the mold coating	[14]
Channels	PC PMMA	+	+	+	+	Until 95% of the replication rate	[15]
Channels	PC COP SAN HFP- TFE-Et	+				-Replication rate: PC > SAN -Replication is better for the largest width channels (except for the semicrystalline polymer)	[16]

Tableau IV-1: Synthesis (non-exhaustive) of some publications showing the process parameters improving the quality of the micro-parts (V_{inj} : Injection speed; T_b : Barrel Temperature; T_m : mold temperature and P_p : Packing pressure)

With regard to process optimization, the main conclusions from most of the studies are, depending on the case, that high injection speed [4], [12], [13], high melt and mold temperature [4], [8], [12], [13], [17], or high holding pressure [8] have a positive effect on the melt flow in very small cavities. As illustrated in Tableau IV-1, the influence of the main parameters differs between authors. A more exhaustive review is proposed by Attia et al. that shows the same conclusions [18].

Moreover, these studies underscore the fact that the final quality of the micro-components depends on the polymer, the mold geometry and the mold materials. In addition to the process parameters, other factors must be taken into account. Due to their small features, the quality of the microparts is influenced by the coefficient of friction, surface energy, chemical interaction between the mold and the melt polymers, etc. As a consequence, to increase the replication quality, the mold coatings need to have certain characteristics, such as low friction, low adhesion, high wear resistance, ability to withstand high pressure, etc. [19].

Concerning the coating of the mold influencing the replication quality, only a few papers have addressed the interactions between the mold coating and the polymer used. As highlighted by Rytka et al., a higher work of adhesion (or spreading coefficient) between the polymer melt and the mold is supposed to induce a better filling of the structure [20], [21]. However, a higher adhesion between the polymer and the mold may cause the replica to be damaged or deformed during the demolding phase [22]. For example, Saha et al. [23] explained that DLC coatings reduce the demolding forces between the micro-mold insert and polymer replica. Moreover, Stormonth-Darling et al. observed that Trichloro(1H, 1H, 2H, 2H perfluorooctyl) silane (TPFS) coatings reduce the stretching of injection molded PC and improved the success rate by more than 93%. Consideration of the process parameters and the tribology of the polymer in contact with the injection mold was not carried out in the light of a more global approach to the interaction of these different factors.

In this work, an experimental study of the replication of sub-micron periodic features by injection molding is presented. Their molding was conducted with a micro-injection molding machine. The removable mold inserts used were textured with a femtosecond laser to obtain features of a few hundred nanometers of amplitude (periodic structures called ripples) [24]. Both amorphous polymers (ABS and PC) were used. To understand which polymer characteristic influences the replication quality, we propose to compare our results with a semicrystalline polymer (PP) in terms of the topography of injection molded samples. In this paper, the effects of process parameters (presence of vacuum, injection speed, mold temperature and holding pressure), coatings (thermal diffusivity) and polymers (viscosity) are investigated using the Taguchi method.

IV.3 Materials and method

IV.3.1 Substrate preparation and coatings

We used steel XDBDW (X105CrMo17), which is commonly used in the manufacture of molds for injection molding. Different coatings were deposited on steel XDBDW and compared with the reference steel surface. The coatings deposited on the steel substrates were 3 μm thick. More precisely, two types of engineered coatings were deposited onto the steel surface: a chromium coating (designated as CrN) and a diamond-like carbon coating (DLC). They were deposited either by reactive cathodic magnetron sputtering or by plasma-enhanced chemical deposition (PECVD) by HEF Group (HEF, Andrézieux Bouthéon, France). All the steel substrates materials were prepared as flat discs in a sequence of grinding and polishing steps by using abrasive papers. After coating, we obtained the same level of roughness ($R_a=9 \pm 4$ nm, measured by AFM) for the different coatings. Recent studies have investigated the different coatings in more detail [25].

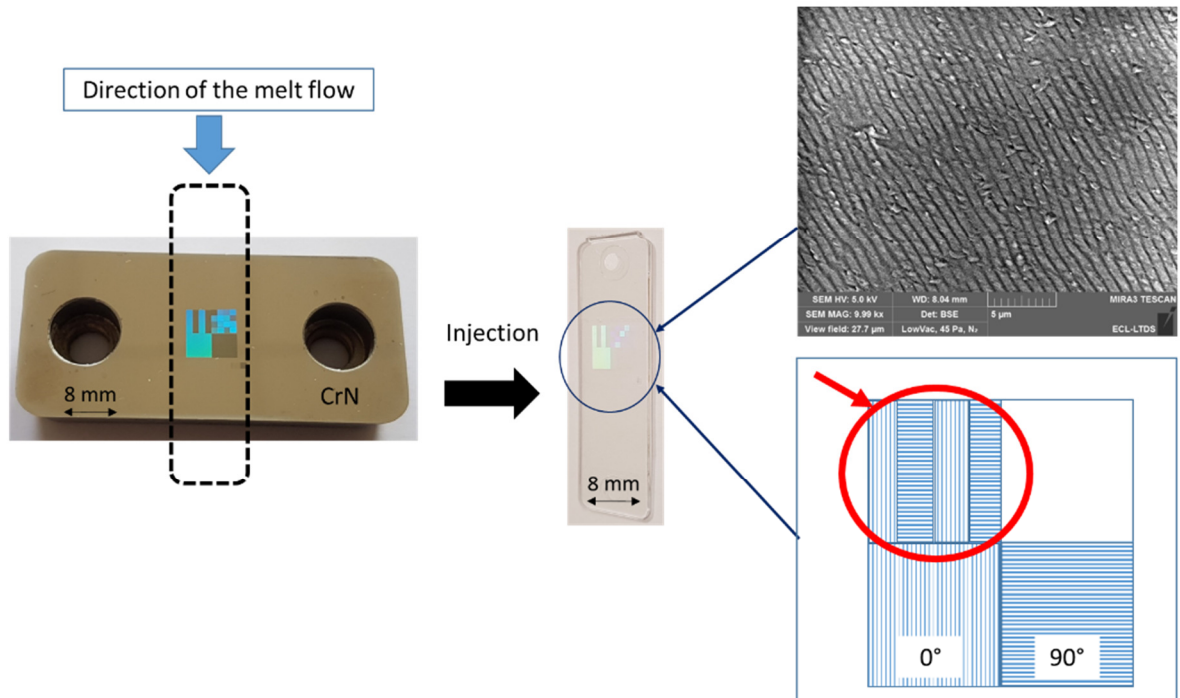


Figure IV-1: Substrate with CrN coating and a photograph of the injected PC sample and the corresponding SEM image of the replicated ripples features.

The features were obtained by femtosecond laser irradiation and they are called ripples [26], [27]. In our case, the fine ripple features diffract light as seen in Figure IV-1. The various colors were obtained by having varying orientations of the ripple features. For example, in the areas appearing as dark, the ripples are horizontal whereas, in the areas appearing as bright, ripples are vertical. In our paper, only the surrounded area (in Figure 1) was studied. The period of the ripples was ranging from approximately 600 nm to 900 nm. Their height was a few hundred nanometers.

IV.3.2 Polymers

The experiments were carried out with three polymers. We used one polyolefin: a polypropylene homopolymer (PP) PD702 produced by Lyondellbasell (Rotterdam, Nederland). This resin is typically used in injection molding applications. The Acrylonitrile Butadiene Styrene (ABS) HD M203FC from Lanxess (Cologne, Germany) is an injection molding grade polymer with high flowability. Polycarbonate (PC) MAKROLON 2458 from Bayer (Leverkusen, Germany) was used as well. Tableau IV-2 presents the data sheets of the three polymers provided by the suppliers.

Property	Unit	PP		ABS		PC	
Molding shrinkage	%	ISO 294.4	0.7- 2.5	ISO 294-4	0.4-0.7	ISO 294.4	0.5-0.7
Density	kg.m ⁻³	ASTM D792	900	ISO 1183	1050	ISO 1183	1200
Melt Flow Rate	g/10 min	ASTM D1238	35 (203°C / 2.16 kg)	ISO 1133	31 (220°C / 10 kg)	ISO 1133	20 (300°C / 1.2 kg)
Vicat (softening temperature)	°C	ISO 306	88 (50N; 50°C/h)	ISO 306	99 (50N; 50°C/h)	ISO 306	145 (50N; 50°C/h)
Melt temperature range	°C	-	no data from the supplier but usually 180 - 220	-	220-260	-	280-320

Tableau IV-2: Data sheets for PP, ABS and PC from the suppliers

The drying of the plastics prior to processing is essential for removing any moisture on the surface or that is adsorbed in hygroscopic polymers that could turn into steam with the temperature increase. Therefore, the two materials (ABS and PC) used in this research went through desiccant drying and dehumidifying cycles before the trials. The use of PP, for its part, does not require drying because it has a low moisture absorption (less than 0.2%) [28].

IV.3.3 Rheological measurements

A Rosand RH 2200 series capillary rheometer from the Malvern Company was used to determine material flow and deformation properties under conditions of high shear rate, high force and at elevated temperatures. A dynamic range of speeds from 100 to 30 000 s⁻¹ was used. Tests were performed at 200 °C for PP, 240°C for ABS and 300°C for PC, which are the melt temperature used in the injection molding process. The twin bore measurement principle allowed simultaneous measurements. The inlet pressure drop at the die and the absolute viscosity were determined using the Bagley method [29]. Before measurements PC and ABS were dried according to the manufacturing process guide.

IV.3.4 Injection molding and data acquisition system

Injection molding was carried at the “Institut Technique et Chimique de Lyon” (ITECH). The injection-molding trials were conducted on Demag SYSTEC 35-200 injection molding machine with a 25 mm screw diameter. A simple geometry of the part was used in this study, as shown in Figure IV-2, which displays a photograph of the final molding. It consisted of one part and a runner system, including a sprue. The gate is a fan gate with a thickness of 1 mm. The mold design was made in a manner that ensures absolute vacuum tightness (with the use of a sealing ring and plug) during the injection process to help the venting of the cavity of the mold (without interfering with the pressure measurement). The effect of the vacuum can then be analyzed.

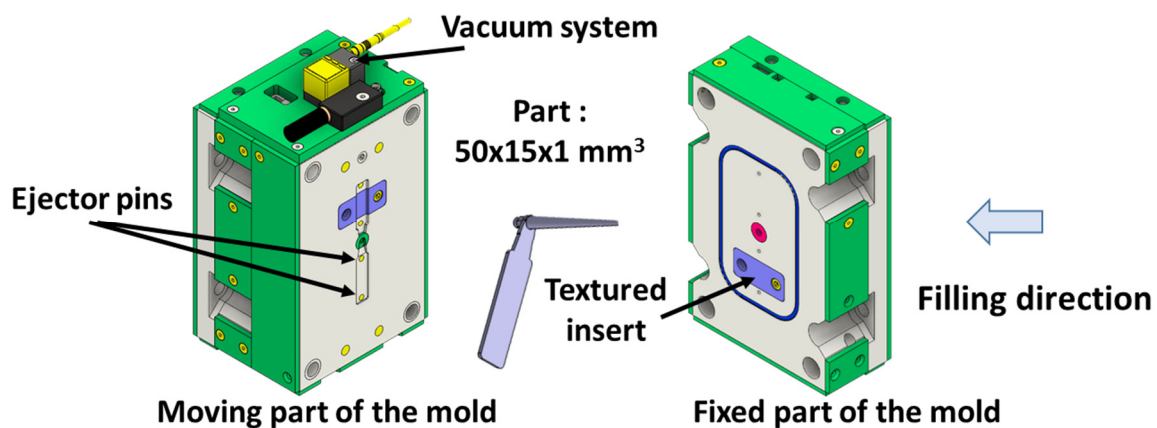


Figure IV-2: Scheme of the molded system and the molded part.

A data acquisition system for process monitoring and data recording was used. Temperature sensors are present in the mold and pressure sensors in the injection molding machine. In the mold, two thermocouples were installed inside the cavity: one after the gate and one at the end of the cavity faced to ejector pins (see Figure IV-2). It is possible to measure the temperatures of the textured area. In the machine, there is displacement sensors. The eDART System™ was used to control the system for plastic injection molding. More specifically, the eDART Process Control Software – Version 10 was used. Good reproducibility is determined by a constant machine pressure and temperature for each experimental condition. All values given in this study are taken from these sensors.

IV.3.5 Taguchi analysis

The Taguchi experiment method was carried out to analyze the influence of the testing parameters on the replication quality of the different polymers and substrates. This method is essential in resolving complex problems for optimizing the process. This fractional factorial design was called “orthogonal arrays”. A linear graph was also developed to systematically and easily allocate factors to the orthogonal arrays (according to the number of factors and

levels considered). This method permits to study the effects of process parameters using a small number of experiments without losing information [29], [30].

In this study, four molding factors are selected to study the filling quality of the features by the two polymers (PC and ABS), as seen in Tableau IV-3 and Tableau IV-4.

	Vacuum	Injection speed	Mold temperature	Packing pressure	Experimental conditions nomenclature
1	+	+	+	+	++++
2	+	+	+	-	+++-
3	+	-	-	+	+--+
4	+	-	-	-	+---
5	-	+	-	+	-+++
6	-	+	-	-	-+--
7	-	-	+	+	--++
8	-	-	+	-	---+

Tableau IV-3: Experimental design matrix.

Polymers	Level	Vacuum	Flow rate (cm ³ .s ⁻¹)	Mold temperature (°C)	Packing pressure (Pp/P _{com})
ABS	-	No	30	30	25%
	+	Yes	50	70	50%
PC	-	No	30	80	25%
	+	Yes	50	120	50%

Tableau IV-4: Range of machine parameter settings.

The holding pressure was linked to the commutation pressure value: it is determined as a percentage of the commutation pressure. For each polymer the V/P switchover pressure is constant for all trials. Indeed, whatever the insert and the process conditions, we maintained a switchover pressure with a difference less than 5%.

IV.3.6 Topographical measurements

Each sample chosen for measurement was randomly selected among 20 parts that were molded under the same combination of machine process parameters.

The mold insert and the replicated features were characterized with atomic force microscopy (AFM) from the Bruker Company, used in tapping mode. For each sample, the same region was examined. The origin of the axes was placed at the same corner of the texture, and the analyses were made at a given distance from this corner.

Topographical data processing was performed with the use of Altimap Premium 6.2 software, developed by the Altisurf Company; the Fourier angular spectrum is shown in a polar plot in this software for easy evaluation of the surface's isotropy (ISO 25 178). Then, a spectral analysis was used to determine the periodicity of the patterns from the calculation of the spatial frequencies; this spectrum was also obtained by a Fourier transform and was calculated for each line parallel to the X axis and then summed along the Y axis. The replication rate (or the filling percentage) (R) was determined as the power spectral density of the main peak of the replica divided by the power spectral density of the main peak of the insert [31].

The Taguchi design of the experiment was completed with the help of MINITAB 17. The parameters of Student's test (p) were calculated to correlate the parameters. If there were no significant interactions between the factors ($p > 0.05$), then a main effects plot was created. In our cases, p is always higher than 0.05. A main effects plot would therefore adequately describe the relationship between each factor and the response.

IV.3.7 Thermal measurements

For the thermal conductivity analysis, a Scanning Thermal Microscope (TopoMetrix) was used. A SThM is based on atomic force microscopy (AFM) using a specialized thermal probe instead of a conventional SiNx tip. For our study, the probe is thermo-resistive and is based on a Wollaston wire whose thermo-sensitive element is rhodium-platinum (10%) [32]. Here, the thermal probe is used both as a thermal sensor and a heater. The SThM has been successfully employed to measure the thermal conductivity of a wide variety of samples [33], [34].

In the present work, the "thermal conductivity contrast mode" was used for assessing the thermal conductivity of samples. The measurement principle is based on a thermal control circuit consisting of a Wheatstone bridge linked to a feedback loop to adjust the voltage applied to the bridge to keep the thermal probe at a constant temperature. When the thermal probe is in contact with the sample surface, heat flux is transferred from the thermal probe into the sample, depending on its thermal conductivity inducing a change in probe temperature. As the probe's electrical resistance depends on the temperature, a sample's thermal properties may be obtained by monitoring the change in the bridge voltage. This technique is known for being more sensitive to low thermal conductivities.

The assessment of thermal properties needs the application of a calibration process, with the thermal behavior of each probe being specific. We thus used reference samples of known thermal conductivity (certified by the LNE (National laboratory of Metrology)). The calibration

was performed with samples of Acetal copolymer ($k = 0.33 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), ceramic ($k = 1.61 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), TiAlV ($k = 6.5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), and Ti ($k = 19 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). For each sample, the heat dissipated by the probe from the bridge voltage is calculated, and the set of results gives the behavior of the thermal probe used. From this, we can deduce the thermal conductivity of unknown samples [35].

IV.4 Results

To identify robust parameters that ensure product quality, experiments for molding ripple mold inserts were conducted. The experimental results are as follows.

Figure IV-3 presents a comparison of two areas of two replicated samples in PC from the DLC insert. We can observe that the topography of the two 3D photographs are different as the corresponding average amplitude profile. Series 4 (+ - - -) (Figure IV-3 a)) has a magnitude of 75 nm, contrary to series 2 (+ + + -), for which the magnitude is almost 175 nm. This replication difference reflected a difference in the quality of the replication.

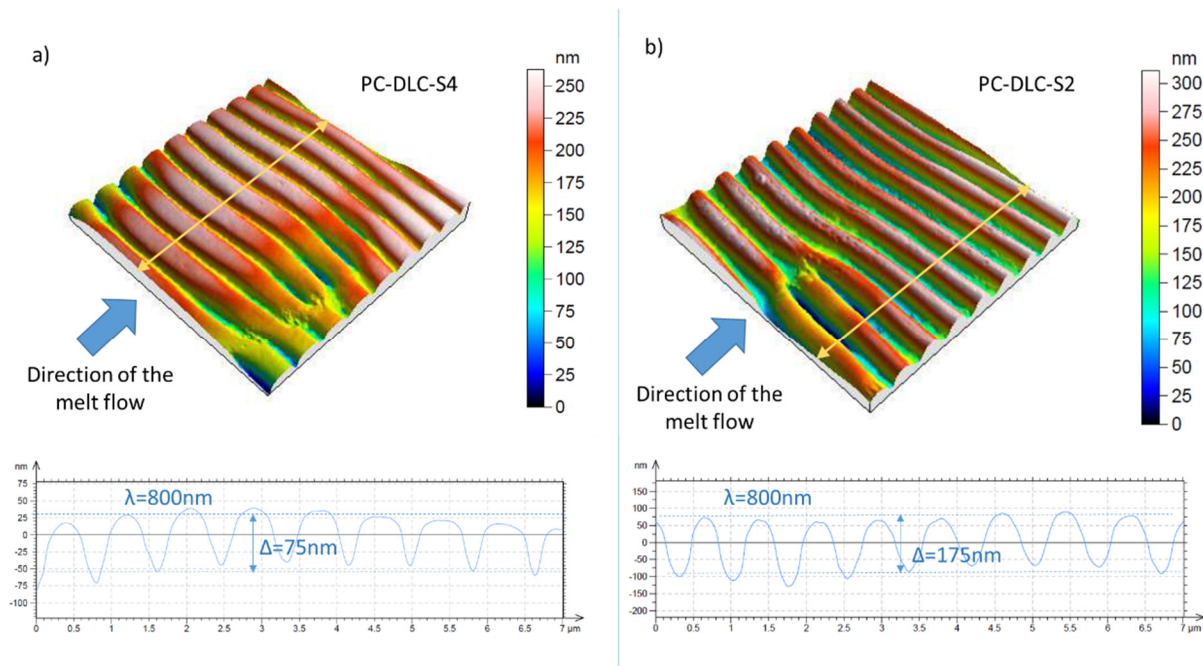


Figure IV-3: 3D graphs (obtained by AFM measurements) of the PC-textured surfaces replicated from DLC insert a) series 4 (+ - - -), b) series 2 (+ + + -) and the corresponding profile

IV.4.1 Analysis of replicated features

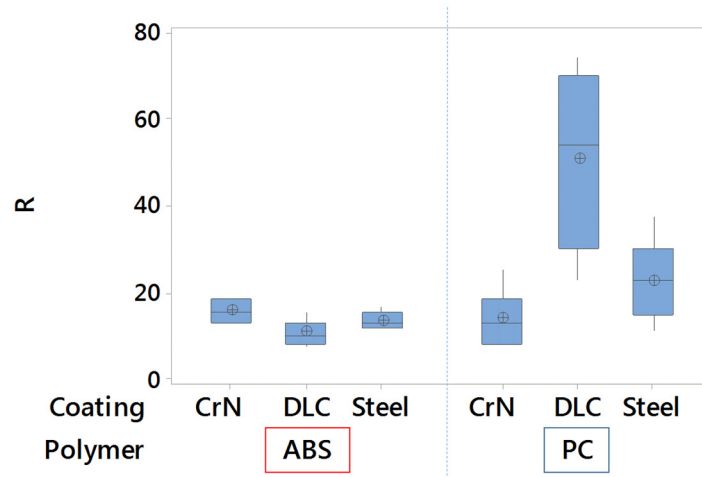


Figure IV-4: Ripples replication quality: filling percentage (R)

Figure IV-4 takes into account the totality of the samples of each Taguchi matrix. It shows the mean of the replication rate in accordance with the different substrates grouped by polymer used (PC or ABS). It can be noted that PC enables a better replication of the textures than does ABS. Moreover, we can notice that the coating has less influence for ABS than it does for PC on the replication quality. The choice of the coating is a key factor for PC irrespective of the injection conditions. Indeed, the DLC coating seems to significantly increase the replication quality.

IV.4.2 Capillary rheometer

We found that there are significant differences (regardless of the process parameters) in the quality of the replication between the two amorphous polymers: ABS and PC. An important point for this study is to take into account the “real” viscosity of the polymers during the injection process (at a high shear rate). In the microinjection molding process, the filling of the cavity is essential. During this step, the molten polymer has very high strains within the mold cavity. That determines the final quality of the part. This strain was estimated in the case of a laminar flow at a steady state without sliding at the wall interface. The theoretical shear rate in a slit of width (w) and thickness (e) is given by [36]:

$$\dot{\gamma} = \frac{6Q}{we^2} \quad (1)$$

With Q: injection speed in cm³/s.

In our case: w=1.5cm, e=0.10cm and the injection speed varies from 30 to 50 cm³/s. We obtain values of shear rates in the range of 12 000 to 20 000s⁻¹.

As we have pressure losses in the order of 20 to 50% in the cold runner, we suppose that the theoretical shear rate is about 10 000s⁻¹.

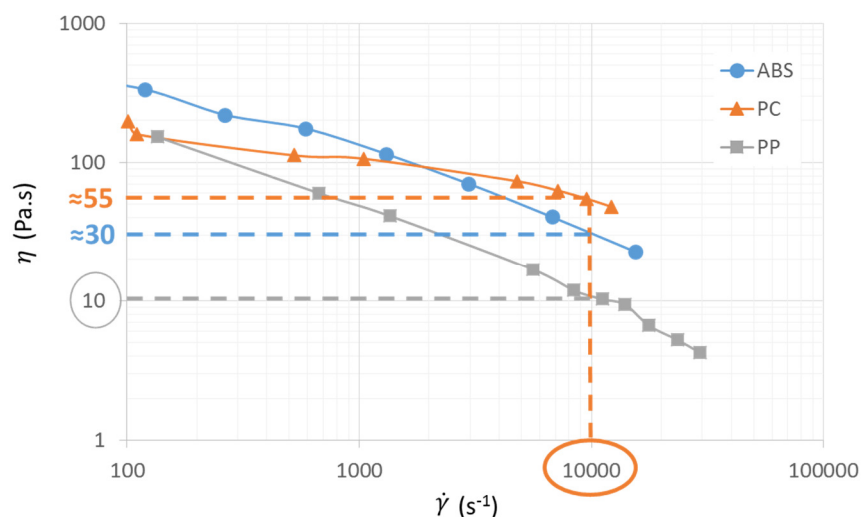


Figure IV-5: Shear viscosity (η) as a function of shear rate ($\dot{\gamma}$) at 200°C for PP, 240°C for ABS and 300°C for PC

Erreur ! Source du renvoi introuvable. shows the shear viscosity as a function of the shear rate. A significant difference is observed between the three polymers at 10000 s⁻¹, which is the theoretical shear rate for the injection parameters used here. At this shear rate, the viscosity PC is more than five times higher than the PP and two times greater than the ABS.

IV.4.3 Thermal measurements

To complete this study, another important point to take into account is the thermal conductivity of the insert. Following the process described in section 2.6, the thermal conductivities of CrN and DLC are deduced. Two set of measurements have been performed, and each measurement in one set has been repeated three times. The results are given in **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** We can note that the thermal conductivity of DLC is slightly weaker than that of CrN.

Thermal conductivity (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)		
CrN	Steel	DLC
3.5	26	2.2

Tableau IV-5: Thermal conductivity

IV.4.4 Detailed analysis of replicated features

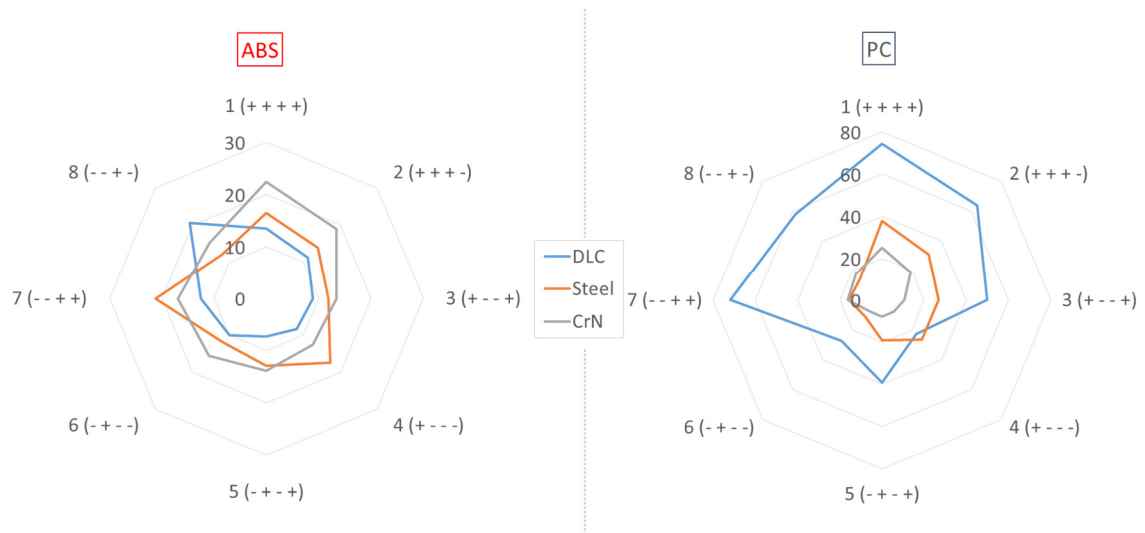


Figure IV-6: Average of replication rate for each substrate (steel, DLC and CrN) and polymers (PC and ABS) according to the nomenclature (see table 3)

Figure IV-6 shows the mean replication rate for each polymer and substrate according to the conditions of the Taguchi matrix. First, we observe that the replication rate change, for one polymer and one substrate, according to the process parameter. For example, process condition 1 (++++) is three times better in terms of replication quality than process condition 4 (+ ---). Moreover, for PC samples, we can note that, for the same processing condition, the DLC coating is better than the steel. Additionally, the steel is better than the CrN coating. However, for ABS samples, the performance of the substrate is not the same. For ABS samples, the DLC coating is the worse coating in terms of replication quality, except for process condition 8. For the other tests, the CrN coating seems to be better than steel (except for process conditions 4 and 7). The replication results of ABS could seem to be low. However, the distance between the features and the gate has to be considered. Indeed, the features were positioned 25 mm from the gate. Lucchetta et al. [36] showed that, at this distance, the replication rate of features was divided by 5 in comparison with features replicated at 3 mm from the gate.

IV.4.5 Analysis of Taguchi matrix

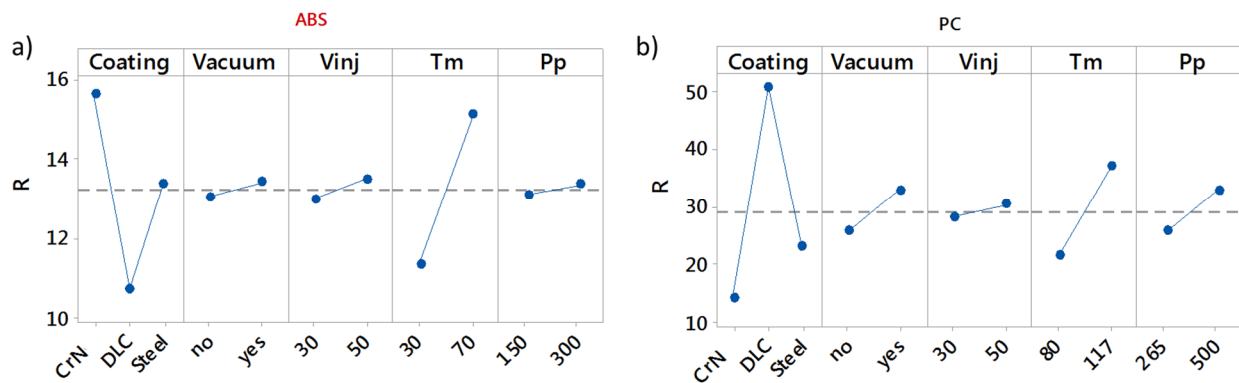


Figure IV-7: Main effect plot for a) ABS samples and b) PC samples

Figure IV-7 shows the main effect of various factors for PC samples. A main effect is the difference in the mean response between two levels of a factor. Each point represents the mean rate of replication for one level of a factor. The horizontal center line shows the mean rate of replication for all runs. Thus, we can observe that the mean rate of replication (R) is doubled for PC ($R \approx 30\%$) compared to ABS samples ($R \approx 13\%$).

Figure IV-7 b) indicates that the choice of the substrate has a significant effect on the replication quality for PC samples. The mold temperature is the second factor, followed by the presence of a vacuum and the holding pressure. However, the injection flow rate and the latter factor do not seem to be primordial factors in the quality of replication.

Figure IV-7 a) presents the main effect plot of various factors for ABS samples. For ABS samples, the choice of the insert substrate (coating) is the key factor, closely followed by the mold temperature (Tm). The 3 other factors (the presence of a vacuum, the injection flow rate and the holding pressure) do not appear to play a key role in the replication quality of ABS samples.

IV.4.6 Taguchi analysis for each polymer and each substrate

Figure IV-8 and Figure IV-9 present a more precise analysis of each Taguchi matrix (each polymer and each insert coating).

- **ABS**

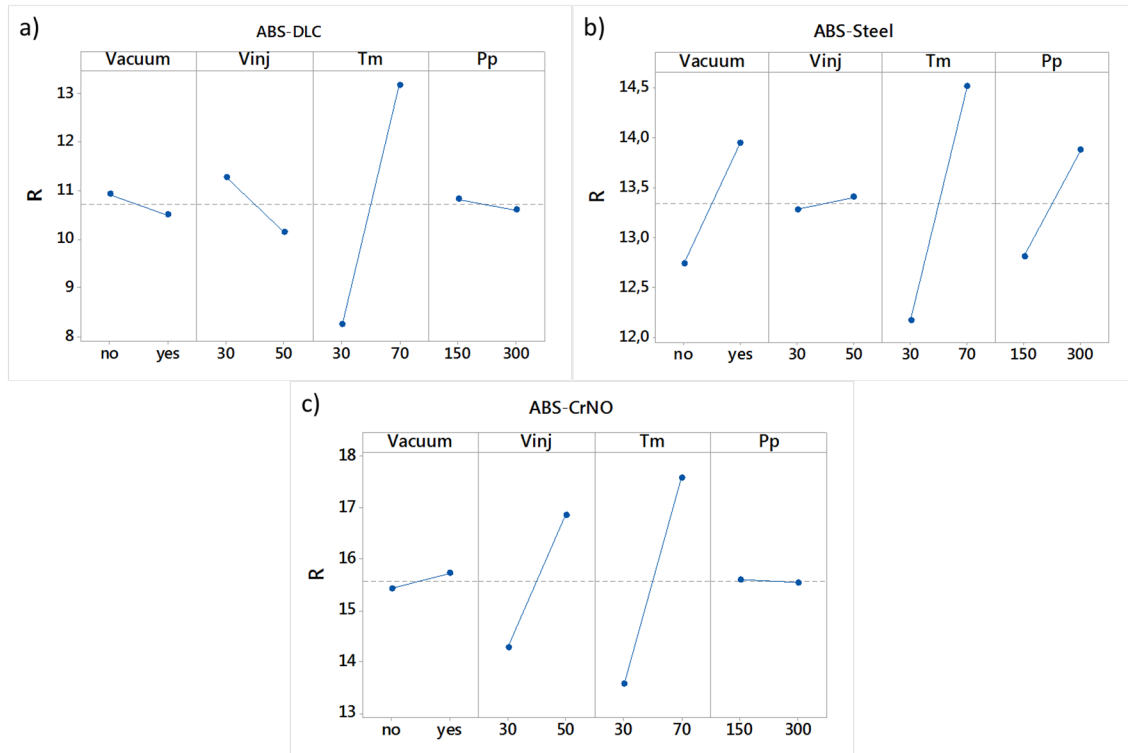


Figure IV-8: Diagrams of main effects for ABS samples

Figure IV-8 shows that the most important process parameter (except for the insert coating and the polymer injected) is the mold temperature, irrespective of the insert used. Indeed, an increase in the temperature of the mold improves the quality of the replication. For the other parameters we observed some variations of the replication rate, but we think that they are not be significant.

- **PC**

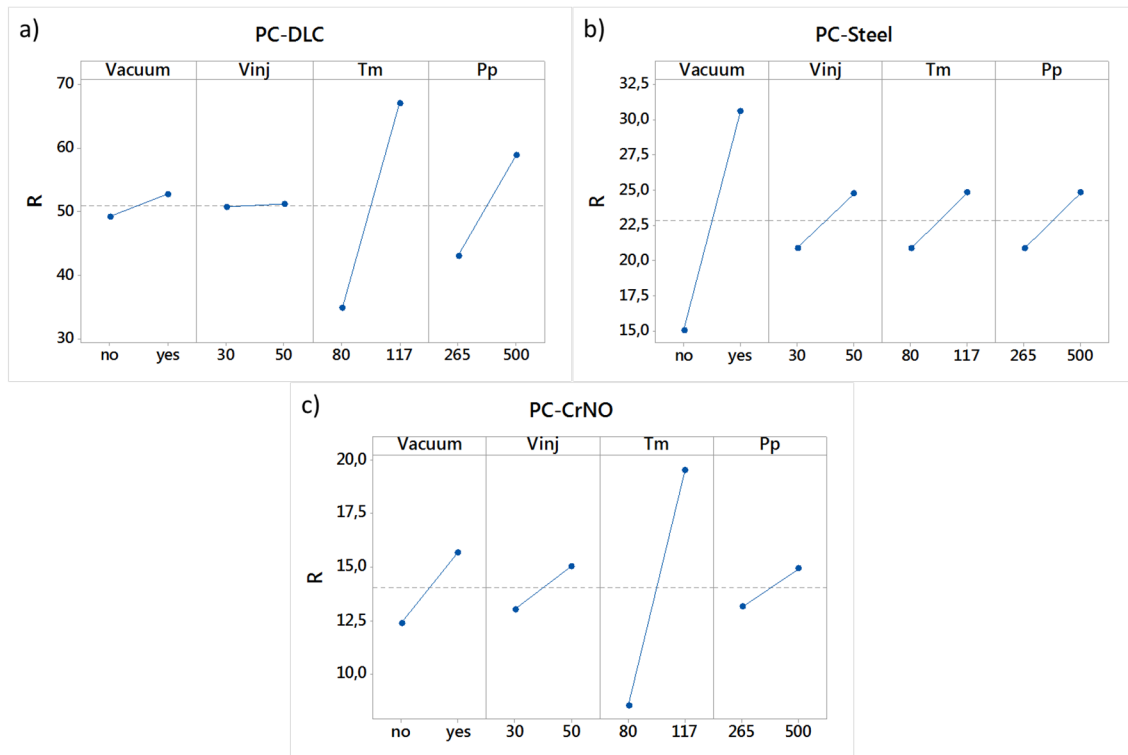


Figure IV-9: Diagrams of main effects of PC samples

Figure IV-9 presents diagrams of the main effects of PC samples. Two types of behaviors can be highlighted. The first behavior includes the two coating inserts (CrN and DLC). Indeed, study of the corresponding samples shows that the main effect is the mold temperature. In contrast, the second block represents the steel insert. In this case, the main effect is the presence of a vacuum. A vacuum enables a doubling of the replication rate from 15% to 30%. The other three factors are less important.

IV.4.7 PP replication quality

We observed that PC samples replicated better ripples than did ABS samples. Nevertheless, PC is more viscous than ABS at a high shear rate. To understand which parameter is important for the replication quality, we injected a few samples in a semicrystalline polymer (PP) for comparison purposes. The insert used for these tests is the DLC coating because it is the one that permits a better replication rate. For this experiment, pieces were injection molded on the DLC insert by varying the injection flow rate from 30 cm³/s (V_{inj}30) to 50 cm³/s (V_{inj}50).

Tests conditions	Replication rate (%)	Standard deviation (%)
V _{inj} 30	60.8	9.0
V _{inj} 50	39.9	6.8

Tableau IV-6: Replication Rate of PP sample on DLC insert

Tableau IV-6 shows the difference in the replication quality obtained under two different conditions. We note that, in these conditions, the smaller injection speed increases the replication quality by approximately 20%. For this polymer, only two conditions have been studied. These conditions permit us to discriminate the results presented in the discussion.

IV.5 Discussion

The quality of replication depends on the features filling. During this dynamic phase, the molten polymer is in contact with the “cold” cavity. A frozen layer is thus created. The filling may therefore be related to the flowability of the polymer, its spreading on the mold and the thickness of the frozen layer.

The viscosity of each polymer at the experimental shear rate is presented in Figure IV-10. This figure summarizes some results of the replication rate presented earlier. It presents the replication rate of three different polymer samples (ABS, PC and PP) obtained using the DLC-coated mold insert.

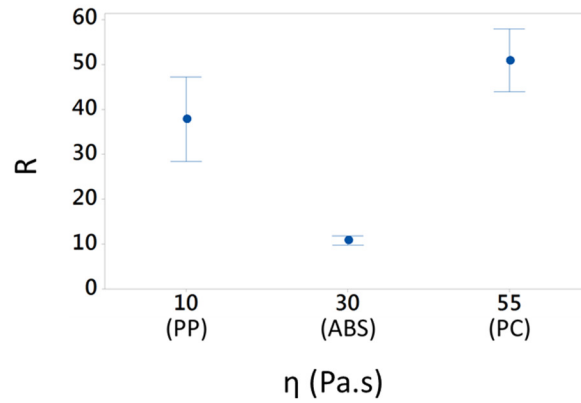


Figure IV-10: Rate of replication (R) as a function of the value of experimental shear viscosity (η) for the three polymers using the DLC-coated mold insert

Figure IV-10 shows that PP enabled better replication than ABS. Additionally, PC had a higher replication rate in most cases. When considering the replication quality and the viscosity of PC and ABS, the most viscous polymer had the best replication quality. The viscosity of the polymer therefore could not predict the replication quality.

We noticed that the viscosity of the polymer does not in our case appear to be the crucial parameter in the filling of submicron features. Controlling the size of the frozen layer should be, in contrast, an important factor. In this way, different variables must be taken into account: the role of the mold material and the process parameters.

Concerning the mold material, the smallest values of thermal conductivity were observed for the coating (DLC). This coating produced the highest replication quality. The DLC coating might play the role of a thermal barrier. The thermal inertia is also taken into account to decrease the growth rate of the frozen layer. To increase the replication rate, regardless of the process parameters, the value of the thermal conductivity should be near the value of DLC, i.e., 2.2 W/(m.K).

To control the thickness of the frozen layer, the process parameters could also be varied. Figure IV-11 summarizes Figure IV-8 and 8. We can observe that the mold temperature is the key process parameter to increase the replication quality, irrespective of the polymer (ABS or PC). These results were confirmed by prior work with different systems and polymers [14,17]. These results strengthen the idea that the replication quality seems to be mainly linked to the size of the frozen layer. Indeed, the thickness of the frozen layer decreases with an increase in mold temperature. The polymer may better fill the cavity, thus increasing the replication quality.

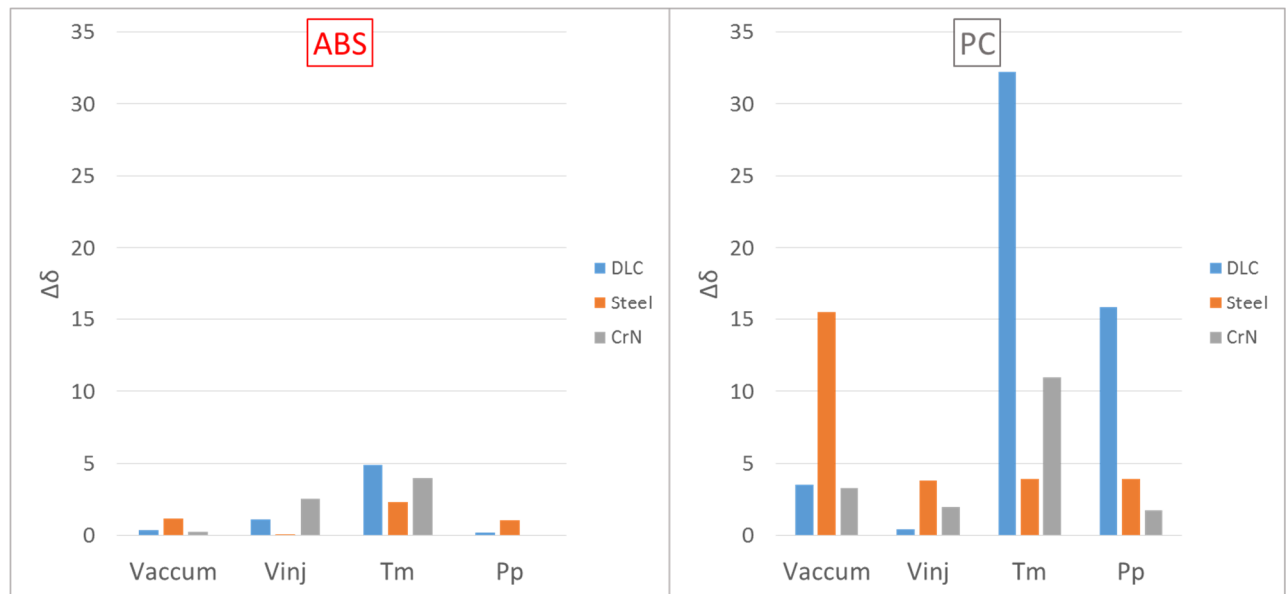


Figure IV-11: Difference of main effect for ABS and PC.

Surprisingly, the replication results for PC using the uncoated steel insert were different from those obtained using the DLC and CrN-coated mold inserts. Indeed, we can see that the presence of a vacuum for the steel insert is the main factor to increase the replication of the nanostructure (contrary to the mold temperature for the DLC and CrN-coated inserts). This result may be explained by a flow of PC to the wall depending on the insert. Therefore, to replicate nanostructures, coatings with high thermal barrier properties should be used, when possible, and the first process parameter to take into account would be the mold temperature or the use of a vacuum during the injection molding process. In the case of microinjection molding of microparts, Sorgato et al. have shown the negative effect of the vacuum, they attribute this effect to the removal of warm air from the cavity which decreases the mold temperature during the process [38]. These results show the mean difference between the microparts, and here, micro-textured parts in microinjection molding.

Moreover, the adhesion between the polymer melt and the injection mold should be as important to allow a good filling of submicron cavities. Conclusions will be based on a recent study addressing the wetting properties of polymer melt [25]. Figure 12 presents this research,

focusing on the study of the interface between different coatings and polymer melts. For this study, the same coatings, polymers and temperatures were used.

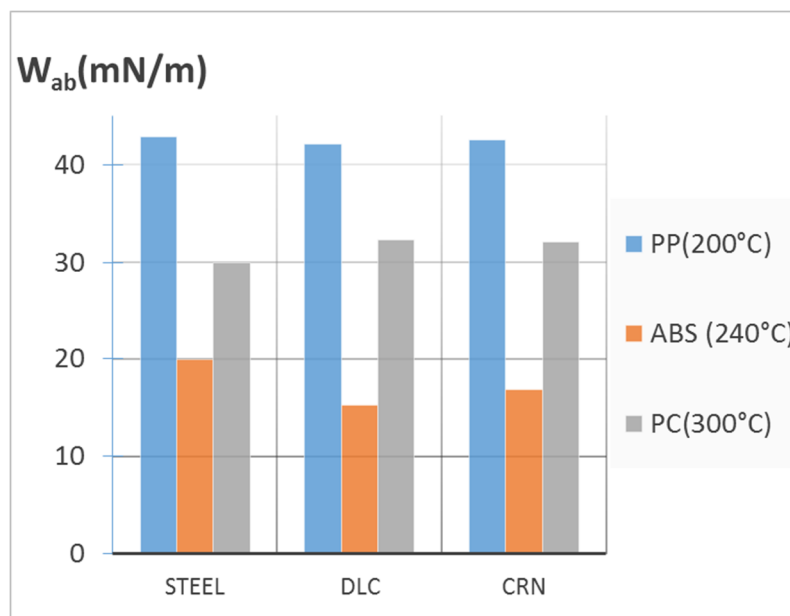


Figure IV-12: Work of adhesion (W_{ab}) between each polymer and each substrates

Figure IV-12 presents the works of adhesion between the different substrates and the three polymers at high temperature. By definition, the work of adhesion W_{ab} is the work that must be done to separate two adjacent phases a and b of a liquid-liquid or liquid-solid interface. We can observe that the calculation of W_{ab} is equal between the different coatings for a given polymer. Moreover, this value is completely different between the different polymers. We can observe that the adhesion between the mold and PP is higher than the adhesion between the mold and PC and that between the mold and ABS. To fill the ripples in the dynamic injection, it might be necessary to reach works of adhesion values higher than 20 mN/m.

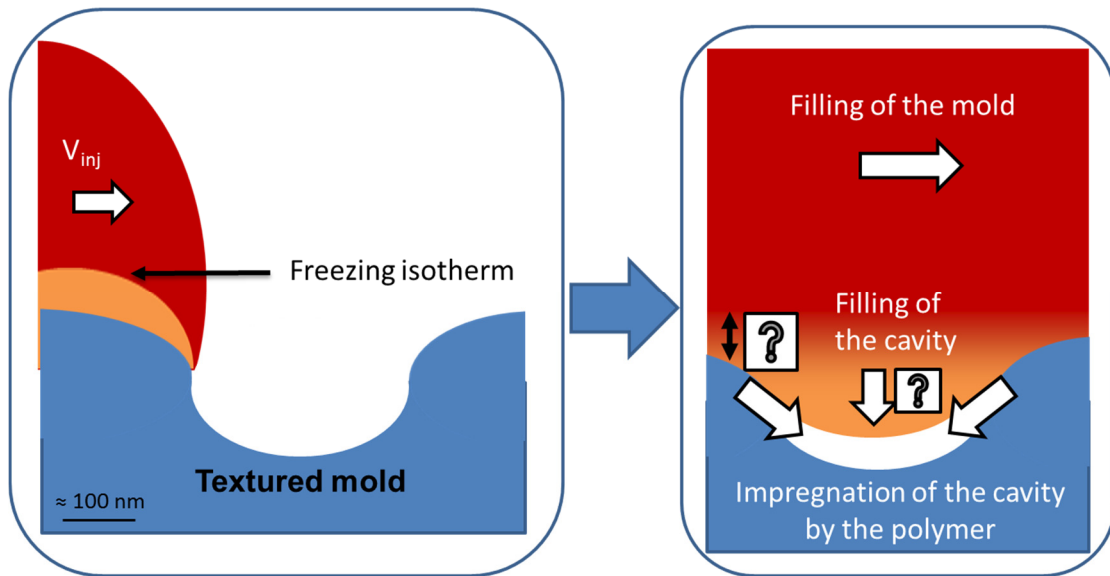


Figure IV-13: Scheme gathering the assumptions related to the filling of the ripples

Figure IV-13 attempts to summarize this work. For better replication, attention needs to focus on a high mold temperature and a low thermal conductivity of the mold for retarding the growth of the frozen layer. In addition, the polymer needs to be impregnated well (high adhesion energy).

However, it is important to avoid too much adhesion between the solid part and the injection mold during the demolding stage. We can also imagine that an important shrinkage of the polymer could be able to counter this negative effect. For the PP, our first study [31] showed that the replication quality mostly depends on the crystallization and the relaxing stress in PP. For this reason, to avoid having to take these problems into account, we prefer in this study to base our research on amorphous polymers (ABS and PC).

IV.6 Conclusions

Micro-injection molding is one of the key technologies for the fabrication of samples with submicron features (mass production at low cost). This research investigates the influence of most of the parameters (polymer injected, process parameters and the mold) to be considered in the injection molding process. The following conclusions can be drawn from this study.

- Ripples (submicron features) can be successfully filled by a conventional injection molding machine.
- By the Fourier spectral analysis, a specific ration was defined and a robust method was carried out to quantify the reproduction quality of inhomogeneous anisotropic features.
- A relevant use of the Taguchi method permits prioritization of the parameters to maximize replication quality.
- For amorphous polymers, the replication quality essentially depends on the dynamic filling. To increase the feature filling, the frozen layer needs to be as small as possible for as long as possible. So, the value of the thermal diffusivity of the coating on the mold should be less than $2.2 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$, and the mold temperature must be high. Moreover, a well filling of cavities is also obtained by good adhesion between the polymer melt and the mold. In our case, the work of adhesion must be higher than 20 mN/m .
- However, the viscosity at the experimental process shear rate does not seem to predict the replication quality because the most viscous polymer (PC) better replicates the features.

The processing conditions (mold temperature and presence of a vacuum), mold material (thermal inertia) and adhesion between the polymer melt and the mold could not be treated separately because the final quality of the micro-parts depends on all of these factors in the case of amorphous polymers.

Acknowledgements

The authors are grateful to Cyril Mauclair (Hubert Curien Laboratory, GIE Manutech USD) and Michel Martin (HEF group) for providing the needed samples for this work and to Camille Laurent for her help in this study.

We also thank the LNE (National Laboratory of Metrology) for the certification of the samples' thermal conductivity used for SThM calibration.

This work was supported by the French Ministry of Research.

References:

- [1] A. Chandekar *et al.*, « Fabrication of stamps for microcontact printing by injection molding », *Microelectron. Eng.*, vol. 85, n° 1, p. 187-194, janv. 2008.
- [2] B. R. Whiteside, M. T. Martyn, P. D. Coates, P. S. Allan, P. R. Hornsby, et G. Greenway, « Micromoulding: process characteristics and product properties », *Plast. Rubber Compos.*, vol. 32, n° 6, p. 231-239, août 2003.
- [3] R. Ruprecht, T. Gietzelt, K. Müller, V. Piotter, et J. Haußelt, « Injection molding of microstructured components from plastics, metals and ceramics », *Microsyst. Technol.*, vol. 8, n° 4-5, p. 351-358, août 2002.
- [4] J. Chu, M. R. Kamal, S. Derdouri, et A. Hrymak, « Characterization of the microinjection molding process », *Polym. Eng. Sci.*, vol. 50, n° 6, p. 1214-1225, juin 2010.
- [5] C. A. Griffiths, S. S. Dimov, E. B. Brousseau, et R. T. Hoyle, « The effects of tool surface quality in micro-injection moulding », *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 189, n° 1-3, p. 418-427, juillet 2007.
- [6] J. Giboz, T. Copponnex, et P. Mélé, « Microinjection molding of thermoplastic polymers: morphological comparison with conventional injection molding », *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 19, n° 2, p. 025023, févr. 2009.
- [7] S. Versavaud, G. Régnier, G. Gouadec, et M. Vincent, « Influence of injection molding on the electrical properties of polyamide 12 filled with multi-walled carbon nanotubes », *Polymer*, vol. 55, n° 26, p. 6811-6818, décembre 2014.
- [8] M.-S. Huang, C.-J. Li, J.-C. Yu, Y.-M. Huang, et L.-C. Hsieh, « Robust parameter design of micro-injection molded gears using a LIGA-like fabricated mold insert », *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 209, n° 15-16, p. 5690-5701, août 2009.
- [9] P. Bizi-bandoki, S. Valette, E. Audouard, et S. Benayoun, « Effect of stationary femtosecond laser irradiation on substructures' formation on a mold stainless steel surface », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 270, p. 197-204, avril 2013.
- [10] O. Raimbault *et al.*, « The effects of femtosecond laser-textured Ti-6Al-4V on wettability and cell response », *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 69, p. 311-320, décembre 2016.
- [11] S. Hammouti *et al.*, « Elaboration of submicron structures on PEEK polymer by femtosecond laser », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 327, p. 277-287, février 2015.
- [12] B. Sha, S. Dimov, C. Griffiths, et M. S. Packianather, « Investigation of micro-injection moulding: Factors affecting the replication quality », *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 183, n° 2-3, p. 284-296, mars 2007.
- [13] J. Zhao, R. H. Mayes, G. Chen, H. Xie, et P. S. Chan, « Effects of process parameters on the micro molding process », *Polym. Eng. Sci.*, vol. 43, n° 9, p. 1542-1554, sept. 2003.
- [14] M. Matschuk et N. B. Larsen, « Injection molding of high aspect ratio sub-100 nm nanostructures », *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 23, n° 2, p. 025003, 2013.
- [15] H. Ito, H. Suzuki, K. Kazama, et T. Kikutani, « Polymer structure and properties in micro- and nanomolding process », *Curr. Appl. Phys.*, vol. 9, n° 2, p. e19-e24, mars 2009.
- [16] V. Kalima *et al.*, « Transparent thermoplastics: Replication of diffractive optical elements using micro-injection molding », *Opt. Mater.*, vol. 30, n° 2, p. 285-291, oct. 2007.
- [17] N. Zhang, J. S. Chu, C. J. Byrne, D. J. Browne, et M. D. Gilchrist, « Replication of micro/nano-scale features by micro injection molding with a bulk metallic glass mold insert », *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 22, n° 6, p. 065019, juin 2012.

- [18] U. M. Attia, S. Marson, et J. R. Alcock, « Micro-injection moulding of polymer microfluidic devices », *Microfluid. Nanofluidics*, vol. 7, n° 1, p. 1, juill. 2009.
- [19] B. Saha, W. Q. Toh, E. Liu, S. B. Tor, D. E. Hardt, et J. Lee, « A review on the importance of surface coating of micro/nano-mold in micro/nano-molding processes », *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 26, n° 1, p. 013002, 2016.
- [20] C. A. Griffiths *et al.*, « A novel texturing of micro injection moulding tools by applying an amorphous hydrogenated carbon coating », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 235, p. 1-9, nov. 2013.
- [21] C. Rytko, P. M. Kristiansen, et A. Neyer, « Iso- and variothermal injection compression moulding of polymer micro- and nanostructures for optical and medical applications », *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 25, n° 6, p. 065008, juin 2015.
- [22] J. M. Stormonth-Darling, R. H. Pedersen, C. How, et N. Gadegaard, « Injection moulding of ultra high aspect ratio nanostructures using coated polymer tooling », *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 24, n° 7, p. 075019, juill. 2014.
- [23] B. Saha, E. Liu, S. B. Tor, N. W. Khun, D. E. Hardt, et J. H. Chun, « Anti-sticking behavior of DLC-coated silicon micro-molds », *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 19, n° 10, p. 105025, oct. 2009.
- [24] P. Bizi-Bandoki, S. Benayoun, S. Valette, B. Beaugiraud, et E. Audouard, « Modifications of roughness and wettability properties of metals induced by femtosecond laser treatment », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, n° 12, p. 5213-5218, avril 2011.
- [25] J. Vera, E. Contraires, A.-C. Brulez, M. Larochette, S. Valette, et S. Benayoun, « Wetting of polymer melts on coated and uncoated steel surfaces », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 410, p. 87-98, juillet 2017.
- [26] C. Mauclair *et al.*, « Ultrafast laser micro-cutting of stainless steel and PZT using a modulated line of multiple foci formed by spatial beam shaping », *Opt. Lasers Eng.*, vol. 67, p. 212-217, avril 2015.
- [27] J. Houzet, N. Faure, M. Larochette, A.-C. Brulez, S. Benayoun, et C. Mauclair, « Ultrafast laser spatial beam shaping based on Zernike polynomials for surface processing », *Opt. Express*, vol. 24, n° 6, p. 6542-6552, mars 2016.
- [28] J.-P. Trotignon, J. Verdu, M. Piperaud, et A. Dobraczynski, *Précis de matières plastiques - Structures - Propriétés - Mise en oeuvre et normalisation*, 4ème Edition. Paris: NATHAN, 1989.
- [29] P. Sharma, A. Verma, R. K. Sidhu, et O. P. Pandey, « Process parameter selection for strontium ferrite sintered magnets using Taguchi L9 orthogonal design », *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 168, n° 1, p. 147-151, sept. 2005.
- [30] W. H. Yang et Y. S. Tarng, « Design optimization of cutting parameters for turning operations based on the Taguchi method », *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 84, n° 1-3, p. 122-129, décembre 1998.
- [31] J. Vera, A.-C. Brulez, E. Contraires, M. Larochette, S. Valette, et S. Benayoun, « Influence of the polypropylene structure on the replication of nanostructures by injection molding », *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 25, n° 11, p. 115027, 2015.
- [32] R. B. Dinwiddie, R. J. Pylkki, et P. E. West, « Thermal conductivity contrast imaging with a scanning thermal microscope », *Therm. Conduct.*, vol. 22, p. 668-668, 1993.
- [33] T. Borca-Tasciuc, « Scanning probe methods for thermal and thermoelectric property measurements », *Annu. Rev. Heat Transf.*, vol. 16, n° 1, p. 211-258, 2013.
- [34] F. A. Guo, N. Trannoy, et D. Gerday, « An application of scanning thermal microscopy: Analysis of the thermal properties of plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia thermal barrier coating », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 25, n° 7, p. 1159-1166, mai 2005.

- [35] F. A. Guo, N. Trannoy, et J. Lu, « Characterization of the thermal properties by scanning thermal microscopy in ultrafine-grained iron surface layer produced by ultrasonic shot peening », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 96, n° 1, p. 59-65, mars 2006.
- [36] G. Lucchetta, D. Masato, M. Sorgato, L. Crema, et E. Savio, « Effects of different mould coatings on polymer filling flow in thin-wall injection moulding », *CIRP Ann. - Manuf. Technol.*, vol. 65, n° 1, p. 537-540, 2016.
- [37] H. Ito, Y. Yagisawa, T. Saito, T. Yasuhara, T. Kikutani, et Y. Yamagiwa, « Fundamental Study on Structure Development of Thin-Wall Injection Molded Products », *Theor. Appl. Mech. Jpn.*, vol. 54, p. 263-268, 2005.
- [38] M. Chailly, « Influence des traitements de surface de moule dans le procédé d'injection-moulage : application aux défauts d'aspect », phd thesis, Villeurbanne, INSA, 2007.

Conclusion générale

L'objectif global de ces travaux de thèse était d'étudier la réplcation de textures submicroniques au moyen du procédé d'injection plastique. Un travail particulier a été réalisé en termes de recherche bibliographique, expérimentations et caractérisations (topographiques, chimiques, rhéologiques...) des différents matériaux utilisés et des pièces produites.

Dans un premier temps, la veille scientifique, proposée sous forme de revue bibliographique soumise au journal « Matériaux et Techniques », a permis d'orienter notre étude à la fois sur l'influence de la structure du polymère (amorphe/semi-cristallin), les propriétés du moule et les paramètres du procédé définissant les conditions de microinjection.

Il a notamment été observé que la structure des polymères avait une importance notable sur le procédé de microinjection. La connaissance de leurs différentes propriétés thermiques (T_g , T_f ...) et rhéologiques est essentielle dans le but d'une production de pièces de qualité, en particulier par microinjection. En effet, les faibles épaisseurs des cavités en microinjection génèrent l'augmentation de l'orientation moléculaire [1] puisque la relaxation des chaînes de polymères est empêchée par les vitesses de refroidissement plus importantes.

Les caractéristiques du moule, notamment les parties moulantes, sont aussi un facteur à prendre en compte. En effet, lors du remplissage de l'empreinte par le polymère fondu, il faut, à la fois, avoir une bonne imprégnation des microcavités par ce polymère (souvent synonyme d'une bonne adhésion polymère fondu/moule), et d'autre part, l'adhérence entre le polymère solidifié et le moule doit être minimisée pour éviter tout problème de « collage » et de déformation lors de l'éjection de la pièce. Les fonctions de bonne imprégnation polymère fondu/moule et de faible adhésion polymère solidifié/moule peuvent être obtenues par un dépôt sur la surface de l'empreinte. En effet, différentes études ont montré que des revêtements, à base de nitrures métalliques ou bien de DLC (Diamond Like Carbon) peuvent améliorer la durée de vie du moule, l'adhésion entre le polymère fondu et le moule, ou encore diminuer la friction lors de l'éjection de la pièce [2,3]. En revanche très peu de travaux prennent en considération l'influence du revêtement sur la thermique du contact, certainement aussi car la caractérisation de ces propriétés du moule nécessite des mesures de micro-thermique difficiles à mettre en œuvre.

Les conditions d'injection, fonction des différents paramètres intervenant lors du procédé, sont aussi d'une grande importance. Certains auteurs s'accordent pour dire que les températures de la matière et du moule, la vitesse d'injection et le maintien, impactent la qualité de réplcation des motifs de la pièce obtenue, cependant l'importance respective de ces paramètres entre eux sur les textures, diffère souvent d'un auteur à l'autre.

Notre travail avait donc pour but de contribuer à la compréhension des différents phénomènes impliqués dans la microinjection, tout en faisant une étude la plus globale possible afin de mieux appréhender la hiérarchisation des différents facteurs dans le procédé de microinjection.

Afin de nous inscrire dans une démarche économiquement réaliste pour un industriel susceptible de produire des pièces plastiques texturées en grande série, nous avons fait le choix de générer des motifs submicroniques sur des moules conventionnels au moyen du procédé laser à impulsion ultra-brève. Des processus d'interaction laser-matière spécifiques (différents du régime ablatif classique) permettent, sous certaines conditions, de former des motifs simples plus ou moins périodiques sous formes de « vaguelettes » (ou ripples) de centaines de nanomètres d'amplitude et de longueur d'onde. Cette technologie, développée depuis une dizaine d'année, reste encore confidentielle, mais les progrès qui ont été réalisés récemment en termes de vitesse de traitement des outillages et de résolution des textures sont très encourageants et peuvent supplanter le procédé LIGA. Ces textures, obtenues sur acier à moule nu ou revêtu, ont été réalisées sur la plateforme MANUTECH-USD de Saint-Etienne.

Une première étape a consisté à développer une nouvelle méthodologie pour caractériser ces textures et quantifier la qualité de réplcation de structures submicroniques, périodiques et plus ou moins anisotrope. A partir de caractérisations par microscopie à force atomique du moule et des pièces injectées, il s'est avéré que des analyses topographiques par transformée de Fourier associées au calcul d'un facteur d'anisotropie, étaient pertinents. Ils ont permis de déterminer un facteur de qualité de reproduction défini, comme la moyenne (analyse effectuée sur différentes zones bien précises du moule et de la pièce) du rapport des densités spectrales de puissance liée à la longueur d'onde principale de la pièce injectée dans des conditions données, sur celle du moule. Cette méthode quantitative est robuste ainsi que rapide à mettre en œuvre à partir d'images topographiques 3D des textures.

Nous avons ensuite caractérisé l'interface moule/polymère. Les énergies de surface des revêtements du moule dans une gamme de températures comprises entre 20° et 100°C ont été déterminées par la technique de la goutte posée. Puis, un protocole original de « mouillage à hautes températures » a été élaboré. Il permet de déterminer un angle de contact sur la ligne triple entre le polymère fondu et l'acier revêtu du moule. Parallèlement l'énergie de surface du polymère fondu a été déterminée à partir de la technique de la goutte pendante. La synthèse de ces différents résultats a permis de calculer le travail d'adhésion entre le polymère et le moule notamment à la température du polymère fondu. Il s'est avéré que les différences de travail d'adhésion entre un polymère donné et différents moules sont minces. Cependant, il y a des différences importantes en termes de travail d'adhésion entre les différents polymères (avec des valeurs variant entre 15 et 45 mN/m). Ces travaux ont fait l'objet d'une publication en 2017 dans la revue « Applied Surface Science ». Nous avons montré par la suite que pour un remplissage optimal des ripples, indépendamment des autres facteurs, le travail d'adhésion devait être supérieur à 20 mN/m.

L'étude approfondie que nous avons menée, sur les propriétés rhéologiques et chimiques de deux polypropylènes (PP) de grade MFR très différents, a mis en évidence que cette viscosité à basse vitesse de cisaillement n'avait pas d'effet sur le remplissage des cavités lors de la microinjection. En effet, dans les conditions d'injection, ces deux PP avaient des viscosités équivalentes à la température et au taux de cisaillement du procédé d'injection ($> 10^4 \text{ s}^{-1}$). En revanche, le processus de relaxation de contraintes du polymère en lien avec sa structure moléculaire, pendant la phase de refroidissement, s'est révélé être un facteur

important de la qualité de reproduction des motifs. Le polypropylène qui se relaxe le plus rapidement correspond à la pièce qui a la meilleure qualité de réplique. Cette propriété peut être en partie liée à la vitesse de cristallisation intrinsèque de chaque polymère semi-cristallin. Ces résultats ont été publiés en 2016 dans « Journal of Micromechanics and Microengineering ».

Afin d'approfondir ces résultats et les mettre en perspectives avec l'influence des paramètres du procédé tels que la vitesse d'injection, la température du moule, ...une étude globale, portant sur les paramètres liés au procédé, les différentes chimies de surface des moules et les polymères, a été menée. Au vu du nombre de facteurs à faire varier, ces travaux ont été réalisés en suivant une démarche statistique utilisant la méthode Taguchi. Des différences significatives dans les qualités de réplique en fonction des différents revêtements utilisés ont été observées. Dans notre cas, il s'est avéré qu'une valeur de conductivité thermique inférieure à $2,2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ est un seuil critique afin de maximiser le taux de réplication. Concernant les facteurs liés au procédé d'injection, la température du moule est le paramètre prépondérant afin d'augmenter la qualité de réplique.

Finalement, en considérant tous ces essais et analyses, la vitesse de croissance de la gaine solide semble être le phénomène déterminant la qualité de réplique. En effet, une faible valeur de conductivité thermique limitera la croissance de la gaine solide se formant au contact du polymère fondu sur le moule. De même, une température de moule élevée aura tendance à limiter la croissance de cette gaine. Plus l'épaisseur de la gaine solide est importante, plus le remplissage des microcavités présentes à la surface de l'empreinte sera compliqué. Cependant, une faible valeur de conductivité thermique du moule engendrera un plus grand temps de cycle pour produire une pièce. Il s'agit alors de trouver un compromis entre le temps de cycle admissible d'un point de vue industriel et la qualité des pièces produites.

La valeur de la viscosité à haut taux de cisaillement (et le MFR) des polymères ne semblent pas intervenir dans la qualité des pièces produites. Les paramètres les plus représentatifs dans la réplication de ripples, sont :

- l'adhésion entre le polymère fondu et le moule,
- l'épaisseur de la gaine solide (influencée principalement par la température du moule et sa conductivité thermique),
- les modes de relaxation de contraintes des polymères lors de la phase de solidification.

Pour conclure, les perspectives de ces travaux de thèse sont nombreuses.

Afin d'apporter des informations complémentaires sur le rôle de la gaine solide lors du remplissage des ripples, des capteurs de température et de pression ont été utilisés. Cependant, même si leur utilisation est nécessaire pour avoir des valeurs dans le moule, elles ne sont pas suffisantes pour suivre la croissance de la gaine solide. Pour cela, l'utilisation d'un outillage équipé d'un système d'imagerie *in situ* pourrait être la solution pour visualiser, et peut-être mesurer, l'évolution de l'épaisseur de la gaine solide au cours du temps. Ces travaux sont actuellement en cours d'élaboration au sein du laboratoire.

Enfin, dans notre cas, le nombre de pièces injectées (<1000 pièces) n'a pas eu d'influence sur la qualité des motifs présents sur les pièces obtenues. Or, l'endommagement des moules et des parties moulantes est une problématique industrielle forte. Ainsi, dans un souci d'application industrielle de ces résultats, le vieillissement des inserts, et plus particulièrement des textures, mériterait d'être mieux appréhendé.

Références :

- [1] Ito H, Yagisawa Y, Saito T, Yasuhara T, Kikutani T and Yamagiwa Y 2005 Fundamental Study on Structure Development of Thin-Wall Injection Molded Products *Theor. Appl. Mech. Jpn.* **54** 263–8
- [2] Chailly M 2007 *Influence des traitements de surface de moule dans le procédé d'injection-moulage : application aux défauts d'aspect* phd thesis (Villeurbanne, INSA)
- [3] Griffiths C A, Dimov S S, Brousseau E B and Hoyle R T 2007 The effects of tool surface quality in micro-injection moulding *J. Mater. Process. Technol.* **189** 418–27

Annexe 1 : Notations

a	paramètre sans dimension décrivant la transition entre le premier plateau newtonien et la loi puissance
A	Surface de contact de la pièce sur le noyau
ABS	Acrylonitrile Butadiène Styrène
AFM	Microscope à Force Atomique
b	pente de log en fonction de $\log \delta$ (similaire à la correction de Rabinowitch)
c	Chaleur spécifique
COC	Copolymère cyclo-oléfine
CrN	Nitrure de Chrome
CVD	Chemical Vapor Deposition
D	Diamètre du noyau
DLC	Diamond Like Carbon
e	Epaisseur
F_a	Force adhésive
F_c	Force de cisaillement
F_e	Force nécessaire à l'éjection de la pièce
FOTS	revêtement fluorooctatrichlorosilane
FS	revêtement fluorosilane
GD-OES	Spectroscopie à décharge luminescente
$h_{r,R}$	Hauteur de réplique (sur la pièce), r, du motif initial (sur le moule) R
HSQ	Revêtement Hydrogen Sisesquioxane
indice m	Concerne le moule
indice p	Concerne le polymère
IP	Indice de polymolécularité
k	déterminé à partir du module d'Young
L	Longueur de la pièce ou du capillaire
LIGA	Lithographie
m	coefficient de la loi puissance
MEB	Microscope Electronique à Balayage
MFI	"Melt Flow Index" (viscosité à faible cisaillement)
M_n	Masse molaire moyenne en nombre
MoN	Revêtement nitrure de molybdène
m_p	masse du polymère
M_w	Masse molaire moyenne en masse
M_z	Taille moyenne
ν	Coefficient de poisson du polymère
η	Viscosité

η_0	Viscosité à cisaillement nul
P	Densité spectrale de puissance moyennée
PA	Polyamide
PACVD	Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition
PBT	Polybutadiène Téréphtalate
PC	Polycarbonate
Pc	Pression commutation
PEHD	Polyéthylène Haute Densité
PET	Polyéthylène Téréphtalate
PI	Indice de polydispersité
Pm	Pression de maintien
PMMA	Polyméthacrylate de méthyl
PMP	Polyméthylpentène
POM	Polyoxyméthylène
PP	Polypropylène
PS	Polystyrène
PVC	Polychlorure de Vinyle
PVD	Physical Vapor Deposition
Q	Débit
$Q_{no-slip}$	Débit avec glissement
Q_{slip}	Débit sans glissement
Q_{tot}	Débit total
R	Rayon effectif de l'interface ou rayon du canal
R	Taux de réplique
R_c	Rayon du capillaire
S	Epaisseur maximale
Sa	Moyenne arithmétique de la surface
S_c	Paramètre d'étalement
SFE	Energie de surface
SiOC	revêtement organosilicone
T	Température
t_c	Temps de contact
T_e	Température d'éjection
T_f	Température de fusion
T_{fo}	Température du fourreau
T_g	Température de transition vitreuse
TiN	Nitrure de titane
T_m	Température du moule

T_M	Température de la matière
T_{no}	Température de non écoulement du polymère
T_p	Température à l'interface moule/polymère fondu
TPU	Polyuréthane thermoplastique
t_r	Temps de refroidissement
V	Vitesse
V_i	Vitesse d'injection
w	Largeur de la pièce
W_{ab}	Travail d'adhésion entre une solide a et un solide b
WN	Revêtement de nitrure de Tungstène
$\dot{\gamma}$	Taux de cisaillement
$\dot{\gamma}_c$	Viscosité du polymère dans le microsillon
$\dot{\gamma}_c$	Viscosité du polymère dans un rhéomètre capillaire
α	Coefficient de dilatation thermique du polymère
δ	Epaisseur de gaine solide
ΔP	Chute de pression
ΔT	Différence entre la température de ramollissement du polymère et la température du moule
θ	Angle de contact
λ	Longueur d'onde
λ	Constante de temps caractéristique de la relaxation
μ	Coefficient de friction
ρ	Densité
σ	Contrainte imposée
γ_L	Tension superficielle du polymère fondu
γ_s	Tension de surface
γ_s^d	Tension de surface dispersive
γ_{sL}	Tension de surface de l'interface solide-liquide
γ_s^p	Tension de surface polaire
Ω_s	Potentiel de démoulage

Annexe 2: Techniques de caractérisation

Les surfaces et les interfaces jouent un rôle important lors de la reproduction de nanostructures par injection. La rugosité, la morphologie et la forme précise des structures et des matériaux utilisés sont des paramètres clés qui déterminent les propriétés physico-chimiques des surfaces et des interfaces. Il faut donc les analyser pour mieux connaître leurs caractéristiques et leur impact dans la qualité de réplcation.

L'étude de la qualité de réplcation de pièces polymères nécessite l'utilisation de diverses méthodes expérimentales adaptées. Dans ce paragraphe, nous détaillerons les principales techniques de caractérisation de nos matériaux et surfaces. Nous verrons pour chacune d'elles, l'intérêt qu'elles présentent et les informations qu'elles peuvent apporter pour caractériser les échantillons qui nous intéressent. Le Tableau 0-1 répertorie les différentes méthodes utilisées.

Matériau analysé	Profondeur analysée	Méthode	Caractérisation
Granulés de polymère		SEC	Masses molaires
		DSC	T _f et T _g
		Goutte pendante	Tension de surface
		Rhéologie capillaire	Viscosité
Revêtements	Quelques nm	Goutte posée	Tension de surface
	De 0 à 5 µm	GD-OES	Composition chimique
Pièces injectées	Quelques nm	Goutte posée	Tension de surface
	< 2 µm	DRX	Cristallinité relative

Tableau 0-1: Méthodes de caractérisation chimiques et physiques des polymères permettant de mesurer les différentes propriétés et les profondeurs analysées correspondantes

La partie 1 décrit les matériaux utilisés ainsi que les techniques expérimentales employées pour analyser leurs propriétés. La partie 2 présente les conditions de fabrication d'échantillons. Puis, la partie 3 détaille l'étude des échantillons analysés pour quantifier leur taux de réplcation.

A2.1 Matériaux utilisés et leurs caractérisations

Dans cette annexe, nous détaillerons les polymères utilisés ainsi que la fabrication des pièces (presses et moules et plans d'expérience relatifs au procédé). Différentes techniques expérimentales ont été employées pour caractériser les matériaux intervenant dans le processus d'injection (matières injectées et moule d'injection) ainsi que la surface des pièces obtenues.

A2.1.1 Polymères

- PC (polycarbonate)

Le premier matériau amorphe étudié est le PC. Il s'agit d'un polymère composé de plusieurs unités identiques de bisphénol A connectées par des liaisons carbonate au niveau de la chaîne principale.

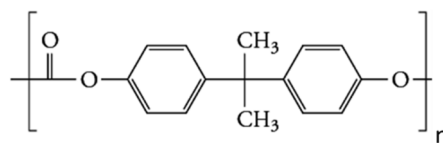


Figure 0-1: Représentation du polycarbonate

Il possède une masse moléculaire généralement assez élevée (entre 10000 et 200000 g/mol).

C'est un matériau très utilisé dans de nombreuses applications optiques grâce à sa transparence et une densité plus faible que le verre ($d=1,2 \text{ g.cm}^{-3}$). Comme la plupart des matériaux amorphes, il a un faible coefficient de retrait compris entre 0,5 et 0,8%. Sa température de transition vitreuse (T_g) est située aux environs de 150°C .

Il possède aussi de très bonnes résistances mécaniques dont une résistance aux chocs très élevée de -50°C à $+135^\circ\text{C}$. Sa dureté Vickers se situe aux environs de 12 Hv, son allongement à la rupture est de 120% et son module d'élasticité est de 2,5 GPa à température ambiante.

Economiquement, le PC est peu cher au vue de sa solidité et de sa transparence. Cependant, son principal inconvénient est sa faible résistance à l'abrasion et à la rayure. Aussi, il se dégrade progressivement lorsqu'il est exposé au soleil, à l'humidité ou aux expositions UV [1,2]. Cette dégradation se traduit par une diminution de ses propriétés mécaniques et par un jaunissement de celui-ci. Avant toute mise en œuvre, ce polymère doit être étuvé à 120°C pendant au moins 4h.

- ABS (styrénique)

L'ABS est un thermoplastique amorphe. C'est un ter-polymère. Il est synthétisé à partir de styrène (40 à 60%), d'acrylonitrile (15 à 35%) et de polybutadiène (5 à 30%) [3].

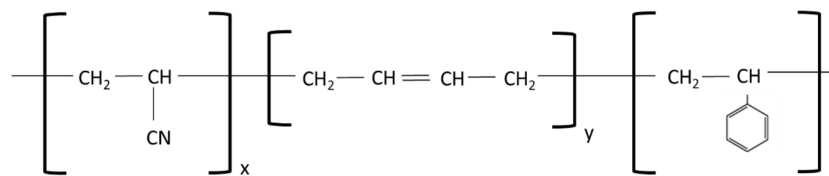


Figure 0-2: Représentation de l'ABS

La Figure 0-2 présente la formule de l'ABS. Comme le PC, on observe la présence de doubles liaisons C=C qui rendent ce polymère sensible à l'oxydation. Avant toute mise en œuvre, ce polymère doit être étuvé à 80-85°C pendant 2 à 4h.

L'ABS est couramment utilisé pour sa mise en œuvre aisée, sa résistance aux chocs et à la chaleur et sa grande rigidité.

- PP (polyoléfine)

Le polypropylène homopolymère (PPh) est synthétisé par copolymérisation radicalaire à partir du polypropylène monomère selon le procédé de Ziegler-Natta [4]. Lors de la synthèse, l'encombrement stérique du groupement méthyle favorise l'enchaînement tête-à-queue, ce qui donne une grande régularité chimique à la chaîne du polypropylène (voir Figure 0-3).

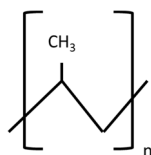


Figure 0-3: Représentation du PP

Sa conformation la plus stable est le PP isotactique avec les radicaux méthyles qui se trouvent tous du même côté du plan moyen de la chaîne. La régularité de la chaîne du polypropylène permet à ce matériau de cristalliser. Sous sa forme isotactique, sa cristallisation dépend des conditions de mise en œuvre et de la présence de charges ou d'agents nucléants [5]. La majeure partie des polypropylènes industriels sont isotactiques avec des taux de cristallinité élevés compris entre 50 et 70% [5].

A2.1.2 Rhéologie

La viscosité dynamique, η , est définie par le rapport de la contrainte de cisaillement par le taux de cisaillement. Elle est donnée en Pa.s.

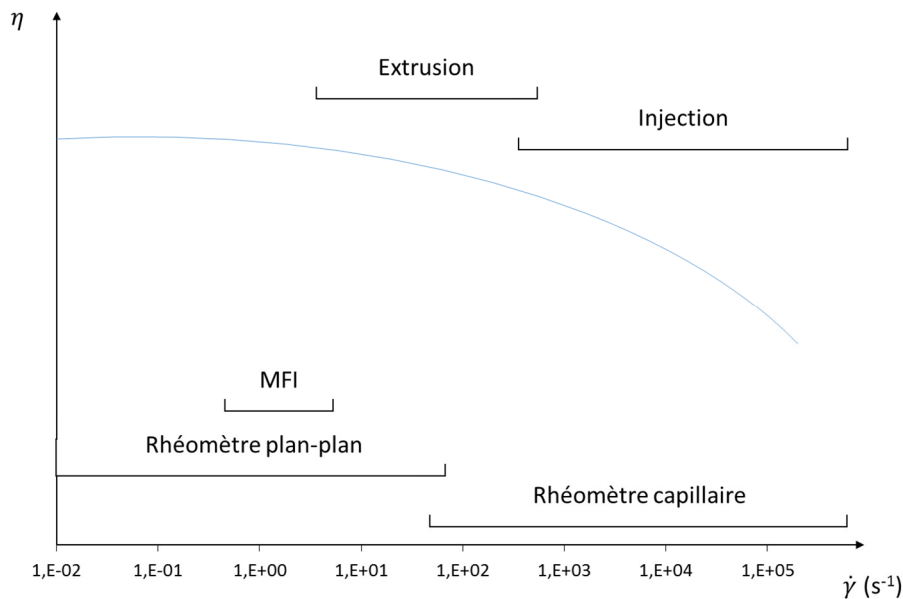


Figure 0-4 : Domaines de gradient de vitesse de différents procédés (mise en œuvre et caractérisation)

La Figure 0-4 présente les différents domaines de gradient de vitesses de différents procédés. La rhéologie capillaire est utilisée pour des forts cisaillements (à partir de 100 s^{-1} en général) alors que les rhéomètres rotationnels sont utilisés pour des vitesses de cisaillements inférieurs à 100 s^{-1} [6,7].

On observe que la caractérisation par rhéomètre capillaire correspond aux taux de cisaillement courants en injection. C'est pourquoi un rhéomètre capillaire a été choisi pour les mesures de viscosité des polymères.

Couramment utilisé dans l'industrie, le rhéomètre capillaire est basé sur le principe de l'écoulement de Poiseuille dans un capillaire. On force le matériau à s'écouler par injection à un débit constant Q dans un tube de diamètre constant D et on mesure la perte de charge ($p_2 - p_1$) le long du capillaire de longueur L . Le matériau est extrudé à partir d'un réservoir sous l'action d'un piston se déplaçant à vitesse constante. La pression d'extrusion est quant à elle mesurée par un capteur adéquat mesurant la force transmise au piston ou par un capteur de pression en entrée de filière.

En faisant l'hypothèse d'une condition d'adhésion parfaite à la paroi, les données de vitesse de piston permettent le calcul d'un gradient de vitesse apparent. Pour un fluide Newtonien dans une conduite cylindrique de rayon R , la vitesse V ne dépend que de r et s'exprime de la sorte :

$$V(r) = 2\bar{V} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] \quad (0-1)$$

Avec $\bar{V}$ la vitesse moyenne.

Sachant que le débit Q vaut $Q = \pi R^2 \bar{V}$, on déduit une autre expression de V :

$$V(r) = 2 \frac{Q}{\pi R^2} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] \quad (0-2)$$

Donc

$$\frac{dV(r)}{dr} = 2 \frac{Q}{\pi R^2} \times \frac{-2r}{R^2} \quad (0-3)$$

Ce qui nous permet de déduire le taux de cisaillement apparent aux parois de notre cylindre, et donc du rhéomètre :

$$\dot{\gamma}_{app} = \frac{4Q}{\pi R_c^3} \quad (0-4)$$

Avec R_c : rayon du capillaire

Les mesures de pression permettent le calcul d'une contrainte apparente :

$$\tau_{app} = \frac{\Delta P \times R_c}{2L_c} \quad (0-5)$$

Le taux de cisaillement n'est pas homogène dans le capillaire (maximal à la paroi et nul sur l'axe de symétrie) et cette méthode pose de sérieux problèmes d'interprétations dans le cas des matériaux hétérogènes. En revanche, la géométrie et la sollicitation sont proches de celles impliquées dans les procédés de mise en forme des matériaux ; la corrélation avec les informations cherchées est dès lors immédiate. De plus, cette méthode permet de réaliser des courbes d'écoulement sur une large gamme de taux de cisaillement, ce qui contribue à en faire une méthode couramment utilisée dans l'industrie. Néanmoins lorsqu'on réduit le diamètre du capillaire ou qu'on augmente le débit afin d'augmenter le gradient de vitesses, le phénomène d'autoéchauffement par dissipation visqueuse n'est plus négligeable. Enfin cette méthode nécessite l'emploi de 2 types de corrections :

- La correction de Bagley: le passage d'un réservoir de grand diamètre à un capillaire de faible section provoque une réorientation des lignes de courant. Cette réorientation est considérée comme équivalente à une prolongation virtuelle de la filière dans le réservoir, ce qui se traduit par une perte de charge en entrée. En pratique, cela revient à dire que la pression mesurée en entrée de la filière (P) est la somme de la perte de charge dans le capillaire (P_c) et de la perte de charge en entrée de celui-ci (P_e) : $P = P_c + P_e$. Pour tenir compte de cette correction, nous avons utilisé un rhéomètre à double filière. Ainsi, avec un essai, en utilisant deux filières (une longue et une courte), on peut appliquer cette correction directement. La deuxième filière courte nous permet d'évaluer cette perte de charge en entrée. Les valeurs réelles de la contrainte sont donc obtenues en corrigeant cette pression mesurée (dans la deuxième filière).

- La correction de Rabinovitch : L'expression **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** est valable dans le cas d'un fluide newtonien (écoulement de Poiseuille). Mais les polymères le sont rarement en raison de leur structure. La correction de Rabinovitch porte donc sur le gradient de vitesse apparent. Elle consiste à faire l'hypothèse d'une rhéologie pseudoplastique locale, c'est à dire que la tangente à la loi de l'écoulement suit une loi puissance $\tau = K \times \dot{\gamma}_{app}^m$. Pour chaque point de mesure, on va alors calculer le paramètre m local et en déduire la valeur réelle du taux de cisaillement :

$$\dot{\gamma} = \frac{3m + 1}{4m} \dot{\gamma}_{app} \quad (0-6)$$

Avec

$$m = \frac{\partial(\ln \tau)}{\partial(\ln \dot{\gamma}_{app})} \quad (0-7)$$

En pratique m est obtenu par dérivation numérique entre deux points de mesures successifs [8].

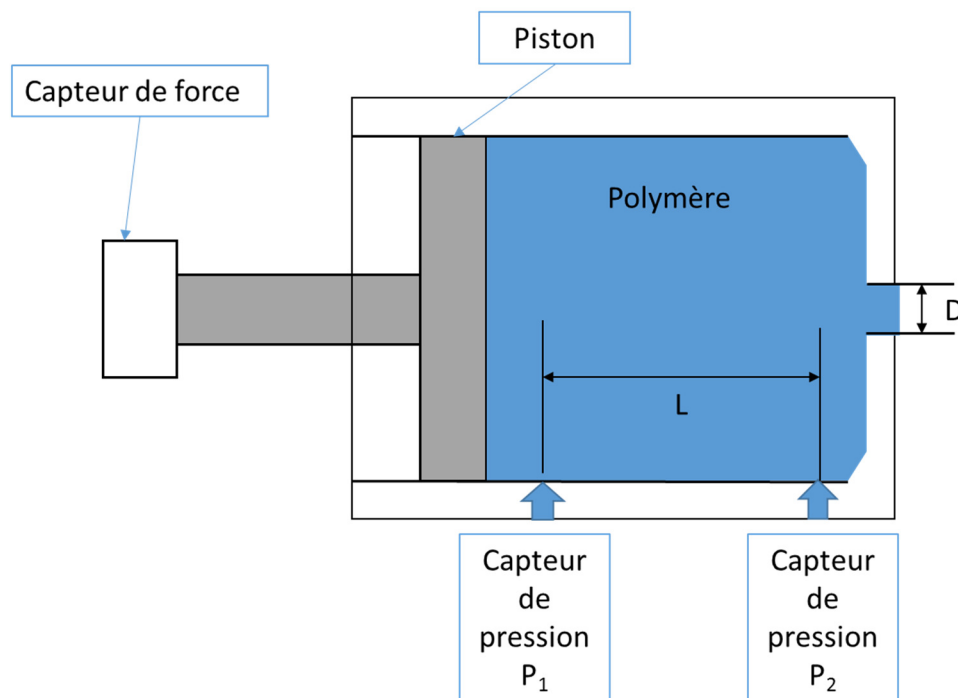


Figure 0-5: Schéma de principe d'un rhéomètre capillaire, d'après [9]. Les corrections de Bagley et Rabinovitch ne sont pas détaillées ici.

- Chromatographie

La chromatographie par exclusion stérique (CES ou SEC en anglais) permet un fractionnement du polymère selon la taille de ses macromolécules (donc suivant l'ordre de grandeur de leur volume hydrodynamique en solution). Cette méthode consiste à éluer une solution d'espèces chimiques de masses moléculaires différentes dans une colonne contenant une phase stationnaire. Cette phase stationnaire est composée de grains d'un matériau (gel) de structure poreuse. On obtient ainsi, en sortie de colonne, un fractionnement des espèces par ordre décroissant de leur masse molaire. Cette méthode est la seule qui mesure le nombre moyen de la masse molaire (M_n), le poids moyen de la masse molaire (M_w) et le M_z simultanément en mesurant la distribution totale du polymère. Cette méthode permet aussi de mesurer la masse molaire du plus haut pic (M_p).

Les essais ont été réalisés en utilisant le détecteur PolymerChar GPC-IR IR-4. Des granulés de PP ont été dissous dans le 1,2,4-trichlorobenzène (TCB) à 160°C pendant 2 heures et filtrés ensuite. Un volume de 200µL de chaque échantillon a été injecté à 160°C. Le Tableau 0-2 présente les résultats de SEC obtenus.

Echantillons	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_z (g/mol)	IP (M_w/M_n)	M_p (g/mol)
PP	30000	118000	234000	3.9	110000

Tableau 0-2 : Exemple de valeurs numériques obtenues pour un PP. M_n et M_w sont le nombre et le poids moyen respectivement. M_z est la taille moyenne, M_z est la taille moyenne et PDI est la polydispersité.

- DSC (Differential Scanning Calorimetry)

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) permet de déterminer et de quantifier les phénomènes thermiques accompagnant un changement d'état physique d'un matériau tel qu'une évolution structurale ou une réaction chimique. Le principe de mesure consiste à déterminer la quantité d'énergie à apporter ou à extraire pour que la température de l'échantillon reste identique à celle d'une référence (creuset généralement vide) en imposant une rampe de température, T . Le signal enregistré est proportionnel à la différence de flux de chaleur fournie à l'échantillon, H , et à la référence (dH/dT) [5]. Cette technique permet de détecter le pic de cristallisation (phénomène exothermique), le pic de fusion (phénomène endothermique).

La Figure 0-6 montre l'évolution du flux de chaleur en fonction de la température obtenue par DSC du PP (polymère semi-cristallin).

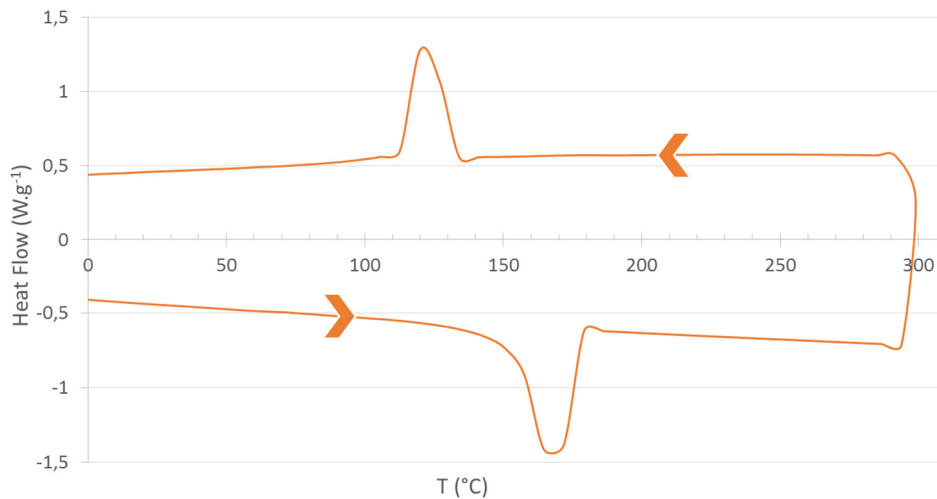


Figure 0-6 : Courbes obtenues par DSC pour un PP

Dans notre étude, les grandeurs mesurées sont :

- La température de fusion (environ 160°C), T_f
- La température de cristallisation (110 et 125°C)
- L'enthalpie de fusion, ΔH_f .

Le taux de cristallinité massique χ_c est alors obtenu à l'aide de l'équation :

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \quad (0-8)$$

Où ΔH_f^0 est l'enthalpie de fusion d'un échantillon de PPI 100% cristallin en phase α . Différentes valeurs de cette enthalpie existent dans la littérature comprises entre 63 et 260 J/g.

- Tension superficielle du polymère fondu

Les phénomènes de mouillage et d'adhésion sont en partie contrôlés par les tensions interfaciales entre solide (le moule par exemple) et liquide (le polymère fondu par exemple). La tension superficielle des polymères fondus a été mesurée par la méthode de la goutte pendante. Un tensiomètre DSA30 (Krüss GmbH) a été employé pour ces mesures.

La méthode de la goutte pendante consiste à maintenir une goutte de liquide (ici le polymère fondu) dans une phase gazeuse (ici l'air ambiant) au bout d'un capillaire. L'image ainsi obtenue de la goutte permet de déterminer sa courbure. Cette courbure peut être directement reliée à la tension superficielle à partir de l'équation de Laplace qui relie courbure, différentiel de pression entre l'extérieur et l'intérieur du liquide et tension superficielle. On obtient ainsi la tension superficielle entre le liquide et l'air.

La méthode de la goutte pendante a été utilisée. Il s'agit de l'observation de la goutte stabilisée permettant de calculer la tension interfaciale entre ce liquide et l'air ambiant.

A2.1.3 Moule

Ce paragraphe se focalise sur les propriétés du moule et plus particulièrement celles des revêtements. Les revêtements utilisés dans le cadre du projet ont été fournis par l'entreprise HEF. Pour compléter cette étude, deux méthodes de caractérisations chimiques ont été réalisées (GD-OES et mesure de l'angle de contact).

- Spectroscopie à décharge lumineuse

La spectroscopie à décharge lumineuse (en français SDL), ou GD-OES (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy) est une technique d'analyse des matériaux solides, conducteurs ou isolants. Elle permet la détermination de la composition élémentaire d'un matériau en fonction de sa profondeur (de quelques nanomètres à 150 micromètres). Le matériau à analyser est utilisé comme cathode d'une décharge électrique. Grâce à l'érosion cathodique, les atomes présents sur la surface de l'échantillon sont transférés vers le plasma où ils seront excités par collision. La détection de l'émission des photons caractéristiques par spectroscopie d'émission optique permet la détermination de la composition élémentaire. Les mesures de GD-OES nous ont permis de connaître la composition élémentaire des échantillons en fonction de la profondeur (voir Figure 0-7). Dans notre cas, les échantillons sont des pastilles d'acier avec différents revêtements (à base Titane, chrome ou DLC).

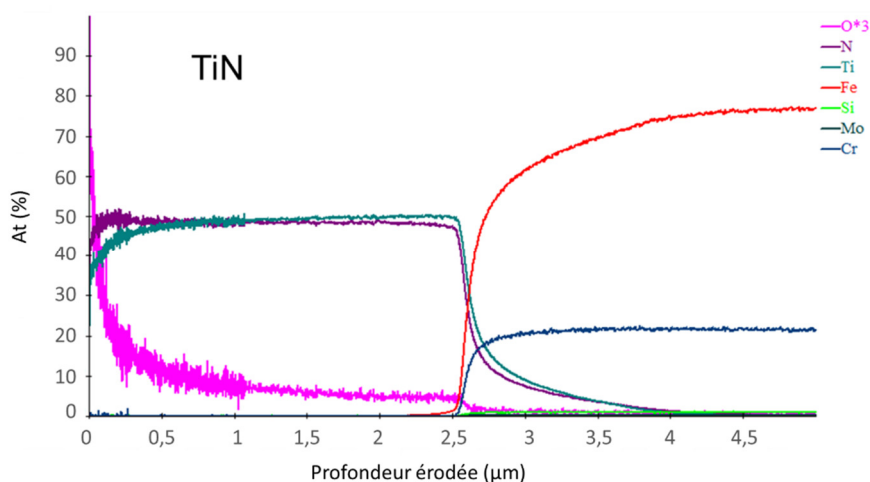


Figure 0-7 : Profil quantitatif, obtenu par GD-OES, du revêtement TiN en fonction de la profondeur

- Goniométrie et mesure d'énergie de surface

On parle de mouillage dès qu'il y a interactions entre un liquide et deux autres phases (air et solide ou air et liquide). Il s'agit d'un étalement d'un liquide sur une surface (lisse ou poreuse). Pour déterminer la mouillabilité des échantillons, (polymère ou acier), la méthode de la goutte statique a été utilisée. Cette méthode consiste à déposer une goutte de faible volume (quelques microlitres) sur la surface caractérisée et à observer cette goutte par une vue de côté. Un goniomètre DSA30 (Krüss GmbH) a été utilisé pour ces mesures. Le contour de la goutte peut ensuite être décrit mathématiquement en adaptant l'équation de Young Laplace (0-9).

$$\cos \theta = \frac{\gamma_s - \gamma_{SL}}{\gamma_L} \quad (0-9)$$

L'angle de contact θ est donné à partir de la tangente au point triple solide-liquide-vapeur du profil de la goutte et la valeur de γ_L se trouve dans des tables des liquides de référence. En revanche, différentes théories ont été développées dans la littérature pour modéliser γ_{SL} qui est une fonction de γ_s .

Dans notre étude, nous nous sommes basés sur l'approche de Fowkes améliorée par la suite par Owens et Wendt qui permet la différenciation des composantes de surfaces entre une composante dispersive et une composante polaire.

$$\cos \theta = -1 + 2\sqrt{\gamma_s^d} \left(\frac{\sqrt{\gamma_L^d}}{\gamma_L} \right) + 2\sqrt{\gamma_s^p} \left(\frac{\sqrt{\gamma_L^p}}{\gamma_L} \right) \quad (0-10)$$

Cette équation comprenant deux inconnues, il est nécessaire d'avoir au minimum les valeurs d'angles de contact de deux liquides afin de déterminer γ_s^d et γ_s^p . Ces liquides doivent être choisis de façon judicieuse pour minimiser soit la composante polaire soit la composante dispersive dans les interactions moléculaires. Trois liquides ont été utilisés pour notre étude (eau distillée, éthylène glycol et diiodométhane) pour une meilleure détermination de ces composantes. Cette tension superficielle est dépendante de la température.

A2.2 Fabrication des pièces injectées

A2.2.1 Equipements utilisés

Deux outillages d'injection ont été utilisés au cours de cette thèse. Le premier est monté sur une presse hydraulique de marque Arburg. Elle possède une vis de 18 mm de diamètre et une force de fermeture de 15 tonnes. Le moule utilisé comporte deux cavités, une rectangulaire et une circulaire (voir Figure 0-8). Dans le cas de la thèse, seule l'empreinte rectangulaire a été utilisée. Elle possède un seuil en nappe de la largeur de la pièce pour éviter tout problème de remplissage, notamment de jet libre. Cette empreinte permet d'utiliser un insert en partie fixe (PF). Dans notre étude, les inserts utilisés ont été texturés par un laser femtoseconde pour créer des ripples. Deux PP homopolymères ont été injectés dans ce moule.

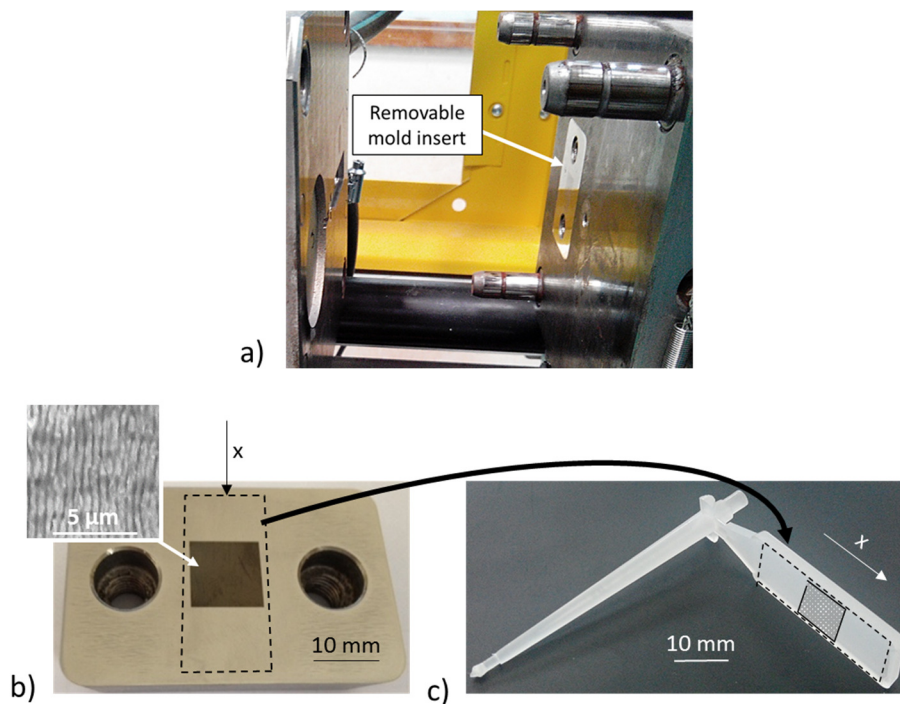


Figure 0-8 : a) Moule avec deux empreintes monté sur la presse Arburg ; b) insert amovible texturé ; c) pièce injectée

Le principal problème de ce premier moule est qu'il n'est pas possible de suivre, lors du remplissage des cavités, l'évolution de la température et de la pression dans l'empreinte. De plus, il n'est pas conçu pour pouvoir injecter les polymères en présence de vide. C'est pourquoi, un deuxième moule a été conçu et réalisé. Plus lourd et nécessitant une pression de fermeture plus importante, il a été monté sur une presse hydraulique de marque Demag (voir Figure 0-9). Elle possède une vis de 25 mm de diamètre et une force de fermeture de 35 tonnes.

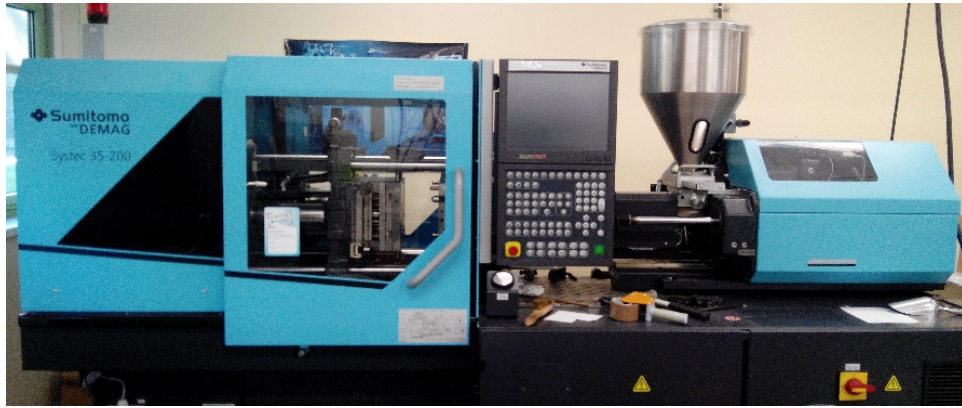


Figure 0-9 : Presse hydraulique Demag utilisé

Dans cet outillage, l'empreinte est équivalente à la première. La différence majeure est la possibilité d'utiliser des capteurs de température dans la cavité du moule, des capteurs de pression sous les éjecteurs et des capteurs de pression sur la presse.

Un exemple d'enregistrement des capteurs est présenté en Figure 0-10.

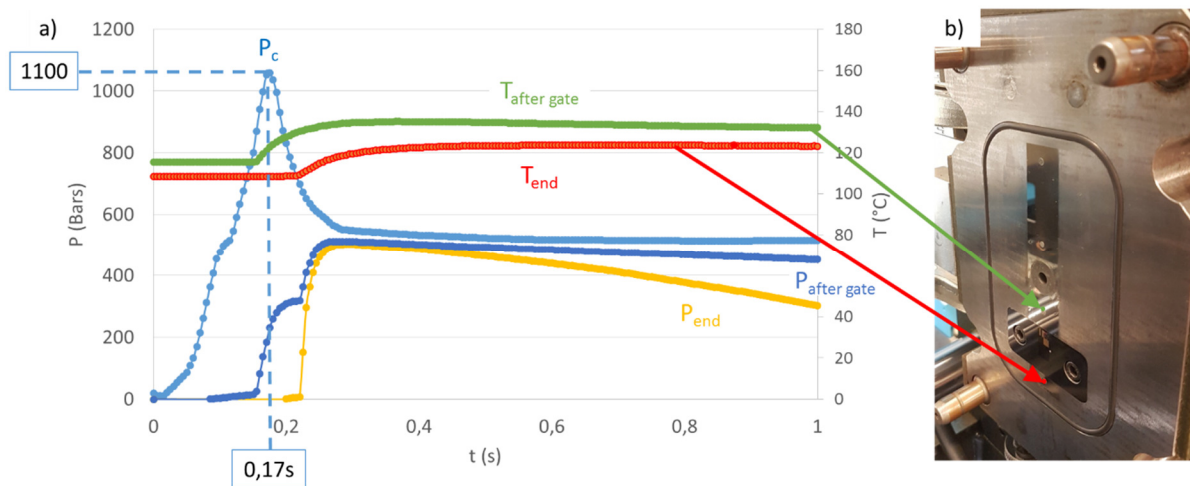


Figure 0-10: Evolution de la valeur des différents capteurs au cours du temps pour l'injection d'une plaque de 1mm en polycarbonate. La pression de commutation, P_c , correspond au maximum de la pression. $T_{after\ gate}$ et $P_{after\ gate}$ sont, respectivement la température et la pression après le seuil. T_{end} et P_{end} sont, respectivement, la température et la pression en fin d'empreinte (Voir section I.1).

A2.2.2 Plan d'expériences

- Méthodologie expérimentale basée sur le plan d'expériences

De manière générale, la méthode des plans d'expériences permet d'établir les liens existants entre deux variables : la réponse (grandeur physique étudiée) et les facteurs (grandeurs physiques modifiables, censées influencer sur les variations de la réponse). Plus précisément, elle vise aussi bien à comprendre les relations liant la réponse avec les facteurs que les facteurs entre eux.

La réponse correspond aux grandeurs étudiées ou grandeurs de sortie. Dans le cadre d'un processus d'optimisation, la grandeur étudiée dont on recherche les meilleures valeurs est généralement appelée fonction objectif ou fonction réponse. Ces fonctions peuvent être une réponse particulière ou une combinaison de plusieurs réponses du système étudié.

Les facteurs sont les grandeurs supposées influencer sur les variations des réponses. Les facteurs sont caractérisés par les valeurs de borne inférieure (limite basse des valeurs que le facteur peut prendre) et de borne supérieure (limite haute des valeurs que le facteur peut prendre).

Dans tous les cas, la solution consiste à établir un modèle, exprimant la réponse en fonction des facteurs. La construction d'un plan d'expérience consiste à extraire du domaine expérimental, un nombre suffisant de combinaisons particulières afin d'estimer, avec une incertitude à la fois minimale et homogène, les inconnues du modèle tout en respectant au mieux les contraintes techniques et économiques de l'étude. Cette méthode peut être utilisée dans deux types d'investigations : les études de criblage ou les études de surface de réponse.

La technique du criblage permet de déterminer les facteurs (ceux qui sont choisis) qui ont une influence statistiquement non négligeable sur les variations de la réponse. On procède implicitement à une simplification du problème. On recherche pourquoi la réponse varie. En plus des facteurs influents, il est également possible d'identifier les interactions de facteurs qui auront une influence significative sur la réponse. Dans une application de la méthodologie de surface de réponse (MSR), les variations de la réponse sont alors calculées en fonction des facteurs et interactions précédemment jugés influents. Cette étude est davantage quantitative. Le but est de déterminer comment la réponse varie.

La thèse étant effectuée dans un temps contraint (3 ans), il est important de limiter le nombre d'essais sans pour autant perdre en efficacité. On comprend alors la nécessité d'identifier les facteurs ayant une influence statistiquement significative sur notre réponse et les études de criblage répondent à ce besoin. Il s'agit de déterminer, parmi un ensemble initial de facteurs, les éléments influents [10,11].

De plus, ces plans d'expériences par méthode de criblage peuvent s'appliquer pour :

- hiérarchiser les conséquences des changements de modalité des facteurs sur une variable réponse et identifier ainsi les facteurs ayant une influence significative sur cette réponse,
- estimer les effets moyens des facteurs avec une incertitude minimale,
- préciser les effets moyens des facteurs par des interactions,
- proposer une orientation de réglage pour un processus,
- mettre en œuvre l'ingénierie robuste.

De manière générale, toute variation de facteurs induit des modifications des valeurs prises par la réponse. Cela est vrai pour pratiquement tous les facteurs, mais à des échelles différentes. On réalise ainsi la comparaison entre les variations de la réponse suscitée par les

niveaux du facteur étudié et par les variations de grandeurs considérées comme n'ayant pas d'effet sur la réponse (bruit). On effectue alors le test statistique permettant de rejeter ou non l'hypothèse selon laquelle le facteur n'induit pas de variations de la réponse significativement plus importantes que celles engendrées par le bruit. De manière équivalente, un facteur est jugé influent si son action sur la réponse étudiée est statistiquement supérieure à un certain niveau que l'on se donne.

Cette analyse permet de classer les facteurs entre eux relativement à leur influence propre. Lorsque plusieurs facteurs interviennent, l'application du principe statistique d'orthogonalité conduit à répéter l'opération précédente pour chacune des variables, lorsque les autres sont fixées successivement à leurs deux valeurs possibles. Pour k facteurs, cela représente 2^k expériences à réaliser. Cela correspond au plan factoriel complet présenté par le Tableau 0-3. Les plages de variation des facteurs sont différents entre-elles. Ainsi, on opère une normalisation des valeurs prises par les facteurs : on transforme les valeurs initiales par des valeurs centrées réduites. A la limite basse des facteurs sera attribuée la valeur -1 et à la limite haute celle de +1.

		Facteurs		Réponse
		Vitesse d'injection	Température du moule	Qualité de réplique
Numéro d'expérience	1	-1	-1	R ₁
	2	+1	-1	R ₂
	3	-1	+1	R ₃
	4	+1	+1	R ₄

Tableau 0-3 : Exemple d'application d'un plan factoriel complet à 2 facteurs

Le plan d'expérience indique donc toutes les expériences à réaliser sous une forme de matrice d'expériences. Dans le cas de ces plans factoriels complets, toutes les combinaisons possibles entre tous les niveaux de chaque facteur définissent une expérience. Pour chaque expérience, on obtient une réponse (la valeur « qualité de réplique » dans notre cas).

On définit alors la moyenne des réponses de chaque niveau de chaque facteur. Par exemple, dans notre cas, la moyenne des réponses au niveau bas de la vitesse d'injection est :

$$M(V_{inj} = -1) = \frac{1}{2}(R_1 + R_3) \quad (0-11)$$

L'effet moyen (ou plus simplement effet) d'un facteur est donné par la moitié de la différence entre la moyenne des réponses lorsque le facteur prend sa valeur haute et la moyenne des réponses lorsque le facteur prend sa valeur basse.

Il faut aussi remarquer que lorsque le facteur « Vitesse d'injection » est à son niveau bas, la facteur « Température du moule » est une fois au niveau haut et une fois au niveau bas. Il en est de même lorsque le facteur « Vitesse d'injection » est à son niveau haut. Ainsi, il n'y a pas de biais de la « vitesse d'injection » sur le calcul de l'effet de la « Température du moule ». Cette caractéristique est appelée orthogonalité et constitue une propriété générale des plans factoriels.

Lorsque les valeurs prises par les facteurs sont centrées réduites, les effets sont alors représentés par les pentes des segments de droites correspondants. Le principal inconvénient

d'une telle méthode réside dans le nombre d'expériences nécessaires, vite dissuasif lorsque k devient important. Des alternatives moins coûteuses peuvent alors être employées comme les plans factoriels fractionnaires tels que les plans de Taguchi. Ces derniers ont été développés pour une utilisation industrielle car ce sont des plans qui prennent en compte certaines interactions jugées importantes. Les dispositifs expérimentaux proposés par Taguchi ne sont pas originaux puisqu'ils reprennent les travaux antérieurs en les présentant de façon plus pragmatiques [12]. Mais, Taguchi va au-delà de simples matrices d'expériences rendues prêtes à l'emploi, en proposant une méthode qui a donné naissance à l'ingénierie robuste. Cette méthode peut permettre une minimisation du coût de la non-qualité, traduite par le ratio signal/bruit [13].

Ces raisons nous ont conduits à l'utilisation d'un plan d'expérience Taguchi pour toutes ces raisons. Il s'agit d'une fraction d'un plan factoriel complet qui permet de tester un grand nombre de facteurs avec un minimum d'expériences et d'en déduire l'effet moyen de chaque facteur. L'analyse des résultats du plan comportant seulement huit expériences permet d'estimer l'effet moyen d'un maximum de sept facteurs à deux niveaux. Le Tableau 0-4 correspond aux essais effectués (en ne faisant varier que quatre facteurs).

Numérotation d'essai	Facteur 1	Facteur 2	Facteur 3	Facteur 4
1	-1	-1	-1	-1
2	-1	-1	-1	+1
3	-1	+1	+1	-1
4	-1	+1	+1	+1
5	+1	-1	+1	-1
6	+1	-1	+1	+1
7	+1	+1	-1	-1
8	+1	+1	-1	+1

Tableau 0-4 : Plan factoriel orthogonal utilisé

Le but de l'utilisation de ces plans est de trouver les paramètres optimaux pour reproduire des nanostructures par injection. Les sorties sont les taux de réplication des pièces injectées, quantifiés par des analyses topographiques. Les facteurs, quant à eux, ont été déterminés par l'étude de la littérature ainsi que par la réalisation d'essais préliminaires.

Afin d'étudier l'influence du procédé, quatre paramètres (qui peuvent être : la présence ou non de vide, la vitesse d'injection, la température du moule et la pression de maintien) ont été considérés sur deux niveaux et pour différents polymères (ABS, PC et PP).

- Analyse de la variance

L'analyse statistique du modèle est l'étape principale de l'analyse des résultats. Son objectif est d'identifier les facteurs statistiquement influents sur la/les réponse(s) observée(s).

Contrairement à ce que laisse penser son nom, l'analyse de variance n'étudie pas les différences de variances entre populations mais les différences de moyennes. Cette méthode doit son nom au fait qu'elle utilise des mesures de variance afin de juger du caractère significatif ou non, c'est-à-dire de la significativité des différences de moyenne mesurées entre populations.

D'une façon générale, en matière de régression, le principe de l'analyse de la variance est de subdiviser la variation totale en une composante factorielle relative à l'équation de régression ou au modèle utilisé, et une composante résiduelle, la première devant être testée par rapport à la deuxième [14]. Les composantes factorielle et résiduelle sont mathématiquement représentées par des *carrés moyens*, c'est-à-dire des variances. En définitive, l'intérêt de l'analyse de la variance est de pouvoir tester de manière absolue l'influence des facteurs sur les variations d'une réponse donnée [11,13].

La variance des facteurs s'obtient en calculant la somme des carrés des écarts (SCE) que l'on divise par le nombre de degré de liberté (ddl) associés au facteur f considéré. Pour les facteurs, le nombre de ddl associés à un facteur f correspond à son nombre de modalité (nombre de valeurs distinctes que l'on prend lors de la réalisation du plan) minoré de 1, soit :

$$ddl_f = Nn_f - 1 \quad (0-12)$$

La somme des carrés des écarts associés au facteur f vaut :

$$SCE_f = \gamma_f \sum_{i=1}^{Nn_f} (E_f(f = i))^2 = \gamma_f \sum_{i=1}^{Nn_f} (\bar{y}_i - \bar{y})^2 \quad (0-13)$$

Avec : $\bar{y} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N y_i$ la moyenne des réponses,

$\gamma_f = \frac{N}{Nn_f}$ le nombre d'expériences pour lesquelles le facteur f prend un de ses Nn_f niveaux,

$\bar{y}_i$ la moyenne des réponses observées pour les expériences où le facteur f prend son $i^{\text{ème}}$ niveau.

- Analyse graphique des modèles

L'analyse graphique des résultats d'essais permet une restitution plus visuelle des résultats d'essais et de leur analyse. L'effet moyen d'un facteur est défini comme étant la variation de la réponse observée ou modélisée lorsque le facteur change de modalité [14]. Le tracé des effets moyens des facteurs, comme présenté sur la figure 3, consiste à reporter les valeurs calculées à la dernière ligne de la grille de dépouillement en regard de chacune des modalités des facteurs. Pour chacun des facteurs, on relie par un trait les moyennes des résultats d'essais correspondant à chacune des modalités.

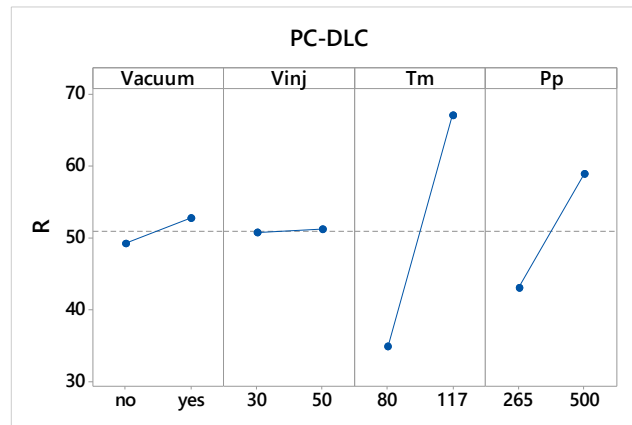


Figure 0-11 : Exemple de tracé des effets moyens

La représentation des effets par un segment de droite permettant de juger du signe et de l'amplitude de ces derniers est conventionnellement admise dans la littérature et dans la majorité des logiciels. L'effet moyen d'un facteur est défini à partir de la différence observée ou modélisée d'une variable de réponse, lorsque ce facteur subit un changement de valeur. Le tracé des effets moyens facilite l'estimation et la visualisation des effets moyens. Le tracé des effets moyens facilite la restitution de l'information. C'est un atout incontestable de la démarche méthodologique associée aux plans d'expériences.

Dans ces travaux de thèse, pour faciliter l'analyse de ces plans d'expérience, nous avons utilisé le logiciel Minitab. Il permet une analyse rapide tout en présentant les résultats sous forme graphique.

A2.3 Techniques d'analyse des pièces produites

Une fois que les matériaux utilisés dans le procédé d'injection ont été caractérisés indépendamment les uns des autres, il faut caractériser la qualité de réplique des pièces obtenues. Nous présentons ici les techniques de caractérisation structurales et de caractérisation topographiques des pièces.

A2.3.1 Analyse structurale par Diffraction des Rayons X (DRX)

Le principe d'une telle technique repose sur l'analyse des structures et microstructures présentes dans le matériau par diffraction des rayons X sur les différents plans des réseaux cristallins. Ces plans sont caractérisés par leur orientation et par leur distance interréticulaire.

La diffraction des rayons X émis avec un angle d'incidence θ par rapport à la surface d'un échantillon se produit lorsque la condition de Bragg sur l'angle d'incidence est remplie :

$$2d_{hkl} \times \sin \theta = n\lambda \quad (0-14)$$

Avec : λ : longueur d'onde du faisceau incident,

n : ordre de diffraction (nombre entier)

d_{hkl} : distance interréticulaire entre les plans cristallographiques appartenant à une même famille (hkl)

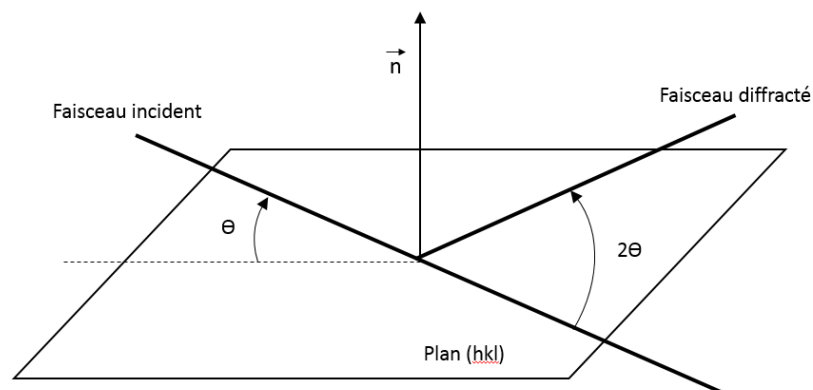


Figure 0-12: Diffraction des plans cristallins (loi de Bragg)

Si on étudie la répartition angulaire du signal réfléchi, on obtient une série de maxima d'intensité correspondant aux différentes familles des plans réticulaires. La position des pics et leur intensité relative sont caractéristiques d'un arrangement cristallin spécifique.

La technique de DRX peut s'appliquer aux matériaux partiellement cristallins comme les polymères semi-cristallins. A l'inverse de matériaux 100% cristallins, les pics de diffraction obtenus pour des polymères semi-cristallins présentent une certaine largeur. L'analyse des spectres permet de déterminer la fraction cristalline dans le matériau par rapport à la fraction de polymère amorphe. La géométrie de montage utilisée permet d'effectuer des mesures en incidence rasante afin de maintenir une profondeur d'analyse constante. En faisant varier l'angle d'incidence θ , différentes épaisseurs de l'échantillon peuvent être sondées. Dans notre cas, la variation de l'angle d'incidence permet de caractériser les différentes couches des deux

PP utilisés. Les pourcentages de fraction cristallins des deux polypropylènes avant et après injection peuvent alors être déterminés.

Angle d'incidence	Epaisseur estimée
0,15°	20 μm
1°	100 μm
2°	200 μm

Tableau 0-5 : estimation des épaisseurs analysées en fonction de l'angle d'incidence

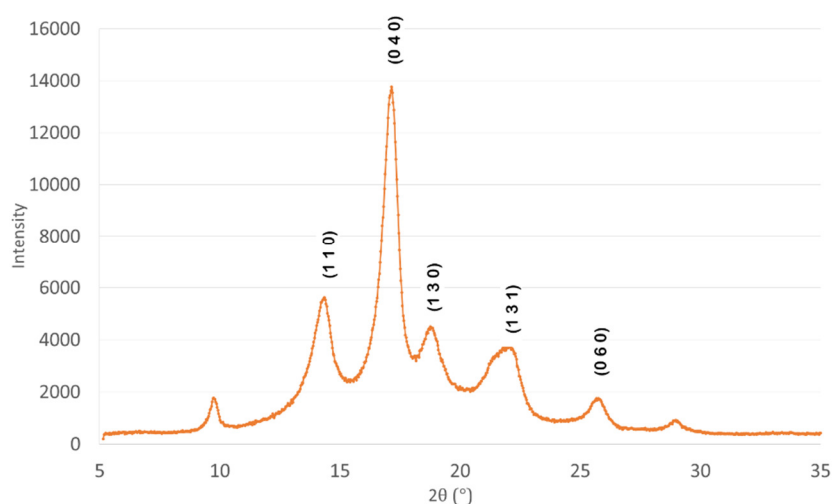


Figure 0-13

A2.3.2 Analyses topographiques par Microscopie à Force Atomique (AFM)

L'analyse topographique est l'un des moyens de contrôle de la qualité de reproduction des nanostructures. Plusieurs techniques d'analyse de surface peuvent actuellement être utilisées pour contrôler ces textures. Nous avons choisi l'AFM (« Atomic Force Microscopy ») qui permet de caractériser les métaux comme les polymères avec une résolution dimensionnelle compatible avec les motifs analysés (< 1 μm). De plus, cette technique non destructive permet d'avoir une mesure quantitative des distances dans les trois directions (x, y et z) et ne nécessite aucune préparation préalable des échantillons.

Le principe de l'AFM consiste à amener, soit au contact de la surface à étudier («mode contact»), soit à une distance de quelques nanomètres (mode « non-contact »), une pointe et à lui faire balayer ligne par ligne la surface. Cette pointe est à l'extrémité d'un levier flexible (le cantilever). Le levier se déforme sous l'effet des interactions de la pointe avec la surface. Une boucle de rétroaction permet de maintenir constante l'interaction pointe-surface. La déformation du levier est mesurée à l'aide de la réflexion sur celui-ci d'un faisceau laser. Le faisceau réfléchi est recueilli par un photodétecteur à cadran. Les déplacements x, y, z se font grâce à une céramique piézo-électrique. Le contraste de l'image est dû uniquement au déplacement en z de la réponse du capteur piezoélectrique (Figure 0-14).

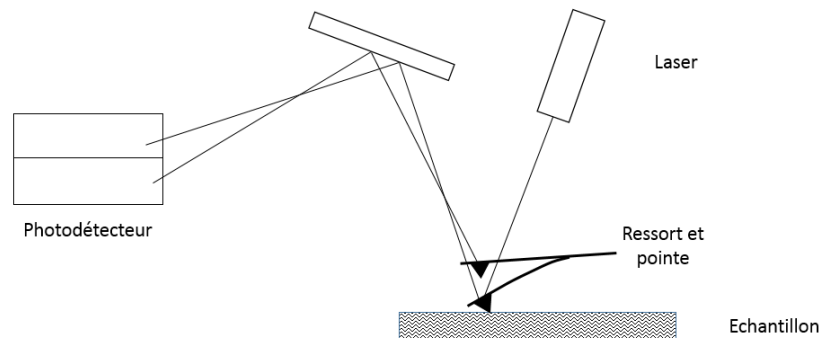


Figure 0-14: Illustration schématique du principe de la microscopie à force atomique [15]

Le « mode contact » permet d'obtenir des images avec la meilleure résolution. Cependant, la charge de contact et les frictions lors du balayage peuvent endommager la surface. Donc, afin de ne pas les détériorer lors du balayage, le « mode contact intermittent » (tapping mode) a été utilisé. Le levier oscille à une fréquence légèrement inférieure à sa fréquence de résonance. La pointe n'est en contact avec la surface qu'une faible partie du temps.

Toutes les études de caractérisation de surface par microscopie à force atomique ont été réalisées avec un appareil de la marque VEECO et d'un NanoScope qui permet de traiter le signal. L'inconvénient de cette technique est le temps d'acquisition d'une image qui est de l'ordre de 30 minutes pour une image de $10\ \mu\text{m}$ par $10\ \mu\text{m}$ et 1024 lignes [15].

- Traitement des données à l'aide du logiciel Mountain

Dans le but d'obtenir le maximum d'informations des images AFM, nous avons utilisé le logiciel Mountain Map (version 10) de la société Digital Surf. Ce logiciel est dédié aux applications de métrologie dimensionnelle. Il contient un grand nombre d'outils méthodologiques permettant l'analyse des surfaces 2D et 3D. On peut calculer, par exemple, des paramètres tels que la rugosité, l'ondulation, la forme... L'utilisation de ce logiciel pour traiter les images AFM se limite à quelques opérations : le redressement des surfaces, le calcul d'isotropie, le calcul des analyses de Fourier ou la sortie de profils.

Nous avons utilisé ce logiciel pour le traitement des données, comme la visualisation de la surface en 3D, ou encore l'extraction de profil, qui permet de comparer et quantifier la qualité de réplcation. L'état de surface obtenu pour nos échantillons est présenté sur la Figure 0-15.

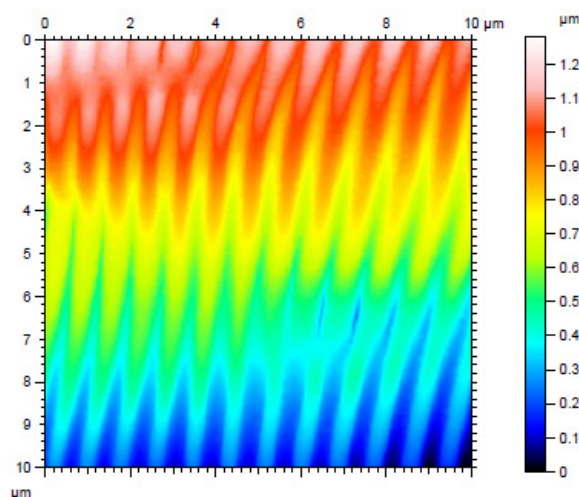


Figure 0-15 : Vue en 2D de la surface brute (directement après mesure)

Il s'agit ensuite de redresser l'image tels que présenté Figure 0-16. Ce redressement correspond à un « redressement ligne à ligne » nécessaire lors de l'interprétation de mesures à balayage latéral comme les AFM. En effet, dans ce cas, les mesures peuvent être affectées par un décalage de la référence moyenne entre les lignes mesurées. Cet opérateur permet de redresser chaque ligne indépendamment afin de les recaler sur la même base plane [16].

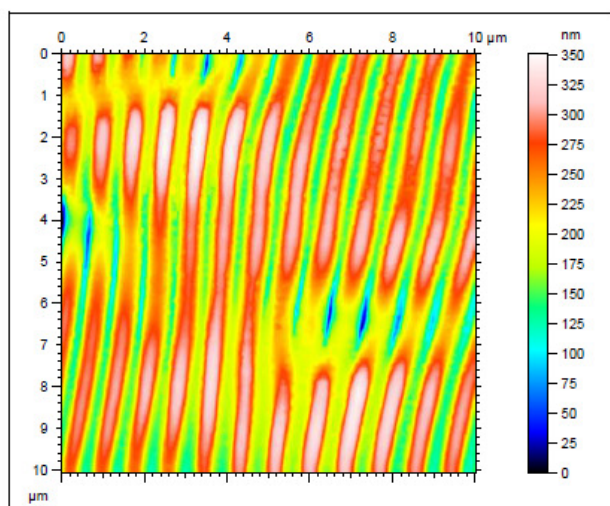


Figure 0-16 : Image redressée

La Figure 0-17 montre l'application de différentes analyses avec en premier lieu l'image 3D de la réplique (Figure II-17-a). Pour une analyse quantitative du profil, des analyses de Fourier du spectre sont réalisées. On obtient la valeur d'isotropie de la surface, définie par l'ISO 25178, Figure 0-17 b. Selon cette norme, une surface contient une direction principale si la valeur d'isotropie est inférieure à 30%. Dans l'exemple présenté, l'isotropie est d'environ 6%, la surface analysée est donc fortement anisotrope. Dans le cas de surfaces anisotropes, la densité spectrale de puissance moyennée permet de déterminer la longueur d'onde principale des textures ainsi que la puissance de ce pic.

La figure 0-17-c montre les résultats d'une telle analyse : la longueur d'onde principale des textures est d'environ 850 nm) et la puissance du pic est supérieure à 4500 nm².

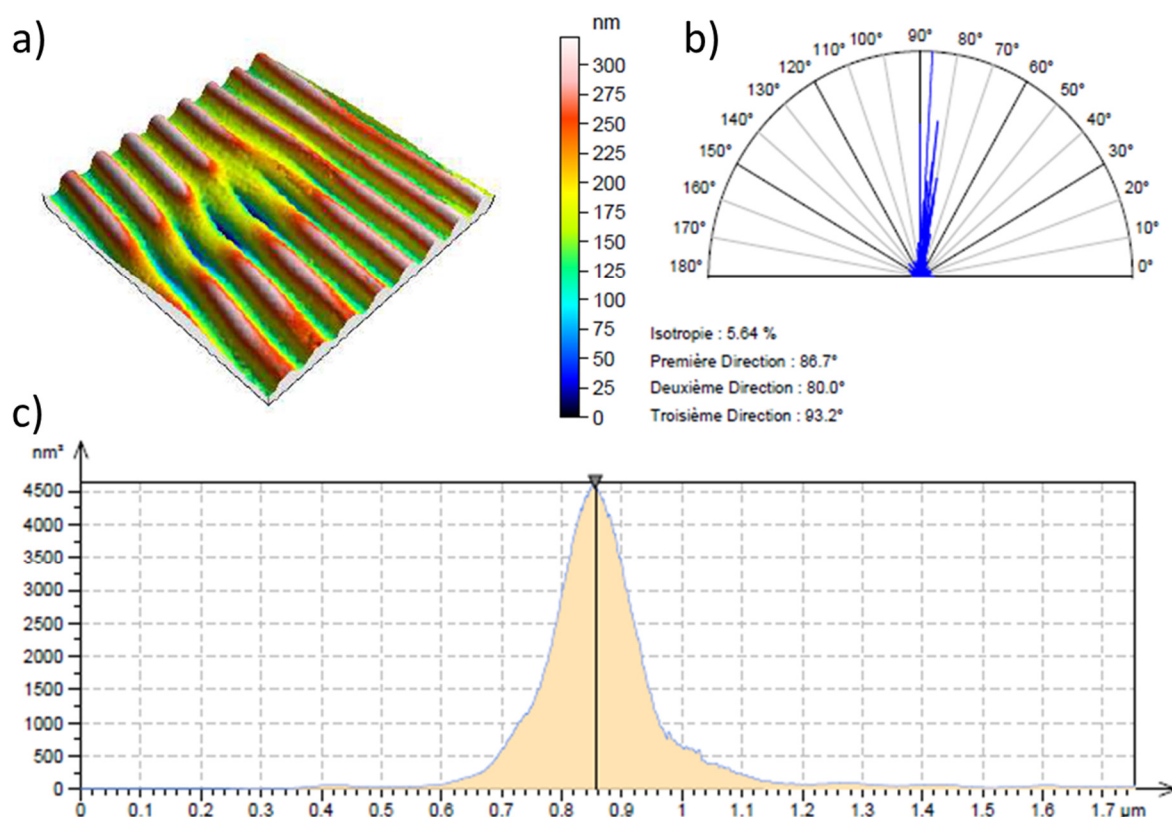


Figure 0-17: Analyses 3D de la surface obtenue par AFM ; a) Images 3D de la textures; b) Direction des textures ; c) Densité spectrale de puissance moyennée

Ces différentes analyses permettent une caractérisation bien définie de ces textures aléatoires et quasi-périodiques. Nous définirons un taux de réplcation comme la puissance de la longueur d'onde principale des textures de l'insert sur la valeur de la puissance de la longueur d'onde principale de cette texture répliquée sur le polymère.

Références

- [1] G. Grause, N. Tsukada, W. J. Hall, T. Kameda, P. T. Williams, et T. Yoshioka, « High-value products from the catalytic hydrolysis of polycarbonate waste », *Polym J*, vol. 42, n° 6, p. 438-442, juin 2010.
- [2] M. Diepens et P. Gijsman, « Photo-oxidative degradation of bisphenol A polycarbonate and its possible initiation processes », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 93, n° 7, p. 1383-1388, juillet 2008.
- [3] M.-L. Barthès, *Régénération d'ABS et de PC issus de DEEE sous forme d'alliages de polymères techniques ou de nanocomposites*. Bordeaux 1, 2010.
- [4] G. Natta, « Progress in five years of research in stereospecific polymerization », *SPE Journal*, p. 373-382, 1959.

- [5] M. Vite, « Relations entre microstructure, propriétés mécaniques et résistance à la rayure du polypropylène injecté », phd thesis, Université Savoie Mont Blanc, France, 2009.
- [6] M. L. Mazzucco *et al.*, « Nanocomposites of acrylonitrile-butadiene-styrene/montmorillonite/styrene block copolymers: Structural, rheological, mechanical and flammability studies on the effect of organoclays and compatibilizers using statistically designed experiments », *Journal of Composite Materials*, vol. 50, n° 6, p. 771-782, mars 2016.
- [7] M. Ceraulo, L. Botta, R. Scaffaro, M. C. Mistretta, et F. P. La Mantia, « Prediction of the flow curves of thermoplastic polymer/clay systems from torque data », *Polymer Testing*, vol. 37, p. 12–18, 2014.
- [8] C. Pujos, *Estimation de la rhéologie d'un polymère dans une filière d'extrusion Simulation d'écoulement avec transferts thermiques et inversion de mesures*. Bordeaux 1, 2006.
- [9] T. H. Le, « Rheology and microstructures of thermoset polymer composites filled with mineral fillers and reinforced with short glass fibres », phd thesis, Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2008.
- [10] D. Benoist, S. Tourbier-Germain, et Y. Tourbier, « Plans d'expériences: construction et analyse, 1994 », *Tec et Doc Lavoisier, Paris*.
- [11] S. Vivier, « Stratégies d'optimisation par la méthode des Plans d'Expériences, et Application aux dispositifs électrotechniques modélisés par Eléments Finis », phd thesis, Université des Sciences et Technologie de Lille - Lille I, 2002.
- [12] G. Taguchi et S. Konishi, *Taguchi Methods: Orthogonal Arrays and Linear Graphs-Tools for Quality Engineering*. American Supplier Institute, Center for Taguchi Methods, 1987.
- [13] F. Rabier, « Modélisation par la méthode des plans d'expériences du comportement dynamique d'un module IGBT utilisé en traction ferroviaire », phd thesis, 2007.
- [14] J.-J. Driesbeke, J. Fine, G. Saporta, A. pour la statistique et ses utilisations (France), et S. de statistique de France, *Plans d'expériences: applications à l'entreprise*. Editions TECHNIP, 1997.
- [15] M. Bouteau, *Propriétés de mouillage de surfaces chimiquement hétérogènes*. Cergy-Pontoise, 2007.
- [16] « Redressement et suppression de forme ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.digitalsurf.fr/fr/guide-redressement-suppression-forme.html>. [Consulté le: 23-avr-2017].

Annexe 3: Compléments du chapitre III

Il s'agit des courbes représentant l'angle de contact des polymères fondus sur différents substrats en fonction du temps.

All the photographs (in a same figure) have been taken with the same scale.

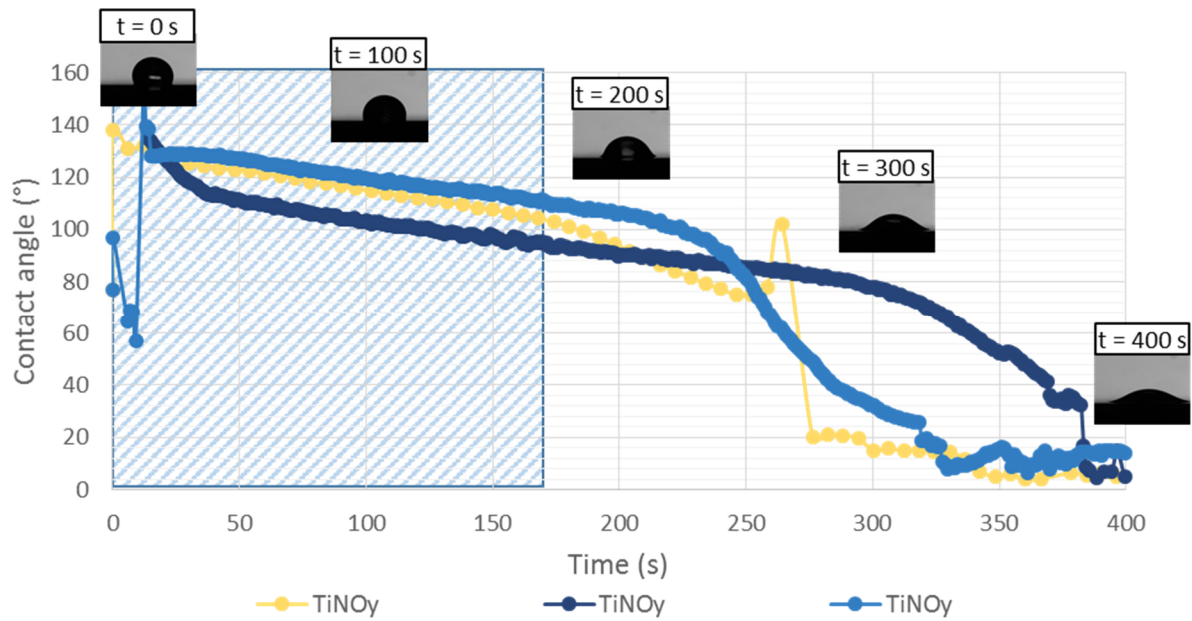


Figure 18: Contact angle and drop shape of PP melt on TiNO_y at 200°C (the diameter of the pellet size is about 3mm)

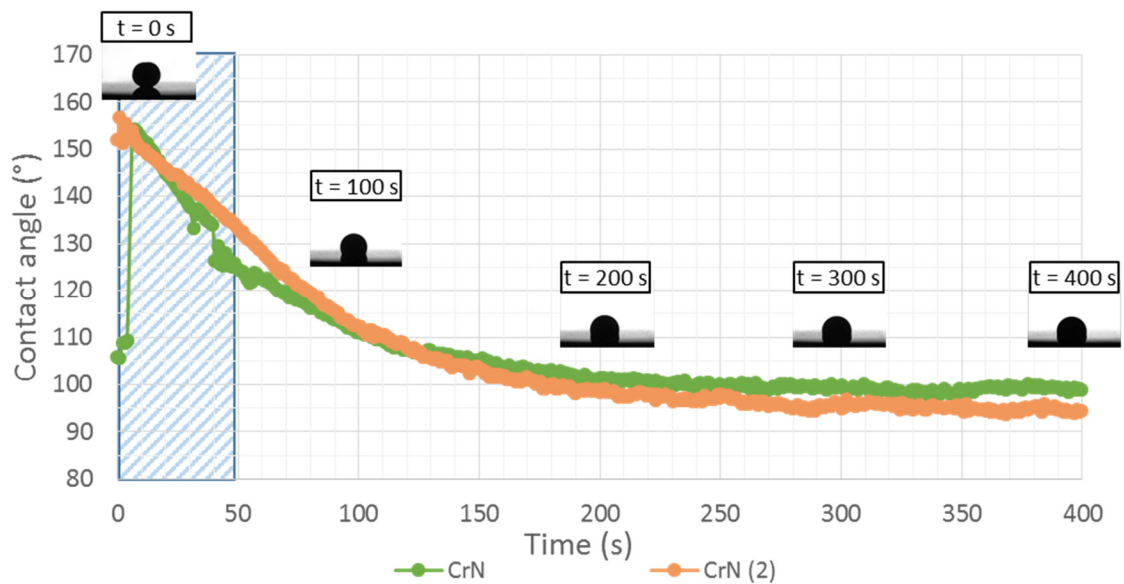


Figure 19: Contact angle and drop shape of ABS at 240°C (the diameter of the pellet size is less than 2mm)

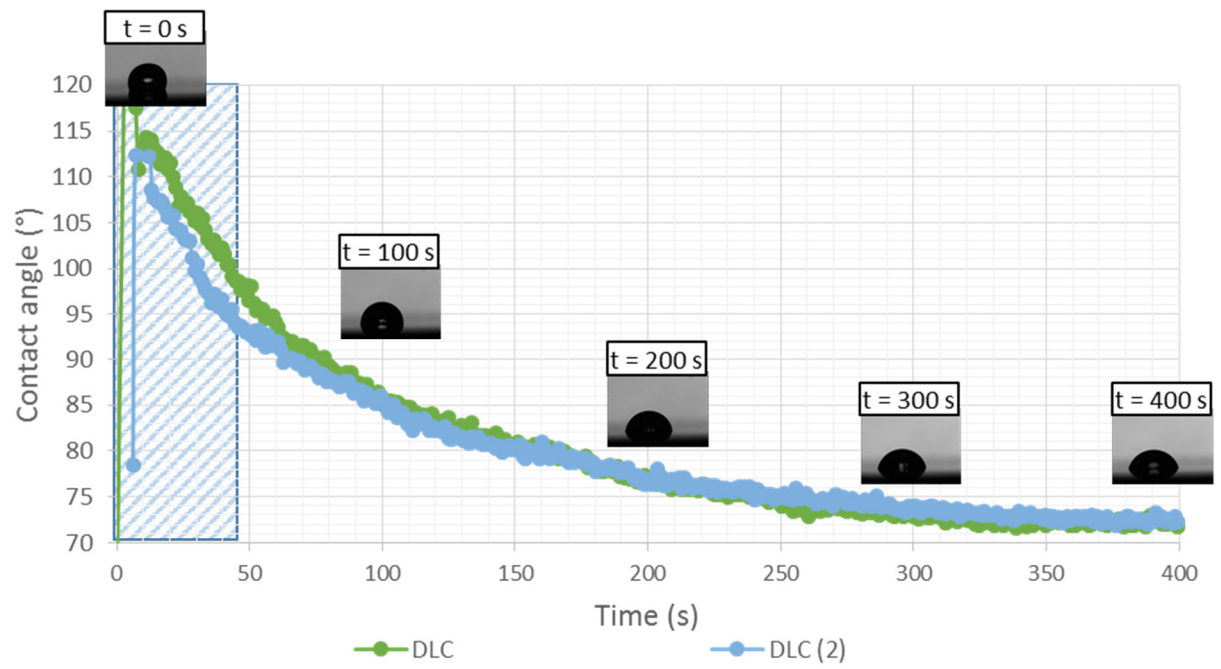


Figure 20: Typical curve and drop shape of a PC granulate at 300°C (the diameter of the pellet size is less than 2mm)