



HAL
open science

Elaboration de surfaces texturées par micro-injection de polymères thermoplastiques : analyse critique des paramètres et de la dynamique du procédé, apport des caractérisations in operando

Anne-Catherine Brulez-Loisel

► To cite this version:

Anne-Catherine Brulez-Loisel. Elaboration de surfaces texturées par micro-injection de polymères thermoplastiques : analyse critique des paramètres et de la dynamique du procédé, apport des caractérisations in operando. Autre. Université de Lyon, 2021. Français. NNT : 2021LYSEC029 . tel-03414056

HAL Id: tel-03414056

<https://theses.hal.science/tel-03414056>

Submitted on 4 Nov 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



ÉCOLE
CENTRALE LYON

N° d'ordre NNT : **2021LYSEC29**

THESE de DOCTORAT de L'UNIVERSITE DE LYON

opérée au sein de l'Ecole Centrale de Lyon

Ecole doctorale n° ED 34

(Ecole Doctorale Matériaux de Lyon)

Spécialité de Doctorat : Matériaux

Soutenue publiquement le 19 Juillet 2021, par :

Anne-Catherine BRULEZ

**ELABORATION DE SURFACES TEXTUREES
PAR MICRO-INJECTION DE POLYMERES THERMOPLASTIQUES :
ANALYSE CRITIQUE DES PARAMETRES ET DE LA DYNAMIQUE
DU PROCEDE, APPORT DES CARACTERISATIONS IN OPERANDO**

Devant le jury composé de :

PEUVREL-DISDIER Edith	Chargée de recherche CNRS	Mines ParisTech	Rapporteur
REGNIER Gilles	Professeur	ENSAM	Rapporteur
MELE Patrice	Professeur	Université Savoie Mont Blanc	Examinateur
VALETTE Stéphane	Professeur	Ecole Centrale de Lyon	Président du jury
VENET Cécile	Docteur	Schneider Electric	Examinatrice
BENAYOUN Stéphane	Professeur	Ecole Centrale de Lyon	Directeur de Thèse

A mon père.

“ Etudiez comme si vous deviez vivre toujours ; vivez comme si vous deviez mourir demain. ”
Saint Isidore de Séville (570-636)

“ Beaucoup encore il te reste à apprendre. ”
Maitre Yoda, Star Wars : épisode II — L'Attaque des clones (2002)

Remerciements

Je voudrais exprimer ma plus profonde gratitude à Stéphane Benayoun, mon directeur de thèse, pour son indéfectible soutien et ses précieux conseils tout au long de ces années.

Je tiens ensuite à remercier tout particulièrement, Jérôme Marcilloux, le directeur de l'ITECH, qui m'a donné l'opportunité d'effectuer cette thèse.

Je tiens à témoigner toute ma reconnaissance à mes collègues Cédric Boschard et Mathieu Larochette pour leur aide, et leurs encouragements qui m'ont permis de mener à terme mes travaux et cela toujours dans une agréable ambiance de travail.

Un grand merci à Jonathan Lerch pour son aide précieuse lors de mon apprentissage de la programmation du logiciel de modélisations statistiques R.

En dernier lieu, j'adresse mes plus profonds remerciements à ma fille, Alexanne, mon plus précieux trésor, et à ma mère, Gilberte, pour leur soutien, et leurs encouragements.

Enfin, je voudrais remercier toutes les autres personnes qui, même sans être citées personnellement, par leurs conseils et leurs diverses compétences, ont tout autant contribué à la réalisation de ce mémoire.

Notations

A	Masse atomique de l'élément
α	Diffusivité thermique effective
α_{ex}	Coefficient d'expansion thermique
ABS	Acrylonitrile Butadiène Styrène
AFM	Microscopie à force atomique
AR	Rapport d'aspect
Br	Nombre de Brinkman
Ca	Nombre capillaire
COC	Copolymère oléfine cyclique
C_p	Chaleur spécifique
cP	Capteur de pression
cT	Capteur de température
CVD	Chemical Vapor Deposition
DMA	Analyse mécanique dynamique / Dynamic Mechanical Analysis
DSC	Calorimètre à balayage différentiel
DLC	Diamond Like Carbon
ΔT	Différence de température
$\Delta \dot{H}$	Flux de chaleur dégagée pendant le refroidissement
$\delta(t)$	Epaisseur de gaine solide
e	Epaisseur de la pièce « macro »
E	Module de Young
EDM	Electro erosion – Electro Discharge Machining
F	Constante de Faraday
$\dot{\gamma}$	Vitesse de cisaillement
$\dot{\gamma}_{equ}$	Vitesse de cisaillement équivalent
$\dot{\gamma}_{io}$	Vitesse de cisaillement in operando
γ_L	Tension de surface du liquide
γ_s	Tension de surface
h	Epaisseur de paroi
HAZ	Heat Affected Zone
H_e	Hauteur de remplissage de la microrainure expérimentale
H_g	Hauteur de la microrainure usinée dans l'outillage
H_{sim}	Hauteur de remplissage de la microrainure calculée en simulation
h_{tc}	Coefficient d'échange thermique
H_R	Hauteur répliquée
H_t	Profondeur de la texture
η	Viscosité

η_c	Viscosité corrigée
η_{io}	Viscosité in operando
I	Intensité du courant
I_{MM}	Presse à injecter (Injection Molding Machine)
k	Conductivité thermique
K	Coefficient géométrique
L	Longueur
L_d	Distance entre les deux capteurs
L_S	Longueur filière courte
L_L	Longueur filière longue
LIGA	lithographie, galvanoplastie, moulage
LIPSS	Laser-Induced Periodic Surface Structures
MEB	Microscopie électronique à balayage
μ	Coefficient de friction
n	Indice de pseudoplasticité ou facteur empirique de Eq.1 de l'annexe 3
n_v	Nombre de valence de l'élément
ν	Coefficient de poisson
PA	Polyamide
PA-A	Polyamide amorphe
P_c	Pression capillaire
PC	Polycarbonate
P_H	Pression de maintien
P_{HMax}	Pression maximum atteinte sur le capteur après seuil
PET	Polyéthylène téréphtalate
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
POM	Polyoxyméthylène
P	Pression mesurée
PP	Polypropylène
P_{res}	Pression de résistance à l'écoulement
PS	Polystyrène
PVD	Physical vapor deposition
PVT	Pression volume température
P_w	Pression sur la paroi
q	Flux de chaleur
Q	Débit
θ	Angle de contact
θ_w	Angle de contact surface "rugueuse"
θ_y	Angle de contact surface "lisse"
R	Taux de répliation
R_{ct}	Résistance thermique de contact
R_c	Rayon de capillaire

r_e	Rendement de l'électrolyte
\mathcal{R}	Qualité de répliation
ρ_m	Densité à chaud du polymère
S	Surface de contact
S_s	Pourcentage du volume injecté en phase dynamique
σ	Tenseur de contrainte
t	Temps
TCR	Résistance de contact thermique
T_f	Température de fusion
t_{FL}	Temps de création de gaine solide
T_g	Température de transition vitreuse
T_i	Température instantanée
T_{Melt}	Température du polymère fondu
T_{Mo}	Température outillage
T_{NO}	Température de non-écoulement
T_{pm}	Température de la paroi outillage
T_{ps}	Température de la surface du polymère
T_{trans}	Température de transition
τ_C	Contrainte de cisaillement critique
τ_W	Contrainte de cisaillement à la paroi
τ^*	Contrainte de cisaillement critique
u_s	Vitesse de glissement local
\bar{V}	Vitesse moyenne du fluide
V_i	Vitesse d'injection
V_f	Vitesse du front de matière in situ
V_{fe}	Vitesse du front de matière visualisée dans la microrainure
V_{sim}	Vitesse du front de matière simulée dans la microrainure
VSI	Vertical scanning interferometer
W	Largeur
W_{p-m}	Travail d'adhésion polymère/moule
W_t	Largeur de la texture

Sommaire

NOTATIONS	7
TABLE DES FIGURES	17
INTRODUCTION GENERALE	23
CHAPITRE 1. MICRO-INJECTION : ETAT DE L'ART	25
1.1 L'INJECTION DES POLYMERES THERMOPLASTIQUES	27
1.1.1 <i>Les polymères thermoplastiques</i>	<i>27</i>
1.1.2 <i>La viscosité des polymères thermoplastiques.....</i>	<i>27</i>
1.1.3 <i>Le procédé d'injection.....</i>	<i>28</i>
1.1.4 <i>Le cycle de fonctionnement d'une presse à injecter</i>	<i>29</i>
1.1.5 <i>Les courbes de pression</i>	<i>31</i>
1.1.6 <i>Les paramètres de réglage</i>	<i>33</i>
1.2 LA MICRO-INJECTION.....	35
1.2.1 <i>Définitions et généralités.....</i>	<i>35</i>
1.2.2 <i>Les applications de la micro-injection.....</i>	<i>36</i>
1.2.3 <i>Fonctionnalisation</i>	<i>38</i>
1.2.3.1 <i>Superhydrophobicité</i>	<i>38</i>
1.2.3.2 <i>Couleur structurelle.....</i>	<i>39</i>
1.2.4 <i>Les techniques de texturation des outillages.....</i>	<i>39</i>
1.2.4.1 <i>La technique LIGA</i>	<i>40</i>
1.2.4.2 <i>Micro-électroérosion.....</i>	<i>41</i>
1.2.4.3 <i>Microfraisage.....</i>	<i>42</i>
1.2.4.4 <i>Micro-usinage électrochimique (micro-ECM).....</i>	<i>43</i>
1.2.4.5 <i>Texturation laser.....</i>	<i>44</i>
1.2.5 <i>L'évaluation de la qualité de réplcation</i>	<i>47</i>
1.3 LA MICROTTEXTURATION	49
1.3.1 <i>Principes physiques et rhéologie du polymère.....</i>	<i>49</i>
1.3.2 <i>Influence de la forme des pièces et des textures</i>	<i>52</i>
1.3.3 <i>Caractéristiques intrinsèques du polymère</i>	<i>54</i>
1.3.2.1 <i>Les températures caractéristiques</i>	<i>54</i>
1.3.4 <i>Interaction moule / polymère.....</i>	<i>56</i>
1.3.4.1 <i>Le coefficient d'échange thermique moule / polymère</i>	<i>56</i>
1.3.4.2 <i>La gaine solide</i>	<i>60</i>
1.3.4.3 <i>Glissement à la paroi et microviscosité</i>	<i>61</i>
1.3.4.4 <i>Interaction physico-chimique moule-polymère</i>	<i>62</i>
1.3.5 <i>Les revêtements.....</i>	<i>65</i>
1.4 LE SUIVI IN SITU DES PARAMETRES D'INJECTION	65
1.4.1 <i>Utilisation des capteurs</i>	<i>65</i>
1.4.1.1 <i>Hiérarchisation des paramètres</i>	<i>66</i>
1.4.1.2 <i>Capteurs et réglage in situ</i>	<i>67</i>
1.4.2 <i>Les dispositifs de visualisation</i>	<i>72</i>
1.4.2.1 <i>Les différents types de dispositifs.....</i>	<i>72</i>
1.4.2.2 <i>Les dispositifs utilisés en micro-injection</i>	<i>75</i>
1.5 PROCEDES D'INJECTION NON-CONVENTIONNELS	76
1.5.1 <i>Procédé Variotherm et revêtements thermiques</i>	<i>76</i>
1.5.2 <i>Procédé d'injection compression</i>	<i>78</i>
1.5.3 <i>Mise sous vide des empreintes</i>	<i>79</i>
1.6 LA SIMULATION NUMERIQUE APPLIQUEE A LA MICROTTEXTURATION	81
1.6.1 <i>Généralités</i>	<i>81</i>
1.6.2 <i>Le maillage</i>	<i>82</i>
1.6.3 <i>Les données matériaux.....</i>	<i>83</i>
1.6.4 <i>Le logiciel Moldflow : le solveur de refroidissement.....</i>	<i>84</i>

1.6.5	<i>Les calculs de simulation en micro-injection de pièces texturées</i>	84
1.7	CONCLUSIONS	86
CHAPITRE 2. MATERIAUX ET CARACTERISATIONS		89
2.1	POLYMERE : ABS	91
2.1.1	<i>Monomères et masses moléculaires</i>	91
2.1.2	<i>Température de transition vitreuse (T_g)</i>	92
2.1.2.1	Détermination par analyse thermique (DSC)	92
2.1.2.2	Détermination par analyse thermomécanique (DMA)	93
2.1.3	<i>Viscosité : ex situ et in situ</i>	94
2.1.3.1	Viscosité ex situ	94
2.1.3.2	Viscosité in situ	96
2.1.4	<i>Température de non-écoulement</i>	97
2.2	L'OUTILLAGE D'INJECTION	97
2.3	TEXTURATION DES INSERTS	98
2.3.1	<i>Texturation des inserts de l'empreinte haltère</i>	98
2.3.2	<i>Rainure de l'empreinte de visualisation</i>	98
2.4	LES PRESSES A INJECTER	98
2.5	MESURES D'ANGLE DE CONTACT	99
2.6	CARACTERISATIONS TOPOGRAPHIQUES	99
2.6.1	<i>Texture de l'empreinte haltère</i>	99
2.6.2	<i>Rainure de visualisation</i>	100
2.6.3	<i>Analyse des mesures topographiques</i>	101
2.6.3.1	Empreinte haltère	101
2.6.3.2	Rainure de l'empreinte visualisation	103
2.7	SIMULATION NUMERIQUE	103
2.7.1	<i>Maillage avec le logiciel COMSOL®</i>	103
2.7.2	<i>Maillage dans Moldflow®</i>	104
2.7.2.1	Implémentation du maillage pièce et alimentation	104
2.7.2.2	Maillage de l'outillage	105
2.7.3	<i>Les conditions limites du calcul</i>	106
CHAPITRE 3. CONCEPTION DE L'OUTILLAGE D'INJECTION ET METHODOLOGIE EXPERIMENTALE		109
3.1	CONCEPTION DE L'OUTILLAGE D'INJECTION AVEC DISPOSITIF DE VISUALISATION IN SITU	111
3.1.1	<i>Le cahier des charges de l'outillage et du dispositif de visualisation</i>	111
3.1.2	<i>La conception de l'outillage</i>	111
3.1.2.1	Forme des pièces injectées	111
3.1.2.2	Les inserts interchangeables	113
3.1.2.3	Le dispositif de mise sous vide des empreintes	114
3.1.2.4	Les capteurs et le suivi des paramètres	115
3.1.3	<i>Le dispositif de visualisation</i>	117
3.1.3.1	Le boroscope	117
3.1.3.2	La fenêtre de visualisation	118
3.1.3.3	La caméra haute vitesse	119
3.1.3.4	Analyse des enregistrements vidéos	119
3.2	LES PARAMETRES D'INJECTION : METHODOLOGIE DE REGLAGE	119
3.2.1	<i>Paramètres d'injection des pièces microtexturées</i>	119
3.2.2	<i>Paramètres d'injection : essais de visualisation</i>	121
CHAPITRE 4. ETUDE DES PARAMETRES D'INJECTION PAR LA MISE EN PLACE D'UNE METHODOLOGIE DE REGLAGE		123
4.1	INTRODUCTION	125
4.2	EXPERIMENTAL	128
4.2.1	<i>Polymer</i>	128
4.2.2	<i>Polymer and rheological characterizations</i>	128
4.2.2.1	Rheology	128
4.2.3	<i>Tool and insert</i>	129
4.2.4	<i>Injection molding machines</i>	130
4.2.5	<i>Settings methodology and injection parameters</i>	131
4.2.5.1	First part of the study	131

4.2.5.2	Second part of the study	132
4.2.6	<i>Topographic characterization</i>	133
4.2.7	<i>Statistical analysis</i>	133
4.3	RESULTS AND DISCUSSION	134
4.3.1	<i>Polymer rheology</i>	134
4.3.2	<i>Influence of the IMM factor</i>	134
4.3.2.1	Replication rate	134
4.3.2.2	Statistical analysis on the first part of the study.....	135
4.3.3	<i>Filling phase</i>	136
4.3.4	<i>Holding phase</i>	136
4.4	CONCLUSION	139
4.5	FONCTIONNALISATION DES SURFACES TEXTUREES	145
4.5.1	<i>Hydrophobicité</i>	145
4.5.2	<i>Modification optique</i>	147
4.5.3	<i>Conclusion</i>	147
CHAPITRE 5. ETUDE DE LA DYNAMIQUE DE REMPLISSAGE DE MICRORAINURE : VISUALISATION ET SIMULATION		149
5.1	INTRODUCTION	151
5.2	EXPERIMENTAL	154
5.2.1	<i>Polymer characterizations</i>	154
5.2.1.1	Polymer	154
5.2.1.2	T _{NO} flow determination.....	154
5.2.2	<i>Mold and visualization device</i>	155
5.2.3	<i>Settings methodology and injection parameters</i>	156
5.2.4	<i>Measurement of the heights of the grooves obtained</i>	157
5.2.5	<i>Simulation</i>	157
5.2.5.1	Meshing and simulation input parameters.....	157
5.2.5.2	Experimental implementation – numerical simulation	158
5.3	RESULTS AND DISCUSSION	159
5.3.1	<i>Results</i>	159
5.3.1.1	T _{NO} Flow	159
5.3.1.2	Flow front visualization and replication height	159
5.3.1.3	Simulation.....	161
5.3.2	<i>Discussion</i>	163
5.4	CONCLUSION	166
5.5	ESSAIS COMPLEMENTAIRES DE SIMULATION NUMERIQUE	167
5.5.1	<i>Vitesses de remplissage simulées et les vitesses mesurées in situ</i>	167
5.5.2	<i>Hauteurs de réplication selon le type de vitesses implémentées dans la simulation</i>	168
5.5.3	<i>Comparaison des vitesses dans la microrainure</i>	169
5.5.4	<i>Conclusion</i>	170
CONCLUSION GENERALE		171
REFERENCES		173
ANNEXES		187
ANNEXE 1.	ARTICLE: SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE : MICRO-TEXTURATION ET MICROINJECTION DE THERMOPLASTIQUES	189
1.1.1	<i>Introduction</i>	190
1.1.2	<i>Généralités sur le procédé d'injection</i>	193
1.1.3	<i>Polymère</i>	196
1.1.4	<i>Moule</i>	201
1.1.4.1	Revêtements des empreintes.....	201
1.1.4.2	Usinage des empreintes	206
1.1.4.3	Quantification du taux de réplication	210
1.1.4.4	Résumé.....	211
1.1.5	<i>Procédé d'injection</i>	212
1.1.5.1	Impact des paramètres d'injection sur la réplication	213
1.1.5.2	Position de la texture.....	214
1.1.5.3	Remplissage des cavités	215
1.1.5.4	Cinétique de solidification	216

1.1.5.5	Estimation de la taille de gaine solide	217
1.1.6	Conclusion	217
	Références	219
ANNEXE 2.	ARTICLE: INFLUENCE OF THE POLYPROPYLENE STRUCTURE ON THE REPLICATION OF NANOSTRUCTURES BY INJECTION MOLDING.	227
2.1.1	Introduction	228
2.1.2	Materials and methods	229
2.1.2.1	Materials.....	229
2.1.2.2	Mold	229
2.1.2.3	Injection equipment	229
2.1.2.4	Experimental methodology	230
2.1.2.5	Measurement equipment.....	230
2.1.3	Results and discussion	232
2.1.3.1	Chemical analysis.....	232
2.1.3.2	Rheological data	233
2.1.3.3	Structural results of replicas in polymers	233
2.1.3.4	Topographical result	235
2.1.3.5	Wettability.....	238
2.1.4	Conclusions.....	239
	References	240
ANNEXE 3.	ARTICLE: WETTING OF POLYMER MELTS ON COATED AND UNCOATED STEEL SURFACES.	243
3.1.1	Introduction	244
3.1.1.1	Theoretical background	245
3.1.2	Materials and Methods	246
3.1.2.1	Substrate preparation and coatings	246
3.1.2.2	Polymers.....	247
3.1.2.3	GD-OES	248
3.1.2.4	Wettability measurements at low temperature.....	248
3.1.2.5	Wettability measurements at high temperature.....	248
3.1.3	Results	250
3.1.3.1	Analysis of coatings (Surface analysis).....	250
3.1.3.2	Surface free energy of polymers melt	251
3.1.3.3	Coating surface free energy.....	253
3.1.3.4	Wettability of polymers melt on coatings	254
3.1.4	Discussion	256
3.1.4.1	Influence of pellet size.....	256
3.1.4.2	Works of adhesion	256
3.1.5	Conclusions.....	259
	References	260
ANNEXE 4.	ARTICLE: FACTORS INFLUENCING MICROINJECTION MOLDING REPLICATION.	263
4.1.1	Introduction	264
4.1.2	Materials and method	265
4.1.2.1	Substrate preparation and coatings	265
4.1.2.2	Polymers.....	266
4.1.2.3	Rheological measurements	267
4.1.2.4	Injection molding and data acquisition system	267
4.1.2.5	Taguchi analysis	268
4.1.2.6	Topographical measurements	268
4.1.2.7	Thermal measurements.....	269
4.1.3	Results	269
4.1.3.1	Analysis of replicated features	270
4.1.3.2	Capillary rheometer	270
4.1.3.3	Thermal measurements.....	271
4.1.3.4	Detailed analysis of replicated features	272
4.1.3.5	Analysis of Taguchi matrix	272
4.1.3.6	Taguchi analysis for each polymer and each substrate	273
4.1.3.7	PP replication quality.....	274
4.1.4	Discussion	275
4.1.5	Conclusions.....	277
	References	279
ANNEXE 5.	ARTICLE: ULTRAFAST LASER SPATIAL BEAM SHAPING BASED ON ZERNIKE POLYNOMIALS FOR SURFACE PROCESSING.	283

5.1.1	Introduction	284
5.1.1.1	Experimental details	285
5.1.2	Results and discussion	287
5.1.2.1	Phase mask calculations	287
5.1.2.2	Experimental intensity profiles and surface processing	289
5.1.3	Conclusion	291
	References	293
	NOTATIONS UTILISEES DANS LES ANNEXES	295

Table des figures

Figure 1-1:	Relation entre les gammes de vitesses de cisaillement induites, les méthodes de mesures de la viscosité des polymères fondus, l'échelle de temps des mouvements moléculaires, différentes méthodes d'essais et les différents procédés de mise en œuvre [11].	28
Figure 1-2:	Schéma de principe d'une presse à injecter horizontale.	29
Figure 1-3:	Cycle d'injection classique a) remplissage dynamique de l'outillage. b) Commutation et maintien en pression. c) phase de plastification. d) Ouverture de l'outillage et démoulage de la pièce.	30
Figure 1-4 :	Exemple de courbes de pression, en fonction du temps, pour un polymère amorphe. En noir, la courbe de pression spécifique en fonction du temps. En rouge, la courbe de pression mesurée in situ par un capteur de pression situé dans l'empreinte de l'outillage.	31
Figure 1-5:	Courbes PVT (Pression Volume Température) d'un polymère amorphe, en suivant l'évolution de la pression mesurée dans la cavité pendant le cycle d'injection. Données Moldflow.	32
Figure 1-6:	Schéma montrant l'interdépendance des paramètres d'injection entre eux. Dans les ellipses oranges : les paramètres de réglage ; Dans les ellipses blanches : les points de surveillance et l'impact des réglages ; Dans les rectangles verts : le comportement du polymère. Schéma adapté d'un document de la société RJG Inc. [12].	34
Figure 1-7:	a) Schéma du groupe plastification-injection d'une micropresse à injecter de marque DESMA formicaPLAST [16] comportant 2 parties. b) Schéma du groupe d'injection de la presse Battenfeld Microsystem 50 [17] comportant 3 parties.	36
Figure 1-8:	a) engrenages fabriqués par micro-injection [21]. b) micropinces médicales biorésorbables [22].	36
Figure 1-9:	Diverses formes et dimensions de textures biologiques et leurs fonctions [1].	37
Figure 1-10:	Les états de surface avec différents angles de contact [29].	38
Figure 1-11:	Différents mode de mouillage a) surface plane b) et c) surface avec une rugosité [1].	38
Figure 1-12 :	Exemple de texture obtenue par procédé LIGA (DTL Displacement Talbot Lithography) image MEB d'un motif de trous de 300 nm de diamètre avec une période de 600 nm obtenue par un exposition DTL et transfert sur une plaquette de silicium [41].	40
Figure 1-13:	Principe schématique du procédé LIGA. Etapes pour la réalisation des motifs sur le substrat et de quelques techniques de transfert.	41
Figure 1-14:	a) Electrode en cuivre comportant un réseau de piliers de section carrés de 80 μm de côté. b) Usinage réalisé avec l'électrode sur de l'acier inoxydable [45].	42
Figure 1-15:	Exemple de surface texturée sur un alliage d'aluminium par micro-fraisage [51] avec une vitesse de rotation de la fraise (1 mm de diamètre) de 80 000 tr/min.	43
Figure 1-16:	Représentation schématique de l'activité électrochimique dans l'espace entre électrode (gap) durant l'usinage en micro-ECM [52].	44
Figure 1-17:	Schéma illustratif des fluences seuils d'apparition des nano-ripples (LIPPS) et micro-ripples à partir d'une image MEB de la surface d'un acier irradié par un faisceau laser femtoseconde [58].	45
Figure 1-18:	Ablation d'un acier inoxydable a) impulsions de durée de 8 ns b) et impulsions de durée de 180 fs [62].	46
Figure 1-19:	Influence de l'espacement entre la première impulsion du laser (F1) et l'impulsion retardée de fluence 70 mJ/cm ² (F2) et l'orientation des LIPSS sur du titane [64].	47
Figure 1-20:	a) Micrographie MEB d'une pièce en PMMA comportant des rainures submicroniques.[70] b) Micrographie MEB de micropiliers de 140 nm de diamètre sur une pièce en PC [71].	48
Figure 1-21:	Mesure des angles de contact sur une pièce injectée en PP. a) Sans texture. b) Avec texture [75].	49
Figure 1-22:	Représentation schématique de la température et de l'écoulement du polymère dans la cavité du moule, repère fixe pour les courbes profil de vitesse de cisaillement et vitesse du polymère (en noir), repère lié au front de matière pour l'effet fontaine et le profil de vitesse du polymère (en vert), avec T_{Melt} la température du polymère fondu (cœur de la veine fluide), η_{io} la viscosité in operando, γ_{io} la vitesse de cisaillement in operando, T_{Mo} la température du moule, h_{tc} le coefficient d'échange thermique, $W_{\text{p-m}}$ le travail d'adhésion polymère/moule, η la viscosité de la gaine solide, $\delta(t)$ l'épaisseur de gaine solide.	50
Figure 1-23:	Profils de température du polymère selon l'épaisseur de la cavité : pièce d'épaisseur macro, microstructure et enfin nanostructure, adapté de Rytka [87].	51
Figure 1-24:	Réplication de microrainures situées à a) 1,5 mm du seuil et b) 35 mm du seuil [89].	52
Figure 1-25:	Résultats des mesures d'angles de contact sur les pièces plastiques en fonction de la température de l'outillage et de l'orientation des textures. a) Pièces en PS. b) Pièces en PMMA [23].	53

Figure 1-26:	Exemple d'un thermogramme pour un polymère semi-cristallin, enregistré lors du refroidissement [103].	55
Figure 1-27:	Exemple de thermogramme d'un polymère amorphe enregistré lors du refroidissement avec une vitesse de descente en température de 10 °K/min [103].	55
Figure 1-28:	La résistance de contact thermique (TCR). a) Les deux matériaux en contact b) Chute de la température à l'interface en comparaison de l'évolution de la température lors d'un contact parfait [107].	56
Figure 1-29:	a) h_{tc} pour ABS/Acier pour différentes rugosités et différentes pressions de contact. B) h_{tc} pour PP/Acier avec différentes rugosités et différentes pressions de contact.	58
Figure 1-30:	a) Dispositif utilisé par Dawson et al. b) Effet de l'épaisseur de la couche d'air sur la mesure et les valeurs calculées de h_{tc} [118].	59
Figure 1-31:	Hauteur des répliques (h_r) en fonction du potentiel de démouillage (Ω_s) [145].	62
Figure 1-32:	Travail d'adhésion des différents revêtements (TiN, TiNOx, TiNOy, CrN, DLC) comparés à l'acier du moule avec 3 polymères (PP, ABS, PC) [146].	63
Figure 1-33:	Représentation schématisée du remplissage d'un micro ou nanocavité influencée par différentes pressions avec P_{inj} , la pression d'injection, la pression de résistance à l'écoulement, P_{res} et la pression capillaire, P_c [87].	64
Figure 1-34:	Relation entre la pression d'injection et le % de réplification sur 3 zones de la plaque injectée. Le point 1 étant le plus proche du seuil et le 3 le plus éloigné. a) PC avec la masse moléculaire la plus faible de l'étude (H4000). b) PC avec la masse moléculaire la plus élevée de l'étude (S2000) [160].	67
Figure 1-35:	Représentation schématisée de différentes conceptions d'outillage de visualisation par réflexion de lumière a), b), c), e) par transmission de lumière pour d) et g) (avec deux caméras en mouvement), par transmission et réflexion avec deux caméras pour f).	72
Figure 1-36:	Outillage de visualisation utilisé par Yokoi et al. [170] en 1994. a) Schéma général de l'outillage (les dimensions sont en mm). b) Position de la caméra, du prisme en verre et de la surface réfléchissante par rapport à la position de la cavité.	73
Figure 1-37:	Moule avec 2 dispositifs de visualisation [165].	74
Figure 1-38:	Dispositif de suivi de l'écoulement avec déplacement de deux caméras utilisé par Yokoi et al. [173], [165].	74
Figure 1-39:	Schéma de principe de l'outillage utilisé par Bress et Dawling [174].	75
Figure 1-40:	La variété des procédés de thermorégulation dynamique d'outillage commercialisés [180].	77
Figure 1-41:	a) Noyau implanté dans la partie mobile b) Vue en coupe du noyau comportant un circuit en conformal cooling réalisé par fusion laser [182].	77
Figure 1-42:	Exemple de cycle de moulage lors de l'utilisation d'un dispositif Variotherm par induction schéma adapté d'un document de Proplast [187].	78
Figure 1-43:	Cycle de l'injection compression. a) Outillage légèrement ouvert (ou non-verrouillé). b) Injection du polymère dans les cavités du moule. c) Application du verrouillage entraîne la compression.	79
Figure 1-44:	Dispositif de mise sous vide d'une empreinte [158].	80
Figure 1-45:	Images MEB des textures injectées avec les paramètres optimisés pour un PS. a) sans vide. b) avec vide [191].	81
Figure 1-46:	Exemple de simulation du résultat de distribution de température pour l'injection de PA transparent. a) 1,4 millions d'éléments. b) 8,3 millions d'éléments, d'après [105].	83
Figure 2-1:	Formule de l'acrylonitrile butadiène styrène [202].	91
Figure 2-2:	Courbe de répartition des masses molaires de l'ABS Novodur M 203 FC. En abscisse la masse molaire en Dalton et en ordonnée log de la masse molaire (calcul conventionnel après calibration sur du PS).	92
Figure 2-3:	Courbe DSC de l'ABS Novodur M203 FC avec deux cycles (montée et descente) en température (Vitesse de 20 °C/min).	93
Figure 2-4:	Courbes de l'évolution du module réel E' et de l'angle de perte $\tan(\delta)$ en fonction de la température et des fréquences de sollicitation (0,3, 1, 3 et 10 Hz).	93
Figure 2-5:	Schéma du rhéomètre à deux fourreaux Malvern RH2000 [205].	94
Figure 2-6:	Comparaison courbes de viscosité issues des données rhéologique du logiciel Moldflow et des mesures au rhéomètre capillaire et des calculs de viscosité in situ.	96
Figure 2-7:	Courbe des valeurs de MFI (Melt flow index) en fonction de la température d'essais.	97
Figure 2-8:	Goniomètre Krüss DSA 305.	99
Figure 2-9 :	Texture sur l'insert de l'éprouvette haltère avec les 5 zones de mesure.	100
Figure 2-10:	a) Image des rainures de l'empreinte obtenue par interférométrie et traitée avec le logiciel MountainMap®. Rainures de 30 μm de profondeur, de 50 μm de large et de 100 μm de pas. b) Profondeur de la texture de l'empreinte, H_i , et hauteur de la réplification de la pièce plastique, H_R .	100
Figure 2-11:	Image de la micro-rainure de l'éprouvette rectangulaire de visualisation obtenue par interférométrie et traitée avec le logiciel MountainMap®.	101

Figure 2-12:	Comparaison des profils moyens de la surface texturée en 5 zones distinctes et comparaison avec la mesure en microscopie confocale de la Plateforme Manutech.	102
Figure 2-13:	a) Profil « zigzag » permettant de générer 5 plans de coupe. b) Profils topographiques correspondant aux 5 plans de coupe.	102
Figure 2-14:	Détermination de la hauteur de marche sur les coupes issues du profil en zigzag, exemple sur une pièce en ABS.	102
Figure 2-15:	Maillage tétraédrique effectué avec le logiciel Comsol de la pièce et de son alimentation avec le raffinement de la rainure.	104
Figure 2-16 :	Maillage 3D Moldflow de la pièce, du canal d'alimentation, et de la carotte. a) Cavité complète. b) Détail du maillage de la microrainure.	105
Figure 2-17:	a) Vue en coupe du maillage des deux plaques porte empreintes de l'outillage avec les canaux de régulation (en bleu). b) Détail du maillage de l'empreinte rectangulaire et de la microrainure.	105
Figure 2-18:	Position des nœuds utilisés pour l'analyse des calculs du logiciel Moldflow. Coupe du maillage sur un plan au milieu de l'épaisseur de 5 mm de la pièce « macro ». Tous les nœuds sont sur ce plan de coupe. Axe 1 indique la position des nœuds utilisés pour le résultat « velocity XY » (au centre de la largeur de la rainure). Axe 2, situé à 0,2 mm de la base de la microrainure, position des nœuds utilisés pour le résultat « temperature, part (transient) : XY plot ».	107
Figure 3-1:	Empreinte de la pièce en forme d'haltère et son alimentation (dimensions en mm).	112
Figure 3-2:	Empreinte de la pièce rectangulaire pour visualisation et son alimentation (dimensions en mm).	112
Figure 3-3:	a) Insert de l'empreinte haltère situé dans la partie fixe. b) Insert de l'empreinte situé dans la partie mobile avec l'usinage de la partie centrale de l'empreinte.	113
Figure 3-4 :	Implantation du dispositif de visualisation. Cale montante sur ressort comportant l'insert à usiner.	114
Figure 3-5:	a) Vue 3D de la partie mobile de l'outillage. b) Vue 3D de la partie fixe de l'outillage.	114
Figure 3-6:	a) Dispositif Vacuumjet + de CUMSA. b) Boîtier de contrôle du vide Vacuum control de CUMSA.	115
Figure 3-7:	Schéma du dispositif de mise sous vide [207].	115
Figure 3-8:	Photo du capteur de pression RJG LS-B-127-2000 et de son boîtier de connexion [208].	116
Figure 3-9:	a) Boîtier eDART de la société RJG. b) Ecran d'affichage du logiciel.	117
Figure 3-10:	a) Extrémité du boroscope et champ de vision. b) Schéma de principe d'un boroscope [209].	118
Figure 3-11:	Fenêtre de visualisation en saphir.	118
Figure 3-12:	Exemple de superposition des courbes de pression in situ avec le capteur après seuil (phase de remplissage) pour les mêmes conditions entre la presse hydraulique (I_{MM} hydraulique : Demag) et la presse électrique (I_{MM} électrique : Fanuc) pour deux vitesses de remplissage (155 et 800 mm/s), deux pressions de maintien (35 et 54 MPa) et la température outillage de 35°C.	120
Figure 3-13:	Courbe position de la vis en fonction du temps pour la presse électrique avec $V_i = 300$ mm/s, $P_{HMAX} = 55$ MPa et $T_{Mo} = 35^\circ\text{C}$.	122
Figure 4-1:	Cross-section of polymer flow in a mold cavity. Parameters that influence the micro-texture filling are the mold, polymer, and no-flow temperatures (T_{Mo} , T_{Melt} , T_{No}), in-operando shear rates ($\dot{\gamma}_{io}$), the evolution of viscosity in the frozen layer and in the melt flow (η_{io} , η), mold heat transfer coefficient (h_{tc}), cavity surface adhesion (W_{p-m}), polymer cavity pressure on the wall cavity (P_w), and thickness of the frozen layer (δt), macro part thickness (e), texture height (H_t), texture width (W_t).	126
Figure 4-2:	a) Mold cavity with the textured area. The runner and the position of the sensors are displayed on this diagram. The cavity thickness is 2 mm. The flow direction is indicated. b) Focus on the mold textures, the reference point, and the 5 measured zones, c) Mold grooves image measurement obtained by an interferometer. d) Depth of texture mold, H_t , and height of replication on plastic part, H_R .	130
Figure 4-3:	Pressure curves of both injection molding machines and in-situ pressure sensor after gate. $T_{Mo} = 35^\circ\text{C}$; $V_f = 155$ mm/s; $P_{HMAX} = 35$ MPa. A: The polymer reaches the sensors after the gate, B: Dynamic filling, C: V/P switchover, D: P_{HMAX} .	132
Figure 4-4:	ABS viscosity curves calculated according to the Cross-WLF model (see Table 4-2 for coefficient) for T_{Melt} from 210–250°C and measured using the capillary rheometer for $T_{Melt} = 230^\circ\text{C}$. The experimental points correspond to the viscosities determined in-operando (η_{io}).	134
Figure 4-5:	Box-and-whisker plots showing the distribution of replication rate, R , for the six series of settings ("Settings" axis: 1 through 6 as shown on Table 15) with and without holding pressure ($S_s = 86\%$) for a 35°C a) and 70°C b) mold temperature. The percentages on the graph denote the mean replication rate, the rectangle represents the second and third quartiles, and the horizontal line inside is the median value of R . The lower and upper quartiles are shown as vertical lines on either side of the rectangle.	135
Figure 4-6:	Box-and-whisker plots showing the distribution of replication rate R according to four flow velocity speeds used, V_f , and two mold temperatures, T_{Mo} . The tests were conducted using the two injection molding machines and	

with the short shot 86% parameter settings. The percentages on the graph denote the mean replication rate, the rectangle represents the second and third quartiles, and the horizontal line inside is the median value of R. The lower and upper quartiles are shown as vertical lines on either side of the rectangle. _____ 136

- Figure 4-7: Relative gain brought by the holding pressure on the replication rate (comparison without the holding pressure with $S_5 = 98\%$ and the mean value obtained for all tests carried out with holding pressure), $\Delta R/R$, according to V_f for both mold temperatures. _____ 137
- Figure 4-8: Replication rate R with respect to wall pressure, P_{Max} , for all four flow velocities, V_f (1 Graph per velocity) and two mold temperatures, T_{Mo} , regardless of filling parameters. The abscissa values are the maximum pressures reached on the sensor after gate, cP_{og} , the values on the ordinate are the obtained replication rates, R%. _ 138
- Figure 4-9: Overlay of the different replication rates (for all tests) for both mold temperatures according to the in-operando shear rate and the evolution of the polymer's fluidity, η_{io} . _____ 139
- Figure 4-10: Evolution de l'angle de contact θ , mesuré avec l'eau en fonction du taux de réplication R, en %. _____ 145
- Figure 4-11: Images d'un détail d'une rainure de l'insert observé en microscopie numérique, et mesures des microstructures présentes au fond des rainures. Grossissement x 1000. _____ 146
- Figure 4-12: Image réalisée par microscopie numérique d'un échantillon injecté avec $V_i = 1750$ mm/s, $T_{Mo} = 70^\circ\text{C}$, $PH_{MAX} = 40$ MPa. Grossissement X1000. _____ 146
- Figure 4-13: Pièce répliquée en PMMA, comportant une texture submicronique composée de LIPSS. _____ 147
- Figure 5-1: a) Part dimension in mm. b) Detail of the micro-groove in mm. _____ 155
- Figure 5-2: a) Rigid borescope and camera setup on the injection molding machine. b) Extremity of the borescope behind the sapphire on the fixed half. c) Extremity of the borescope with its prism and LED emplacement. _____ 156
- Figure 5-3: a) 3D multi-scale meshing of the part in Moldflow. b) Close up on the refined mesh in the groove. c) Fill time result example of Moldflow simulation. _____ 158
- Figure 5-4: Different images at different time intervals on a recording of the filling of the groove at $V_i = 50$ mm/s. _____ 159
- Figure 5-5: Height of the pattern on the plastic part, H_g , according to the injection velocity, V_i . _____ 160
- Figure 5-6: Experimental flow front velocities in the part, V_{fe} , just before the groove (macro) and in the groove at the start of its filling according to the injection velocity, V_i , for both mold temperatures. The dotted lines exhibit a linear tendency with a slope of 1 for the first one and 7.3 for the other. _____ 161
- Figure 5-7: Comparison between measured velocities in the groove, V_f (V_{fe} or V_{fsim}), and the results obtained with the simulation according to the different h_{tc} values tested during the filling phase (5000, 7700, and 30 000 W/m².K), for V_i at 35 mm/s and T_{Mo} 35°C, according to the groove height, H_g . _____ 162
- Figure 5-8: a) Relative deviation $((V_{fsim} - V_{fe}) / V_{fe} = f(h_{tc}))$ between the micro-texture filling velocities at a height of 0.4 mm in the groove measure experimentally, V_{fe} , and those obtained for different numerical simulations, V_{fsim} , according to h_{tc} used for the numerical calculation, for two injection velocities, V_i , (35 et 50 mm/s) and for both mold temperatures, T_{Mo} . b) Relative deviation $((H_{sim} - H_e) / H_e = f(h_{tc}))$ between the groove filling height experimentally measured values, H_e , and those obtained with the different numerical simulations, H_{sim} , according to the h_{tc} that is used for the numerical simulation, for the different injection velocity values, V_i , and for both mold temperatures, T_{Mo} . _____ 163
- Figure 5-9: Curves showing the necessary time to reach respectively T_{trans} , and T_{NO} , of the polymer according to the position in the width of the groove, P_{tg} , for two mold temperature, T_{Mo} , (a) $T_{Mo} = 35^\circ\text{C}$ and (b) $T_{Mo} = 70^\circ\text{C}$. This has been first established in the numerical simulations with $h_{tc} = 30\ 000$ W/m². K ($T_{trans} = 95^\circ\text{C}$) and in a second time using the t_{FL} calculations obtained using (Eq. 5-2) for three no flow temperatures, $T_{NO} = 95, 134$ et 144°C . _____ 164
- Figure 5-10: Percentage of groove filled obtained by the means of the simulation, R ($h_{tc} = 30\ 000$ W/m².K, $T_{trans} = 95^\circ\text{C}$) according to the filling time of the groove, F_{tg} , for both T_{Mo} . $L_{Melt} = (W_g - 2 \cdot \delta(t))/W_g$, molten layer thickness calculated, with $\delta(t)$ (from (Eq. 5-1) compared to $W_g = 370$ μm with $T_{NO} = 144^\circ\text{C}$ for $T_{Mo} = 35^\circ\text{C}$ and $T_{NO} = 134^\circ\text{C}$ for $T_{Mo} = 70^\circ\text{C}$, according to F_{tg} , for both mold temperature. _____ 165
- Figure 5-11: Vitesses expérimentales de visualisation (velocity visualization) et simulées avec l'utilisation des vitesses instantanées de la presse (IMM velocity), du front d'écoulement dans la pièce, V_{fe} , juste avant la rainure (macro) et dans la rainure au début de son remplissage en fonction de la vitesse d'injection, V_i , pour les deux températures du moule. _____ 167
- Figure 5-12: Écart relatif $((H_{sim} - H_e) / H_e)$ entre les valeurs de hauteur de remplissage de la microrainure mesurées expérimentalement, H_e , et celles obtenues avec les différentes simulations numériques, H_{sim} , selon le h_{tc} utilisé pour la simulation numérique et la méthode d'implémentation des vitesses d'injection, pour les différentes valeurs de vitesse d'injection, V_i , et pour les deux températures de moule, T_{Mo} . L'indication Ve Visu correspond à l'implémentation de la vitesse in situ et IMM Ve (IMM Velocity) aux valeurs instantanées mesurées sur la presse à injecter. _____ 168
- Figure 5-13: Comparaison entre les vitesses du front de matière mesurées dans la microrainure avec la visualisation ou en simulation selon la méthode d'implémentation des vitesses d'injection, V_i , et les résultats obtenus avec la

simulation en fonction des différentes valeurs h_{ic} (5000 et 30000 $W.m^{-2}.K^{-1}$) testées lors de la phase de remplissage pour V_i à 35 mm/s et T_{Mo} 35°C, selon la hauteur dans la rainure, H_g . _____ 169

Introduction générale

L'injection des polymères thermoplastiques est une technique permettant la fabrication de pièces en très grandes séries avec de faibles coûts de production. Apporter une fonctionnalisation à la pièce injectée par une texturation nano ou microgéométrique de sa surface lors de la mise en œuvre, est une voie en plein développement. En effet, cette microstructuration de surface permet de s'affranchir de traitement ou de dépôt chimique après fabrication, source de coûts supplémentaires et défavorable à leur recyclabilité. Ces micro/nanotextures sont souvent bio-inspirées [1] et confèrent à ces surfaces des propriétés hydrophobes voire superhydrophobes [2], antisalissure [3], ou encore des fonctions tribologiques [4] ou bien optiques particulières [5], permettant notamment la création d'hologrammes ou de couleurs structurales. De nombreux secteurs d'activité sont concernés aussi bien dans le domaine des pièces optiques, que dans les applications pour le médical, l'anti-contrefaçon [6], ou encore l'automobile.

La production de structures nano/micrométriques sur une pièce sans limite de dimension globale [7] ($>0,1 \text{ cm}^3$ qualifiée de pièce macro) entrant dans une catégorie de la micro-injection, n'est pas sans poser de nombreux problèmes scientifiques et techniques. Ainsi, la viscosité élevée des polymères thermoplastiques, leurs températures de transition, exigent des paramètres de procédé adaptés. La compréhension des phénomènes physico-chimiques intervenant dans cette problématique est indispensable pour aboutir à une bonne maîtrise du procédé. Bien que la simulation numérique du comportement du matériau en injection soit de mieux en mieux maîtrisée et adaptée aux dimensions d'une pièce « macro », l'étude d'une microgéométrie de surface complique notablement la simulation, en particulier par les changements d'échelles spatiales (rapport de la taille du motif de la texture sur celle de la pièce) et temporelles (rapport du temps de solidification de ce motif sur celui de la pièce) dont les calculs numériques doivent rendre compte.

Ce travail de thèse, au sein de notre équipe de recherche, s'inscrit dans la continuité de celui de Julie Vera portant sur la texturation de surface de pièces polymères injectées à partir de la structuration submicronique du moule, et en particulier le rôle des revêtements (DLC, TiN, CrN) sur la qualité de réplification de motifs dont les dimensions étaient de quelques centaines de nanomètres.

Dans une gamme de vitesses classiques d'injection, l'influence des paramètres du procédé et l'impact de ces revêtements sur la thermique du moule et les conditions d'imprégnation des textures par le polymère fondu, ont été discutés. Toutefois, dans une perspective de maîtriser et simuler ce processus de texturation par micro-injection, de nombreuses questions restent en suspens :

- Sur la base de résultats propres, et de ceux issus de la littérature, comment peut-on expliquer les divergences de conclusions établissant l'influence des paramètres d'injection sur la réplification de nano/microtextures de surface de pièces de dimensions standards ?
- Quelle est la dynamique d'écoulement du polymère dans les motifs des textures ?
- Peut-on simuler numériquement cet écoulement dans les textures à partir de codes de calcul commerciaux ?

Afin de répondre à ces différentes questions, le manuscrit est organisé en cinq parties dont deux sont présentées sous forme d'articles publiés (en langue anglaise). Les autres parties explicitant les points qui ne sont pas développés dans ces articles ou présentant des résultats complémentaires. En annexes, figurent cinq autres articles auxquels j'ai contribué, et qui viennent en complément de ces travaux.

Le premier chapitre de ce manuscrit est une bibliographie consacrée à l'étude des différents aspects scientifiques et technologiques de la problématique de réplification. Cette recherche a permis d'établir, premièrement un protocole d'essai, et deuxièmement, une identification des critères qui ont abouti au cahier des charges, puis à la conception d'un dispositif de visualisation du polymère fondu, in situ, durant l'injection. Ce chapitre détaille les travaux portant sur les paramètres d'injection, la micro-injection et les

transitions d'échelles, les échanges thermiques entre l'outillage d'injection et le polymère, les méthodes de texturation, l'utilisation des capteurs de pression et de température, les dispositifs de visualisation de l'écoulement du polymère dans l'outillage, les procédés alternatifs, et pour finir la simulation numérique du process.

Le deuxième chapitre est consacré, au polymère utilisé ainsi que ses caractéristiques. Puis sont détaillées les différentes conditions de mesures, avant de décrire la méthodologie de réglage mise en œuvre pour les expérimentations. La dernière partie présente les conditions des calculs de simulations numériques.

Le troisième chapitre commence par la présentation du cahier des charges du dispositif de visualisation, établi à l'issue de l'étude bibliographique, celle-ci est suivie par l'analyse des différents aspects de la conception de l'outillage et de l'instrumentation associée. La méthodologie de réglage développée est détaillée à la fin de ce chapitre.

Le quatrième chapitre présente les résultats issus d'une méthodologie de réglage originale de la presse. L'étude statistique établie sur les données enregistrées in situ et les caractérisations topographiques des pièces ainsi que la rhéologie du polymère, ont permis de hiérarchiser l'influence des paramètres de réglage sur une large plage de vitesses d'injection, comme d'en décorrélérer l'influence du type de presse d'injection utilisée. Ces travaux sont synthétisés dans l'article publié dans la revue PES (Polymer Engineering and Science). Des résultats des fonctionnalisations obtenues sur les pièces fabriquées sont ensuite présentés et complètent l'article.

Le cinquième chapitre présente les expérimentations réalisées avec l'outillage de visualisation, ainsi que l'étude de la simulation numérique du procédé. Le remplissage des textures est particulièrement étudié. Les valeurs du coefficient d'échange thermique, de la température de non-écoulement, et de l'épaisseur de gaine solide sont discutées à partir d'une méthodologie de rétro-ingénierie. Il en résulte la définition des conditions privilégiées pour l'obtention de pièces texturées convenablement répliquées. Ces travaux sont présentés sous la forme d'un deuxième article publié dans la revue PES. Les résultats des simulations numériques présentés dans l'article sont comparés à des calculs complémentaires réalisés en implémentant des conditions limites standards.

La conclusion générale, présente une synthèse ainsi que des perspectives aux différents travaux qui ont été réalisés et qui couvrent un large spectre de résultats, tant dans les conditions de micro-injection, qu'au regard de la taille des textures devant être répliquées.

Chapitre 1.

Micro-injection : Etat de l'art

1.1 L'injection des polymères thermoplastiques

1.1.1 Les polymères thermoplastiques

Les polymères thermoplastiques se répartissent selon leur morphologie en deux catégories. Les polymères amorphes, dont les macromolécules en pelotes statistiques sont désordonnées aussi bien à l'état liquide qu'à l'état solide. Leur température, transition entre l'état vitreux et l'état caoutchoutique est la température de transition vitreuse, T_g . Lors de leur refroidissement au passage de la T_g , la variation de volume spécifique est faible, ces polymères non-chargés, ont généralement lors du refroidissement, un retrait linéaire inférieur à 1%. La deuxième catégorie regroupe les polymères semi-cristallins, dont les fragments de chaînes macromoléculaires passent de l'état désordonné à l'état ordonné, au refroidissement, en créant des domaines cristallins. Cet arrangement local des chaînes prend la forme de lamelles distribuées radialement en superstructures nommées sphérolites [8]. Les macromolécules contribuent à la fois au domaine cristallin et au domaine amorphe. La dynamique des segments amorphes, adjacents aux cristaux, dépend de la distance entre les domaines cristallins. Ces polymères semi-cristallins présentent, selon leur taux de cristallinité et le polymère, une ou deux températures de transition vitreuse (T_g pour le domaine amorphe contraint et T_g pour le domaine amorphe libre pour les polymères avec un faible taux de cristallinité) et une température de fusion, T_f , qui correspond à l'effondrement du réseau cristallin. Lors de la cristallisation, le changement de volume spécifique est plus important, et le retrait linéaire des polymères semi-cristallin non-chargés est généralement supérieur à 1 %.

1.1.2 La viscosité des polymères thermoplastiques

Les thermoplastiques à l'état liquide sont des fluides non-newtonien rhéo-fluidifiant. La vitesse de cisaillement impacte leur comportement rhéologique [9]. En effet, à de faibles valeurs de ces vitesses, leur viscosité n'est que peu impactée par la vitesse de cisaillement, en revanche, lorsque les chaînes macromoléculaires se désenchevêtrent et peuvent se mouvoir, leur viscosité chute alors rapidement. La donnée rhéologique généralement fournie par le fabricant du polymère est une valeur d'indice de fluidité à chaud. Ce test simple détermine la masse de polymère (ou le volume) qui s'écoule, pendant 10 minutes, sous une certaine charge à travers une filière capillaire, à une température définie. Les masses utilisées lors de cet essai génèrent des vitesses de cisaillement très faibles et très éloignées des vitesses de cisaillement atteintes lors de la transformation par injection. Bien qu'il soit possible d'extrapoler la courbe de viscosité d'un polymère à partir de ce test, ceci ne permet pas de prendre en compte l'effet de la répartition des masses moléculaires sur la viscosité, en particulier aux très fortes vitesses de cisaillement [10]. Les rhéomètres capillaires, plus complexes à mettre en œuvre, permettent d'atteindre la gamme des vitesses de cisaillement induite lors de la transformation des polymères et en particulier lors de l'injection. La Figure 1-1 donne les ordres de grandeurs des vitesses de cisaillement induites par les procédés de mise en œuvre des polymères ainsi que celles accessibles par les techniques de caractérisation considérées.

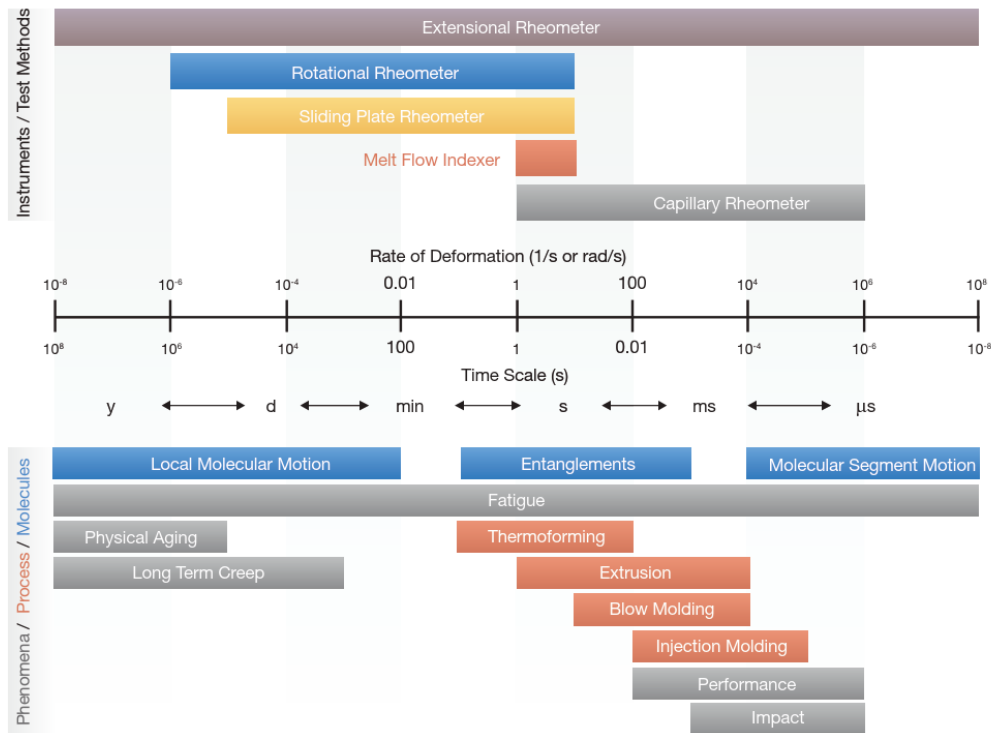


Figure 1-1: Relation entre les gammes de vitesses de cisaillement induites, les méthodes de mesures de la viscosité des polymères fondus, l'échelle de temps des mouvements moléculaires, différentes méthodes d'essais et les différents procédés de mise en œuvre [11].

1.1.3 Le procédé d'injection

L'injection est une technique de mise en œuvre des polymères qui permet de fabriquer des pièces en très grandes séries. Cette technique, brevetée en 1872 par John Wesley et Isaiah Hyatt, permettait d'injecter du nitrate de cellulose à partir d'un cylindre chauffé muni d'un piston. Tout d'abord utilisé pour injecter les polymères phénoliques, c'est dans les années 1930 que cette technologie fut utilisée pour injecter les premiers polymères thermoplastiques tels que le polystyrène (PS). En 1946, James Hendry industrialise une machine avec une vis sans fin, dont il avait déposé le brevet. Actuellement plus d'un tiers des pièces polymères sont fabriquées par injection [9].

L'injection d'un polymère nécessite l'utilisation de plusieurs éléments :

- Une presse à injecter dont les caractéristiques sont en adéquation avec les dimensions des pièces à fabriquer.
- Un polymère dit injectable, avec une viscosité adaptée.
- Un outillage d'injection, comportant la ou les cavités des empreintes des pièces à fabriquer, dans lequel le polymère sera introduit et maintenu sous pression.
- Différents périphériques, de séchage, de préparation matière, ou encore de régulation de l'outillage, par exemple.

Le schéma de principe d'une presse à injecter horizontale comportant deux parties distinctes est présenté Figure 1-2, on distingue :

- Un groupe de plastification-injection, qui va plastifier et préparer la quantité de polymère nécessaire pour le cycle d'injection. Le volume de polymère préparé est toujours supérieur au volume utile de la moulée. Le premier groupe combinant à la fois le processus de plastification et d'injection a été développé en 1957 par la société Allemande Ankerwerk. Il se compose d'un cylindre en acier, chauffé par des colliers chauffants, dans lequel tourne une vis sans fin

divisée en trois zones (alimentation, compression, homogénéisation), elle-même équipée d'un dispositif de clapet anti-retour. La bague du clapet est en appui sur son siège lors de l'injection, ce qui empêche le polymère de revenir dans le chenal de la vis. Cette bague s'ouvre lors de la plastification du polymère et celui-ci peut ainsi passer devant la pointe de vis.

- Un groupe fermeture-ouverture-démoulage, qui actionne l'outillage comportant les empreintes et permet l'extraction des pièces après l'ouverture du moule au plan de joint.

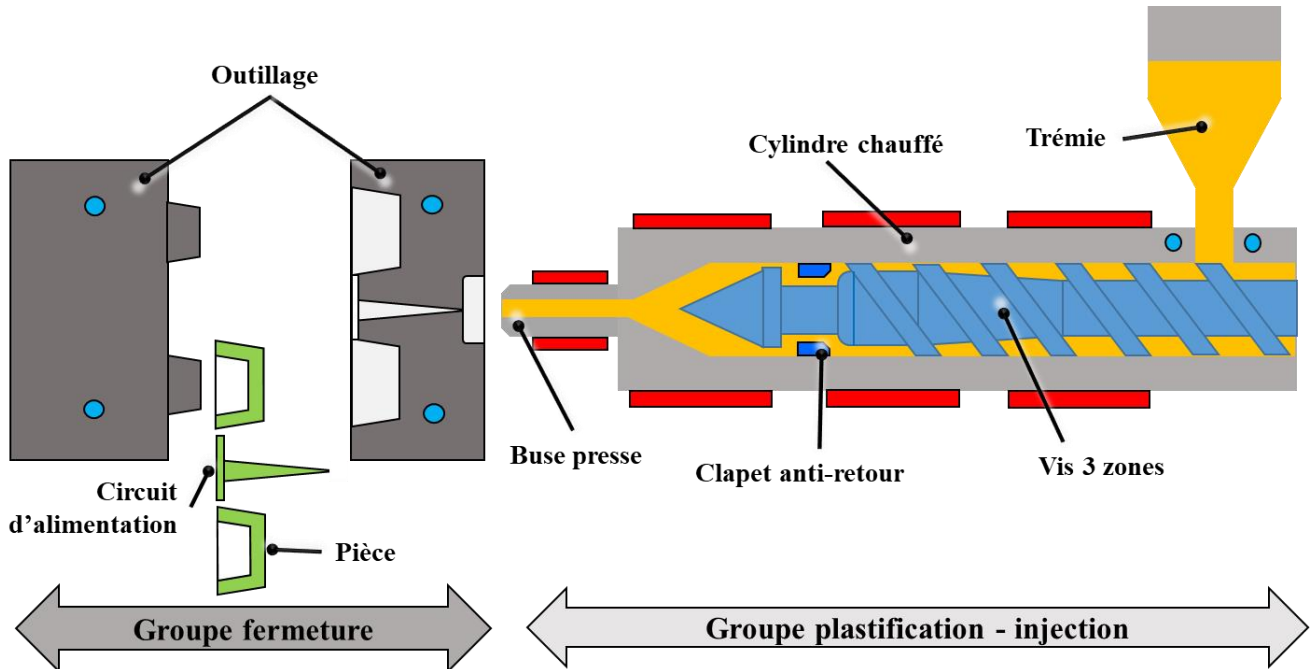


Figure 1-2: Schéma de principe d'une presse à injecter horizontale.

1.1.4 Le cycle de fonctionnement d'une presse à injecter

Le cycle classique de moulage d'une pièce à injecter est séquentiel :

- L'outillage d'injection, réglé en température, est tout d'abord maintenu fermé avec une force de fermeture suffisante pour empêcher son ouverture lors de l'injection du polymère sous pression. Le polymère est ensuite injecté rapidement dans l'outillage avec un ou plusieurs paliers de vitesse (Figure 1-3-a). Cette phase se nomme remplissage ou phase dynamique et permet de remplir entre 95 et 99 % du volume de l'empreinte du moule. Ce remplissage se termine par le réglage appelé point de commutation.
- Cette commutation va déclencher la deuxième étape du moulage qui est le maintien en pression (Figure 1-3-b). La pression réglée est appliquée sur le polymère plastifié toujours présent à l'avant de la vis. Cette pression est par conséquent aussi transmise dans la cavité de l'outillage. A la fin de la phase de maintien, l'épaisseur de polymère restant devant la vis est appelée matelas. Lorsque l'étape de maintien en pression est terminée, le décompte du temps de refroidissement est déclenché.
- Pendant ce temps de refroidissement, la plastification du polymère nécessaire pour le cycle suivant est activée (Figure 1-3-c). Lors de la plastification, la vis est entraînée en rotation, les granules de polymère tombent par gravité de la trémie dans le chenal de la vis. Les granules de polymère progressent dans le profil de vis et se plastifient dans la zone de compression, essentiellement grâce au travail mécanique de cisaillement de celle-ci. Le polymère plastifié s'accumule au fur et à mesure devant la vis et la repousse dans le cylindre. La presse arrête la rotation de la vis lorsque la course, ou le volume, réglé est atteint.

- A la fin du temps de refroidissement (Figure 1-3-d), la presse à injecter déverrouille et ouvre l'outillage. Le dispositif d'éjection est mis en mouvement et déplace dans l'outillage les plaques et éjecteurs de démoulage des pièces et des canaux d'alimentation. Lorsque le temps de pause, entre cycle, est écoulé le cycle redémarre.

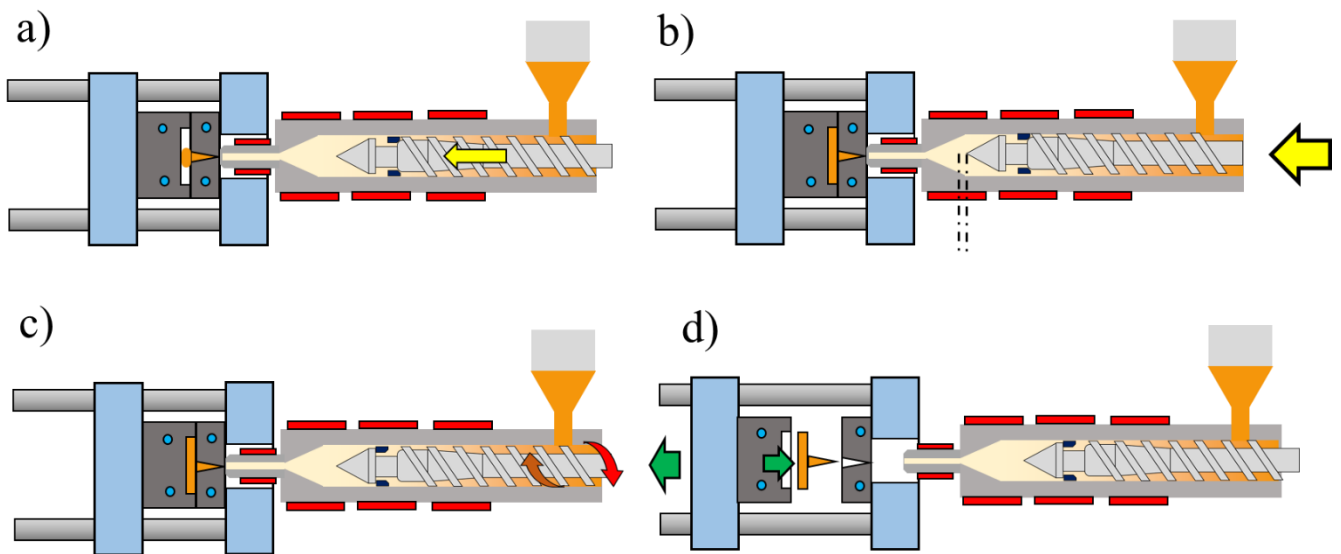


Figure 1-3: Cycle d'injection classique a) remplissage dynamique de l'outillage. b) Commutation et maintien en pression. c) phase de plastification. d) Ouverture de l'outillage et démoulage de la pièce.

Notons que le passage de la phase dynamique de remplissage à la phase de maintien peut être réglé par différents moyens, c'est le mode de commutation :

- La course ou le volume injecté qui est le mode de réglage le plus classique.
- La pression spécifique qui peut être utilisée lorsque la pression en fin de remplissage est stable.

Les deux phases de moulage ont deux rôles très distincts et des cahiers des charges très différents. En effet la phase de remplissage doit permettre l'avancée du front de matière avec une vitesse régulière, sans interruption dans son écoulement, tout en assurant le remplissage volumétrique des empreintes. Des paliers de vitesses peuvent être utilisés, si nécessaire, afin de mieux gérer cette régularité d'avancée du polymère. Cette phase doit être très rapide afin de limiter la chute de température de la matière pendant son déplacement. De plus, effectuer rapidement cette phase de remplissage, permet de limiter l'influence des variations de viscosité dans le polymère. La fin de cette phase ne doit pas générer une trop forte densification de la matière, au risque de créer, dans la pièce, des contraintes internes en particulier, près du seuil d'injection. Les paramètres clefs de cette phase sont donc la vitesse (ou débit) d'injection, associée au volume de remplissage.

Tant que le seuil d'injection n'est pas gelé (solidifié), la phase de maintien en pression permet, la maîtrise du retrait du polymère ainsi que les tolérances dimensionnelles. Pendant cette étape, le polymère continue à pénétrer dans l'épaisseur des cavités remplies, ce qui entraîne le déplacement de la vis dans la première partie du maintien. Cette avancée de la vis dans le fourreau, a lieu sans aucune maîtrise de la vitesse de déplacement et correspond au compactage du polymère. Ici les deux paramètres sont donc la pression et le temps de maintien.

Ensuite, débute la phase de refroidissement du cycle, c'est un temps lié au type de polymère, à l'épaisseur de paroi de la pièce et à l'efficacité du réseau de régulation en température du moule. En effet, si la conception de la régulation ne permet pas d'obtenir une température homogène des surfaces moulantes de l'outillage, d'une part, et/ou ne permet pas d'évacuer les calories apportées par le polymère fondu lors de son injection dans le moule, d'autre part, les pièces injectées subiront des déformations incompatibles avec les exigences de leur cahier des charges dimensionnels. La température de démoulage de la pièce, une fois atteinte au cœur de la paroi, l'outillage est ouvert et les pièces démoulées.

Pendant ce temps de refroidissement, a lieu dans le cylindre, la phase de plastification qui doit permettre la maîtrise du volume dosé, l'homogénéité de la température du polymère plastifié, et donc de sa viscosité. Le temps de résidence du polymère dans le cylindre ne doit pas être excessif afin de ne pas le dégrader avant son injection au cycle suivant.

1.1.5 Les courbes de pression

Lors d'un cycle, la courbe de pression spécifique (pression appliquée sur le polymère devant la vis) en fonction du temps est enregistrée. Actuellement l'utilisation de capteurs de pression et de température dans les empreintes est de plus en plus courante, en particulier dans les secteurs de l'automobile et du médical. La présence de ces capteurs permet de vérifier le comportement in situ du polymère et la régularité du cycle (Figure 1-4). Notons que la commutation à la phase de maintien peut aussi être déclenchée par la pression interne du polymère.

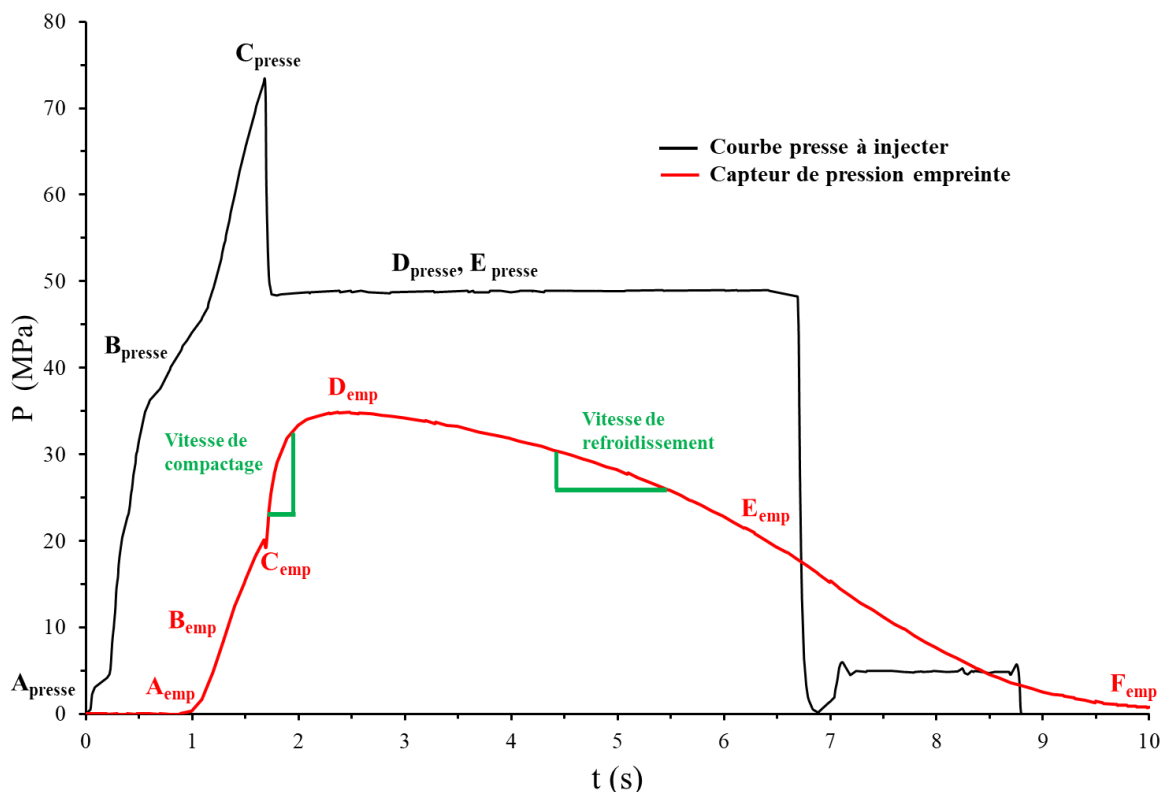


Figure 1-4 : Exemple de courbes de pression, en fonction du temps, pour un polymère amorphe. En noir, la courbe de pression spécifique en fonction du temps. En rouge, la courbe de pression mesurée in situ par un capteur de pression situé dans l'empreinte de l'outillage.

La Figure 1-4 montre un exemple de courbes de pression relevées lors de moulage de pièces en ABS. Nous pouvons constater l'écart important dans l'allure des courbes, entre la pression mesurée sur la presse à injecter et la pression mesurée par un capteur de pression situé dans une empreinte.

Le point A est le départ de l'injection, sur la courbe rouge, A_{emp} , la pression commence à monter au bout de 1 s, c'est le temps que met, dans cet exemple, le polymère pour atteindre le capteur dans l'outillage. La partie B correspond à la montée en pression lors de la phase de remplissage. Les points C_{presse} et C_{emp} montrent le point de commutation. Notons que sur la courbe presse c'est la pression maximum atteinte en fin de remplissage. Sur la courbe rouge, une légère perte de pression est présente au point C_{emp} , qui est provoquée par l'écart de pression entre la pression atteinte à la commutation et la pression de réglage de la phase de maintien. D_{presse} correspond à la pression de maintien réglée sur la machine ; ici un seul palier

a été utilisé. L'accroissement de la pression entre C_{emp} et D_{emp} en fonction du temps est associé au compactage du polymère et définit la vitesse de compactage. Puis, la pression mesurée sur la paroi interne de l'outillage chute régulièrement, D_{emp} indique la pression maximum mesurée par le capteur. Cette chute de pression, partie E_{emp} , sans palier isobare, est caractéristique du comportement d'un polymère amorphe. La contraction volumique du polymère est régulière, car lors de son refroidissement, un polymère amorphe ne présente, aucun changement de morphologie. La pente de cette chute de pression est liée à la vitesse de refroidissement du polymère, aux températures matière et outillage, aux différents coefficients d'échanges thermiques, et à la pression appliquée sur la paroi des empreintes. La pression continue à diminuer pendant le début du temps de refroidissement, jusqu'à atteindre le point F_{emp} . Le temps de refroidissement est choisi afin que la température du polymère permette le démoulage de la pièce injectée après ouverture du moule sans risque de déformation. Il faut noter que les courbes internes dans l'outillage sont légèrement différentes pour les polymères semi-cristallins. En effet, pour ces polymères, les courbes présentent un palier stable en pression au début du maintien, puis une chute de pression lorsque le polymère atteint sa température de cristallisation, et la contraction volumique des zones cristallines.

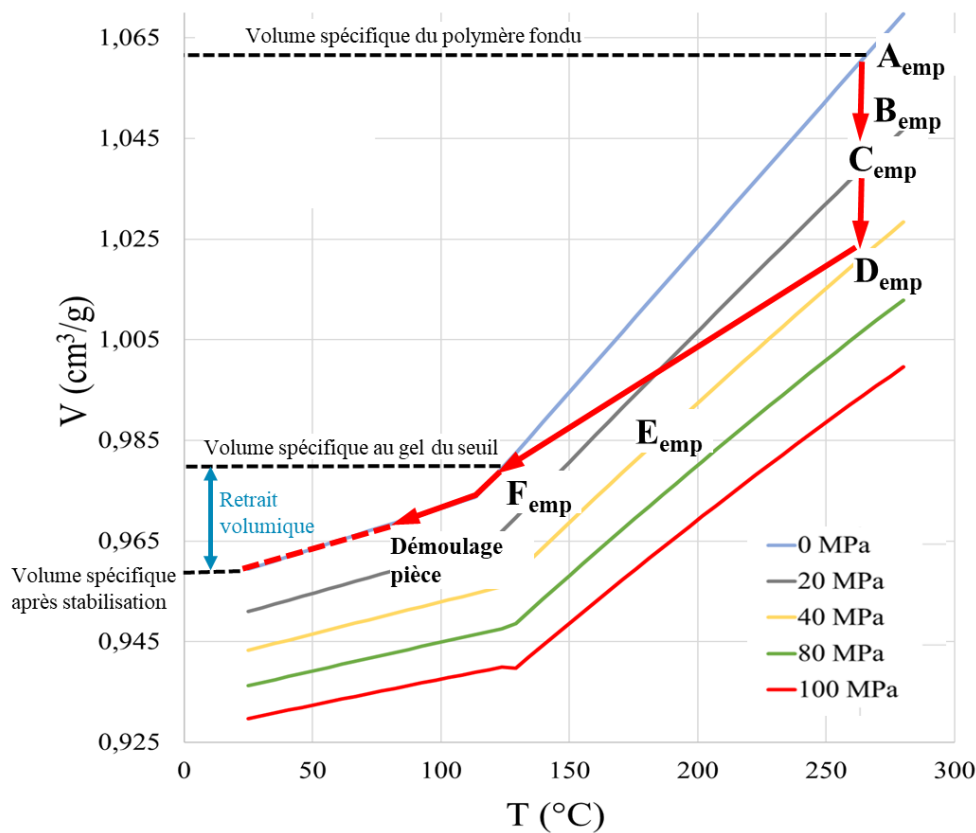


Figure 1-5: *Courbes PVT (Pression Volume Température) d'un polymère amorphe, en suivant l'évolution de la pression mesurée dans la cavité pendant le cycle d'injection. Données Moldflow.*

Afin de décrire le comportement du matériau lors de sa mise en œuvre, l'étude des courbes PVT (pression, volume, température) permet de comprendre les différentes étapes du cycle. La Figure 1-5 montre les courbes PVT d'un acrylonitrile butadiène styrène (ABS) avec l'indication de l'évolution des pressions mesurées sur la paroi de l'empreinte en relation avec la Figure 1-4. Entre le point A_{emp} et C_{emp} nous retrouvons l'augmentation de pression pendant le remplissage puis entre C_{emp} et D_{emp} l'application de la pression de maintien (compactage). La forte pression exercée sur le polymère diminue son volume spécifique. Entre D_{emp} et F_{emp} , la pression de maintien exercée par la vis d'injection correspond à une chute de pression dans la cavité du moule. Le retrait du polymère est en partie compensé (maîtrisé) par l'ajout de polymère au cœur de la veine fluide pendant une partie du temps de maintien. Au point F_{emp} la solidification du seuil est atteinte (gel), la masse de la pièce n'augmente plus. A partir du point F_{emp} ,

refroidissement de la pièce continue et la masse volumique du polymère continue à évoluer, plusieurs heures après son démoulage.

1.1.6 Les paramètres de réglage

Les principaux paramètres d'un cycle standard d'injection isotherme sont :

- La température du polymère
- La température de l'outillage
- Le débit ou la vitesse d'injection
- Le volume injecté en phase dynamique
- La pression de maintien
- Le temps de maintien
- Le temps de refroidissement

La température du polymère injecté est définie, tout d'abord, par les conditions de plastification, elle peut être modifiée par l'utilisation d'une vitesse d'injection élevée. Le passage de la matière par la buse presse provoque un fort cisaillement qui peut entraîner un auto-échauffement. La température réelle du polymère, va être dépendante :

- Du profil de température du cylindre.
- Des caractéristiques géométriques de la vis de plastification (longueur de chaque zone, taux de compression...).
- De la vitesse de rotation de la vis, et du temps réel de dosage impacté par la contre-pression.
- De l'usure de l'ensemble vis-cylindre, du diamètre de la buse presse (cisaillement).
- Du temps de résidence de la matière dans le cylindre avant son injection.
- A la qualité du séchage (température et temps d'étuvage, point de rosée du sécheur, temps de reprise d'humidité du polymère, le taux d'humidité résiduel optimum pour sa mise en œuvre...).
- Aux formules des mélanges maîtres ajoutés lors du moulage.
- A la vitesse d'injection, et donc, à la vitesse de cisaillement.

La température de l'outillage, va générer, dès que le polymère pénètre dans la cavité régulée de l'outillage, la croissance d'une gaine solide (voir §1.3.3.2), qui s'épaissit en fonction du temps de contact avec la paroi du moule lors de l'avancée du front de matière et continue à croître pendant la phase de maintien en pression. Il s'établit un gradient de température de la paroi au cœur de l'écoulement accentué par la faible conductivité thermique des polymères. La température d'outillage, et son homogénéité, est un paramètre clef. La valeur réglée est liée à la température de transition du polymère.

La vitesse d'injection doit permettre un remplissage rapide des cavités de l'outillage. Elle va agir directement sur la température du front de matière, qui peut diminuer ou augmenter en température selon les vitesses de cisaillement induites lors de cette phase. Ces vitesses de cisaillement sont générées à la fois par les vitesses de déplacement du polymère et par les dimensions géométriques de la cavité dans laquelle le polymère s'écoule. La vitesse de croissance de la gaine solide va dépendre essentiellement de l'écart de température qui existe entre la température du polymère qui s'écoule sur la paroi et la température de la paroi. Afin de générer cet écoulement la pression du front de matière doit être supérieure à la pression présente dans l'empreinte, c'est-à-dire la pression atmosphérique, en général. Mais celle-ci devra être supérieure s'il y a une mauvaise évacuation de l'air de la cavité. La longueur de l'écoulement, les dimensions (l'épaisseur) de passage du polymère, sa viscosité, génèrent des pertes de charges qui nécessitent au dispositif d'injection (vérin hydraulique ou servo-moteur), de plus en plus d'efforts afin de respecter la consigne de réglage définie par la vitesse d'injection.

Le volume injecté en phase dynamique, va impacter la densification du polymère en fin de remplissage. En effet plus le volume injecté lors du pilotage de la vitesse de déplacement de la vis est supérieur au volume nécessaire pour que le front de matière arrive à l'extrémité de la cavité, plus la pression appliquée sur la paroi de la pièce (et donc de l'empreinte) sera importante. La pression générée sur la paroi va permettre une meilleure réplique de la surface de l'empreinte. A la fin du remplissage la pression de commutation est atteinte.

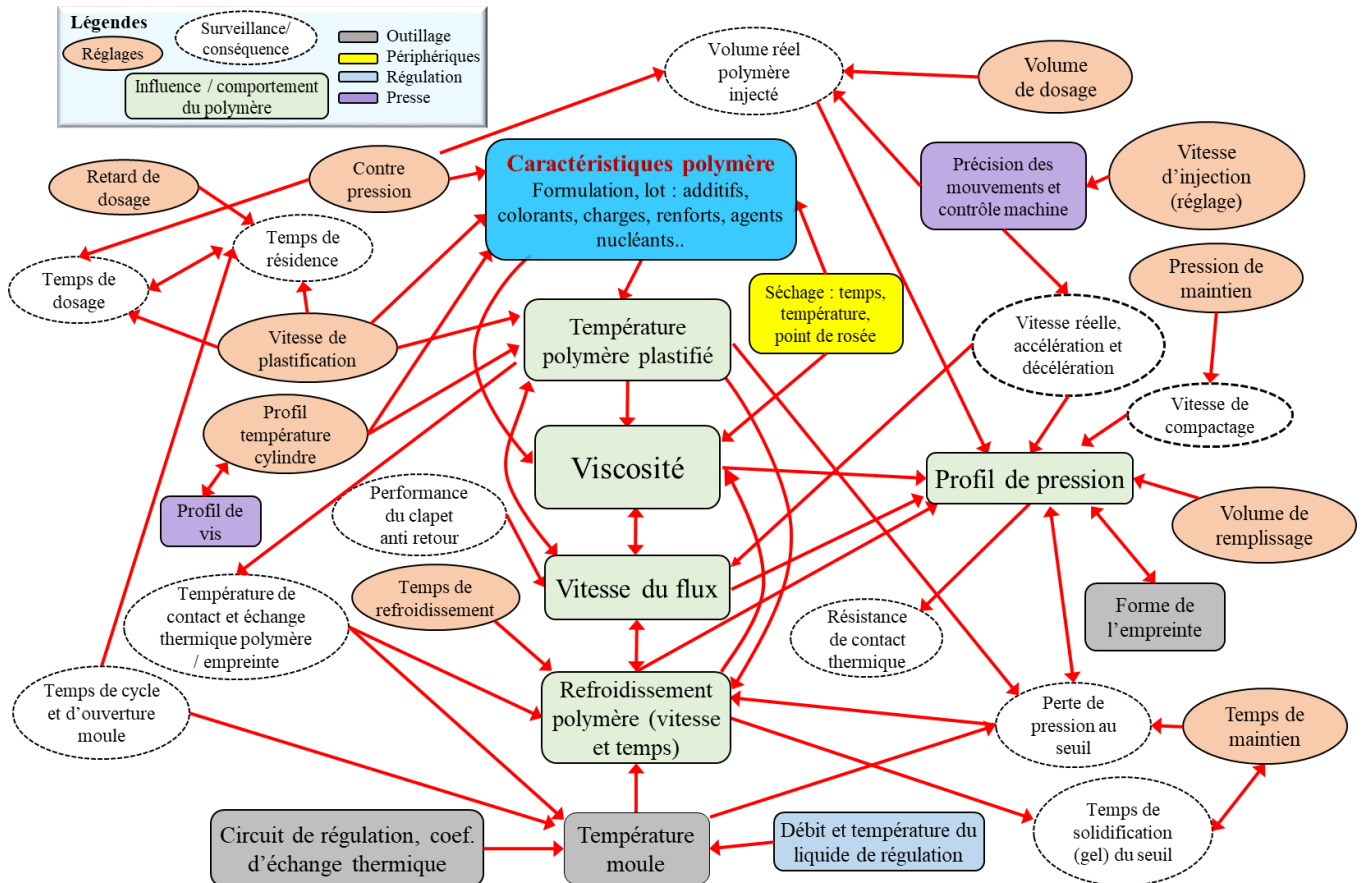


Figure 1-6: Schéma montrant l'interdépendance des paramètres d'injection entre eux. Dans les ellipses oranges : les paramètres de réglage ; Dans les ellipses blanches : les points de surveillance et l'impact des réglages ; Dans les rectangles verts : le comportement du polymère. Schéma adapté d'un document de la société RJG Inc. [12].

La pression de maintien, va transmettre par l'intermédiaire de l'écoulement fluide (veine) une pression sur la paroi du moule qui diminue graduellement au fur et à mesure de la solidification du polymère. Cette pression de maintien provoque un compactage du matériau, ainsi un faible volume de polymère fondu continue à alimenter l'intérieur de la paroi et permet la maîtrise de la contraction volumique du polymère. Mais la rapidité d'application de cette pression est un des points critiques, lors de l'utilisation de certaines presses à injecter et selon le type de pièces fabriquées. Ainsi, certaines machines, même de fabrication récente, en général hydraulique, de par leur conception, appliquent cette pression de maintien avec un temps de réponse hydraulique important. En effet, cet intervalle de temps entre la fin du remplissage (commutation) et l'application de la pression de maintien demandée peut atteindre plusieurs 1/10 de seconde.

Le temps de maintien est souvent choisi suffisamment long afin que la pression de maintien soit le seul paramètre influençant cette phase du cycle d'injection. Dans ce cas le réglage du temps de maintien permet d'atteindre le gel (solidification) du seuil.

Le temps de refroidissement doit être suffisant afin d'atteindre une température de démoulage adaptée au polymère et l'épaisseur de la pièce injectée. Le maintien de la pièce dans l'outillage permet de la conformer, et de maîtriser les déformations et le retrait.

Les paramètres de moulage en injection sont très interdépendants comme le montre la Figure 1-6. En effet, si nous prenons l'exemple de la viscosité du polymère, qui évolue tout le long du procédé d'injection, elle est liée à la fois à la température, et à la vitesse de cisaillement imposée au polymère. Tous les paramètres qui agissent directement ou indirectement sur la viscosité du polymère (préparation matière, dosage, phase dynamique de remplissage), ont un impact extrêmement important sur les autres paramètres.

1.2 La micro-injection

1.2.1 Définitions et généralités

L'amélioration de la répétabilité et de la précision des presses à injecter, ont permis ces 30 dernières années la production de pièces présentant de plus en plus d'exigences dimensionnelles. Les progrès et la diversité des techniques de fabrication des outillages, l'amélioration de la qualité de la régulation thermique ainsi que les faibles coûts de fabrication des pièces ont permis de généraliser ce procédé de mise en œuvre pour ce type d'application. Le marché mondial de la micro-injection présente un taux de croissance situé entre 10 et 15 % depuis 2013 pour atteindre 1 milliard de dollars en 2020 [13]. Trois catégories de pièces injectées sont définies sous le terme de micro-injection [7], [14]:

- Pièces de l'ordre du milligramme ou moins.
- Pièces présentant des microtextures dont les motifs sont inférieurs à 100 μm .
- Pièces sans limite de dimension mais nécessitant au moins une tolérance dimensionnelle de l'ordre du μm (généralement entre 2 et 5 μm).

La fabrication de micropièces, dont la masse est de l'ordre du mg, nécessite souvent, selon le volume total de polymère à injecter, l'utilisation de presses à injecter spécifiques [15]. Ces presses ont été développées à partir de 1995 pour répondre à ce nouveau marché. La faible quantité de polymère devant être plastifiée à chaque cycle requiert l'utilisation d'un groupe d'injection différent de ceux utilisés sur les presses à injecter dites classiques. En effet, un diamètre de vis au-dessous de 14 mm entraîne une fragilité importante au couple de torsion du dispositif de plastification (vis). De plus, la diminution du diamètre de vis ne peut permettre l'utilisation des granulés standards, leurs dimensions étant trop importantes par rapport aux dimensions du chenal du profil de vis. Ce groupe d'injection spécifique, dont la conception est issue des groupes d'injection-plastification utilisés avant 1957, comporte au moins deux parties distinctes : une vis ou un piston pour la phase de plastification et d'homogénéisation, et un autre dispositif, à vis ou à piston, pour le dosage et l'injection du polymère (Figure 1-7-a). Cette conception présente l'avantage de pouvoir alimenter en granulés standards le dispositif de plastification car ses dimensions sont plus classiques, tout en permettant de diminuer notablement le diamètre du dispositif de dosage-injection qui peut descendre jusqu'à 2 mm de diamètre. Notons que certaines presses comportent 3 parties, une vis pour la plastification et deux pistons, un pour le dosage et le deuxième pour l'injection (Figure 1-7-b).

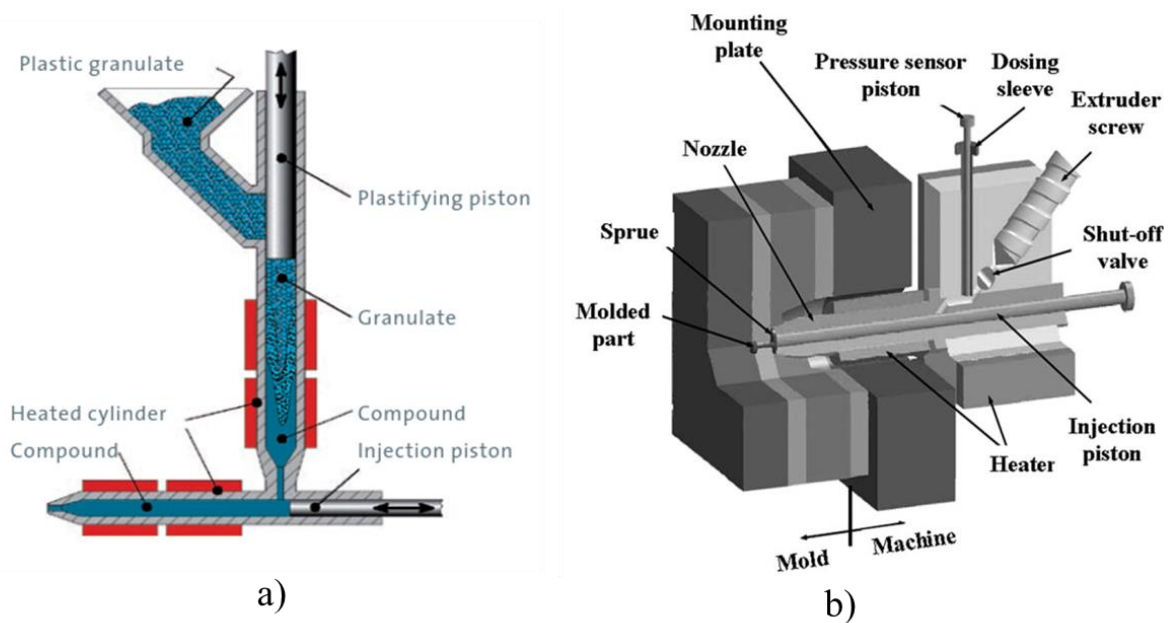


Figure 1-7: a) Schéma du groupe plastification-injection d'une micropresse à injecter de marque DESMA formicaPLAST [16] comportant 2 parties. b) Schéma du groupe d'injection de la presse Battenfeld Microsystem 50 [17] comportant 3 parties.

1.2.2 Les applications de la micro-injection

La micro-injection permet de fabriquer des pièces techniques très diverses tel que : des micro-engrenages [18], microcapteurs [19], microlentilles [20], microfiltres pour la séparation de composant, micro-électrodes pour l'enregistrement et la stimulation neuronale, microfluidiques pour l'analyse médicale ou l'analyse chimique....

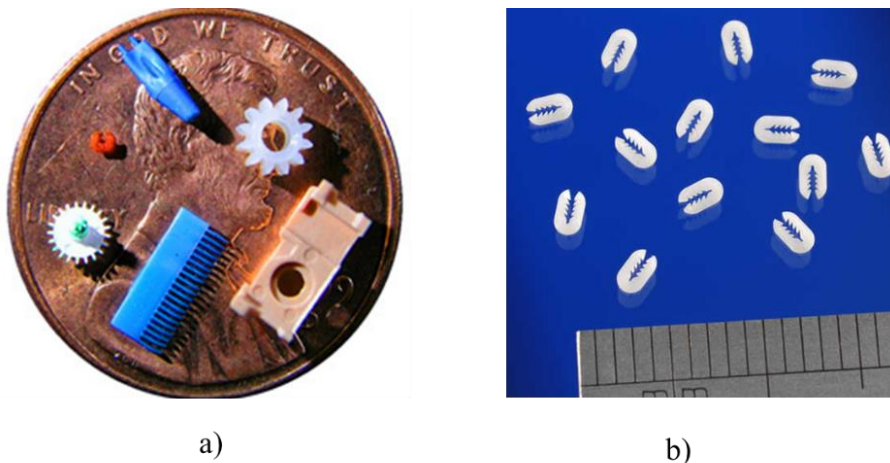


Figure 1-8: a) engrenages fabriqués par micro-injection [21]. b) micropinces médicales biorésorbables [22].

Le domaine de la micro-injection, traité dans cette thèse, correspond à la catégorie des pièces sans limitation de dimensions, comportant des surfaces micro/nanotexturées. Ici la taille des pièces, dite « macro », conditionne l'utilisation d'une presse à injecter de conception et de dimension classique adaptée aux macrodimensions de la pièce et de la série à fabriquer. La réalisation de la microtexturation apporte une fonctionnalisation de surface qui complète son cahier des charges [23]. Les textures peuvent présenter des dimensions nano ou micrométriques avec différentes géométries.

Selon le motif de la texture choisie, les domaines d'applications sont très variés et la fonctionnalisation recherchée avec ces textures peut être :

- Haptique pour l'obtention d'un touché « doux », et/ou pour obtenir un effet antidérapant.
- Antisalissure [3], antigivre par la modification des caractéristiques de mouillage de la surface : hydrophobe, superhydrophobe, adhésion sèche [2].
- Anti-contrefaçon avec l'ajout d'un hologramme [6], [24].
- Une coloration structurelle [25].
- Une modification optique pour les polymères transparents pour un effet anti-éblouissement [5] pour les lentilles, un effet diffractif [26], ou des guides lumières [27] type lentilles de Fresnel.
- Une résistance à l'usure avec une diminution du coefficient de frottement [28].

Ces différentes caractéristiques sont obtenues par l'utilisation de textures de dimensions nano/micrométriques variées dont les paramètres sont :

- Leur forme.
- Leur rapport de forme (hauteur/largeur).
- Leur orientation / utilisation.
- Leur périodicité et répartition.
- Et leur organisation hiérarchique.

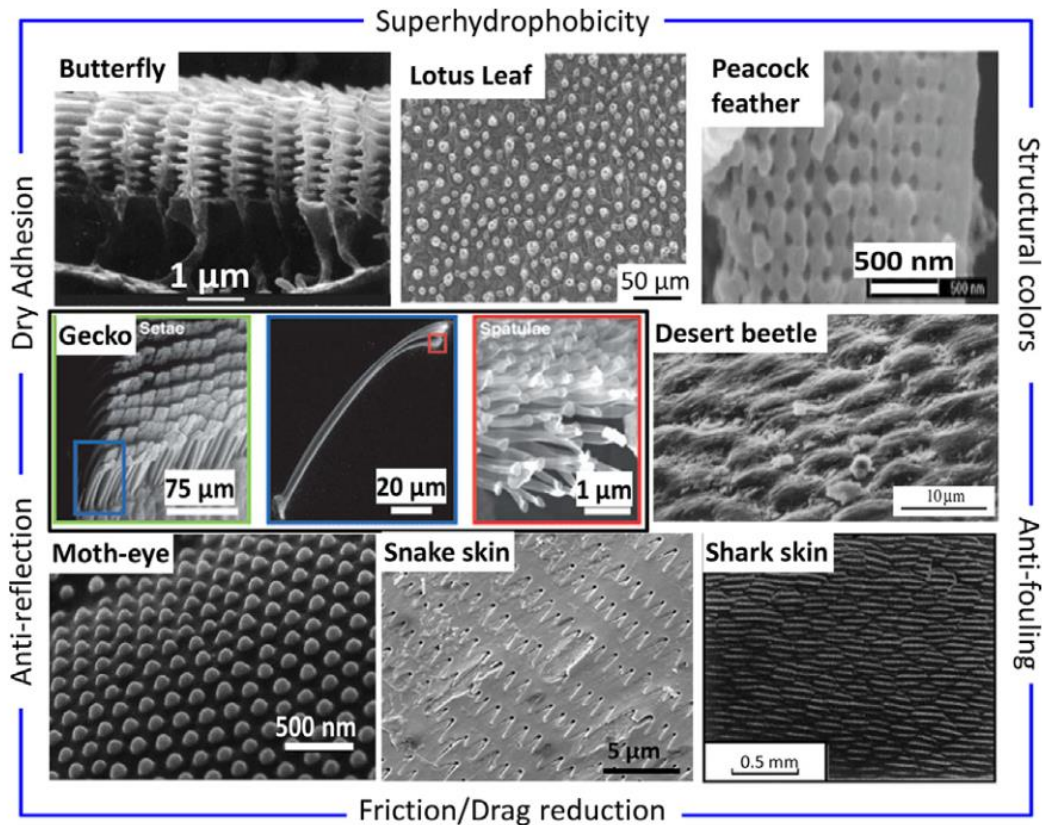


Figure 1-9: Diverses formes et dimensions de textures biologiques et leurs fonctions [1].

Ces fonctionnalités sont issues d'une démarche de conception bio-inspirée [1] ou biomimétique (voir Figure 1-9). On prend souvent pour exemple l'adhésion sèche des filaments d'une patte de Gecko, la superhydrophobicité de la feuille de Lotus, ou encore la couleur structurelle des ailes du papillon morpho pour illustrer l'apport de la topographie de surface sur ces propriétés.

1.2.3 Fonctionnalisation

1.2.3.1 Superhydrophobicité

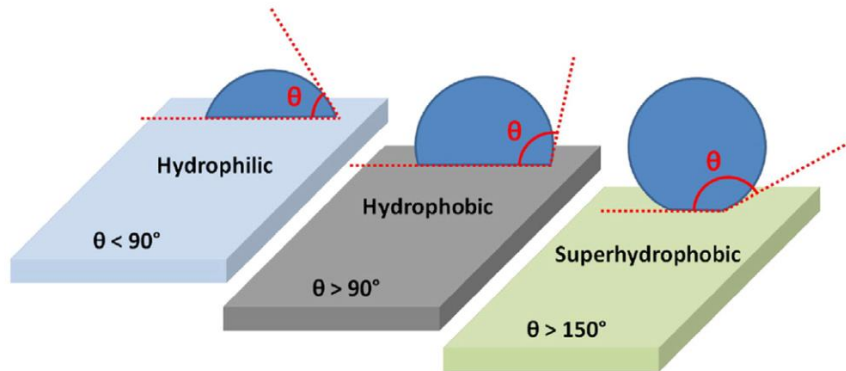


Figure 1-10: Les états de surface avec différents angles de contact [29].

La mouillabilité d'une surface dépend particulièrement de sa chimie et de sa topographie. Elle s'exprime à partir de la détermination de l'angle de contact de la surface du solide avec l'eau, θ . La mesure de ces angles permet de comparer la fonctionnalisation des différentes surfaces en déterminant leur caractère hydrophile ($\theta < 90^\circ$), hydrophobe ($\theta > 90^\circ$) ou superhydrophobe ($\theta > 150^\circ$).

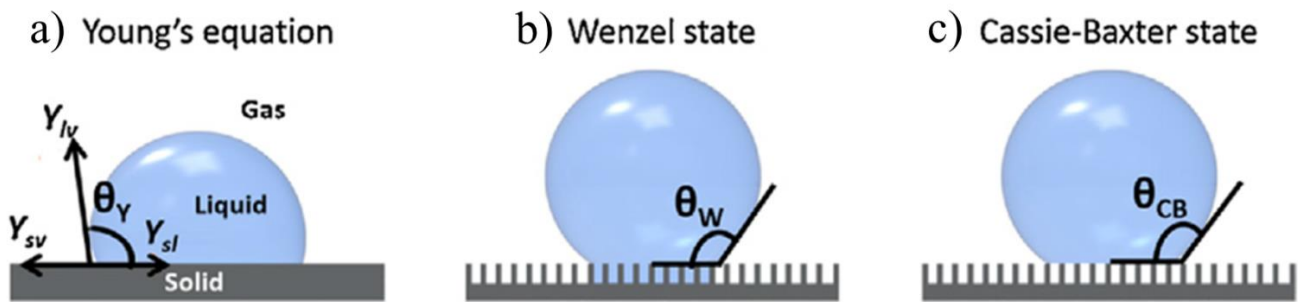


Figure 1-11: Différents mode de mouillage a) surface plane b) et c) surface avec une rugosité [1].

Les propriétés de mouillage d'un solide dépendent du bilan énergétique entre les interfaces solide-liquide-gazeux (air). L'équilibre de ces interfaces au niveau de la ligne triple se traduit par l'équation de Young (Figure 1-11- a):

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (\text{Eq. 1-1})$$

Avec γ_{SV} , l'énergie de surface (tension superficielle) du solide/vapeur, γ_{SL} , l'énergie interfaciale solide-liquide, et, γ_{LV} , la tension de surface du liquide en équilibre avec sa vapeur. Dans les conditions de mouillage où la goutte du liquide épouse la rugosité de surface, Wenzel [30] a proposé une équation qui lie l'effet de la rugosité (r , rapport de la surface spécifique de l'interface solide-liquide sur la surface projetée (lisse) de cette interface) avec l'angle de contact, de la surface lisse, θ_y , et de la surface rugueuse du même matériau, θ_w , Eq. 1-2. Cette équation montre qu'une rugosité de surface, sur une surface plane et hydrophobe, augmente son hydrophobicité (Figure 1-11- b).

$$\cos \theta_w = r \cos \theta_y \quad (\text{Eq. 1-2})$$

Le modèle Cassie-Baxter (Figure 1-11-c) peut s'appliquer dans le cas où la goutte de liquide a piégé de l'air dans la rugosité de surface. Pour une même surface solide, la transition entre l'état Cassie Baxter et

celui de Wenzel, peut se produire lorsque la pression sur la goutte augmente; lors de vibration de la surface, ou encore l'augmentation du volume de la goutte déposée [31].

Pour permettre une superhydrophobicité d'après Nosonovsky et Bhushan [32], il faut obtenir des textures avec des rapports de forme élevés, éviter les arêtes vives (qui perturbent la ligne triple), des dimensions de texture (largeur, diamètre, écartement) faibles pour éviter la déstabilisation de l'interface. Quek et al. [33] ont réalisé une étude bibliographique très complète sur les textures permettant un gain important de l'angle de contact avec l'eau pour l'obtention d'une superhydrophobicité. Ils ont classé ces textures dans différentes catégories (piliers, porosité, fibreuses, et protrusions avec un faible rapport de forme). Ils mettent en évidence que les textures avec un rapport de forme important ne sont pas les seules microstructures permettant d'atteindre un gain substantiel d'angle de contact avec l'eau, et l'hyperhydrophobicité est souvent atteinte lorsque le matériau présente déjà un caractère hydrophobe. Sans chercher à obtenir la superhydrophobicité, les LIPSS, Laser-induced Periodic Surface Structures, qui sont des ondulations de surface, permettent déjà une évolution du caractère hydrophobe. Ainsi, celles étudiées par Vera et al. [34] avec une période d'environ 630 nm et une amplitude moyenne de 130 nm, ont permis d'augmenter, sur un polypropylène, PP, injecté, entre 7 et 10° l'angle de contact avec l'eau par rapport à la surface non-texturée. De même, les gains observés par Piccolo et al. [23] avec des LIPSS répliqués sur un polyméthacrylate de méthyle, PMMA, et un polystyrène, PS, (pour des amplitudes moyennes de 200 nm environ) sont respectivement de 20 et 15° d'angle de contact avec l'orientation des LIPSS la plus favorable.

1.2.3.2 *Couleur structurelle*

L'étude de certaines surfaces optiques naturelles ont permis, par une approche biomimétique, de créer des micros ou nanostructurations de surface du matériau, leur attribuant un caractère fonctionnel, notamment vis-à-vis de leurs propriétés optiques. Ainsi, le caractère antireflet des yeux de papillon, ou les couleurs structurales des ailes de papillon morpho ou de coléoptère, font partie des caractéristiques les plus étudiées. Ce sont les progrès de la fabrication par lithographie à l'échelle nanométrique qui ont permis le développement et l'étude de telles surfaces. La topographie de surface modifie à la fois l'incidence de la lumière et le spectre réfléchi. Dans la nature, les ailes des papillons morpho sont composées de couches alternées de chitine (matériau ayant un indice de réfraction élevé) et d'air, constituant ainsi une structure de plusieurs couches d'interférence. Ces couches lorsqu'elles sont traversées par des rayons lumineux incidents, conduisent à une réflexion préférentielle de couleur bleue. Le procédé d'injection permet la fabrication de structures généralement monocouche, de formes « démoulables », ce qui limite les effets ainsi créés. Cependant, les surfaces nanotexturées, de structures périodiques, éclairées en lumière blanche, permettent de créer des couleurs structurelles [35], [36] fonction de l'angle d'incidence, de l'ordre de diffraction et de l'angle d'observation [1].

1.2.4 *Les techniques de texturation des outillages*

Les techniques de micro/nanotexturation des surfaces d'empreintes sont nombreuses, elles se distinguent par les dimensions, les rapports de forme, les rugosités de surface et les tolérances des textures pouvant être réalisées. Leurs coûts et leur rapidité de production sont aussi très variés. Les techniques dites descendantes (Top down) telle que le LIGA (lithographie, galvanoplastie, moulage), le micro-usinage 3D qui regroupe la micro-électroérosion, le microfraisage, l'usinage électrochimique (ECM) par impulsions ultracourtes (technique en plein développement avec des cadences de fabrication plus rapides que la micro-électroérosion) et l'ablation laser sont parmi les plus utilisées [37]. Nous pouvons aussi citer la technique de gravure ionique réactive profonde (Deep Reactive Ion Etching DRIE) qui est utilisée en microélectronique pour la gravure sur les wafers de silicium. Les inserts de silicium texturés par DRIE ne peuvent être utilisés que pour de petites séries de pièces en raison de leur fragilité.

1.2.4.1 La technique LIGA

Les méthodes LIGA se différencient par la source du rayonnement utilisée : faisceaux de rayons X, rayonnement UV, ou faisceau d'ions ou d'électrons. Cette technique est utilisée pour les textures submicroniques. Les techniques LIGA comportent plusieurs étapes (Figure 1-13). Elles débutent par le dépôt d'une épaisseur maîtrisée de résine photosensible (généralement polyméthacrylate de méthyl (PMMA) ou la résine Epoxy SU-8) sur la surface du substrat à texturer (souvent une plaquette de silicium). Ensuite, un masque dont le motif (négatif ou positif) est fabriqué par lithographie, est placé au-dessus de cette résine. Ce masque va protéger les zones ne devant pas être irradiées. La résolution du motif du masque est plus élevée (< 100 nm) lorsqu'il est réalisé par lithographie à faisceau d'électrons, technique la plus utilisée. C'est la différence de solubilité des zones exposées ou masquées par l'utilisation de résines positives ou négatives, qui permet de ne conserver qu'une des deux zones par l'utilisation d'un solvant adapté. Les résines positives vont réagir par scission de leurs chaînes macromoléculaires et diminution de leur masse molaire, alors que les résines négatives par réticulation [38]. La source, et en particulier sa longueur d'ondes (plus elle est faible et meilleure est la résolution), va déterminer la résolution des motifs. Ensuite, le transfert du motif peut être réalisé : soit par gravure avec attaque chimique puis retrait de la résine, soit par procédé « lift-off » par dépôt d'une mince couche de métal et dissolution de la résine dans un solvant, soit par croissance électrolytique [39]. Certaines méthodes LIGA permettent d'obtenir des rapports de formes importants (jusqu'à > 100) au détriment des temps de fabrication. En revanche, les parois verticales généralement obtenues compliquent le démoulage des microtextures, même si certains travaux ont démontré la possibilité de créer des conicités contrôlées avec la technique UV Liga [40]. En contrepartie la rugosité des surfaces est ici plus faible qu'avec les autres procédés de fabrication.

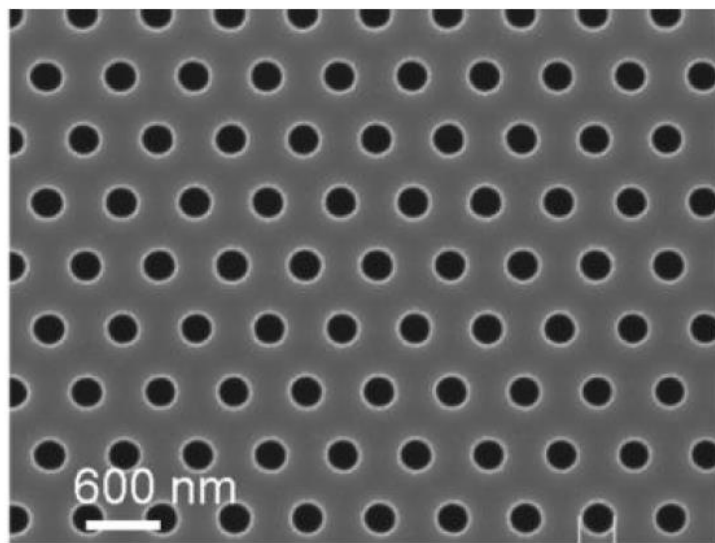


Figure 1-12 : Exemple de texture obtenue par procédé LIGA (DTL Displacement Talbot Lithography) image MEB d'un motif de trous de 300 nm de diamètre avec une période de 600 nm obtenue par un exposition DTL et transfert sur une plaquette de silicium [41].

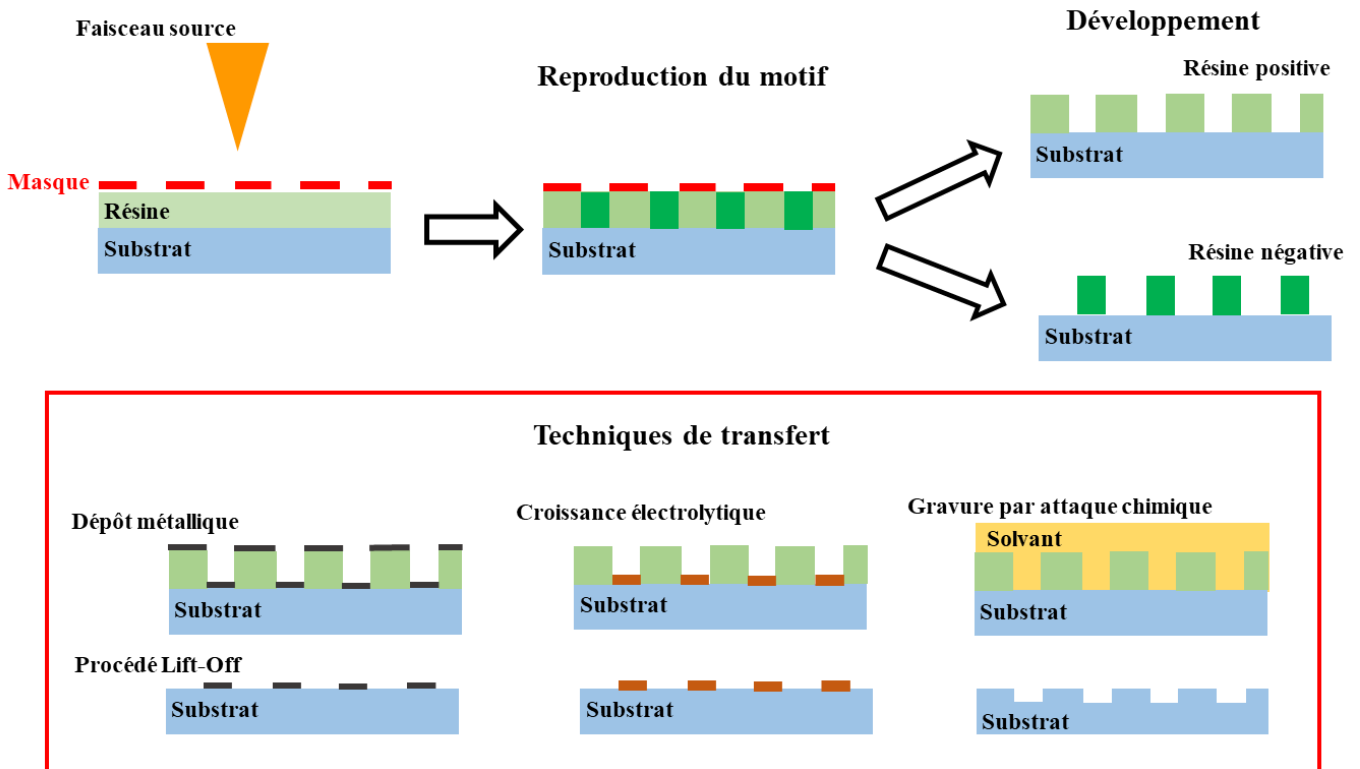


Figure 1-13: Principe schématique du procédé LIGA. Etapes pour la réalisation des motifs sur le substrat et de quelques techniques de transfert.

Les techniques de transfert utilisent souvent un dépôt de nickel qui peut atteindre plusieurs millimètres d'épaisseur. Ce dépôt ainsi texturé est séparé du substrat et est implanté comme insert dans l'empreinte de l'outillage [42]. Il faut souligner que les techniques LIGA, nécessitent l'utilisation de salles blanches, de produits chimiques nocifs, et des temps de réalisation importants, les coûts de fabrication sont souvent élevés, en revanche la morphologie des motifs est très bien définie [43].

1.2.4.2 Micro-électroérosion

L'usinage micro-EDM (Electro-Discharge Machining) ou usinage par micro-électroérosion est un procédé électrothermique, dont le principe de fonctionnement est similaire aux techniques d'électroérosion conventionnelles. Un courant avec un ampérage important (dizaines d'ampères) crée de nombreuses décharges électriques entre une électrode-outil et la pièce à usiner tous deux immergés dans un liquide diélectrique. Dans l'espace, d'une dizaine de micromètres, qui sépare l'électrode de la pièce (conductrice), nommée entrefer ou gap, une multitude d'étincelles est créée lors du claquage du diélectrique, formant un plasma pouvant atteindre 12000°C ainsi que des bulles de vapeur et la fusion du matériau [44]. C'est l'implosion des bulles de gaz lors de la coupure du courant pulsé qui permet d'éjecter une partie des résidus fondus dans le diélectrique. Cette érosion est subie aussi par l'électrode. Le fluide diélectrique (généralement du kérosène ou de l'eau désionisée) par son constant renouvellement permet de conserver les propriétés diélectriques du liquide et de refroidir la pièce et l'outil pendant l'usinage. Ce procédé électrothermique a l'avantage de ne pas être impacté par la dureté des matériaux usinés, d'être exempt d'effort de coupe, de vibrations ou de contraintes mécaniques.

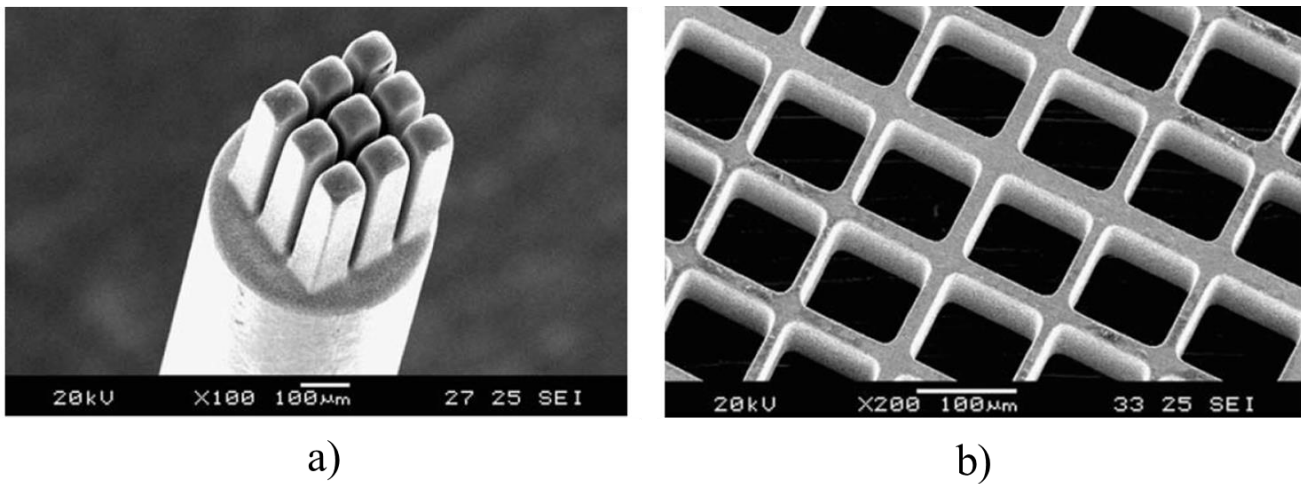


Figure 1-14: a) *Electrode en cuivre comportant un réseau de piliers de section carrés de 80 µm de côté.* b) *Usinage réalisé avec l'électrode sur de l'acier inoxydable [45].*

Afin de permettre l'usinage de tout type de forme, plusieurs procédés ont été développés tels que la micro-électroérosion par enfonçage (Figure 1-14), à fil, perçage ou fraisage pouvant créer des formes avec des grandeurs caractéristiques entre 10 et 25 µm, une précision de 3 µm et des rapports de forme allant jusqu'à 100 [46]. Ainsi, Liao et al. [47] ont utilisé le procédé de micro-électroérosion à fil pour texturer un noyau d'empreinte d'outillage d'injection afin de réaliser des rainures de 100 µm de large sur 100 µm de profondeur. Néanmoins la difficulté d'usinage des micro-électrodes, les cadences de fabrication faibles, les problèmes de répétabilité et d'obtention de dimensions inférieures à 100 µm, la formation d'une couche dure qu'il faut éliminer car génératrice de microfissures, sont les principaux inconvénients de ces procédés [48].

1.2.4.3 Microfraisage

Les techniques de micro-usinage sont les procédés les plus rapides et les plus intéressants économiquement, en raison de leurs vitesses d'usinage (enlèvement de matière) pour la fabrication de microcomposant 3D. Le microfraisage est le procédé le plus utilisé. Il est similaire à la technique conventionnelle, cependant les vitesses de rotation de l'outil sont très élevées (200 000 tr/min en général), les dimensions usuelles sont de l'ordre de 50 µm. Les outils du commerce sont rarement en dessous de 200 µm de diamètre et comportent 2 dents. Ils permettent d'usiner tous types de matériaux (acier, les alliages métalliques de cuivre ou d'aluminium, polymères, céramiques...). Des fraises de plus petits diamètres présentant 25 µm ou 50 µm de diamètre sont généralement utilisés par les centres de recherche [49]. Les vibrations lors de l'usinage, les faux ronds, dus à un décalage d'alignement de l'outil lors de sa mise en place, sont sources de rupture de l'outil. De plus les profondeurs de passe étant très faibles, elles peuvent être proches de la taille des grains constituant le matériau. En micro-usinage les caractéristiques de la microstructure (homogénéité, densité, taille des grains...) du matériau jouent un rôle important sur les résultats obtenus [50].

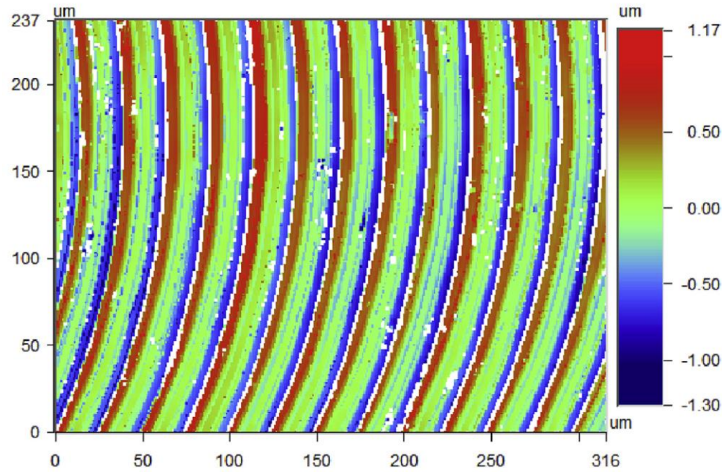


Figure 1-15: Exemple de surface texturée sur un alliage d'aluminium par micro-fraisage [51] avec une vitesse de rotation de la fraise (1 mm de diamètre) de 80 000 tr/min.

1.2.4.4 Micro-usinage électrochimique (micro-ECM)

Cette technique de micro-usinage par électrolyse non-conventionnelle des matériaux conducteurs, présente de nombreux atouts. Elle permet l'obtention de surfaces de finition élevée tout en présentant une absence d'usure de l'outil d'usinage et une absence de défaut thermique. Il est possible d'usiner des microcanaux et rainures avec de grands rapports de forme, ainsi que des trous micrométriques ou microcavités [52].

C'est une dissolution anodique contrôlée de la surface à usiner, qui provoque l'enlèvement de matière, où la pièce usinée est choisie comme l'anode, et l'électrode (outil) d'usinage, comme la cathode entre lesquelles circule l'électrolyte. Cet électrolyte permet le passage du courant, et ainsi la dissolution anodique pendant toute la durée de l'usinage. Il doit répondre à plusieurs critères qui sont une forte conductivité électrique, une faible viscosité, une bonne conductivité thermique (pour évacuer les calories créées par effet Joule), et une température d'ébullition élevée [53]. Des électrolytes de passivation peuvent être utilisés (par exemple le nitrate de sodium, NaNO_3 , aqueux) ou non-passivant (par exemple le chlorure de sodium, NaCl , aqueux, ou le bromure de sodium, NaBr , aqueux). La pièce usinée (l'anode) subit une oxydation libérant les électrons, pendant qu'au niveau de l'électrode (cathode), l'eau de l'électrolyte se dissocie en ions hydroxyles et qu'un dégagement d'hydrogène se produit (Figure 1-16). Ces ions hydroxyles réagissent avec les ions métalliques produits au cours de la réaction anodique et précipitent sous forme de boues qui affectent la stabilité du procédé ECM, lors de l'usinage et lorsque le rapport de forme est important.

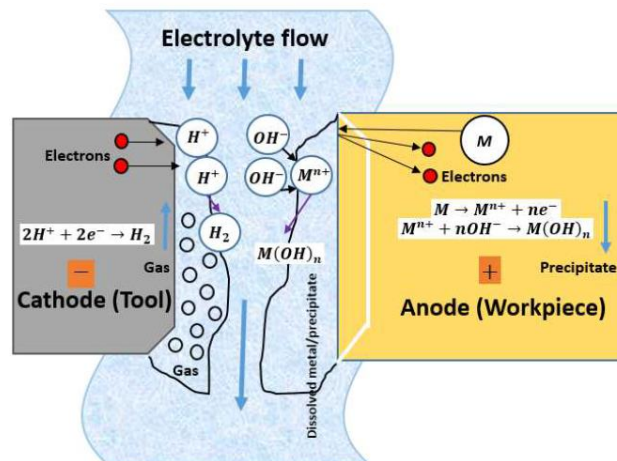


Figure 1-16: Représentation schématique de l'activité électrochimique dans l'espace entre électrode (gap) durant l'usinage en micro-ECM [52].

La masse d'un élément atomique, M , enlevée par dissolution anodique peut être calculée selon l'équation suivante :

$$M = \frac{I \cdot t}{F} \frac{A}{r_e} n_v \quad (\text{Eq. 1-3})$$

Avec I l'intensité du courant, A la masse atomique de l'élément, n_v le nombre de valence de l'élément, t le temps, F la constante de Faraday ($96\,485 \text{ C mol}^{-1}$), et r_e le rendement de l'électrolyte.

Les densités de courant sont d'environ 75 à 100 A/cm^2 en usinage micro-ECM et le taux d'enlèvement de matière dépend des propriétés électrochimiques du métal, des propriétés de l'électrolyte et du courant électrique fourni. Les matériaux constituant l'électrode outil sont variés, ainsi le platine, l'acier inoxydable, le laiton, le titane, le tungstène peuvent être utilisés [52].

De nombreuses variantes de ce procédé se sont développées tel que le microfraisage, le microjet électrolytique avec une densité de courant de 1000 A/cm^2 , l'usinage par microdécoupe, ou encore le procédé de microbalayage d'électrolyte qui circule dans une électrode creuse ce qui permet d'atteindre une grande précision d'usinage. Des techniques d'hybridation entre différentes techniques d'usinage permettent d'augmenter les capacités de cette technologie. Nous pouvons citer l'usinage électrochimique par jet assisté par laser (LAJECM) où un faisceau laser focalisé est utilisé coaxialement avec le jet d'électrolyte, permettant une plus grande précision de la localisation de l'enlèvement de matière. De plus le faisceau laser provoque l'activation de la couche externe et donc une élimination plus rapide de la matière de la surface de la pièce. De même, il est possible d'assister le travail de l'électrode avec des ondes ultrasoniques qui facilitent l'élimination des calories due à l'effet joule de l'usinage, et minimisent la passivation et l'élimination des sous-produits de réaction. La technique de micro-ECM est en plein développement mais peu d'installations sont actuellement commercialisées. En effet, de nombreux problèmes techniques nécessitent d'être résolus tels que : la corrélation des impulsions micro-ECM avec l'enlèvement de matière, le développement de modélisations, ou encore d'électrolytes respectueux de l'environnement [52].

1.2.4.5 Texturation laser

Développés depuis les années 1960, les lasers (light amplification by stimulated emission of radiation) se distinguent en deux catégories d'utilisation : les applications de basses énergies pour l'éclairage, la mesure ou le transport de l'information, et les applications à hautes énergies où les interactions avec les matériaux sont recherchées.

L'emploi des lasers pour l'usinage dans l'industrie est très répandu, et leur utilisation va dépendre du type de laser et de ses paramètres. Les lasers à impulsion, dont l'énergie est émise de façon concentrée, lors d'impulsions plus ou moins longues, sont les plus utilisés. Ces impulsions vont de la seconde à la femtoseconde (10^{-15} s) en passant par la nano et la picoseconde (10^{-9} et 10^{-12} s) [54]. La puissance crête de l'impulsion est amplifiée par la méthode de dérive de fréquence, CAP (Chirped Pulse Amplification). Lorsque l'impulsion est recombinaisonnée, elle présente la même durée initiale mais avec une puissance amplifiée [55]. La durée, la longueur d'ondes et l'intensité de l'impulsion, conditionnent les effets physiques au sein du matériau irradié.

La distribution spatiale de l'énergie des faisceaux laser ultrabref est généralement assimilée à une distribution gaussienne, présentant un rayon minimal (waist) qui peut être adapté en modifiant la mise en forme du faisceau (Figure 1-17). Cette répartition gaussienne génère une interaction non-homogène avec le matériau irradié d'autant que sa réponse en un point donné, n'est pas toujours proportionnelle à l'énergie déposée [56]. Notons que des faisceaux de Bessel non-diffractants sont aussi utilisés pour une meilleure précision de découpe et des perçages de grande profondeur avec des rapports de forme jusqu'à 2000 (faisceaux de quelques centaines de nm de diamètre) [57].

Dans les métaux, l'énergie des photons lors d'une impulsion laser ultrabrève, est essentiellement absorbée par les électrons libres de la bande de conduction pendant une période de quelques femtoseconde, s'ensuit une phase de relaxation des électrons durant une période du même ordre que la durée d'impulsion d'un laser femtoseconde (10 à 100 fs). La température électronique peut alors dépasser les 10 000K. En revanche la température du réseau ionique reste basse (modèle à deux températures [54]) car sa thermalisation nécessite des durées de l'ordre de 1 à 10 picosecondes. Le transfert de chaleur dans les zones voisines non-irradiées est très limité, la zone affectée thermiquement (HAZ, Heat Affected Zone) est très localisée. Ce phénomène est donc considéré comme athermique.

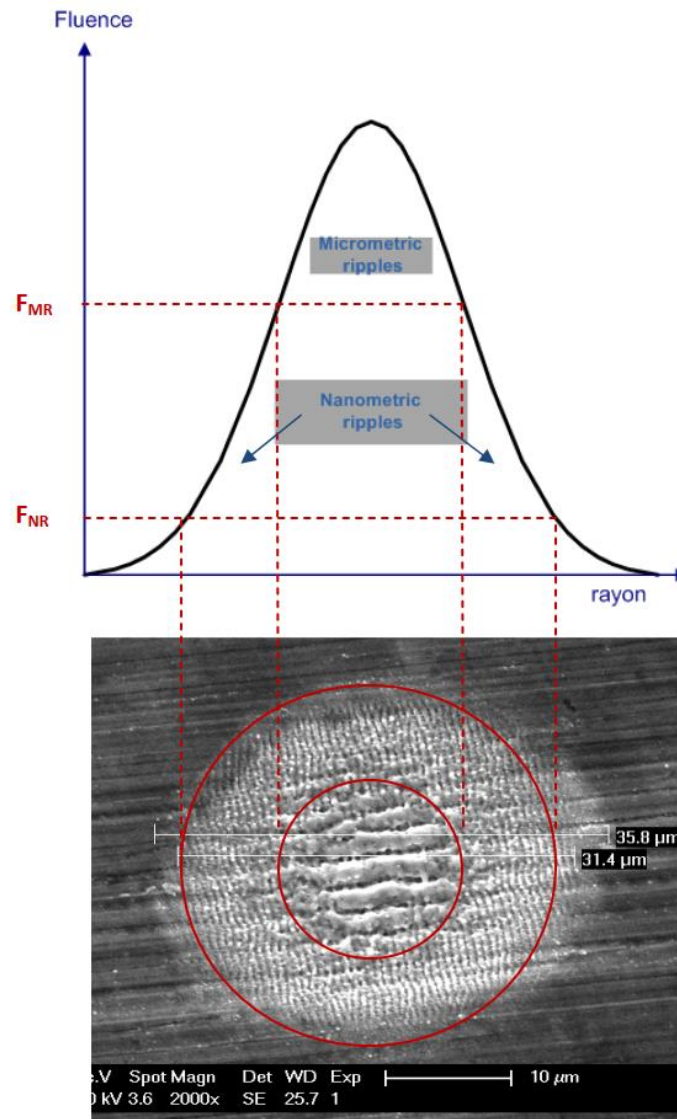


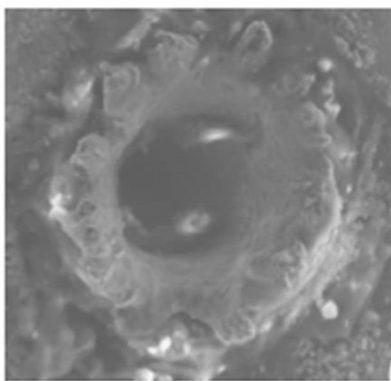
Figure 1-17: Schéma illustratif des fluences seuils d'apparition des nano-ripples (LIPSS) et micro-ripples à partir d'une image MEB de la surface d'un acier irradié par un faisceau laser femtoseconde [58].

Le régime ablatif de l'interaction laser-matière nécessite d'irradier le matériau au-delà d'un seuil de fluence (seuil d'ablation) initiant l'éjection de matière qui peut être accompagnée d'un panache de plasma situé au-dessus de la zone ciblée. En dessous de ce seuil d'ablation ou bien concomitant à ce dernier, on observe la création de microstructures nommées ripples ou Laser-Induced Periodic Surface Structures (LIPSS). Selon la fluence (ou en fonction de la distance au centre du faisceau gaussien) on peut distinguer avec une polarisation linéaire :

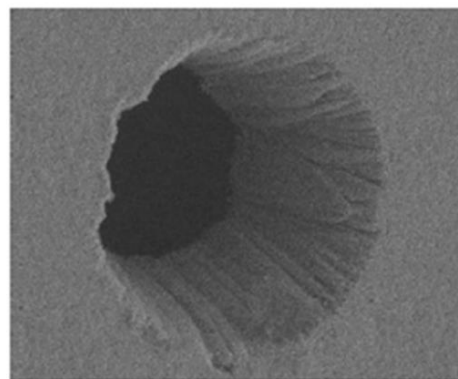
- Les LIPSS à basse fréquence spatiale, dites classiques (coarse ripples), qui présentent des ondulations, dont la période est proche de la longueur d'onde du faisceau laser et dont la direction est préférentiellement perpendiculaire, à la polarisation du faisceau,
- Les LIPSS à haute fréquence spatiale (fine ripples), qui présentent des ondulations dont la période est, selon les auteurs, entre 1/3 et 1/10 de la longueur d'onde du faisceau incident, soit jusqu'au 3/4 de la longueur d'onde du faisceau laser, et dont la direction est préférentiellement parallèle à la polarisation du faisceau, et dont l'amplitude est de l'ordre de quelques centaines de nanomètres.
- Les LIPSS au centre de la zone irradiée dont la période est micrométrique (micro-ripples) et dont la direction est préférentiellement parallèle à la polarisation du faisceau [59], [58].

Il existe aussi des motifs plus complexes, et plusieurs de ces nano/microstructures peuvent coexister dans la même zone irradiée par le laser [60]. Bizi Bandoki et al. [61] ont étudié, sur un acier à outil, l'influence du nombre d'impulsions, la densité de puissance et le seuil de fluence d'un laser femtoseconde sur la formation de ces sous-structures. Des ondulations nano et micrométriques (LIPSS) ainsi que des pores (trous) ont été générés. Ils ont constaté que les ondulations à l'échelle nanométrique ne dépendaient que du nombre d'impulsions et que leur période diminuait lorsque le nombre d'impulsions augmentait. Alors que les sous-structures micrométriques variaient en fonction de la densité de puissance, avec une augmentation d'abord de la période avant sa diminution. A partir d'un certain niveau de fluence, en complément des LIPSS générés sur les bords extérieurs de la zone, des réseaux de pores (trous) entre 1 et 4 μm de diamètre ont été créés au centre de la zone irradiée (Figure 1-17).

La formation des ondulations (LIPSS) fait l'objet de nombreuses études et est généralement expliquée par trois types de mécanismes : les interférences entre le faisceau incident et la diffusion d'onde de surface, des phénomènes d'auto-organisation du matériau irradié, ou encore par les polaritons de plasmon de surface [59]. Les lasers avec une durée d'impulsion plus longue (pico/nanoseconde), provoquent le chauffage du réseau d'ions qui conduit à des transitions de phases comme la fusion ou l'évaporation pendant l'impulsion. Ainsi les zones ablatées présentent des bords affectés thermiquement (HAZ jusqu'à 10 μm) (Figure 1-18).



a) 8 ns



b) 180 fs

Figure 1-18: Ablation d'un acier inoxydable a) impulsions de durée de 8 ns b) et impulsions de durée de 180 fs [62].

Certains travaux portant sur la réplique de surface par le procédé d'injection, utilisent, soit les textures ablatées, soit des surfaces uniquement composées de LIPSS. En effet, la maîtrise de l'homogénéité de ces micro-ondulations définies par leur orientation, leur profondeur, et leur période, est indispensable pour l'obtention des fonctionnalités recherchées. Ce sont les paramètres tel que la longueur d'onde du faisceau laser, sa polarisation, sa fluence, le nombre d'impulsions incidentes et la dimension du spot, qui sont les facteurs déterminants dans la microgéométrie générée [63]. Les travaux de Hashida et al. [64] ont

démontré la possibilité de contrôler la périodicité et l'orientation des ondulations en utilisant des faisceaux à double impulsions avec un temps retard entre 0 et 1 ps sur des surfaces en titane (Figure 1-19).

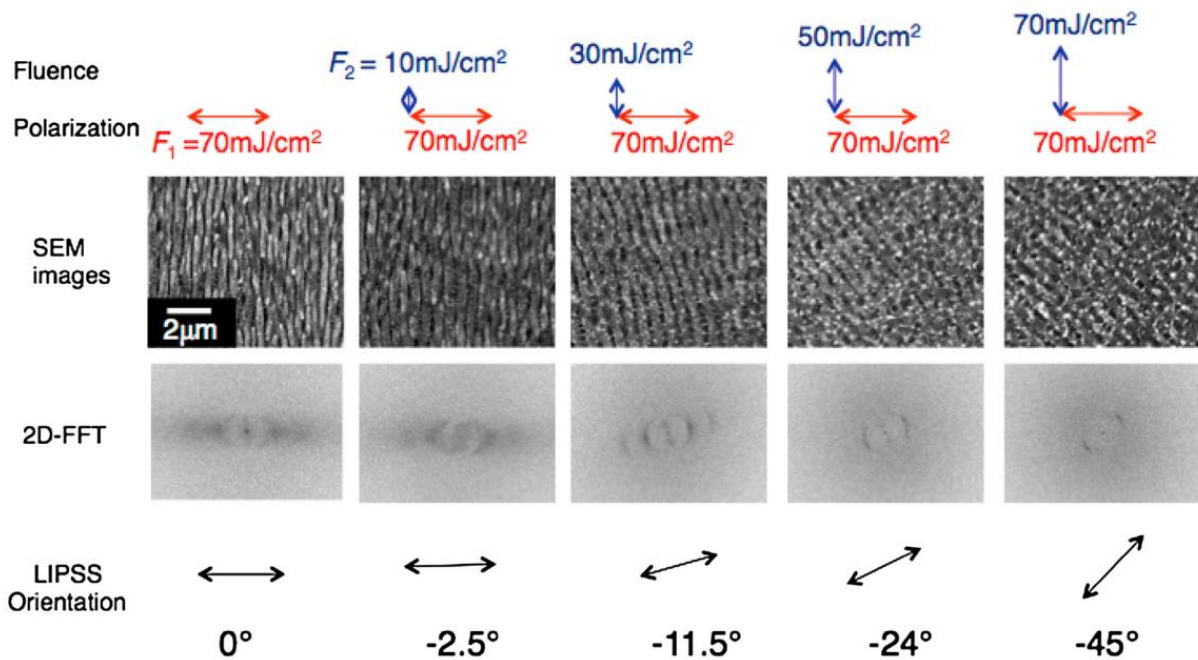


Figure 1-19: Influence de l'espace entre la première impulsion du laser (F_1) et l'impulsion retardée de fluence 70 mJ/cm^2 (F_2) et l'orientation des LIPSS sur du titane [64].

Piccolo et al. [23] ont étudié la réplique de LIPSS par injection. Les textures répliquées ont augmenté l'angle de contact avec l'eau de 17% au minimum. Vera et al. [34] ont étudié la réplique d'une texture composée de LIPSS avec deux polypropylènes, PP, de grades différents. Le PP présentant le grade le plus élevé (faible viscosité à faible vitesse de cisaillement) a le mieux répliqué, bien que la viscosité des deux polymères fût similaire pour la vitesse de cisaillement estimée dans la cavité lors de l'injection. Wu et al. [65] ont réalisé des textures nano/micrométriques sur les empreintes d'un outillage d'injection en Stavax avec un laser femtoseconde. Les angles de contact avec l'eau, des pièces injectées en PP, ont augmenté de 6 à 9° pour la texture réalisée avec la fluence du laser la plus faible ($0,5 \text{ J/cm}^2$), et de 36° pour la fluence la plus élevée (4 J/cm^2).

La mise en forme spatiale du faisceau est actuellement un des axes de recherche très étudiés, afin de créer des textures de formes très diverses. Nous pouvons ainsi citer Houzet et al. [66] qui ont modifié la forme du faisceau et ont réussi à moduler la distribution d'énergie afin de réaliser des motifs micrométriques sous forme d'étoiles à trois branches.

Les avantages de la texturation par laser femtoseconde sont nombreux. En effet, aucun outil spécifique nécessitant un pré-usinage complexe n'est nécessaire, ni même de produit chimique. De plus la possibilité d'usiner tous les types de matériaux avec des rapidités d'usinage actuellement compatibles avec l'utilisation de cette technique de texturation à l'échelle industrielle ($> 250 \text{ cm}^2/\text{min}$) [67], est un atout majeur.

1.2.5 L'évaluation de la qualité de réplique

La fonctionnalisation de la surface de la pièce ne peut être obtenue qu'à la condition que les textures répliquées soient fidèles à la texturation réalisée sur l'empreinte de l'outillage. L'évaluation de cette réplique n'est pas toujours facilement quantifiable, et peut être effectuée de différentes manières. Un grand nombre de publications porte sur la mise au point de techniques d'analyse de surface lorsque celles-ci comportent des structures irrégulières et/ou submicroniques [68]. Ainsi, lorsque les textures sont

submicroniques la réplication est généralement évaluée par microscopie à force atomique (AFM) ou par microscopie électronique (MEB) [69]. Dans ce cas, les images MEB permettent d'estimer la qualité du remplissage des textures ainsi que les difficultés de démoulage lorsque le rapport de forme est élevé. Liou et al. [70] ont injecté des pièces comportant des rainures avec des rapports de formes importants (supérieur à 12 :1) et dont les largeurs sont comprises entre 0,2 et 10 μm (Figure 1-20-a). Plus récemment, Stormonth-Darling et al. [71] ont utilisé ce type d'analyse pour l'évaluation de l'impact des différents revêtements testés sur les qualités de remplissage et de démoulage de nanopiliers présentant des rapports de forme de supérieur à 10 :1 (Figure 1-20-b).

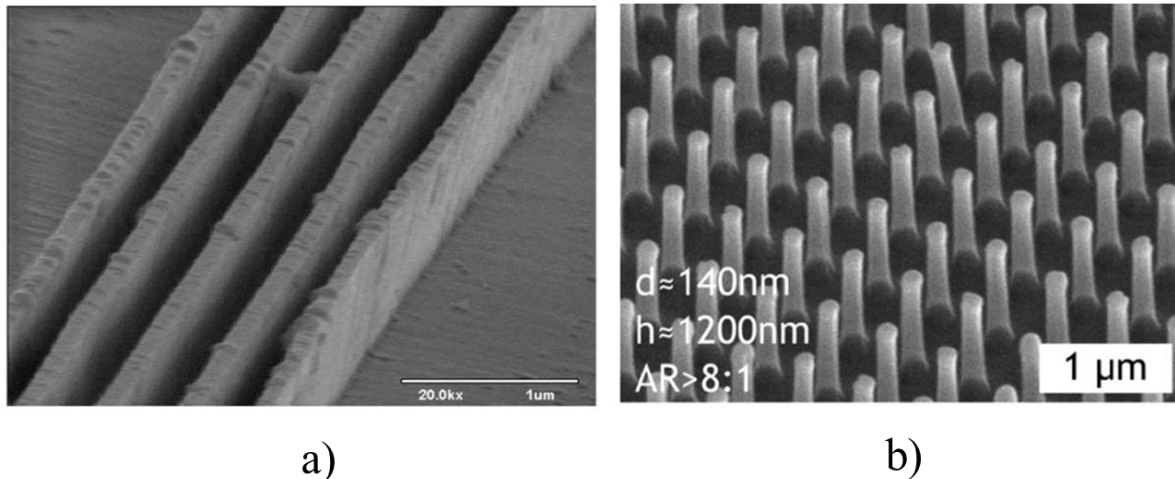


Figure 1-20: a) Micrographie MEB d'une pièce en PMMA comportant des rainures submicroniques.[70] b) Micrographie MEB de micropiliers de 140 nm de diamètre sur une pièce en PC [71].

Au-delà du micromètre, les méthodes optiques comme la microscopie confocale, l'interférométrie, permettent des mesures quantitatives en 3D, rapides, avec des plages d'analyses au moins d'un ordre de grandeur supérieur à celles de l'AFM et sur des échantillons conducteurs ou isolants électriques. Leur limitation réside souvent dans les mesures de pentes supérieures à 15-20° qui génèrent des artefacts optiques, bien que là encore, les fabricants aient fait d'importants progrès.

Dès que les motifs sont plus ou moins périodiques, comme les LIPSS, l'analyse de la qualité de la reproduction des motifs comme de leurs irrégularités, nécessite, indépendamment de l'instrument de mesure, d'utiliser un traitement statistique des spectres topographiques obtenus sur les pièces et le moule, et de définir une grandeur pertinente de comparaison. A partir de mesures de l'état de surface par AFM (Atomic Force Microscope), Vera et al. [34] ont déterminé, au moyen d'une analyse spectrale en transformée de Fourier, les caractéristiques topographiques moyennes de leur textures (longueur d'onde, amplitude) ainsi qu'un taux d'anisotropie, sur les pièces injectées et le moule. Plus récemment, Baruffi et al. [72], ont analysé leurs différentes surfaces par microscopie laser confocal de grande résolution. Ils ont évalué les qualités de réplication en déterminant la rugosité surfacique moyenne avec les deux indicateurs que sont, la racine carrée moyenne de la hauteur, Sq , et le gradient quadratique moyen de la surface, Sdq . Dans les deux cas les répliques ont été analysées au moyen d'un repérage précis des zones mesurées. Lorsque les formes des textures sont régulières, la qualité de réplication est généralement évaluée à partir de la mesure de la hauteur de remplissage dans la texture [73], [74].

Certains auteurs s'attachent à évaluer la qualité de réplication (mais plus simplement l'intérêt de la texturation) directement par l'évolution des propriétés fonctionnelles attendues ; Cela est particulièrement le cas pour les propriétés de mouillage (angles de contact). Bakesi et al. [75] comparent les angles de contact (Figure 1-21) sur une pièce en PP comportant un réseau de picots de 5 μm de diamètre à la base, séparés d'une distance de 13 μm . Les textures sont réalisées sur l'outillage par de courtes impulsions en laser UV. L'angle de contact initial (Figure 1-21 a et b) sur la surface en PP étant d'environ 90°, il passe à un angle supérieur à 160°, ce qui révèle l'influence de la texture et l'obtention d'une superhydrophobicité.

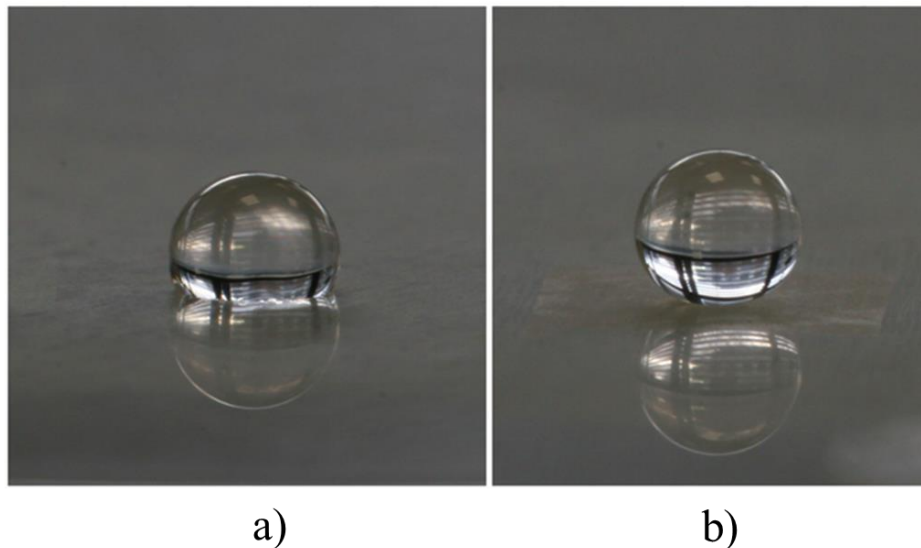


Figure 1-21: *Mesure des angles de contact sur une pièce injectée en PP. a) Sans texture. b) Avec texture [75].*

Des études portant sur la mise au point d'autres techniques de mesure de qualité de réplification ont été menées avec généralement comme objectif de faciliter le contrôle qualité lors de la fabrication en série. Ainsi en 2015, Calaon et al.[69] ont mis au point une technique d'évaluation de la qualité de réplification par une méthode optique sur une pièce injectée en copolymère oléfine cyclique, (COC), de grande surface, qui comporte une texture submicronique. Cette technique utilise la diffusiométrie. La hauteur et la largeur des nanocanaux périodiques répliqués ont été mesurées par analyse de l'intensité des ordres de diffraction et comparées aux résultats obtenus avec des mesures en AFM.

Certaines applications nécessitent des réplifications très fidèles sur le plan de la géométrie mais très délicates à évaluer. Ainsi, pour diminuer considérablement les temps d'analyse des diagnostics de santé, de très faibles volumes de fluide sont utilisés. Certains dispositifs de microfluidique présentent des microcanaux qui sont généralement refermés par post-traitement au moyen de l'application d'un film ou d'une plaque de scellage. Si les angles supérieurs des arêtes (coins) des microcanaux sont arrondis au lieu de présenter un angle vif, cela gêne le scellage des canaux et affecte les volumes de fluide et donc les résultats des analyses. Ainsi, Wlodarski et Pittman ont étudié les qualités de réplification des microcanaux en comparant les largeurs répliquées en haut des canaux aux valeurs mesurées, par interférométrie, à la base de la forme sur l'empreinte du moule [76].

Notons que Tosello et al. [77] affirment qu'une haute précision de mesure des nano et microstructures répliquées, avec des incertitudes comprises entre 1 et 10 %, est indispensable afin d'optimiser le processus de moulage.

1.3 La microtexturation

1.3.1 Principes physiques et rhéologie du polymère

L'écoulement laminaire du polymère au sein de l'outillage d'injection présente un écoulement fontaine au front du flux. Cette terminologie utilisée pour la première fois par Rose [78] en 1961 pour décrire l'écoulement d'un liquide dans un tube capillaire, a été reprise par Tadmor en 1974 [79] pour décrire l'écoulement d'un polymère fondu dans un outillage d'injection. Cet effet fontaine a été étudié dans de nombreux travaux [80]. Schmidt et al. [81] ont ainsi montré au moyen de traceurs colorés introduits à

l'intérieur de la veine fluide, que ceux-ci se retrouvaient de façon déformée en surface de pièce. Au front de l'écoulement du flux de matière, les macromolécules présentent une très forte orientation qui est conservée lors du contact avec la paroi froide de la cavité. Les profils de vitesses et celles de cisaillement, sont liés à la viscosité du polymère et en particulier à son indice de pseudo-plasticité, n [82]. Si l'on se place dans le repère lié au front de matière, l'effet fontaine crée une vitesse contraire à l'écoulement proche de la paroi. En revanche, si l'on considère un repère fixe, la vitesse du front de matière du polymère est considérée nulle à la paroi et maximum au centre de l'écoulement [83] (Figure 1-22). Au fur et à mesure de l'avancée du polymère dans la cavité du moule, la gaine solide se forme et s'épaissit peu à peu en fonction du temps de contact entre la paroi de l'empreinte, de la surface du polymère injecté et des échanges thermiques polymère-moule. Cette augmentation progressive de l'épaisseur de la couche solide déplace le cisaillement maximum à l'interface gaine solide-veine fluide vers le centre de la veine fluide, ce qui conduit à des gradients de structure. La pression d'appui, qui est générée par l'écoulement du polymère, puis par la phase de maintien, agit directement sur l'efficacité de l'échange thermique.

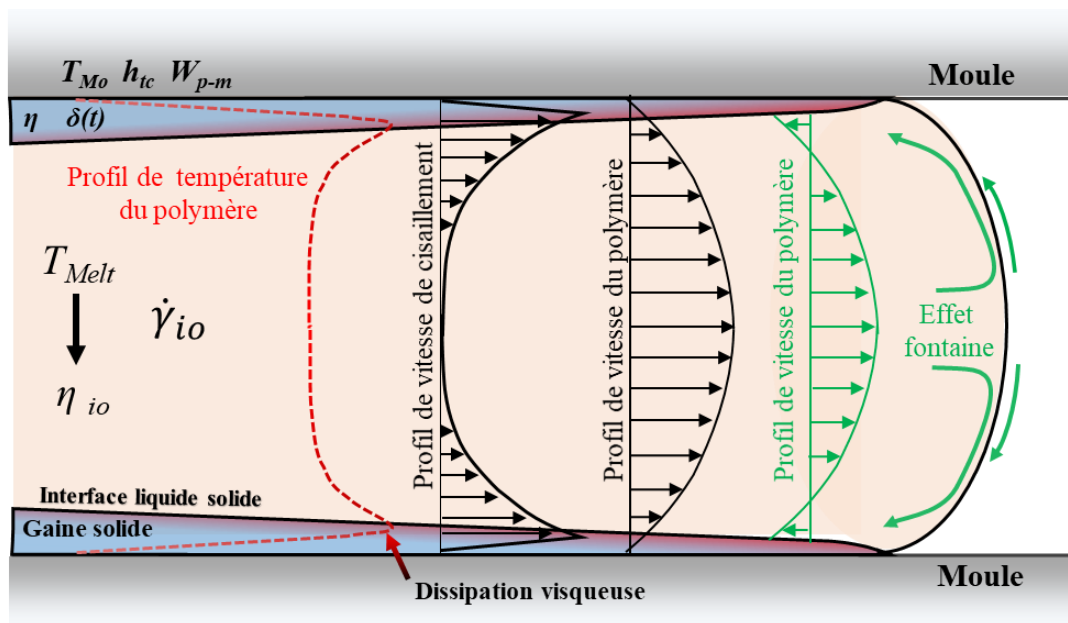


Figure 1-22: Représentation schématique de la température et de l'écoulement du polymère dans la cavité du moule, repère fixe pour les courbes profil de vitesse de cisaillement et vitesse du polymère (en noir), repère lié au front de matière pour l'effet fontaine et le profil de vitesse du polymère (en vert), avec T_{Melt} la température du polymère fondu (cœur de la veine fluide), η_{io} la viscosité in operando, $\dot{\gamma}_{io}$ la vitesse de cisaillement in operando, T_{Mo} la température du moule, h_{tc} le coefficient d'échange thermique, W_{p-m} le travail d'adhésion polymère/moule, η la viscosité de la gaine solide, $\delta(t)$ l'épaisseur de gaine solide.

Le comportement du polymère lors de son écoulement dans une cavité comportant des microtextures est décrit avec précision par Berger et al. [84]. Le remplissage des microtextures débute lors du passage du polymère sur la paroi de l'empreinte. Ce remplissage est étroitement dépendant de la viscosité du polymère, des forces capillaires (adhérence sur les parois), de la pression d'air présente dans la cavité et des forces d'inerties. D'après Berger, le taux de remplissage de la microtexture, à ce stade, est faible. La pression locale augmente avec l'avancée du front de matière et cette pression déforme la peau étirée de la microcavité. Les vitesses de refroidissement initiales sont très rapides (plus de 1000 K s^{-1}), et la gaine solide se forme très rapidement. Le remplissage de la microcavité est alors complété, selon Berger, par une déformation de la gaine solide sous l'effet de la pression locale exercée par le polymère fluide. Ainsi une pression de cavité plus importante et une gaine solide de plus faible épaisseur (ou de plus faible rigidité), au moment de cette déformation, favorisent la réplique de ces microformes. Il explique que des microcavités de quelques centaines de microns de large, présenteront toujours une veine fluide au centre, et leur remplissage pourra être complété lors de l'application de la pression de maintien. Alors que

pour des microtextures de largeur plus faible, intégrées à l'épaisseur solidifiée à la fin du remplissage dynamique, la pression de maintien n'aura pas d'impact sur leur taux de réplcation. Lorsque les microcavités sont de dimensions suffisantes pour atteindre 100% de remplissage, le post-retrait et les relaxations de contraintes, réduiront la dimension de ces micro-éléments. Ils montrent ainsi que plus les textures sont de dimensions faibles, plus la température de l'outillage est un paramètre important.

Les valeurs importantes des vitesses de cisaillement à l'interface gaine solide, veine fluide, affecte le profil de température au sein de l'écoulement (voir Figure 1-22). L'effet de l'échauffement due à l'énergie de dissipation visqueuse dépend de la vitesse d'écoulement du polymère. Pour les polymères fondus, qui sont des fluides de forte viscosité, la dissipation visqueuse a une contribution énergétique majeure. Le nombre de Brinkman, Br , représente le rapport entre l'énergie des forces visqueuses dissipées et l'énergie transférée par conduction thermique. L'élévation de température au sein du fluide est d'autant plus importante que sa valeur est élevée. Il est défini de la façon suivante [85]:

$$Br = \frac{\eta \bar{V}^2}{k \Delta T} \quad (Eq. 1-4)$$

Où η est la viscosité dynamique du fluide, k la conductivité thermique du polymère, \bar{V} la vitesse moyenne du fluide, ΔT différence de température entre le moule et la température du polymère. Si le nombre de Brinkman est faible, alors le transfert thermique sur les parois contrôle la température du polymère, si ce nombre est élevé, alors le profil de température est principalement contrôlé par la dissipation visqueuse. Selon Yao et Kim [86], lorsque l'épaisseur de la pièce injectée diminue, la conduction thermique devient prédominante. Le nombre de Brinkman évolue selon le carré de l'épaisseur de l'écoulement. L'effet de la dissipation visqueuse peut être alors négligé dans les pièces très minces et lors du moulage de nano ou microstructures (voir Figure 1-23).

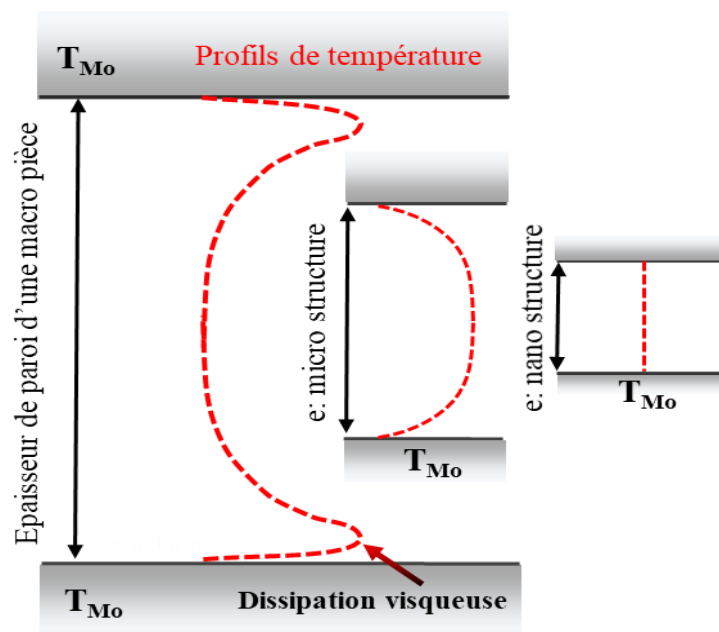


Figure 1-23: Profils de température du polymère selon l'épaisseur de la cavité : pièce d'épaisseur macro, microstructure et enfin nanostructure, adapté de Rytka [87].

Ainsi tous les paramètres qui modifient ces conditions d'écoulement du polymère dans l'empreinte, qu'ils soient fonction du moule, intrinsèques au polymère ou bien associés aux interactions entre les deux, ainsi que les conditions d'injection influencent la qualité de reproduction des motifs sur la pièce.

1.3.2 Influence de la forme des pièces et des textures

Les caractéristiques géométriques, de la pièce macro ainsi que des nano ou microtextures influencent directement la qualité de leur réplcation, ces différents aspects ont été développés dans de nombreux articles notamment les effets de l'épaisseur de la pièce, de la périodicité des motifs, de leur rapport de forme (AR, ratio entre la profondeur et la largeur, de la texture à remplir) ou bien de leur distribution par rapport au flux principal de remplissage de l'empreinte par le polymère.

L'influence de l'épaisseur de la pièce macro, a été étudiée par Masato et al. [88], lors des essais de réplcation de nanotextures. Il a été constaté lors de l'injection de deux disques (5,9 mm de diamètre) d'épaisseurs différentes (1 et 2 mm) en polystyrène, comportant un réseau de nanopiliers de 4 μm de diamètre et de 5 μm de profondeur, que la hauteur des motifs réplqués était de 19 % supérieure sur la pièce de 1 mm d'épaisseur. L'hypothèse retenue est que cette épaisseur permet un remplissage plus rapide des nanostructures. A l'opposé Luchetta et al. [89], ont déterminé qu'une épaisseur plus importante de la macropièce permettait une répartition plus uniforme de la pression et que cela entraînait une meilleure réplcation des textures.

Sha et al. [90] ont étudié l'influence de l'espacement des textures (trous de 100 et 150 μm de diamètre, et microcavités) ainsi que de leur distance par rapport au seuil de l'empreinte sur la qualité de leur fabrication. Ils ont observé que les distances entre les différentes microcavités n'affectaient pas leur remplissage et cela pour les trois polymères testés : acrylonitrile butadiène styrène (ABS), polyoxyméthylène (POM), et polypropylène (PP). Ils concluent que les facteurs : dimensions des textures, leur distance par rapport au seuil, et les paramètres d'injection (vitesse d'injection, températures moule et polymère), sont les plus influents sur la réplcation de ces microstructures. De même, Luchetta et al. [89], ont montré l'influence de la distance par rapport au seuil du remplissage de microrainures, perpendiculaires à l'écoulement : pour des rainures de 3 μm d'épaisseur et de 15 μm de hauteur en un polystyrène (Figure 1-24), celles les plus éloignées du seuil sont moins bien réplquées. Kalima et al. [26] ont fait les mêmes constatations.

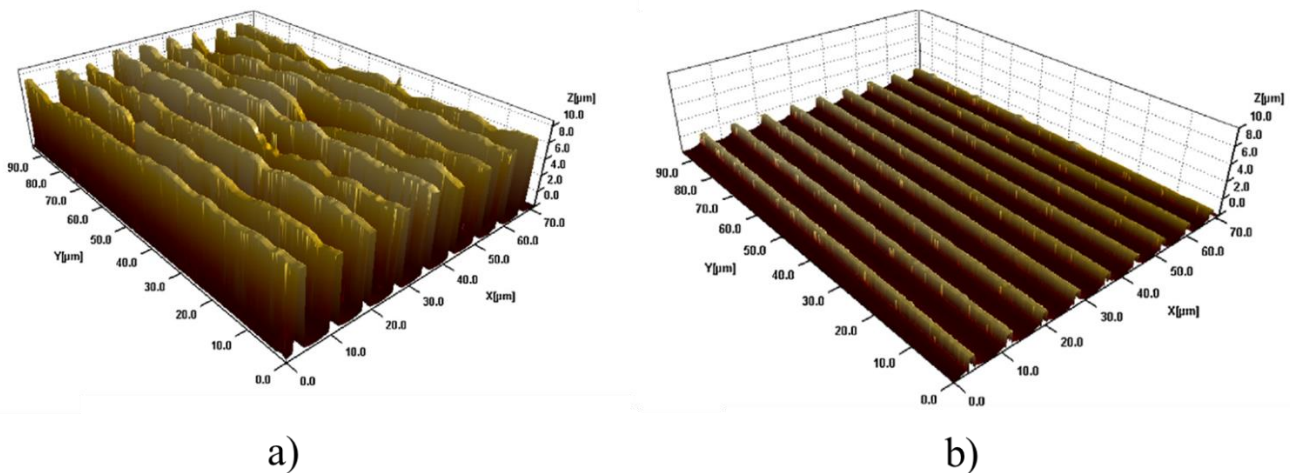


Figure 1-24: Réplcation de microrainures situées à a) 1,5 mm du seuil et b) 35 mm du seuil [89].

Un des critères déterminants qui influence la qualité de réplcation, est le rapport de forme des motifs, AR. La valeur de AR est une caractéristique critique, d'autant plus si elle est cumulée avec le choix d'un polymère dont la viscosité, à chaud, est importante. Jung et al. [91] ont réussi à réplquer des rainures avec AR=10 avec deux polymères cyclo oléfines, COC, de viscosités différentes avec un cycle d'injection isotherme. Les microstructures de largeurs de 100, 150 et 200 μm ont été réplquées à 100 %, en revanche les largeurs de 50 μm n'étaient pas entièrement remplies et en particulier pour le polymère le plus fluide. Aucune hypothèse n'est donnée dans l'article pour expliquer ces résultats. Le COC le plus fluide, a une température de non-écoulement de 60°, plus faible que l'autre COC plus visqueux, selon la base de

données Moldflow. La température de l'outillage n'est pas indiquée, mais nous pouvons supposer qu'elle est identique pour les deux polymères, ce qui expliquerait les résultats obtenus.

L'orientation de microcanaux (rainures en creux sur l'empreinte) par rapport au flux, influence directement la qualité de leur remplissage, ainsi X. Han et al. [92], Zhang et al. [93] et K. Kalima et al. [26] se sont attachés à le démontrer. Les canaux perpendiculaires au flux présentent des qualités de réplication généralement inférieures aux canaux parallèles à l'écoulement. Zhang et al. [93] ont étudié le remplissage de microcanaux et des microrainures (positives) de différentes largeurs (de 500 nm à 4 µm). Ils ont observé que l'influence de l'orientation des rainures par rapport au flux d'écoulement est plus importante pour les microcanaux de dimensions nanométriques (largeur et hauteur < 1 µm). Ils émettent l'hypothèse qu'il existe une largeur critique, dans chaque direction d'écoulement, au-dessous de laquelle le taux de réplication de ces microtextures est limité. Cette sensibilité à l'orientation par rapport à l'écoulement du polymère pourrait être due à une mauvaise « évention » des canaux lorsqu'ils sont positionnés perpendiculairement à l'écoulement. A l'inverse, les essais sur les rainures positives sur l'insert (en creux sur la pièce injectée) ont montré que l'orientation et la largeur de ces rainures (positives) avaient peu d'influence sur la qualité de réplication. Les résultats obtenus sur les microcanaux ont été confirmés lors des essais de Piccolo et al. [23], sur la réplication de textures LIPSS submicroniques (avec un rapport de forme proche de 0,3). Les textures obtenues ici sont fortement orientées et uniformes, elles ont permis, selon la température de l'outillage et avec les deux polymères utilisés, PS (polystyrène) et PMMA (polyméthacrylate de méthyle), d'obtenir une surface superhydrophobe. La Figure 1-25 montre que les LIPSS orientés parallèlement à l'écoulement ont permis d'atteindre des angles de contact plus importants que ceux obtenus avec les LIPSS orientés perpendiculairement.

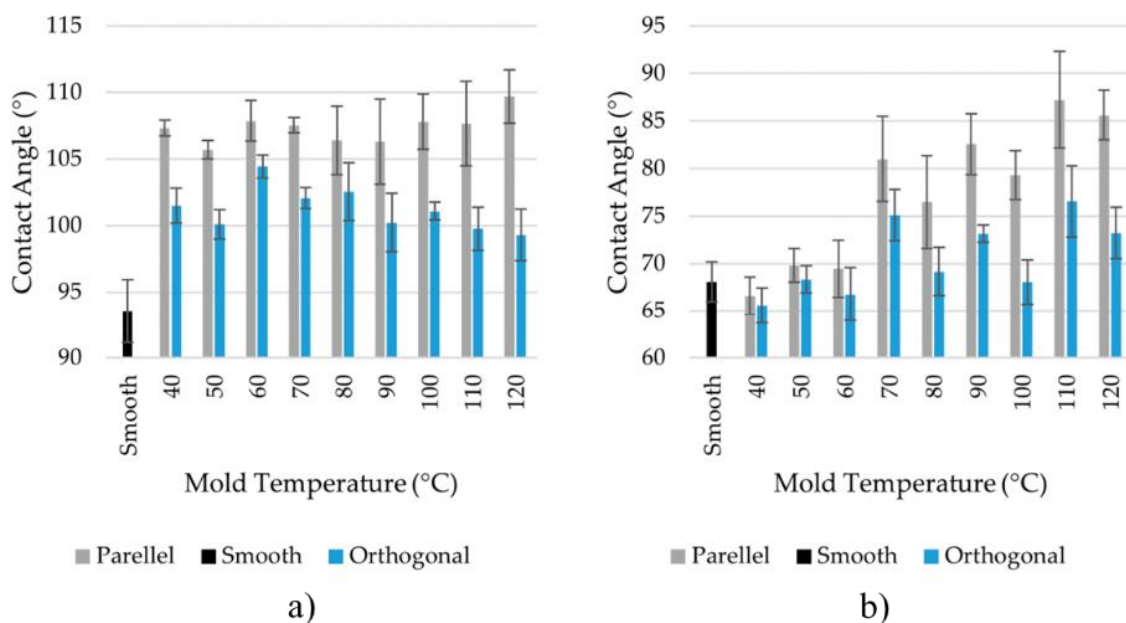


Figure 1-25: Résultats des mesures d'angles de contact sur les pièces plastiques en fonction de la température de l'outillage et de l'orientation des textures. a) Pièces en PS. b) Pièces en PMMA [23].

Les structures proches de 1 µm ou submicroniques, avec un rapport de forme plus important, sont plus complexes à reproduire et à extraire de leur nanocavité. Leur fragilité entraîne des ruptures où le polymère adhère à l'empreinte, et pollue l'injection des cycles suivants. Un réseau de trous carrés de 40 nm de côté avec un rapport de forme > 2,5, réalisé sur des inserts en nickel, a été étudié par Matschuk et Larsen [94]. Ils ont constaté des remplissages incomplets (30 nm maximum) et inhomogènes des nanocavités lors de l'injection d'un polymère COC. Une très forte adhésion des microstructures a provoqué des problèmes de démoulage. Un revêtement fluorocarboné (perfluoro-decyltrichlorosilane, FDTS) a permis d'améliorer les hauteurs moyennes des réplifications et le démoulage de la texture, pour toutes les températures d'outillage

testées (jusqu'à 100°C). Rytka et al. [73] ont injecté du PA (polyamide) transparent dans une empreinte possédant une surface comportant environ 5 milliards de trous de 300 nm de diamètre avec un rapport de forme de 1,8. La hauteur de réplique atteinte n'a jamais dépassé 50 % pour une température d'outillage de 115°C.

1.3.3 Caractéristiques intrinsèques du polymère

1.3.2.1 Les températures caractéristiques

La capacité du polymère injecté à reproduire l'ensemble de la cavité de l'outillage est étroitement liée aux échanges thermiques entre ce polymère et les parois du moule avec lequel il est en contact. Cet échange thermique conduit à un gradient de température au sein du polymère entraînant une augmentation de sa viscosité, ce qui va déterminer les longueurs d'écoulement atteintes. Afin de reproduire au mieux ce comportement lors des simulations numériques, une température critique nommée température de non-écoulement, T_{NO} , (No flow temperature) a été définie. T_{NO} est la température pour laquelle la viscosité atteinte par le polymère en refroidissant, conduit à figer son écoulement au sein de la cavité du moule d'injection. Ce concept de température de non-écoulement a tout d'abord été utilisé en particulier par les développeurs du code de calcul du logiciel Moldflow® [95], puis par les autres logiciels de simulation de l'injection tel que Moldex® ou Cadmould®. Cette température peut être considérée comme une température de « solidification rhéologique » empirique, qui n'est pas une propriété intrinsèque du polymère, mais qui permet d'arrêter les calculs de remplissage des cavités. Ainsi, aux températures supérieures à T_{NO} les équations de quantité de mouvement et d'énergie sont résolues. Si, dans un nœud du maillage, la température devient inférieure, les valeurs du vecteur vitesse au sein du polymère, sont supposées nulles [96].

Une des approches de la détermination de cette température de transition liquide-solide, est d'utiliser le concept de gélification [97]. La gélification est liée au changement des propriétés chimiques et physiques des polymères thermodurcissables lors de leur réticulation. Une analogie est faite avec les polymères semi-cristallins, en constatant que lors du début de la cristallisation, les petites cristallites agissent comme des réticulations physiques entre les chaînes macromoléculaires. Ce point de gel correspond à de faibles taux de cristallinité, ainsi Pogodina et al. [98] ont déterminé que pour le polypropylène isotactique, PPI, un pourcentage de cristallinité de 12 à 17 % correspond au point de gel. La comparaison des résultats en calorimétrie différentielle (DSC) et en analyse mécanique dynamique (DMA) sur des échantillons ayant subi la même histoire thermique, a permis une corrélation entre viscosité et la cristallinité du PPI. Ainsi, Lamberti et al. [99] ont établi une relation entre l'augmentation de la viscosité et la cristallisation en DSC. Titomanlio et al. [100] ont démontré que quelques pourcentages de cristallinité augmentent de façon significative la viscosité du PP étudié. De même, la présence de petites cristallites en plus grand nombre, pour un même taux de cristallinité, a un effet similaire à une augmentation du poids moléculaire. Notons qu'ils ont utilisé un coefficient de solidification de cristallinité, CSI, défini comme la valeur du taux de cristallinité à laquelle la viscosité du polymère est multipliée par 10 pour une température constante. Des essais ont été menés par Hondros et al. [101] afin d'étudier cette température de non-écoulement, pour les polymères semi-cristallins. Ils ont utilisé un appareil PVT couplé à une observation in situ de la cristallisation au moyen d'un microscope optique (Modèle expérimental Cristapress). Un des problèmes majeurs de ces observations est la détermination de la cinétique de cristallisation à partir de la mesure de l'intensité lumineuse transmise, car certaines approximations peuvent se produire pendant les cristallisations isothermes à une température relativement élevée. Ils concluent que l'introduction de modèles thermomécaniques de cristallisation reste limitée au niveau académique car l'obtention des paramètres du modèle est complexe.

Au sein du logiciel de simulation Moldflow, pour un polymère semi-cristallin, cette température est obtenue à partir d'essais de DSC. Avec le thermogramme du polymère enregistré au refroidissement, cette

température est déterminée par l'intersection entre la tangente du début du pic de cristallisation et la ligne de base extrapolée (voir Figure 1-26). Cette méthode présente l'inconvénient d'être généralement réalisée à des vitesses de refroidissement (10 à 20°C/min) beaucoup plus faibles que celles observées en injection. Des nanocalorimètres commerciaux pouvant atteindre des vitesses de balayage de plusieurs milliers de °K/s voire plus, sont mieux adaptés à l'étude de ces phénomènes de cristallisation à de grandes vitesses de refroidissement. En toute rigueur, cette température de non-écoulement, est qualifiée dans ce logiciel de T_{trans} . Cependant, Kennedy explique que les températures T_{trans} et T_{NO} , sont similaires et que cette approximation est acceptable pour la phase de remplissage et des pièces d'épaisseurs standards (1,5 à 3 mm) [102].

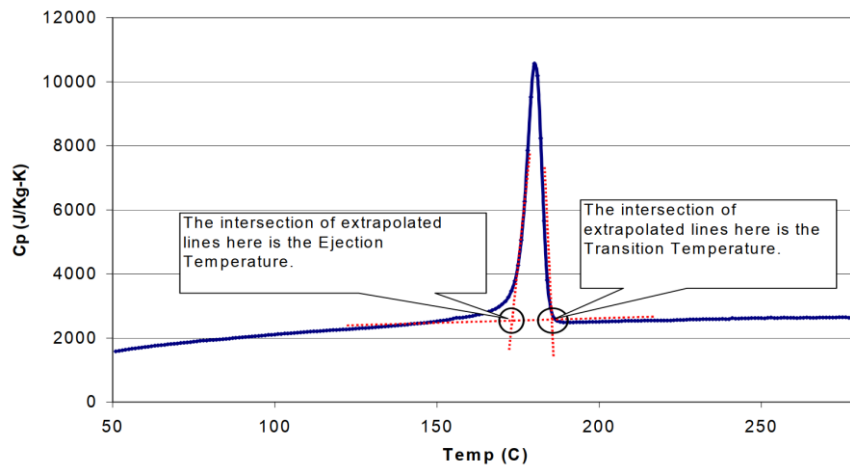


Figure 1-26: Exemple d'un thermogramme pour un polymère semi-cristallin, enregistré lors du refroidissement [103].

Pour un polymère amorphe, cette température, T_{trans} , pour le logiciel Moldflow, est aussi déterminée par des analyses DSC. T_{trans} correspond alors au point milieu du décalage de la ligne de base lors du passage de la température de transition vitreuse (endothermique) (voir Figure 1-27). Cette méthode à l'avantage d'être bien reproductible [104].

Afin de prendre en considération l'effet de la pression sur le comportement du polymère, la température de non-écoulement, T_{NO} , peut être aussi déterminée, au moyen de rhéomètre capillaire. Une pression de 21 MPa est appliquée au sein du rhéomètre, sur le polymère fondu. En sortie d'une filière de longueur 20 mm et de 1 mm de diamètre, la vitesse d'écoulement est mesurée alors que la température est diminuée de 2°K/min. T_{NO} est déterminée lorsque la vitesse d'écoulement devient inférieure à une vitesse donnée [102].

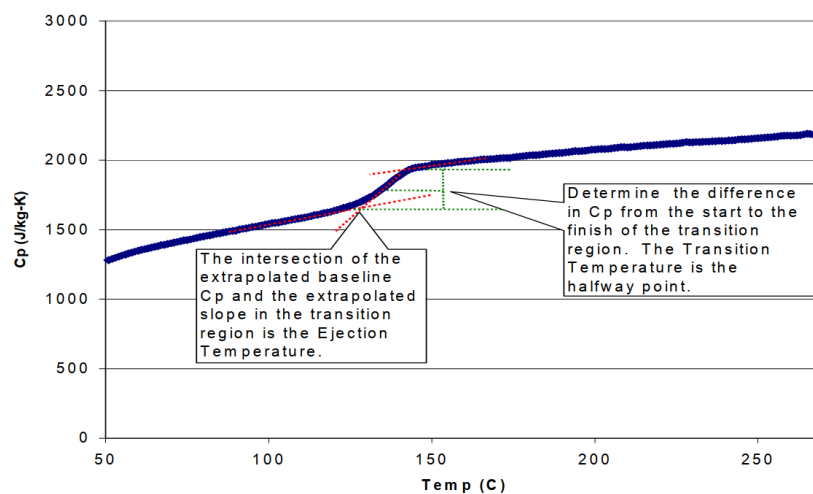


Figure 1-27: Exemple de thermogramme d'un polymère amorphe enregistré lors du refroidissement avec une vitesse de descente en température de 10 °K/min [103].

De manière similaire, Rytka et al [105], ont déterminé les valeurs de T_{NO} pour deux polymères amorphes, au moyen d'un plastomètre. Les écarts de températures sont respectivement de + 25° pour le PC et de + 47° pour le PA en comparaison avec des valeurs implémentées (T_{trans}) dans la base de données Moldflow. Ils ont mis en évidence l'importance de prendre en compte cette température lors de la simulation de pièces microtexturées afin d'obtenir une bonne corrélation entre simulation et expérimentation. Les données matières du logiciel Cadmould® font apparaître une valeur de température de figeage. Ainsi, pour les polymères amorphes, est utilisée la température de transition vitreuse de la courbe PVT à 1 bar à laquelle est ajoutée 15°C, ou à défaut, la valeur spécifiée par le fabricant. Pour le même ABS, T_{NO} est de 95°C dans la base de données Moldflow et 129°C pour Cadmould.

Les conditions de mise en œuvre de ces essais, sont éloignées des conditions d'injection classiques, au regard des pressions appliquées aux polymères, comme des vitesses de cisaillement durant l'injection. La température de non-écoulement est généralement considérée comme étant comprise entre 20° et 70°C au-dessus de la T_g pour les polymères amorphes, alors que pour les polymères semi-cristallins, la gamme de température se situe entre 10° et 80°C au-dessous de la température de fusion (selon la cinétique de cristallisation) [95].

Il apparaît donc que cette température, T_{NO} , est particulièrement complexe à déterminer notamment, pour les polymères semi-cristallins, en raison de sa dépendance avec l'évolution de la viscosité au refroidissement sous pression et la rapidité de création de la gaine solide. Cependant, elle est déterminante lors des calculs de simulation pour permettre la détection du sous remplissage des micro ou nanotextures.

1.3.4 Interaction moule / polymère

1.3.4.1 Le coefficient d'échange thermique moule / polymère

L'outillage d'injection peut être considéré comme un échangeur thermique, en effet à chaque cycle, le circuit de régulation de l'outillage doit permettre de maintenir la température des parois de l'empreinte la plus uniforme possible, et cela en respectant la cadence de fabrication.

D'après Sridhar [106], lors des calculs de simulation de l'injection le coefficient de transfert de chaleur était généralement négligé, certainement en raison de la très faible conductivité thermique des polymères au regard de celle du moule. La quantité de chaleur apportée par le polymère fondu à chaque cycle dans l'outillage régulé doit être évacuée par celui-ci. La solidification du polymère sur la paroi du moule étant extrêmement rapide, on peut considérer que le transfert de chaleur s'effectue entre deux solides. Ce transfert de chaleur dépend de la surface de contact entre les deux matériaux, or la rugosité des surfaces génère des contacts très localisés. Le flux de chaleur est transféré sur ces contacts localisés par conduction thermique (ou rayonnement) dans le fluide (air) présent dans les espaces interstitiels et très mauvais conducteur de chaleur. Ainsi se crée une résistance (thermique) qui provoque une chute de température à l'interface et diminue la vitesse de refroidissement du polymère [107] (Voir Figure 1-28).

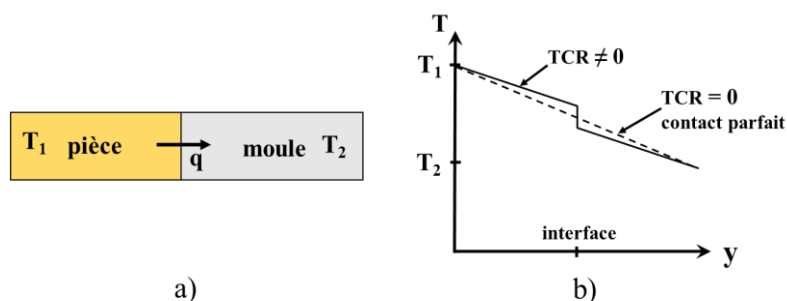


Figure 1-28: La résistance de contact thermique (TCR). a) Les deux matériaux en contact b) Chute de la température à l'interface en comparaison de l'évolution de la température lors d'un contact parfait [107].

La surface de contact réelle est d'autant plus grande que l'une des surfaces est déformable, mais cependant toujours inférieure à la surface de contact nominale [106]. D'après Madhusudana [108] l'épaisseur de l'écart interstitiel est trop faible pour permettre des courants de convection. Toutefois, cette interprétation des contacts localisés avec cet interstice comportant un fluide (gaz ou air) emprisonné, ne peut être admise que s'il n'existe pas de phénomène de glissement à la paroi [109]. Un coefficient d'échange thermique, h_{tc} , a été défini, afin d'ajuster les différences thermiques entre le moule et la surface du polymère. Ce coefficient est dépendant du nombre et de la dimension des points de contact, ainsi que de la pression de contact [108]. Il en découle que la valeur de h_{tc} dépend des caractéristiques de surface, des valeurs de conductions thermiques des matériaux en contact, de la pression de contact [108], de la nature et des caractéristiques du fluide dans l'espace interstitiel, et de la nature du transfert de chaleur (stable/instable/périodique) [106]. Le coefficient d'échange thermique est l'inverse de la résistance thermique de contact, R_{ct} (en régime permanent). Ce coefficient de résistance thermique, déterminé par Yu et al. [107] au début des années 1990, a été utilisé depuis dans de nombreux travaux pour décrire le transfert de chaleur entre le polymère et le moule [109], [110], il est défini par [111]:

$$R_{ct} = \frac{T_{ps} - T_{pm}}{\phi} \quad (\text{Eq. 1-5})$$

Où ϕ est la densité du flux thermique par unité de surface, T_{pm} , la température de la paroi du moule et T_{ps} celle de la surface du polymère. Le flux thermique, q , peut être calculé comme suit [87]:

$$q = \frac{\partial q}{\partial t} = S \cdot h_{tc} \cdot (T_{ps} - T_{pm}) \quad (\text{Eq. 1-6})$$

Où h_{tc} est le coefficient d'échange thermique ou transfert de chaleur, S la surface de contact. D'où :

$$h_{tc} = \frac{q}{S \cdot (T_{ps} - T_{pm})} \quad (\text{Eq. 1-7})$$

Lors du processus de moulage les conditions de contact entre le polymère et les surfaces du moule changent tout au long du cycle [110]. Les paramètres de moulage, telles que la pression dans la cavité du moule et la température du polymère, agissent directement sur les qualités du transfert thermique. Ce transfert thermique diminue en suivant la contraction volumique du polymère. Ainsi, la valeur de la résistance thermique, R_{ct} , passe de $2 \cdot 10^{-4} \text{ W.m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ à $2 \cdot 10^{-3} \text{ W.m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ entre la phase d'injection et le démoulage de la pièce [112]. De plus, l'augmentation de la température diminuant la viscosité du polymère, permet à celui-ci de pénétrer plus facilement dans les micros « anfractuosités » de la surface, avec comme conséquence une augmentation du retrait et donc une diminution du transfert de chaleur lors du refroidissement. Ainsi Yu et al. [107] ont démontré que la valeur du coefficient h_{tc} , diminue au cours du cycle de moulage. La phase d'injection dynamique représente un temps très faible par rapport à la phase de maintien en pression, il est donc plus difficile d'en mesurer le flux thermique et la température à l'interface. De même, Yu et al. [113], lors d'une étude concernant le moulage de microstructures ont tenté de construire un modèle décrivant le processus d'écoulement, ils ont établi que l'incertitude de détermination de la valeur du coefficient d'échange thermique local dans les microcanaux compliquait de façon majeure la prédiction des longueurs d'écoulement. Delaunay et al. [110] ont observé une augmentation rapide de la résistance de contact thermique ($1/h_{tc}$) lorsqu'un espace d'air se développait dans la cavité de l'empreinte au moment du retrait. Otsuka et al. [114] ont constaté une augmentation progressive des longueurs d'écoulement lors de l'augmentation de la rugosité sur la surface de l'empreinte, ce qui pour eux était dû à l'effet d'isolation thermique ainsi créé. Les conclusions de Liu et Gehde [115] sont complètement différentes. Ils ont réalisé des mesures de température en cours de cycle et en ont calculé la valeur de h_{tc} . Ainsi, ils concluent que ce coefficient d'échange thermique, augmente lorsque la surface de contact est croissante, due à une plus forte rugosité. Les valeurs moyennes des h_{tc} qu'ils ont calculées se situent, selon la rugosité et les paramètres d'injection, entre 20000 et 35000 $\text{W.m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$. Enfin, l'utilisation d'un modèle existant mis au point lors de l'étude de la résistance thermique de contact

bitume/agrégat solide, a été utilisé afin de prédire la résistance de contact à l'interface polymère/moule lors de l'évolution simultanée de la température et de la pression. Une prédiction fiable, au regard des expérimentations, a été obtenue par Somé et al. [112] de la valeur de la résistance de contact, même lors de la cristallisation d'un polypropylène. Comme le montre la Figure 1-29, la rugosité et la pression (valeurs discrètes) impactent fortement la valeur de h_{tc} , sur les deux polymères testés (ABS et PP).

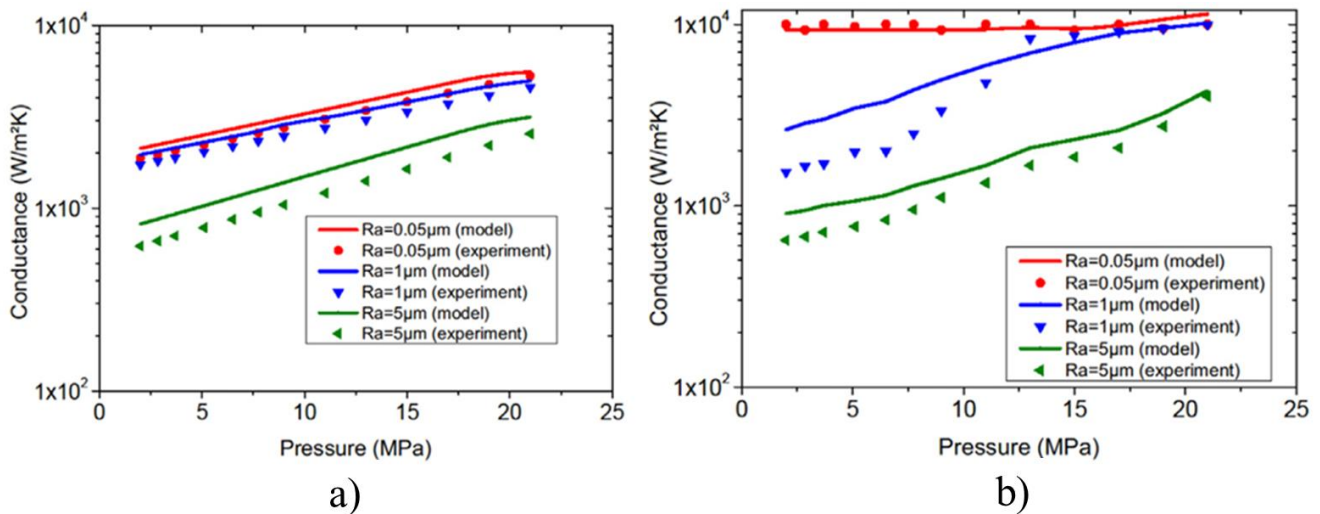


Figure 1-29: a) h_{tc} pour ABS/Acier pour différentes rugosités et différentes pressions de contact. B) h_{tc} pour PP/Acier avec différentes rugosités et différentes pressions de contact.

Un certain nombre de logiciels de simulation utilisent trois valeurs différentes de h_{tc} , une pour chaque changement du type de contact polymère-moule, c'est-à-dire le remplissage, le compactage (maintien en pression), et le décollement de la paroi du moule (dû au retrait) (voir Tableau 1-1).

Tableau 1-1: Valeurs de h_{tc} recommandées par les fournisseurs des logiciels de simulation d'injection [116], [96], [117].

Logiciels	Valeurs du h_{tc} recommandées ($W.m^{-2}.K^{-1}$)
Moldflow Insight 2019 ®	Injection : 5000 Phase de maintien en pression : 2500 Décollement de la paroi : 1250
Cadmould 3D-F ®	Injection : 2000 Phase de maintien en pression : 1000 Temps de refroidissement (après le compactage) : 1000 Le contrôle automatique par le nombre de Nusselt peut être choisi.
Sigmasoft ®	Constant : 800 -1000
Moldex 3D ®	Injection : 5000 Phase de maintien en pression : 25000 Décollement de la paroi : 2500
Solidworks Plastics ®	Injection : 2500 Phase de maintien en pression : 25000 Décollement de la paroi : 25000

Quoique depuis les années 90, de nombreux travaux portent sur la détermination de cette valeur et en particulier pour la micro-injection, la détermination de h_{tc} reste complexe et sa dépendance étroite avec les caractéristiques des matériaux en contact, la pression et la rugosité des surfaces, explique en grande partie, la large gamme des valeurs trouvées dans la littérature [118].

Une première approche, afin de déterminer cette valeur de h_{tc} , consiste à mesurer les températures, ou les flux thermiques dans l'outillage lors de cycle de moulage. Ainsi Bendada et al. [119] ont pu calculer ce flux thermique et les températures d'interface pendant l'injection d'un PP. Ils ont constaté une augmentation de la température jusqu'à 20°C de l'interface moule/polymère. Nakao et al. [120] ont utilisé des capteurs de flux thermique lors du moulage de pièces microrainurées, et ils ont déterminé des valeurs de ce coefficient d'échange, h_{tc} , de 2700 W.m⁻².K⁻¹ pour le PMMA et avec 850 W.m⁻².K⁻¹ pour un PS avec l'acier. D'autres travaux ont été menés par Dawson et al. en mesures stationnaires [118]. A partir de mesure, au moyen d'un appareil du type Heat Flow Method (HFM) (voir Figure 1-30 a)), ils proposent que la valeur de h_{tc} du contact PMMA/acier, est d'environ 7000 W.m⁻².K⁻¹ et ils ont évalué l'impact de l'épaisseur d'une couche d'air sur ce coefficient. La Figure 1-30 b) montre que l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'air, qui apparaît notamment au moment du décollement de la paroi lors du retrait du polymère, fait chuter rapidement cette valeur.

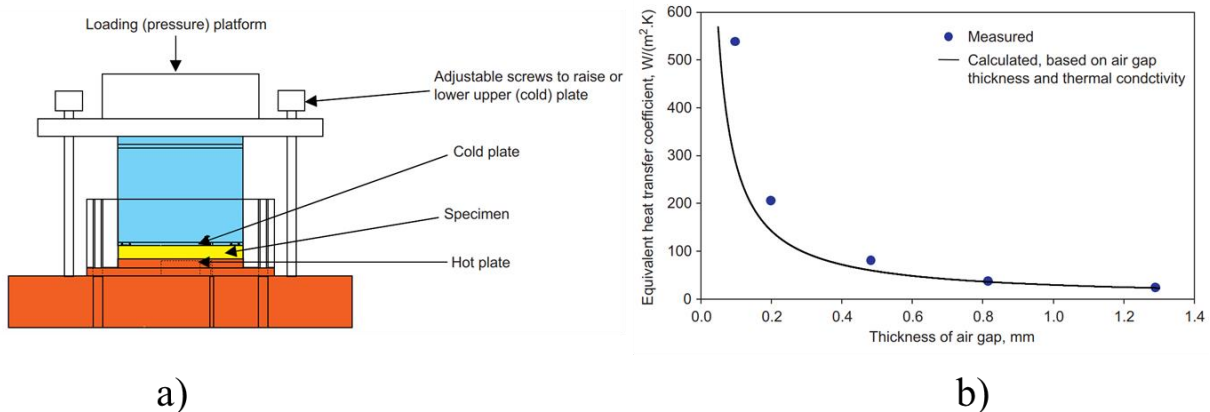


Figure 1-30: a) Dispositif utilisé par Dawson et al. b) Effet de l'épaisseur de la couche d'air sur la mesure et les valeurs calculées de h_{tc} [118].

Une seconde approche consiste à déterminer le coefficient h_{tc} en utilisant une méthode d'ingénierie inverse, sur la base d'essais d'injection et de simulations numériques. Ainsi, Babenko et al. [121] au moyen d'une caméra infrarouge ultrarapide ont pu établir des courbes de refroidissement lors de l'injection de pièces microtexturées. Afin d'obtenir de bonnes corrélations entre les courbes de refroidissement simulées et celles mesurées, ils montrent qu'il est nécessaire d'augmenter h_{tc} , de la phase de maintien, à 7000 W.m⁻².K⁻¹. Les travaux menés par Kim et Turng [122], sur une pièce optique comportant une microrainure, indiquent que, selon la vitesse de remplissage, le h_{tc} se situe entre 500 et 1000 W.m⁻².K⁻¹. En revanche, K. Tofteberg et Andreassen [123] ont utilisé une valeur élevée de h_{tc} de 30000 W.m⁻².K⁻¹ lors des calculs de simulation du remplissage des micro-ondulations de 0,6 µm de hauteur présentes au centre de la surface d'une plaque. Les corrélations entre les simulations et les expérimentations sur les hauteurs de la texture répliquée étaient bonnes. De plus, Cui et al. [124], ont effectué des calculs de simulation et ont montré que la longueur d'écoulement d'un ABS dans une microrainure, dans les mêmes conditions de température, est réduite d'un facteur 2,5 lorsque le coefficient d'échange thermique augmente de 5000 à 20000 W.m⁻².K⁻¹. Rytka [87], a comparé des simulations numériques et des expérimentations effectuées sur une pièce optique en PMMA comportant une microrainure. Il a obtenu de bonnes corrélations en augmentant la valeur du coefficient h_{tc} de 5000 à 30000 W.m⁻².K⁻¹. Lin et al. [125] ont, eux aussi, réussi à corréler leurs expérimentations avec leurs calculs analytiques, lors de l'étude de remplissage de nanorainures, mais en utilisant une valeur de h_{tc} de 9000 W.m⁻².K⁻¹. Hong et al. [126] ont étudié l'injection d'une plaque comportant différentes microtextures et rugosités et ont effectué des simulations en faisant varier le h_{tc} entre 3500 W.m⁻².K⁻¹ et 12 000 W.m⁻².K⁻¹, et le résultat le plus proche de l'expérimentation a été obtenu avec le $h_{tc} = 5000$ W.m⁻².K⁻¹. Au moyen d'une méthode d'injection de pièces incomplètes, Nguyen-Chung et al. [127] ont réussi à obtenir de bons résultats de simulation en modifiant la valeur du

h_{tc} (entre 0 et 30000 W.m⁻².K⁻¹). Ils ont constaté que la valeur du h_{tc} diminue avec l'augmentation de l'épaisseur de la cavité et de la vitesse d'injection.

La valeur du coefficient, h_{tc} , a donc un impact important sur le résultat des simulations, il est donc essentiel de l'adapter lors des calculs et en particulier lorsque l'on étudie les longueurs et hauteurs d'écoulement dans des textures nano et micrométriques. Notons qu'il existe de grandes différences dans les valeurs utilisées dans la littérature et qu'une valeur élevée du h_{tc} est généralement appliquée pour les simulations en micro-injection [117].

1.3.4.2 La gaine solide

La rapidité de formation de la gaine solide résultant de la solidification du polymère, sur la paroi froide de l'outillage, a une influence majeure sur les longueurs d'écoulement pouvant être atteintes ainsi que sur les gradients de cristallinité au sein d'un polymère semi-cristallin [128]. Cette gaine solide peut freiner l'avancée du front de matière dans les microtextures, en particulier lorsque leur rapport de forme est important. Dietz et al. [129] en 1978, ont proposé une équation, pour les polymères amorphes, permettant de calculer l'épaisseur de gaine solide. Berger et al. [84] ont repris cette équation et l'ont appliquée aux polymères semi-cristallins :

$$\delta(t) = 1.9 \frac{T_{NO} - T_{Mo}}{T_{Melt} - T_{Mo}} \sqrt{\alpha \cdot t_{FL}} \quad (Eq. 1-8)$$

Avec pour la détermination de la diffusivité thermique effective, α , l'équation suivante :

$$\alpha = \frac{k}{\rho_m \cdot C_p} \quad (Eq. 1-9)$$

Où k est la conductivité thermique du polymère, t_{FL} le temps de création de la gaine solide, T_{NO} , la température de non-écoulement (T_{trans} pour Dietz et al.), T_{Mo} est la température du moule (surface), T_{Melt} est la température du polymère, ρ_m est la densité à chaud du polymère, et C_p est la chaleur spécifique du polymère. T_{NO} n'est cependant pas définie par Berger, nous pouvons donc supposer que les températures envisagées sont la température de transition vitreuse pour le PC (polycarbonate) et la température de cristallisation pour le PP.

Cependant le modèle de Dietz et al. ne tient pas compte de la variation de la température de surface du moule pendant le cycle. Lors du contact avec le polymère chaud, la température de surface de l'outillage augmente instantanément. Ainsi cette température instantanée, T_i , peut être calculée approximativement avec l'équation suivante [130], [131]:

$$\frac{T_{Melt} - T_i}{T_i - T_{Mo}} = \frac{(\alpha \rho C_p)_m}{(\alpha \rho C_p)_p} \quad (Eq. 1-10)$$

Où α , ρ et C_p sont la diffusivité thermique, la densité, et la chaleur spécifique. T_{Mo} la température de l'outillage et T_{Melt} la température du polymère. Les indices utilisés sont « m » pour l'outillage et « p » pour le polymère. T_{Mo} peut être remplacé par T_i dans (Eq. 1-8).

La microstructure de la gaine solide est fortement conditionnée par la nature du polymère et les conditions d'injection. Le gradient de température créé dans l'épaisseur du polymère, ainsi que les contraintes de cisaillement à l'interface gaine solide-veine fluide, entraînent des morphologies complexes pour les polymères semi-cristallins. On observe généralement différentes couches, présentant des gradients de cristallinité particulièrement faible sur la peau superficielle. Cette couche, selon les auteurs, admet soit une orientation maximum, soit minimum. Le nombre de couches observées, de 2 à 6 [128] pour un PP, varie selon les auteurs et le niveau de résolution de la technique de mesure utilisée.

Pour les polymères amorphes, les différences d'orientation entre la peau et le cœur de la veine fluide entraînent différents niveaux de contraintes internes qui peuvent affecter les propriétés mécaniques et/ou optiques. En effet, pour des pièces optiques en polymère transparent, les phénomènes de biréfringence liés à l'orientation des chaînes macromoléculaires affectent particulièrement leur propriétés [132], [133].

1.3.4.3 Glissement à la paroi et microviscosité

§ 1.3.1, il est considéré que lors de l'écoulement d'un fluide newtonien, il n'y a pas de glissement à la paroi. Cependant l'amplitude des interactions des macromolécules des polymères fondus, explique en partie qu'un glissement à la paroi (vitesse non-nulle) peut apparaître sur les profils de vitesse. Ces glissements sont à l'origine de certains défauts sur les pièces injectées tel que des lignes d'écoulement, qui sont dues à une alternance de phénomènes locaux d'adhésion et de glissement [134]. Ainsi, contrairement aux liquides newtoniens, les polymères fondus glissent sur la paroi lorsque la contrainte de cisaillement à la paroi dépasse une valeur critique [135]. Il a été ainsi prédit qu'il existe une valeur critique de transition de contrainte de cisaillement à la paroi qui sépare deux comportements de glissement différents, le premier pour des petites valeurs de contraintes de cisaillement, qui est proche des conditions limites de non-glissement à la paroi, et le deuxième pour une valeur critique de contrainte de cisaillement à la paroi, ou le glissement passe de faible à fort. Cette transition a été observée lors d'essais réalisés sur des polyéthylènes linéaires en rhéomètre capillaire. Cette transition est caractéristique des polymères linéaires ayant une distribution de poids moléculaires relativement étroite, contrairement aux polyéthylènes avec une distribution relativement large, ou présentant de longues ramifications [136]. Ces valeurs de contraintes de cisaillement critiques pour le glissement à la paroi varient selon les polymères entre 0,1 et 0,3 MPa [7].

Rosenbaum et Hatzikiriakos [137] ont, au moyen d'une expression modifiée de la loi de puissance (indépendante de la pression et de la température), modélisé la vitesse de glissement locale, u_s . Cette expression a été reprise et utilisée par Yao et al. [138] ainsi :

$$u_s = \frac{a_s}{1 + (\tau_c/\tau_w)^{k_s}} \tau_w^n \quad (\text{Eq. 1-11})$$

Où τ_c et τ_w sont respectivement la contrainte de cisaillement critique et la contrainte de cisaillement à la paroi, a_s et k_s des coefficients et n l'indice de la loi puissance avec $k_s = 10$ pour Rosenbaum et Hatzikiriakos.

Les effets de la tension de surface, du glissement à la paroi, des transferts thermiques locaux, et de la nanorugosité agissant sur l'interface moule/polymère, peuvent expliquer que la détermination classique de la viscosité des polymères peut être insuffisante pour simuler le remplissage des nano ou microtextures. Yao et al. [138] ont étudié, en simulation, l'effet de la viscosité liée aux dimensions, au glissement à la paroi et de la tension superficielle sur le remplissage de microcanaux, et ils ont déterminé que la microviscosité et le glissement à la paroi doivent être pris en compte lorsque la taille du canal est inférieure à 10 μm . Chien et al. [139] ont établi que la viscosité d'un PS injecté dans des microcanaux (moule chauffé aux températures d'injection) était plus faible que la viscosité déterminée avec un rhéomètre capillaire conventionnel. Leurs mesures étaient basées sur la relation entre la perte de pression le long d'un canal capillaire et le débit d'écoulement imposé. Ils ont également constaté que la vitesse de glissement à la paroi augmente avec la diminution de la taille des microcanaux et qu'il y a une forte réduction de la viscosité apparente lorsque la taille d'un microcanal diminue (facteur de 4 pour des canaux de 150 μm). Ici les essais ont été effectués en isotherme et ne prennent pas en compte le transfert thermique moule/polymère aux températures classiques d'outillage. D'autres études ont montré que la baisse de viscosité est non-négligeable pour les écoulements dans des canaux dont les dimensions sont entre 150 et 200-300 μm [140].

Il faut noter que certains auteurs [141] ont proposé d'utiliser ce phénomène de glissement à la paroi, qui permet de diminuer les pertes de charge, afin de faciliter le remplissage des pièces minces. Ainsi Masato

et al. [142] ont étudié l'influence de différentes texturations de type LIPPS sur le glissement à la paroi et les pertes de pression pendant le remplissage d'une paroi très fine (0,4 mm). La texturation orientée dans le sens de l'écoulement a permis une réduction de 13 % de la pression. Ils concluent que ce type de texturation peut être une solution pour faciliter le remplissage de ce type de géométrie.

1.3.4.4 Interaction physico-chimique moule-polymère

L'interaction physico-chimique entre le polymère fondu et l'outillage est analysée dans certains travaux récents. Ainsi, Zhang et al. [93] ont expliqué que le mouillage entre un polymère fondu et l'empreinte peut contribuer au remplissage de micro/nanostructures en particulier dans les toutes premières millisecondes avant la formation de la gaine solide. La capacité du polymère fondu à s'étaler (mouiller), et ses propriétés d'adhésion sur la surface du moule conditionnent, de façon antagoniste, la qualité de remplissage des microtextures et leur difficulté de démouillage.

En 1998, les tensions superficielles de trois polymères fondus au-dessus de 170°C (PP, PE (poly éthylène), PS) ont été déterminées par la méthode de goutte pendante par Kwok et al. [143]. Ils ont observé que les valeurs de tensions superficielles diminuaient lors de l'augmentation de la température du polymère. La mesure d'angle de contact d'un polymère fondu déposé sur un substrat est généralement réalisée par la mise en place d'un granulé dans une enceinte chauffée, et réglée en température. Le suivi de l'étalement du polymère sur la surface au cours du temps est effectué à l'aide d'une caméra. C'est avec cette méthode que Zitzenbacher et al. [144] ont comparé les angles de contact de différents polymères (PP, PA 6.6 (polyamide), PMMA) sur l'acier (avec deux rugosités différentes) et différents revêtements (PVD, Physical Vapor Deposition et CVD, Chemical Vapor Deposition). Ils ont constaté que la mouillabilité mesurée sur l'acier était similaire à celle obtenues sur les revêtements et que la rugosité avait plus d'influence sur leurs mesures que les dépôts PVD ou CVD testés. Rytka et al. [145] comparent, les valeurs d'étalement du polymère fondu avec des essais de réplification d'une microrainure. Ils montrent qu'une forte adhésion entre un polymère fondu et un substrat permet un meilleur remplissage des cavités par injection. Ils ont défini un potentiel de démouillage qui 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 réplification, comme le montre la Figure 1-31. Cependant, une meilleure adhésion entre le polymère à la température de démouillage et le substrat peut être source de déformation ou de détérioration de la pièce injectée et/ou de l'empreinte.

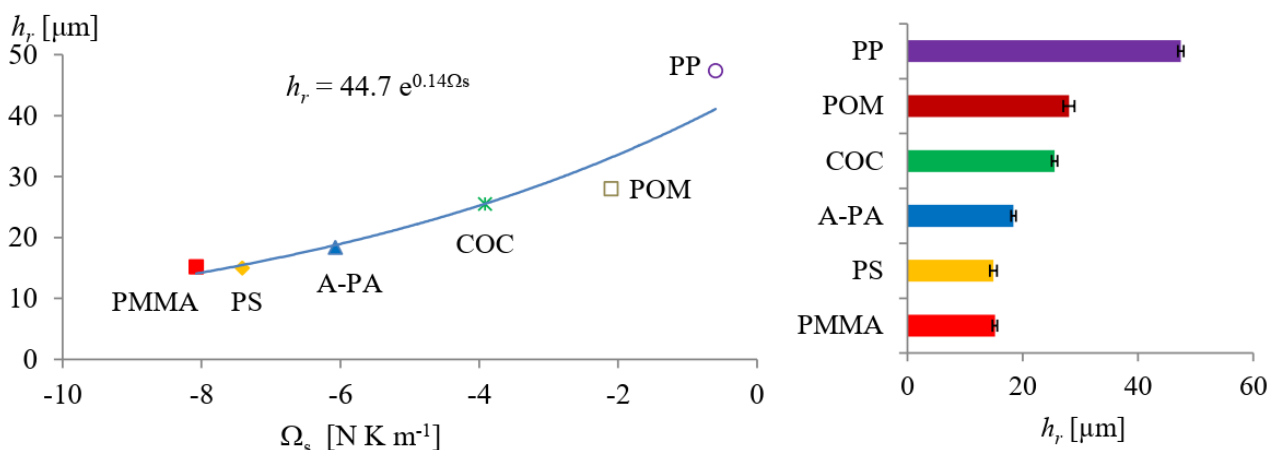


Figure 1-31: Hauteur des répliques (h_r) en fonction du potentiel de démouillage (Ω_s) [145].

Vera et al. [146] ont réalisé une étude comparative du mouillage de trois différents polymères fondus commerciaux sur des surfaces en acier non-revêtues ou bien revêtues de différents dépôts d'oxy-nitrides métalliques ou bien de type Diamond Like Carbon (TiN, TiNOx, TiNOy, CrN, DLC). Le travail d'adhésion pour un polymère donné, varie peu en fonction des différents revêtements et l'acier du moule, en revanche les différences sont importantes entre les polymères. Ce travail d'adhésion a été défini comme

un des critères déterminants dans la qualité de réplcation de textures submicroniques (LIPSS) lors de l'injection de trois polymères testés (PC, ABS, et PP) [147].

Généralement, les forces capillaires sont négligées lors de la mise en œuvre par injection au regard du niveau de pression établi dans la cavité. Cependant, quelques travaux portent sur l'influence de ces forces capillaires lors du remplissage de nanotextures, en particulier lorsque le remplissage est réalisé à faible vitesse. Le nombre capillaire Ca , est un nombre sans dimension utilisé en mécanique des fluides pour exprimer le rapport entre les forces visqueuses et la tension superficielle [123]. Lorsque la valeur de Ca , est inférieur à 1, les effets capillaires deviennent non négligeables. Il est défini comme suit :

$$Ca = \frac{\eta \cdot v}{\gamma_s} \quad (\text{Eq. 1-12})$$

Avec η la viscosité dynamique, v la vitesse et γ_s la tension de surface. Selon Rytka [87], sa valeur se situent entre 15 et 1200 en injection conventionnelle. En ce qui concerne les essais présentés au chapitre 4 de ce mémoire, le nombre capillaire peut être évalué à une valeur comprise entre 1900 et 2300.

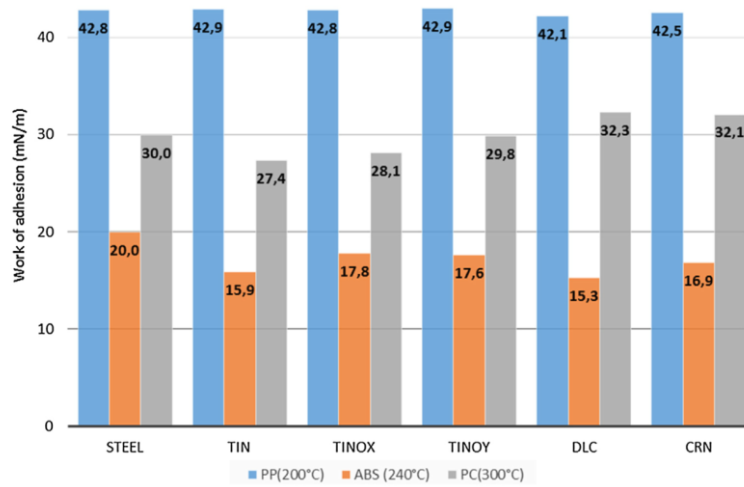


Figure 1-32: Travail d'adhésion des différents revêtements (TiN, TiNOx, TiNOy, CrN, DLC) comparés à l'acier du moule avec 3 polymères (PP, ABS, PC) [146].

Toujours selon Rytka, cet effet capillaire ne serait présent qu'au tout début du contact, les premières millisecondes, polymère/métal. En effet, la viscosité augmente de façon importante en même temps que la vitesse d'écoulement diminue. Ainsi il établit que la pression totale du système est :

$$P_{totale} = P_{inj} - P_{res} \pm P_c \quad (\text{Eq. 1-13})$$

Où P_{inj} est la pression d'injection, P_{res} est la pression de résistance à l'écoulement du polymère, et P_c la pression capillaire qui contribue ou non à la pression totale. Avec l'équation d'Hagen-Poiseuille pour les canaux rectangulaires, P_{res} est défini ainsi :

$$P_{res} = \frac{2 \cdot \dot{\gamma} \cdot \eta \cdot h}{K \cdot w_{mini} \cdot e_{rec}} \quad (\text{Eq. 1-14})$$

Où, $\dot{\gamma}$ est la vitesse de cisaillement, η est la viscosité du polymère, w_{mini} , la dimension la plus faible du canal rectangulaire, h la profondeur du canal, K un coefficient géométrique, et e_{rec} correspondant à un coefficient défini par la forme rectangulaire et un profil de vitesse non-parabolique (correction de Weissenberg-Rabinovitch, $e_{rec} = 0,42$ pour $w_{mini} = w_{max}$). La pression capillaire P_c , faisant intervenir la tension de surface du liquide γ_L , est alors définie comme suit :

$$P_c = \pm \gamma_L \left(\frac{2 \cdot \cos \theta}{W_{mini}} + \frac{2 \cdot \cos \theta}{W_{max}} \right) \quad (\text{Eq. 1-15})$$

Les valeurs calculées par Rytka, pour une microtexture avec un rapport de forme de 5,6, sont de $P_{res} = 8,7$ MPa et de $P_c = 0,84$ kPa pour le PMMA testé. Il conclut que les pressions capillaires peuvent être négligées pour cette structure micrométrique. Avec les formules adaptées aux formes cylindriques, les valeurs trouvées pour une nanotexture de 519 nm de profondeur et de rapport de forme de 1,6, sont $P_{res} = 3,4$ MPa et de $P_c = 115,2$ kPa. C'est la différence des rapports de forme qui explique cet écart de pression de résistance à l'écoulement. Il conclut qu'en revanche, pour ces motifs, les forces capillaires semblent favorables au remplissage des nanotextures et ne doivent pas être négligées.

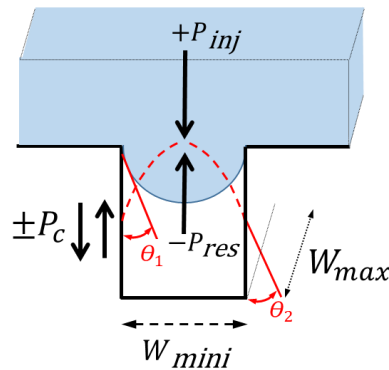


Figure 1-33: Représentation schématique du remplissage d'un micro ou nanocavité influencée par différentes pressions avec P_{inj} , la pression d'injection, la pression de résistance à l'écoulement, P_{res} et la pression capillaire, P_c [87].

Une analyse numérique multi-échelles a été utilisée par Picolo et al. [148] afin de prédire la hauteur de réplication d'une texture submicronique. Ils ont considéré que la vitesse de cisaillement du polymère fondu doit être supérieure à une valeur critique, pour atteindre un remplissage satisfaisant des textures, ce qui rejoint une partie des conclusions de ce mémoire. Ce modèle permet tout d'abord de déterminer les conditions aux limites pour le remplissage des textures submicronique par l'analyse du comportement du polymère dans la cavité macro. Puis, la réplication de la topographie du moule est calculée en tenant compte des paramètres topographiques, de la rhéologie et du comportement thermique du polymère, et de l'énergie de surface du moule. Une erreur maximale d'évaluation de la réplication de 8 % a été obtenue en comparaison avec les expérimentations.

Une autre approche de l'interaction moule-polymère est de ne s'attacher qu'aux problèmes survenant au moment du démoulage. Les micro ou nanotextures utilisées pour fonctionnaliser les surfaces présentent des rapports de forme souvent importants et, selon leur technique de fabrication, des parois verticales entraînent des difficultés de démoulage des microtextures. Les forces d'éjection, $F_{éjec}$, peuvent être estimées selon la formule suivante [149]:

$$F_{éjec} = \frac{E \cdot S \cdot \mu \cdot \alpha_{ex} \cdot \Delta T}{\frac{d}{2e} \left(1 - \frac{\nu}{2}\right)} \quad (\text{Eq. 1-16})$$

Où, E est le module de Young du polymère, S la surface totale de contact de la pièce (ou de la moulée) sur le noyau ou l'empreinte du moule, μ le coefficient de friction polymère/empreinte, α_{ex} le coefficient d'expansion thermique linéaire du polymère, ΔT la différence entre la température de ramollissement du polymère et du moule, d le diamètre du cercle équivalent au périmètre projeté de la pièce (ou de la moulée), e l'épaisseur moyenne de la pièce et ν le coefficient de poisson du polymère. Cette équation ne prend pas en compte certains paramètres de moulage et en particulier le niveau de pression atteint dans la cavité lors du compactage. Ainsi, Griffiths et al. [150] ont enregistré des courbes de forces d'éjection au cours du cycle de fabrication d'une pièce microfluidique comportant des canaux de 50 μm de large et un rapport de forme de 1.6. Ils ont observé une corrélation étroite entre la pression maximum atteinte pendant le remplissage, la pression de maintien et la température du polymère sur les forces de démoulage. De la

même façon, Charneau et al. [151] ont mesuré ces forces de démoulage avec une empreinte revêtue (TiN, CrN, DLC) et non-revêtue en cycle de moulage. L'étude des forces de démoulage a montré le rôle des revêtements en fonction de la nature du polymère, et de la rugosité. Ils ont constaté que l'éjection se composait de deux étapes : le décollement de la pièce et le frottement dynamique. Les polymères amorphes sont principalement affectés par la première étape, liée à l'adhérence à l'interface polymère-moule. Le PBT (polybutylène téréphtalate), polymère semi-cristallin, par son retrait, est très sensible au frottement dynamique.

1.3.5 Les revêtements

Luchetta et al. [141], ont observé lors de l'injection dans une empreinte dont l'extrémité est débouchante sur le bord du moule de 40 mm de long et 6 mm de large et dont l'épaisseur peut être modifiée (400 μm et 800 μm), que l'utilisation de revêtements adaptés (ALD (Atomic Layer Deposition) de Al_2O_3 , de SiO_x et DLC (Diamond Like Carbon)) permettait de diminuer la pression de remplissage (mesurée avec un capteur de pression situé à 6 mm du seuil d'injection) en particulier pour le PET (jusqu'à 8% de diminution). Cet effet a été plus limité avec le PS, et une faible diminution (3 %) a été observée uniquement avec le revêtement Al_2O_3 . En revanche, pour les deux autres revêtements, c'est une augmentation de pression (6 %) qui a été mesurée. Avec le même outillage, Masato et al. [152] ont mis en évidence l'efficacité d'un dépôt DLC sur substrat chromé avec une réduction de 28 % de la perte de charge par rapport à la surface non-revêtue lors de l'injection d'un PS, alors que les effets étaient très limités pour les dépôts CrN (-3 %) et CrTiNbN (-2 %). Pour le revêtement DLC déposé sur nitrure de chrome, une augmentation de la résistance à l'écoulement (+ 6 %) a été observée.

Les textures composées d'un réseau de trous sur l'empreinte sont souvent difficiles à reproduire et les pièces fabriquées présentent souvent des hauteurs de piliers non-homogènes, soit par des difficultés de remplissage, soit par arrachement des piliers au démoulage. Certains revêtements peuvent améliorer la qualité de reproduction de ce type de texture. Ainsi Hopmann et al. [153] en utilisant un dépôt PVD de nitrure de chrome et d'aluminium, CrAlN, ont fortement amélioré la réplique d'une texture composée sur l'empreinte d'un réseau de trous de 20 μm de diamètre et d'un rapport de forme de 2,5 pour les deux polymères testés (PC (polycarbonate) et PMMA). De même, un dépôt fluorocarboné sur des inserts en nickel a permis de diminuer les cassures de nanopiliers carrés (0,04 μm de côté et un rapport de forme > 2,5) répliqués avec un polymère COC (copolymère cyclique oléfine) [94].

1.4 Le suivi in situ des paramètres d'injection

1.4.1 Utilisation des capteurs

Le suivi in situ des paramètres d'injection s'est largement développé depuis 25 ans, et il est de plus en plus utilisé pour le suivi de la qualité des pièces et la stabilité du cycle de moulage [154]. Actuellement, dans le milieu industriel les outillages d'injection sont souvent équipés de capteurs de pression et de température, en particulier dans les domaines médical, pharmaceutique et automobile. Ces capteurs permettent la mise au point des paramètres du procédé de fabrication (paramètres de réglage, gestion des obturateurs de bloc chaud...), le suivi qualité lors de la fabrication en série des pièces et le transfert de l'outillage dans d'autres unités de production. Il est établi que la courbe de pression in situ ainsi que sa répétabilité d'un cycle à l'autre, complétée par une thermique de l'outillage et du polymère maîtrisée, est un indicateur fiable de la qualité de la pièce fabriquée et de la stabilité de la production.

Malheureusement, la dimension des capteurs de pression empêche leur installation directement dans une micro-empreinte. Pour contourner cela, Mendibil et al. [155] ont étudié les résultats obtenus lors de l'installation d'un capteur de pression dans une empreinte supplémentaire, en positionnant le capteur à la même distance d'écoulement que dans la micropièce. C'est une stratégie de surveillance innovante en micro-injection, qui s'est avérée plus sensible que la surveillance de la pression dans le système d'alimentation, bien que les résultats d'évaluation de la qualité des micropièces soient similaires. Ils ont conclu que le niveau de qualité de réplification des micropièces était généralement lié à un plus fort niveau de pression. Notons que cette problématique est moins contraignante dans le cas de la microtexturation de pièces de dimensions standards présentant généralement des dimensions suffisantes pour permettre la mise en place des capteurs dans les empreintes ou sous certains éjecteurs.

Tableau 1-2 présente une synthèse, non-exhaustive, de différents travaux en micro-injection dont les outillages sont équipés d'un ou plusieurs capteurs de pression et/ou de température. Cette synthèse a pour objectif d'analyser l'exploitation des données mesurées in situ, ainsi que les interprétations réalisées sur l'influence des paramètres de mise en œuvre lors de la réplification de textures micro ou nanométriques.

L'utilisation des données des capteurs est très variée, et permet selon les cas :

- La validation de la stabilité des cycles de moulage.
- L'étude de l'influence des paramètres de réglages sur la réplification des textures [92], [156].
- L'étude de paramètres physiques : h_{tc} , pression capillaire, glissement à la paroi [121], [142].
- La comparaison avec des simulations rhéologiques et l'étude en particulier des conditions limites choisies [105], [157]. Différents travaux sont présentés au § 1.6.5 de ce manuscrit.

1.4.1.1 Hiérarchisation des paramètres

Les expérimentations portant sur l'influence des paramètres sont souvent menées au moyen de plans d'expériences (facteurs à deux niveaux généralement) et les paramètres de mise en œuvre étudiés sont ceux réglés sur la presse à injecter. Ce sont généralement, la vitesse d'injection, la température outillage, la température matière et la pression de maintien [113]. L'utilisation des courbes de pression in situ a permis de mettre en avant le rôle de la phase dynamique dans la réplification et en particulier celui de la vitesse d'injection. Yokoi et al. en 2006 [158], ont calculé les vitesses du front de matière et les temps de remplissage à l'aide des valeurs mesurées in situ (3 capteurs de pression dans la cavité), lors de l'injection d'une pièce comportant des rainures en V de 25 μm de hauteur. Ils ont conclu que l'utilisation de grandes vitesses d'injection (entre 124 et 995 mm/s) était un moyen efficace pour obtenir une bonne réplification des microtextures. Notons que les deux températures outillages testés sont relativement proches (70° et 80°C). De même, le rôle déterminant de la phase d'injection dynamique est aussi mis en avant, et en particulier le début de cette phase, par Han et al. [92], lors de l'injection d'un PMMA dans une cavité comportant des rainures en V de 50 μm de hauteur. Les courbes de pression enregistrées in situ leurs ont permis de visualiser la progression des vitesses de montée en pression, au début du remplissage, et de les comparer à la hauteur de remplissage des textures. De la même façon, Xu et al. [159], ont étudié la réplification de rainures de 50 et 100 μm d'épaisseur, avec un rapport de forme important $A/R = 5$. Ils ont constaté que le PP répliquait uniquement dans la phase d'injection dynamique et que la profondeur de remplissage des microrainures était liée à la vitesse d'injection alors que la phase de maintien avait peu d'influence. Toujours pour la phase dynamique, la pression atteinte en fin de remplissage est l'indicateur utilisé par Murakami et al. [160]. Ils ont injecté deux PC (Figure 1-34) de masse moléculaire différente, et mis en relation les pourcentages de hauteur de réplification de microtextures (rainures en V de 20 μm de hauteur) obtenus, en fonction de la pression d'injection. Ils ont constaté que la qualité de la réplification était améliorée avec l'augmentation de la pression d'injection. De plus, la réplification de la texture était plus uniforme sur la longueur de la plaque avec le PC le plus fluide.

D'autres travaux rapportent, cependant, une plus grande influence de l'utilisation de températures matières et outillages élevées, sur les qualités de réplification. Ainsi, Zhang et al. ont constaté que la température

outillage avait un effet plus significatif que la pression [93]. Notons que, les températures de mise en œuvre et d'outillage utilisés lors de leurs expérimentations sont situées largement en dehors des gammes de températures habituelles pour ce polymère (160°C pour le cylindre, et entre 40° et 70°C pour l'outillage). Cette influence de la température outillage est aussi avancée par Speranza et al. [161]. Ils ont comparé l'évolution de la pression in situ en fonction des différents cycles de chauffe (Variotherm) testés. Ils ont conclu à l'importance de la température du moule et, dans une moindre mesure, de la pression de maintien sur la qualité de réplcation. Cependant, ces essais ont été effectués avec un seul débit d'injection, ce qui ne permet pas de juger si la température outillage a plus d'impact que l'utilisation d'une vitesse d'injection (et donc une vitesse de cisaillement) plus élevée.

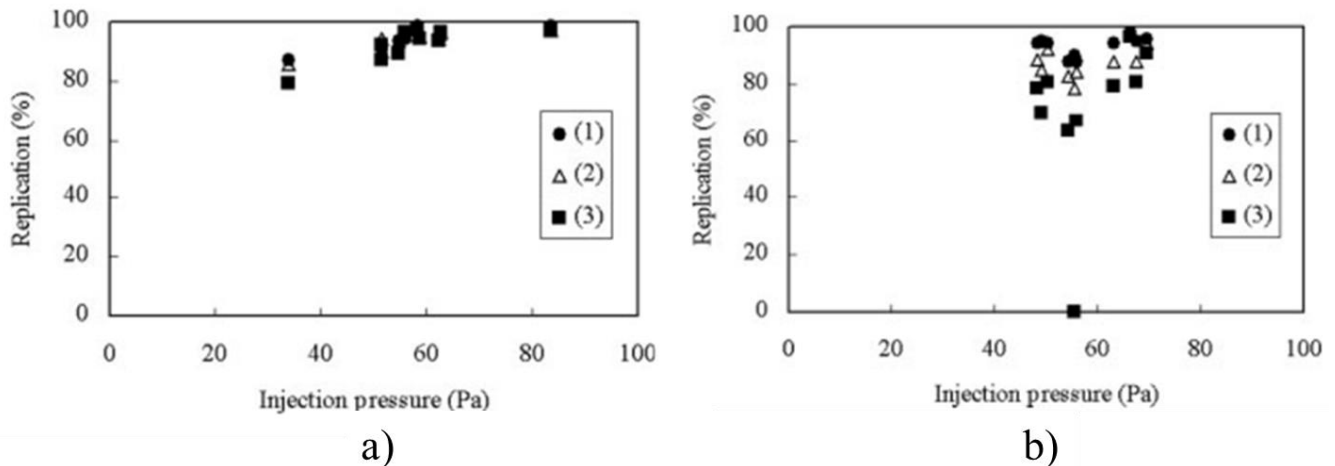


Figure 1-34: Relation entre la pression d'injection et le % de réplcation sur 3 zones de la plaque injectée. Le point 1 étant le plus proche du seuil et le 3 le plus éloigné. a) PC avec la masse moléculaire la plus faible de l'étude (H4000). b) PC avec la masse moléculaire la plus élevée de l'étude (S2000) [160].

L'interprétation des données des capteurs est essentielle pour la compréhension du comportement in situ du polymère. L'étude de ces différents exemples démontre que l'influence de chacun des paramètres n'est pas simple à déterminer, et qu'il n'existe pas de méthodologie expérimentale « standard » qui permette de comparer objectivement les résultats entre eux. Néanmoins, il apparaît clairement des différences importantes sur le choix du paramètre impactant le plus les qualités de réplcation des microtextures. De plus, les paramètres étudiés, en général, ne couvrent pas une large gamme de réglage et notamment pour la vitesse d'injection [84], [73], [156], [161]. Les caractéristiques intrinsèques du polymère, les dimensions et la position de la texture sont aussi des facteurs déterminants et compliquent notablement ce travail de comparaison.

Néanmoins, l'existence d'une très forte dépendance entre la dynamique d'écoulement du polymère et la valeur de la pression générée sur la paroi de l'empreinte peut être une des sources possibles d'erreur d'interprétation. Ainsi une augmentation de la vitesse d'injection, et donc de la vitesse de cisaillement, va diminuer la viscosité du polymère et donc modifier les pertes de charges. Cette diminution de viscosité peut aussi être amplifiée par un auto-échauffement lors du passage du polymère dans les sections étroites de la cavité (seuil). Ainsi, le même réglage de pression de maintien n'aboutira pas au même niveau de pression atteinte sur la paroi de l'empreinte selon la vitesse d'injection et/ou la température outillage réglée. L'utilisation des réglages presse ne permet pas d'aboutir à une réelle décorrélation de l'influence de chaque paramètre.

1.4.1.2 *Capteurs et réglage in situ*

Parmi les travaux synthétisés dans le Tableau 1-2 seul Berger et al. [84] ont utilisé les capteurs de pression pour adapter les paramètres de réglage lors de l'injection d'une pièce comportant des microstructures en

surface. La valeur de pression maximum atteinte sur le capteur de pression situé près du seuil a été utilisée comme paramètre de réglage, cependant la méthodologie mise œuvre est très peu détaillée. Ils concluent que la réplication a été améliorée avec l'augmentation à la fois des températures (moule et polymère) et de la pression atteinte dans la cavité. De plus, ils ont remarqué que la température de l'outillage avait une plus grande influence lorsque les formes répliquées étaient de dimensions de plus en plus faibles. Toutefois, ces constatations sont à nuancer car les expérimentations ont été réalisées avec un unique débit d'injection.

L'analyse de ces différents travaux permet de faire plusieurs constatations :

- Peu de travaux couvrent une large gamme de vitesse d'injection et donc une large gamme de vitesse de cisaillement. Soit pour des raisons de processabilité de la pièce, soit parce que la vitesse d'injection maximale de la presse est limitée.
- Difficulté de détermination d'une hiérarchisation de l'effet des paramètres sur la qualité des réplifications.
- Les mesures des capteurs sont généralement utilisées pour compléter l'interprétation des résultats expérimentaux.
- Un seul article utilise la valeur donnée par les capteurs afin de régler le cycle [84].

Tableau 1-2: Articles portant sur l'injection de pièces comportant des micros ou nanostructures en surface utilisant des capteurs dans la cavité du moule. (Liste non-exhaustive)

Texture forme et dimensions sur l'empreinte Longueur : L Largeur ou coté : l Profondeur : h Diamètre : d Rapport de forme : A/R Période : λ	Polymères	Capteurs : type et position cP: Capteur de pression cT: Capteur de température cP-T : Capteur pression température	Utilisation des capteurs et conclusions sur les paramètres d'injection étudiés	Réf.
Rainures h = 250-500 μm l = 50-100 μm A/R = 5	PP , PMMA	1 cP après seuil	- La profondeur des microrainures est affectée par la vitesse d'injection (0,5-130 mm/s), la température du moule et leur distance au seuil. - Les rainures en PP se remplissent uniquement dans la phase de remplissage. - Utilisation des courbes de pression uniquement pour expliquer les résultats expérimentaux.	[159]
Rainures en V avec différentes inclinaisons h = 50 μm λ = 50-100 μm A/R = 0,5-1	PMMA	1 cP sous la texture	- Débits 50, 100 et 200 cm^3/s . - Etude avec 3 épaisseurs de cavités (0,5, 1 et 2 mm). - La phase de remplissage (la vitesse d'injection) et la température de l'outillage ont un rôle déterminant sur le remplissage de la texture. - Comparaison de la pression dans l'empreinte et la qualité de réplication. - Les rainures perpendiculaires à l'écoulement sont plus difficiles à remplir. - Pas d'utilisation des capteurs pour la recherche de réglage. - Conclusion : le remplissage des microrainures se fait essentiellement en début de remplissage. Pas de hiérarchisation des paramètres.	[92]
Rainures en V h = 25 μm λ = 50 μm A/R = 0,5	PMMA	3 cP répartis le long de l'empreinte et 2 cT	- Injection à grande vitesse (124-995 mm/s, 100- 800 cm^3/s) et utilisation de la mise sous vide de l'empreinte. - Mesure la vitesse du front de matière grâce aux capteurs de pression. - L'injection à grande vitesse est un moyen efficace pour obtenir une bonne réplication des textures. Pas d'utilisation des capteurs pour la recherche de réglage.	[158]
Rainures en V h = 20 μm λ = 50 μm A/R = 0,4	PC	1 cP sous le seuil en nappe	- 3 vitesses d'injection testées 100, 200 et 300 mm/s. Utilisation de 4 PC de masses moléculaires différentes. - Amélioration de la réplication avec l'augmentation de la V_i sauf pour la masse moléculaire la plus faible. - La température du moule influence la qualité de réplication pour les 4 masses moléculaires testées. - La pression de maintien à une plus faible influence. - La relation entre le niveau de pression atteint et la meilleure qualité de réplication a été observée en particulier loin du seuil.	[160]
Cavités section carrée h = 45 μm l = 1200 μm Cavités section losange h = 45 μm l = 1200-2040 μm Cavités section circulaire h = 45 μm d = 400-600-1200 μm A/R max = 0,11	PP PC	1 cP près du seuil 1cT position peu claire et n'est pas dans la cavité empreinte	Débit : 55 cm^3/s . - Utilisation de la pression maximum atteinte in situ comme paramètre. - La profondeur de réplication augmente avec les températures moule et polymère, et la pression dans la cavité. - La température du moule a d'autant plus d'importance lorsque la cavité est plus petite. - Le PC a été mieux répliqué que le PP. - La température matière n'a pas eu d'effet significatif pour le PC. - Le capteur de pression a été utilisé pour adapter la pression maximum atteinte dans la cavité.	[84]
Rainures h = 1,91-2,24	PEHD	2 cP-T	2 vitesses d'injection (100, 450 mm/s). - Recherche du point de commutation.	[93]

l = 0,3-0,45-4 μm A/R max = 4,2-7,4		Avant et après la zone texturée	<ul style="list-style-type: none"> - Les textures orientées dans le sens de l'écoulement sont mieux répliquées. - La réplication des textures diminue avec leur largeur. - La réplication est améliorée avec l'augmentation de la pression dans la cavité et des températures. - Les capteurs ont permis la surveillance de la pression et de la température in situ. - La température moule a un effet plus significatif que la pression sur les résultats de réplication. 	
Cavités carrés l = 10-50 μm Rainures h = 0,386 μm l = 0,3-0,4-0,5-20 μm A/R max = 1,3	PP COC	1 cP -T dans la carotte	<ul style="list-style-type: none"> - Débit : 50, 80 cm^3/s pour le PP - Vitesse d'injection 50 et 150 mm/s pour le COC. - Comparaison avec injection-compression : IMC. - Utilisation d'un cycle Variotherm. - Recherche des paramètres permettant de répliquer correctement mais pas de discussion sur les paramètres et sur les données capteurs. - La diminution de la viscosité permet de mieux remplir les formes avec un haut aspect ratio. - La qualité de la réplication dépend essentiellement de la température du moule et de la forme des textures (pas de mesure de hauteur) - Les capteurs ont permis la surveillance de la pression et de la température in situ. 	[156]
Rainure en V. h = 40-123 μm l = 45 μm de large	PMMA PA-A	3 cP répartis dans l'empreinte 4 cT répartis dans l'empreinte	<ul style="list-style-type: none"> - Débit : 15 cm^3/s. - Etude de l'injection-compression et du cycle Variotherm et le cycle classique sur les micro/nanotextures. - Amélioration de la réplication avec le cycle Variotherm. - Les capteurs de pression ont permis un contrôle précis des paramètres de moulage mais pas de pilotage. - Le PA-A a donné de meilleur résultat de remplissage. - A/R élevé (1,8), le cycle isotherme : 50% de remplissage de nanotexture et le variotherm : 100% de remplissage. - Un coefficient d'étalement élevé, permet un meilleur remplissage de la microstructure. <p>Réplication de la rainure en V : PMMA débit : 15, 30, 60, 90 cm^3/s. PA-A débit d'injection : 15 cm^3/s</p> <ul style="list-style-type: none"> - Peu d'influence de la pression de maintien sur la réplication, la vitesse d'injection a une influence importante sur le remplissage de la rainure. - Pas d'utilisation des capteurs pour le réglage. 	[73] [105]
Piliers de section circulaire h = 0,537 μm l = 0,3 μm			<ul style="list-style-type: none"> - Les capteurs de pression ont permis un contrôle précis des paramètres de moulage mais pas de pilotage. - Le PA-A a donné de meilleur résultat de remplissage. - A/R élevé (1,8), le cycle isotherme : 50% de remplissage de nanotexture et le variotherm : 100% de remplissage. - Un coefficient d'étalement élevé, permet un meilleur remplissage de la microstructure. 	
Trous h = 50 μm l = 100 μm A/R = 0,88-2,73			<ul style="list-style-type: none"> - Un coefficient d'étalement élevé, permet un meilleur remplissage de la microstructure. 	
Rugosités Ra = 0-0,007-1-4,2 μm . Piliers carrés h = 15-30 μm	PP PS	1 cP-T au milieu de l'empreinte	<ul style="list-style-type: none"> - Vitesses d'injection : 200 et 500 mm/s. - La vitesse d'injection est un paramètre dominant, suivi par les températures du polymère et de l'outillage, alors que la pression de la cavité avait un effet moins significatif sur la réplication. - La réplication dépend assez peu de la pression. - Pas d'utilisation des capteurs pour la recherche de réglage. 	[121]
Réseaux de trous l = 65-100-125-150-200-350 μm h = 50-100 μm A/R max = 1,54	POM	1cP dans le canal d'alimentation 1 cP-T dans une « fausse pièce »	<ul style="list-style-type: none"> - Vitesse d'injection : 280 et 350 mm/s. - Le remplissage des textures est validé par les courbes de pression. - Le niveau de pression atteint dans la cavité est bien révélateur de la qualité de la réplication des micropiliers et l'emplacement du capteur n'a pas d'influence sur cette analyse, mais celui situé dans la fausse cavité est plus sensible que celui situé dans l'alimentation. - Pas d'utilisation des capteurs pour la recherche de réglage. 	[155]
LIPSS // et \perp à l'écoulement.	PET	2 cP répartis de long de l'empreinte	<ul style="list-style-type: none"> - Vitesse d'injection : 200, 300, 400, 500, 600 mm/s. - Etude de la perte de charge entre deux capteurs en fonction de la vitesse d'injection qui est plus faible de 10% avec les LIPSS parallèle à l'écoulement. - Pas d'utilisation des capteurs pour la recherche de réglage. 	[162]

			- La vitesse de cisaillement de l'écoulement de polymère a été modifiée en utilisant différentes vitesses d'injection, de 200 à 600 mm/s.	
LIPSS //, ⊥ et X à l'écoulement	PP	2 cP répartis de long de l'empreinte Chauffage électrique 2 thermocouples	- Vitesses d'injection : 100, 200, 300, 450, 600 mm/s. - Pas d'utilisation des capteurs pour la recherche de réglage. - La perte de pression la plus importante a été observée avec les LIPSS croisés (13%). - Etude de l'effet du glissement à la paroi sur le remplissage de pièces fines.	[142]
LIPSS	POM PC	0 cP suivi de la température avec caméra IR	- Vitesses d'injection : 50 et 150 mm/s. - Mise en place d'une stratégie de surveillance de processus visant à relier les variables sensibles de processus surveillées en ligne avec la qualité de réplique. - Etude des paramètres et courbes de températures avec caméra IR. - La température du moule a été le paramètre le plus impactant sur la réplique. - Le PC a été moins bien répliqué que le POM. - Les effets de la pression de maintien et de la vitesse d'injection sont négligeables.	[72]
1 croix, section rectangulaires h = 0,06-5 μm	PP	1 cP dans la buse presse 1 cP sous le canal d'alimentation 3 cP le long de l'empreinte.	- Débit d'injection : 2,8 cm ³ /s - 1 seule température matière. - Etude d'un chauffage rapide d'outillage (jusqu' à 150°C). - L'augmentation de la pression de maintien améliore la réplique, mais une réplique précise n'a été obtenue qu'en augmentant la température de surface de la cavité. - Comparaison : cycles de chauffe et l'évolution de la pression in situ.	[161]
Rainures h = 18 μm λ = 50 μm	PMMA	2 cP sur deux angles de la plaque 9 cT. Répartis sur toute la surface partie fixe	- Deux paliers de vitesses d'injection (1 seul profil testé). - Les courbes de pression sont analysées. - La réplique est affectée par les profils de température et de pression au stade précoce du remplissage. - Le remplissage de la texture est meilleur en fin de cavité (90%) alors que celle proche du seuil est de 70%. - La montée en pression est plus rapide en fin de cavité ce qui explique certainement la meilleure réplique en fin de cavité. - Le process n'est pas piloté par les capteurs.	[163]

1.4.2 Les dispositifs de visualisation

1.4.2.1 Les différents types de dispositifs.

Dans le cycle d'injection, la compréhension du comportement in situ du matériau lors de son écoulement et sa mise en pression à l'intérieur de l'outillage, est indispensable afin d'atteindre une bonne compréhension de l'influence des paramètres de mise en œuvre. La mise en place de capteurs de température et de pression est un des moyens utilisés pour répondre à cet objectif. Bien que leurs informations soient précieuses, l'emplacement de ces capteurs est défini et impactent les mesures qui sont réalisées. Ainsi, depuis 70 ans, certaines équipes de recherche développent des dispositifs de visualisation in situ de l'écoulement du polymère dans l'empreinte. Pionniers, Spencer et Gilmore [164], en 1950, ont placé des plaques en verre recuit de 25 mm d'épaisseur de chaque côté des parois d'une empreinte de disque de 50 mm de diamètre et de 2,5 mm d'épaisseur. Un miroir à 45° permettait à la source lumineuse de traverser l'écoulement, et un deuxième miroir à 45°, situé sur l'autre côté du moule, assurait la visualisation du polymère. Des vidéos avaient été réalisées (64 images/s) et analysées [165].

Les techniques de visualisation se sont développées au fur et à mesure de l'évolution technologique et en particulier des dispositifs d'enregistrement vidéo. Ils ont permis de grandes avancées sur la compréhension des écoulements. Nous nous concentrerons uniquement sur les dispositifs dit, dynamiques, qui permettent de suivre l'écoulement du polymère dans tout ou partie de l'empreinte de l'outillage et dont notamment Yokoi [165] en fait la description. Il propose un classement basé à la fois sur la position de la source lumineuse et sur la position du dispositif d'observation. La visualisation par transmission de lumière, principe utilisé par Spencer et Gilmore, a été généralement utilisée pour l'étude de la structure interne de l'écoulement, telle que la distribution des vitesses, ou encore l'étude de l'orientation des fibres dans l'écoulement. Alors que la visualisation par réflexion (schématisée sur les conceptions Figure 1-35 a, b, c, e et f), développée un peu plus tard, permet généralement l'observation des profils d'écoulement du front de matière, pour l'étude des modèles de remplissage, les effets de surfaces etc....

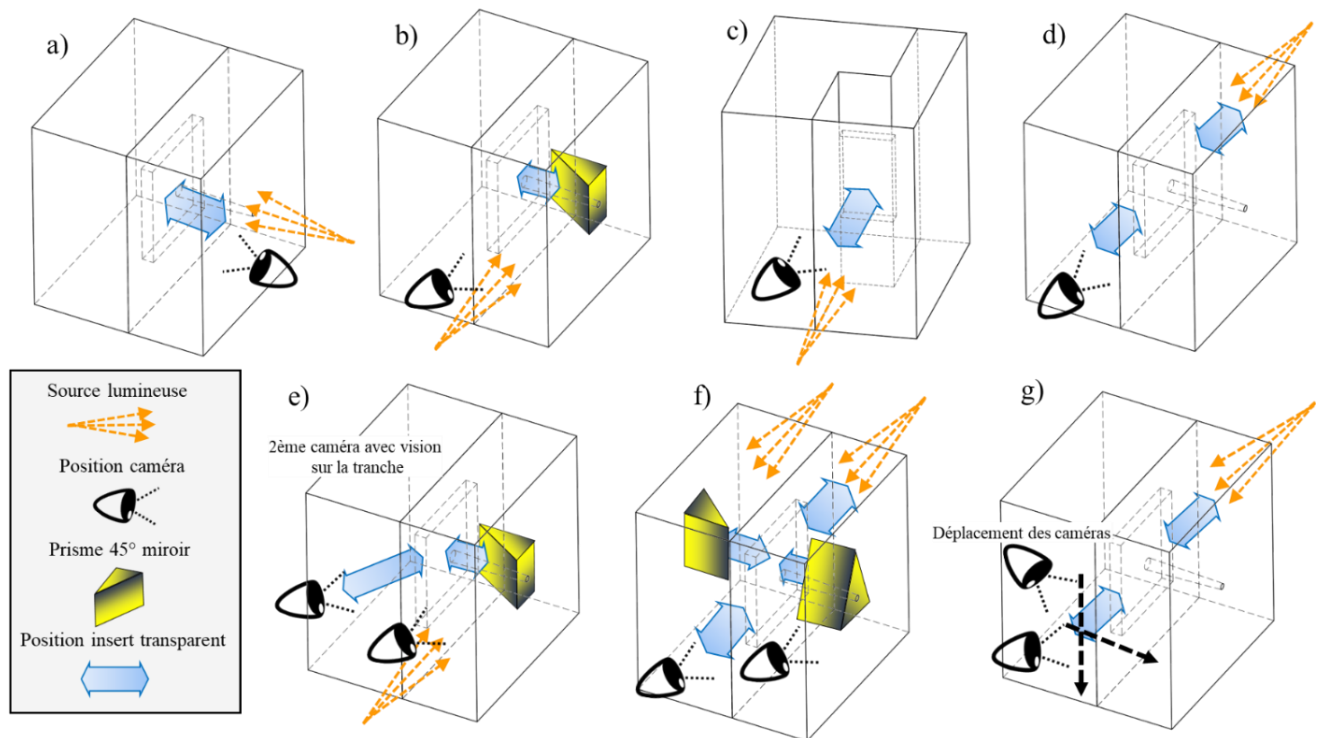


Figure 1-35: Représentation schématisée de différentes conceptions d'outillage de visualisation par réflexion de lumière a), b), c), e) par transmission de lumière pour d) et g) (avec deux caméras en mouvement), par transmission et réflexion avec deux caméras pour f).

Han et Villamizar [166] ont conçu un outillage, utilisant la méthode par transmission ou rétro éclairage (Figure 1-35 d), afin d'étudier la biréfringence due aux contraintes induites par le cycle de moulage par photo-élastimétrie (avec plaques polarisantes). D'autres études ont porté sur le processus de croissance de bulles, sur les phénomènes de jet libre, de la forme du front d'écoulement, ou encore sur les écoulements en injection sandwich [167], en utilisant un rhéomètre capillaire comme dispositif d'injection [168]. Kamal et Kenig [169] utilisent, au début des années 70, un outillage comportant un côté de l'empreinte en verre borosilicate à faible coefficient de dilatation (Pyrex®), et ont enregistré des vidéos à 200 images/s avec une caméra 16 mm. De plus, ils ont équipé cet outillage de capteurs de pression. C'est ici une technique par réflexion qui leur a permis d'étudier la forme du front d'écoulement dans une plaque, ils ont constaté que la pression pendant l'écoulement ne peut rester constante et qu'une importante perte de charge dans tout le circuit d'alimentation est présente. Ces expérimentations ont pour but de développer des modèles mathématiques pour chaque étape du moulage.

Au début des années 90, Yokoi et al. [170] développent un outillage d'injection, de type « visualisation par réflexion », comportant un insert en verre et une empreinte rectangulaire (73 x 38 x 3 mm) équipé de 3 capteurs de pression piézo-électriques (principe schématisé Figure 1-35-a). L'intérêt de ces travaux était de visualiser la formation des lignes de soudure, la partie centrale de l'empreinte rectangulaire étant ajustable en épaisseur (0,6 ; 1 et 1,6 mm) et plus fine que le bord de la pièce. La fenêtre de visualisation comportait un angle à 45° et une surface réfléchissante (miroir doré) afin que la caméra placée du côté opérateur, synchronisée avec un dispositif stroboscopique, puisse filmer l'intérieur de l'empreinte. L'enregistrement était de 200 images/s (Figure 1-36, principe schématisé Figure 1-35-b).

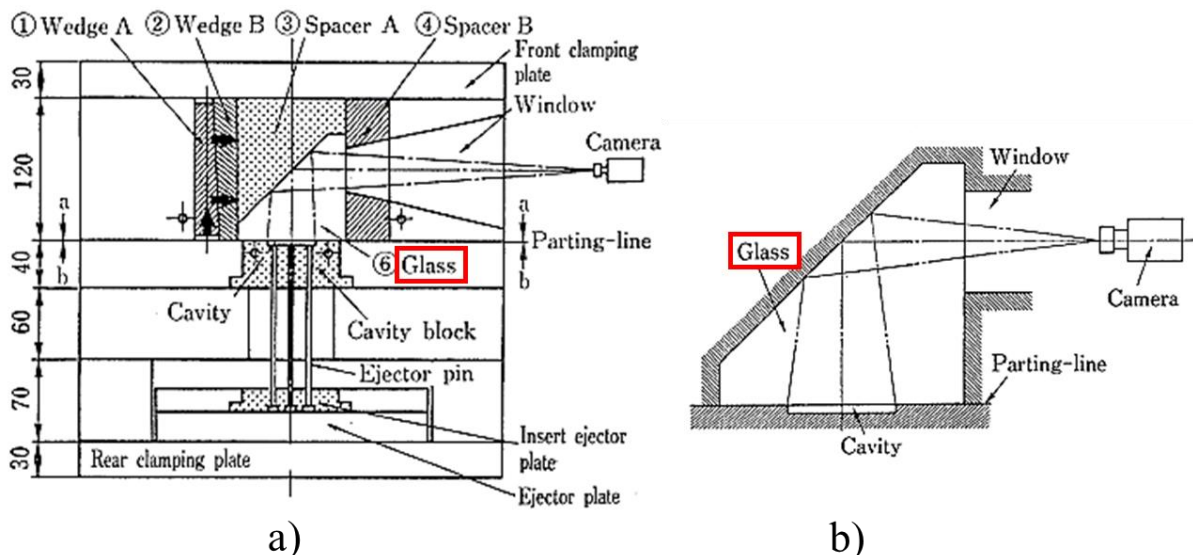


Figure 1-36: Outillage de visualisation utilisé par Yokoi et al. [170] en 1994. a) Schéma général de l'outillage (les dimensions sont en mm). b) Position de la caméra, du prisme en verre et de la surface réfléchissante par rapport à la position de la cavité.

Afin d'étudier la distribution de fibres de verre et de fibres de carbone, Ma et al. [171] ont utilisé un outillage de visualisation par transmission de lumière. Ils ont développé une méthode quantitative basée sur l'intensité de la lumière transmise. La caméra haute vitesse utilisée était une MEMRECAM HX-3 high-speed, et la source de lumière, une fibre (Ushio Lighting Co., Ltd., Tokyo, Japan). Des vidéos à 2000 images/s ont été réalisées pour une surface de visualisation de 22 x 15 mm.

Les chercheurs de l'IKV (Institut für Kunststoffverarbeitung), afin d'améliorer l'analyse des écoulements, ont ajouté une deuxième zone d'observation. Ils ont ainsi étudié la distribution des vitesses dans l'épaisseur, l'influence des changements d'épaisseur de paroi, et les écoulements dans les nervures ou les changements de direction de flux. Leurs travaux expérimentaux étaient aussi couplés avec des travaux numériques au moyen des logiciels de calcul (Cadmould-3D et MAGMASoft). Ils ont obtenu une bonne corrélation entre les simulations et les expérimentations, notamment sur la position du front de matière en

fonction du temps [172]. La nécessité de recréer l'écoulement dans les trois dimensions, a conduit à des conceptions d'outillage plus élaborées avec plusieurs dispositifs de visualisation, tels qu'indiqués sur la Figure 1-37 (principe schématisé Figure 1-35-e) avec la présence de deux caméras. D'autres améliorations par Yokoi et al. avec l'utilisation combinée de la visualisation par transmission et réflexion, des sources de lumière stroboscopique et laser, ont permis d'obtenir des grossissements plus importants (principe schématisé Figure 1-35-f).

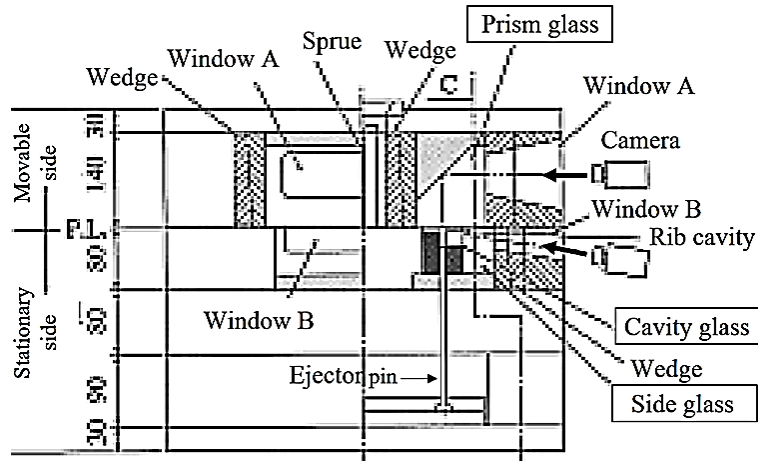
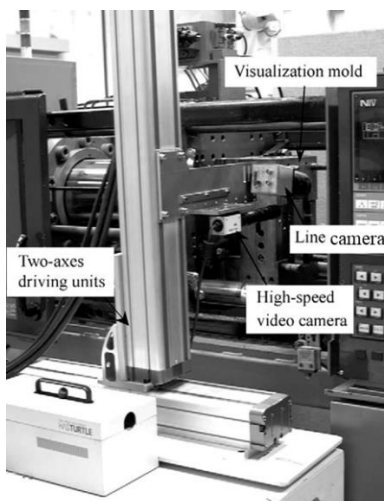
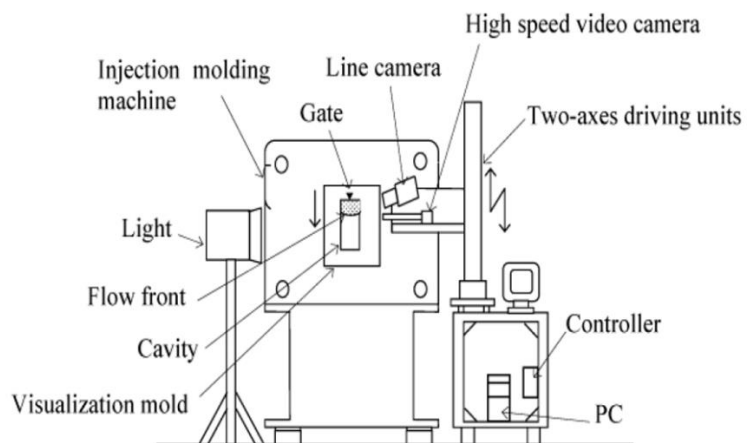


Figure 1-37: Moule avec 2 dispositifs de visualisation [165].

Comme le précise Yokoi et al. [173] le suivi du front de matière nécessite à la fois un fort grossissement, et le suivi de son déplacement avec le dispositif d'enregistrement, car le fort grossissement restreint la zone étudiée. De très nombreux travaux ont été réalisés avec cette installation qui a fait l'objet de nombreuses améliorations et évolutions en fonction des progrès techniques et de l'adaptation à l'objectif de chaque étude. Le principe est de synchroniser le mouvement d'une caméra haute vitesse avec la position du front de matière lors du remplissage de la cavité du moule. Le déplacement de la caméra est réglé grâce à des essais d'apprentissage de mesures de vitesses. Deux caméras, sur la base de la configuration schématisée sur la Figure 1-35 -g, sont placées sur le système mobile, sur 2 axes, et se déplacent simultanément. Une caméra haute vitesse, HSV-1000 (NAC Image technology), avec une vitesse d'acquisition de 1000 images /s, et une caméra CCD qui scanne le milieu de l'épaisseur et détecte les changements de luminosité (ombre-noire du front d'écoulement) avec un rétroéclairage (Figure 1-38), ont permis le suivi dynamique de l'écoulement.



a)



b)

Figure 1-38: Dispositif de suivi de l'écoulement avec déplacement de deux caméras utilisé par Yokoi et al. [173], [165].

Des techniques complémentaires ou alternatives ont été développées. Ainsi, lorsque la méthode de visualisation n'est pas utilisable, en raison de la fragilité des inserts en verre au regard des conditions d'injection (pressions et/ou vitesses d'injection élevées, ...), des capteurs à fibres optiques peuvent être utilisés avec un polymère de couleur noire [165]. D'autres méthodes sont basées sur l'utilisation d'une faible quantité de particules (traceurs) dans le polymère afin de suivre leurs déplacements individuels ou leurs traînées au moyen d'un éclairage laser et d'une caméra. Dans le but d'améliorer la précision des mesures obtenues, les méthodes PIV (Particle Image Velocimetry), utilisent une concentration plus importante de particules et des algorithmes d'analyses d'images. Une des problématiques majeures de cette technique, est le choix des traceurs, car ils doivent résister aux conditions de mise en œuvre des polymères. Ainsi, lors de l'étude de Bress et Dawling [174] des particules carrées en aluminium revêtue de 0,1 mm de côté et de 0,013 mm d'épaisseur (Alu-Flake de Glitterex Corporation) ont été retenues. L'outillage de visualisation était réalisé suivant le principe de la Figure 1-35-c, avec l'éclairage situé au-dessous (voir Figure 1-39). Cette orientation de la pièce, fut aussi le choix de Regi et al. [175] avec un insert transparent en verre borosilicate. Leur caméra haute vitesse était capable d'enregistrer 500 images/s, avec une résolution de 1280 x 1024 pixels. La pièce rectangulaire (18 x 50 mm) comportait différentes épaisseurs de paroi.

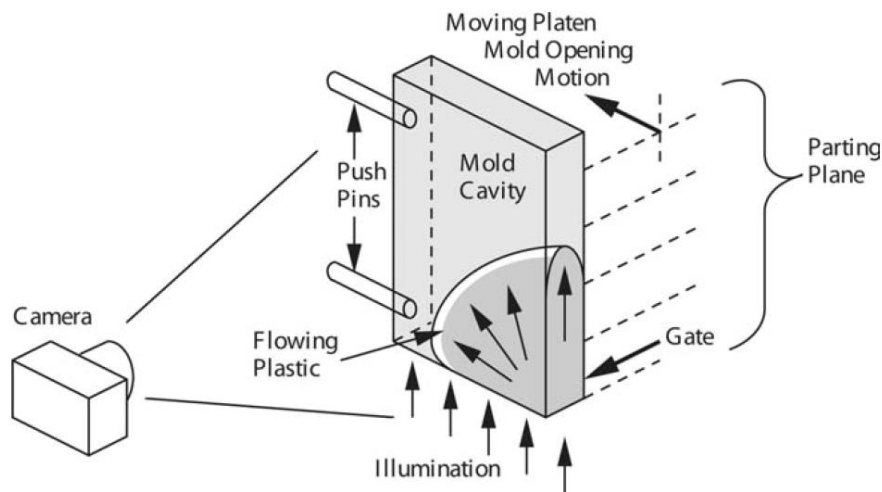


Figure 1-39: Schéma de principe de l'outillage utilisé par Bress et Dawling [174].

1.4.2.2 Les dispositifs utilisés en micro-injection

Certains points développés dans cette section sont repris dans l'article présenté au chapitre 5.

Les dispositifs de visualisation in situ, développés pour la micro-injection, sont très similaires à ceux utilisés pour les pièces de dimensions plus standards. Néanmoins, les faibles dimensions à observer nécessitent des objectifs avec des grossissements plus importants voire l'utilisation de microscopes. De plus, la phase de remplissage étant plus rapide, généralement quelques millisecondes, les caméras doivent posséder des vitesses d'acquisition importantes, ce qui implique des intensités lumineuses élevées.

Lors de l'étude menée par Whiteside et al. [176], l'outillage était équipé d'un saphir et d'un miroir à 45°. La caméra haute vitesse (Mikkrotron 1310Link) était couplée avec un séparateur de faisceau et une source de lumière coaxiale (dispositif à réflexion de lumière). Le dispositif était limité par les vitesses de transfert entre la caméra et l'ordinateur d'acquisition des données. La surface d'observation a limité l'enregistrement à 500 images/s. Les pièces étudiées sont plus grandes que celle généralement étudiées en micro-injection mais comportent une épaisseur de 250 µm. L'étude de la biréfringence est possible par l'utilisation d'élément polarisant. L'outillage utilisé par Han et al. [92] présente le même type de conception. Le prisme est en verre. La caméra haute vitesse (Kodak Ek-tapro HS modèle 4540) présente une vitesse maximale de 13 500 images/s. Un microscope longue distance est placé entre la caméra et le

prisme en verre. La source lumineuse, est un projecteur aux halogénures (PCS-UMX250 de NPI). Le microscope longue distance est un QM1 (Questar) avec un grossissement maximum de X 125. En augmentant la distance entre la caméra et le microscope, l'observation de rainures de 50 μm de largeur, a été possible. La conception de l'outillage utilisé par Xi et al. [177] est différente. La pièce est orientée face à l'opérateur (voir Figure 1-35-c), la dimension la plus faible étudiée est de 0,4 mm de large. C'est une technique par réflexion, avec l'utilisation d'un insert en verre. La caméra utilisée à une vitesse maximale de 1000 images/s (HSC 1000P).

Les études des micro-écoulements du polymère in situ dans la presse d'injection, sont peu nombreuses, et les dispositifs utilisent le plus souvent le principe de réflexion de lumière. L'utilisation du saphir comme insert transparent est de plus en plus répandue, ses qualités de transparence et son coefficient de conduction thermique proche de l'acier, sont des atouts majeurs. Néanmoins, certains équipements sont incompatibles avec une fabrication en cycle, empêchant ainsi toute stabilisation thermique de l'outillage. De plus, l'installation d'un miroir à 45° est très encombrante et ne permet pas une régulation efficace. Il faut souligner que ce point n'est que peu abordé dans les publications.

1.5 Procédés d'injection non-conventionnels

1.5.1 Procédé Variotherm et revêtements thermiques

La haute précision des produits fabriqués pour les secteurs de l'optique et du médical, et le développement de microsystèmes depuis les années 1990, ont conduit au développement de dispositifs permettant un contrôle de température, sur des plages importantes, et avec plus ou moins d'inertie pendant le cycle d'injection. En effet, utiliser une température de moule élevée lors de la phase de remplissage et de maintien en pression, retarde la création de la gaine solide et permet d'améliorer de façon importante la qualité de réplification de l'état de surface et donc des textures de la pièce injectée. De plus, cela permet de limiter les défauts du type ligne de soudure, et de diminuer les contraintes résiduelles dans la pièce. Notons que l'utilisation d'une température d'outillage constante est souvent suffisante lorsque le rapport de forme du motif à répliquer est faible ($< 5 : 1$) [80]. La température de chauffage correspond généralement à une température proche ou supérieure à la température de fusion pour un polymère semi-cristallin et à une température proche ou supérieure à la température de transition vitreuse pour un polymère amorphe. La température de l'outillage est ensuite diminuée rapidement à la température conseillée pour le démoulage matière lors du refroidissement. Ces cycles chaud-froids impactent fortement, selon la technologie utilisée [178], le temps de cycle de moulage et surtout la résistance à l'usure de l'outillage par les chocs thermiques répétés [46], [179]. Ceci limite fortement leur utilisation dans le milieu industriel. La consommation importante d'énergie pour chauffer le volume total de l'outillage, ainsi que l'impact sur le temps de cycle, a conduit au développement de dispositifs permettant de ne chauffer que la partie proche des empreintes.

Les dispositifs de cycle chaud-froid, nommés Variotherm, peuvent être classés dans quatre grandes catégories (Figure 1-40) :

- Chauffage par convection, avec de l'eau sous pression (160°C maximum), de l'air chaud et sec, de la vapeur (180°C maximum) ou de l'huile (300°C maximum). C'est un système de chauffage relativement lent. Utilisant généralement de la vapeur, principalement utilisée au Japon, il permet un bon échange thermique. La vitesse de chauffe peut atteindre 10°C/s.
- Chauffage par radiation : rayonnement infrarouge, haute fréquence, permettant des vitesses de chauffe jusqu'à 13°C/s.

- Chauffage par induction (type Roctool®) qui est le chauffage le plus rapide et peut être particulièrement localisé. Mais c'est aussi le système le plus coûteux. La vitesse de chauffe peut atteindre 25°C/s et sans limite de température.
- Chauffage par conduction : résistance électrique (cartouche chauffantes 350°C maximum, vitesse de chauffe jusqu'à 6°C/s.), ou des inserts céramiques (400°C maximum, vitesse de chauffe jusqu'à 25°C/s). C'est un procédé peu onéreux, une couche isolante est généralement intégrée dans l'outillage afin de limiter la zone de l'outillage à chauffer.

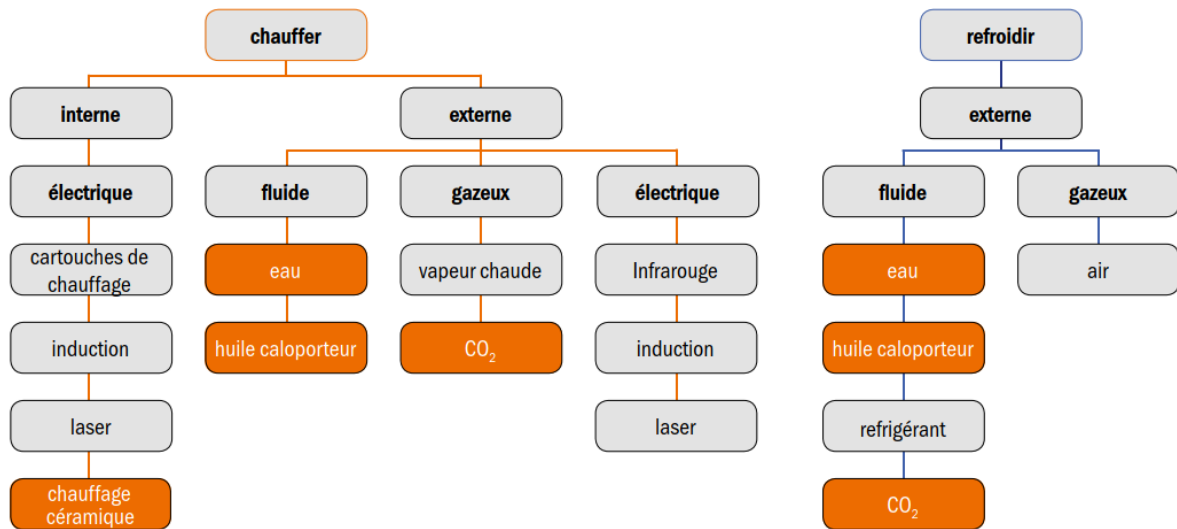


Figure 1-40: La variété des procédés de thermorégulation dynamique d'outillage commercialisés [180].

Le refroidissement des outillages est souvent assuré par une circulation de fluide, mais peut être complété par l'utilisation d'insert présentant un coefficient d'échange thermique élevé ou encore des empreintes comportant des réseaux de canaux de refroidissement qui suivent parfaitement la forme de l'empreinte. Cette technique est nommée, refroidissement adapté (conformal cooling), elle est de plus en plus utilisée en injection traditionnelle et permet de réduire de 15 à 20 %, le temps de cycle [181]. Dans ce cas, la vitesse de refroidissement peut atteindre 10°C/s. La Figure 1-41 montre un exemple d'un noyau avec un circuit de refroidissement adapté à la forme du noyau permettant un refroidissement très proche de la surface interne de la pièce.

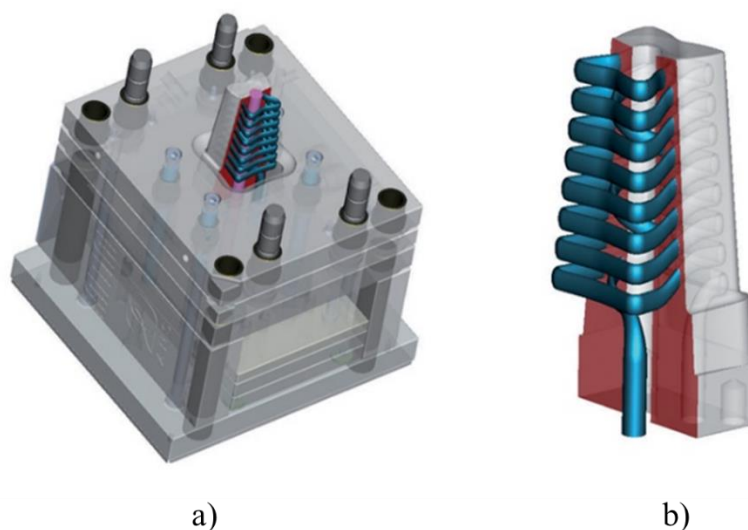


Figure 1-41: a) Noyau implanté dans la partie mobile b) Vue en coupe du noyau comportant un circuit en conformal cooling réalisé par fusion laser [182].

Le chauffage de l’outillage permet non seulement d’améliorer les états de surface, mais aussi de diminuer les phénomènes de biréfringences et de contraintes résiduelles, ce qui améliore les qualités optiques des pièces. Ainsi Yao et al. [183] ont développé un dispositif de chauffage par hautes fréquences et ont injecté des pièces en PC dans une cavité de 500 μm d’épaisseur avec une température d’outillage proche de la température d’injection (265°C). Ils ont observé que la biréfringence due aux orientations moléculaires avait notablement diminué. Rytka et al. [73] ont comparé les hauteurs des répliques obtenues lors de l’injection d’une pièce optique comportant des rainures micrométriques en V de 123 μm de hauteur avec un A/R de 5,6. L’utilisation d’un dispositif Variotherm, avec deux circuits de régulation à eau (1 circuit pour le chauffage et 1 circuit pour le refroidissement), leur a permis d’obtenir de meilleurs résultats de hauteur de réplique et même jusqu’à 100% pour le polymère de plus faible viscosité testé (PMMA) par rapport au procédé classique isotherme. Kim et al. [184], en utilisant un chauffage à induction, ont réussi à répliquer des nanostructures avec un COC (copolymère cyclo-oléfine) lorsqu’ils ont élevé la température du moule à plus de 250°C.

La Figure 1-42 montre un cycle classique de moulage lors de l’utilisation d’un chauffage par induction type Roctool®. Le cycle de chauffage par induction est activé au début de la fermeture et il est interrompu au verrouillage de l’outillage. Le refroidissement de l’outillage est activé à la fin de temps de maintien.

Une autre approche envisagée afin de contrôler la croissance de la gaine solide (vitesses de refroidissement plus lentes) est l’utilisation de revêtements isolants thermiques. C’est un moyen technique intermédiaire entre l’injection en moule isotherme, pour la réplique de microtextures, et la technique Variotherm. Afin d’améliorer la réplique d’un réseau de nanopiliers (trous sur l’empreinte, 120-150 nm de diamètre et un rapport de forme ≈ 1)), Stormonth-Darling et Gadegaard [185], ont comparé l’utilisation d’inserts en nickel, fabriqués par la méthode LIGA, et des inserts hybrides en partant d’un film de polyimide (750 μm d’épaisseur) recouverts d’une couche de 50 μm de résine photo-polymérisable à base d’époxy (SU8). La différence de coefficient de transfert de chaleur entre les deux inserts, a permis d’améliorer le moulage des nanopiliers de 40% sur la hauteur. Atakan et al. [186] ont travaillé sur la mise au point d’un revêtement de zirconium (ZrO_2) par CVD afin de réduire le coefficient de transfert thermique. Le temps de refroidissement (entre 60 et 40°C), pour le revêtement le plus épais (38 μm), a été décalé d’environ 2.5 s en comparaison de la surface non-revêtue.

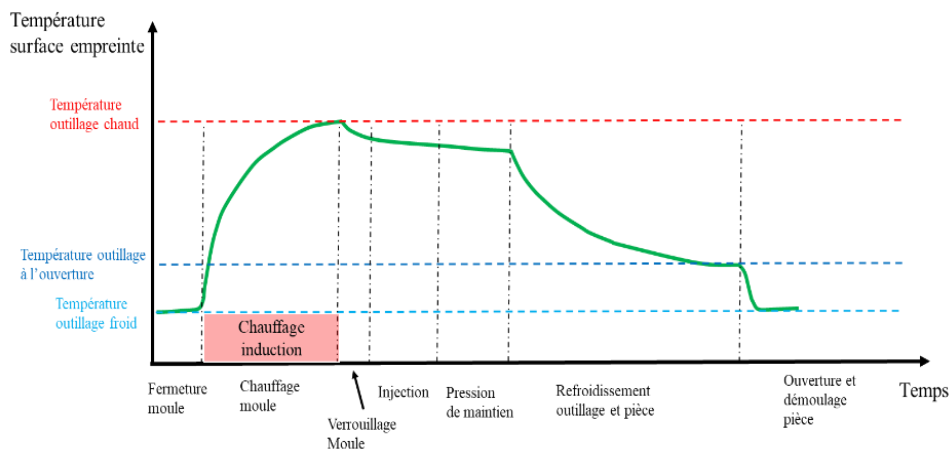


Figure 1-42: Exemple de cycle de moulage lors de l’utilisation d’un dispositif Variotherm par induction schéma adapté d’un document de Proplast [187].

1.5.2 Procédé d’injection compression

L’injection-compression est une technique utilisée essentiellement pour les pièces nécessitant une reproduction de motifs de petites dimensions sur la surface de l’empreinte. Le cas typique est la fabrication

de CD ou de DVD [80], où pour limiter des défauts dus aux contraintes résiduelles dans les pièces optiques [188], le polymère est injecté alors que l'outillage est légèrement entre-ouvert (Figure 1-43-a et b). Lorsque la quantité de polymère désirée a rempli la cavité du moule, la force de fermeture est alors appliquée (Figure 1-43-c). Cette application uniforme de la pression de verrouillage sur l'empreinte, lors de la phase finale de fermeture, permet d'améliorer la précision dimensionnelle des pièces, diminuer leurs déformations, et éliminer tout ou partie de la biréfringence, tout en limitant le niveau de contrainte au sein du polymère.

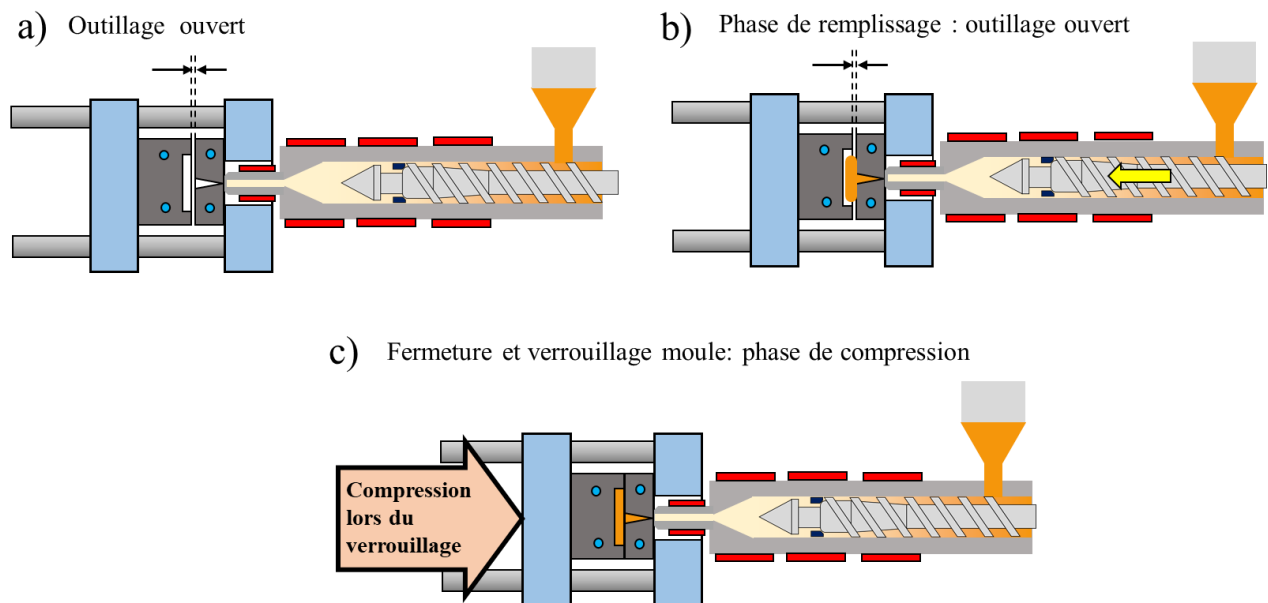


Figure 1-43: Cycle de l'injection compression. a) Outillage légèrement ouvert (ou non-verrouillé). b) Injection du polymère dans les cavités du moule. c) Application du verrouillage entraîne la compression.

Le développement des fermetures à commande électrique (fermeture avec embiellage, servomoteur et vis à billes) a facilité l'utilisation de ce type de cycle de moulage. Hong et al. [189] ont comparé ce procédé avec l'injection en cycle classique, ainsi que l'ajout d'un cycle chaud-froid (utilisation d'un circuit vapeur). La pièce testée était une plaque (160 par 90 mm) comportant sur toute sa surface, des piliers cylindriques de 30 μm de diamètre et de 14 μm de hauteur. L'utilisation du procédé Variotherm, a amélioré la réplique des micropiliers, et le cycle combiné de l'injection-compression et du Variotherm a abouti à une excellente reproduction de la texture, tout en diminuant la biréfringence avec l'obtention d'une meilleure uniformité d'épaisseur. En revanche, les essais d'injection compression, menés par Rytka et al. [73], n'ont pas montré une amélioration de la qualité de réplique significative dans le remplissage des nano et microstructures aussi bien avec le PMMA que le PA-A. Néanmoins, Loaldi et al. [190] ont obtenu, avec le procédé d'injection-compression, des résultats plus performants sur la précision du processus (répétabilité des tolérances dimensionnelles) lors de la fabrication d'une lentille de Fresnel, en COP (polymère cyclo oléfinique), par rapport aux essais effectués avec le procédé d'injection classique.

1.5.3 Mise sous vide des empreintes

Cette technique, très utilisée pour la mise en œuvre des élastomères et des silicones vulcanisables à chaud (LSR : liquid silicon rubber) reste encore peu utilisée dans le domaine de l'injection des polymères thermoplastiques. En micro-injection l'utilisation de la mise sous vide des empreintes est une technique permettant de faciliter l'évacuation de l'air des empreintes, notamment au niveau des motifs des microtextures pour en faciliter leur remplissage.

Généralement, une pompe à vide est reliée à des orifices percés dans l'outillage afin d'aspirer l'air présent dans les empreintes, par l'intermédiaire d'une zone d'éventation de 0,01 à 0,03 mm d'épaisseur. L'outillage doit alors comporter un joint d'étanchéité autour des empreintes sur le plan de joint. Toutes les plaques de l'outillage et les éléments mobiles (éjecteurs) doivent aussi être équipés de joint d'étanchéité. La mise sous vide de l'empreinte est effectuée lors de la phase de remplissage du polymère et permet l'évacuation de l'air présent dans les cavités des empreintes.

Yokoi et al. [158] ont étudié un tel dispositif (voir Figure 1-44) lors de l'injection à des vitesses d'injection ultrarapides (jusqu'à 800 mm/s), d'une plaque de 2 mm d'épaisseur comportant une texture composée de rainures transversales à l'écoulement, disposées tous les 50 µm, de section triangulaire, et de profondeur 25 µm. Il faut noter qu'une telle texture présente sur toute la largeur de l'empreinte, permet une éventation efficace. Ces vitesses élevées d'injection provoquaient une montée de la pression de l'air confiné dans la cavité. Ils ont testé plusieurs configurations de mise sous vide, et ont constaté que la réplcation des rainures était nettement améliorée par la présence du vide pendant toute la phase de remplissage.

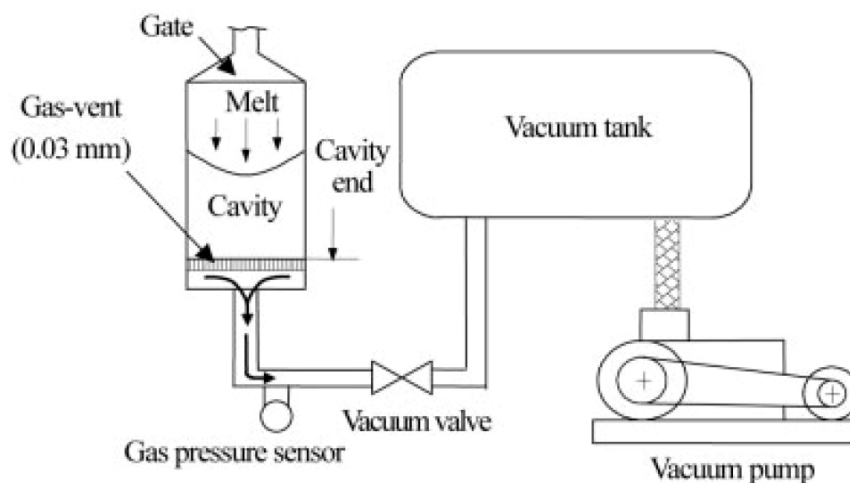


Figure 1-44: Dispositif de mise sous vide d'une empreinte [158].

En micro-injection, les dimensions des micros et nanocavités ne permettent pas la mise en place d'évents au fond des structures, l'air emprisonné peut non seulement gêner le remplissage mais aussi générer un effet diesel. Dans ce cas l'oxygène de l'air s'enflamme sous la pression et la température du polymère, avec un risque important d'endommagement de ces microcavités.

Yoon et al. [191] ont effectué une étude complète sur l'impact de la mise sous vide des empreintes lors de l'injection de deux références de PS et de deux références de PMMA. L'amélioration du détail des formes des micros et nanocavités est nettement visible sur l'image MEB tel que nous pouvons l'observer sur la Figure 1-45. Le gain en profondeur de réplcation a atteint 8 % pour un des deux PMMA testés dans les meilleures conditions de moulage, mais n'a pas dépassé 2 % pour les trois autres polymères. De même, Griffith et al. [192] ont étudié la mise en place d'une mise sous vide d'une empreinte rectangulaire, et ils ont étudié son influence sur les résultats de remplissage de microrainures de 100 µm de large. Ils ont conclu que la qualité de réplcation était nettement améliorée avec un positionnement adapté (en fin de remplissage) de la zone d'éventation.

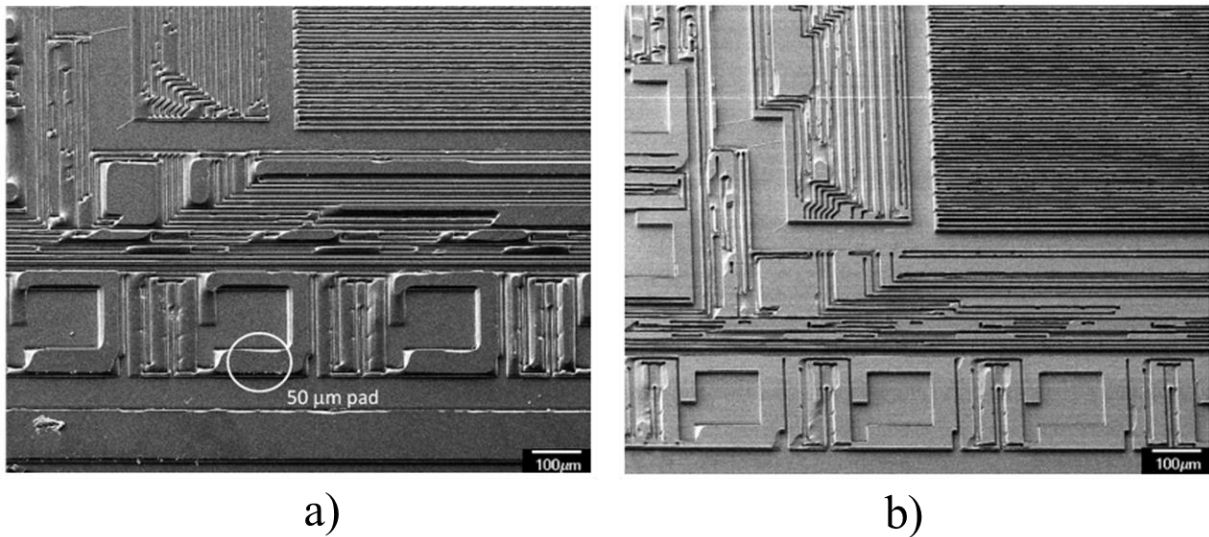


Figure 1-45: *Images MEB des textures injectées avec les paramètres optimisés pour un PS. a) sans vide. b) avec vide [191].*

Néanmoins, plusieurs études montrent que l'utilisation de la mise sous vide des empreintes n'est pas toujours efficace et peut même, dans certain cas, gêner le remplissage de microtextures [193], [191]. Sha et al. [90] ont émis l'hypothèse que l'évacuation de l'air doit agir localement sur la température de l'outillage et compliquer le remplissage pour les polymères qui sont sensibles à ces changements. Sorgato et Luchetta [194] lors de travaux en 2015, sur deux polymères amorphes (PS et COC), ont conclu que si la température de l'outillage est élevée, l'évacuation de l'air peut être utilisée pour améliorer la hauteur moyenne de microcanaux répliqués, en particulier pour les matériaux à faible viscosité ; en revanche l'effet est négligeable quand la température du moule est inférieure à la température de transition vitreuse. De même en 2017, Sorgato et al. [193], lors de travaux menés avec une caméra infrarouge haute vitesse, ont constaté que la température du front de matière diminue en moyenne de 7 % lors de l'application du vide. Ils ont observé, de nouveau, que l'effet de la mise sous vide est plus significatif pour les températures d'outillage élevées et qu'il permet d'éliminer les problèmes de brûlures provoqués par l'effet diesel.

1.6 La simulation numérique appliquée à la microtexturation

1.6.1 Généralités

L'injection est une des techniques de mise en œuvre des matériaux plastiques ou la simulation numérique a été le plus développée. La simulation de l'injection, tout d'abord sur des géométries simples, est étudiée dans différents travaux depuis les années 50. La première société (Moldflow®) dédiée à la simulation numérique est créée en 1978 en Australie par Colin Austin. Ainsi, la complexité du comportement du matériau pendant son écoulement a motivé tout d'abord les équipes de recherche à améliorer les codes de calcul pour la simulation. De façon concomitante, la demande d'amélioration des qualités des pièces fabriquées, les durées de développement, les coûts des erreurs de conception et de mise au point en production ont poussé les industriels à utiliser de plus en plus ces logiciels.

Les équations principales utilisées pour modéliser les procédés de mise en œuvre des polymères, y compris le processus de moulage par injection, sont les lois de conservation de la masse (continuité), de la quantité de mouvement et de l'énergie. Ces équations sont les suivantes [80]:

Loi de la conservation de la masse :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \rho u = 0 \quad (\text{Eq. 1-17})$$

Loi de conservation du moment :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho u) + \nabla \cdot (\rho u u - \sigma) = \rho g \quad (\text{Eq. 1-18})$$

$$\sigma = -pI + \eta(\nabla u + \nabla u^T) \quad (\text{Eq. 1-19})$$

Loi de conservation d'énergie :

$$\rho C_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + u \cdot \nabla T \right) = \nabla \cdot (k \nabla T) + \phi \quad (\text{Eq. 1-20})$$

$$\phi = \eta \dot{\gamma}_{equ}^2 + \Delta \dot{H} \quad (\text{Eq. 1-21})$$

Où u est le vecteur vitesse, T la température, t le temps, p la pression, σ le tenseur de contrainte totale, ρ la densité, k le coefficient de conductivité thermique, C_p la chaleur spécifique, $\dot{\gamma}_{equ}$ la vitesse de cisaillement équivalente, g la gravité, et $\Delta \dot{H}$ le flux de chaleur dégagée pendant le refroidissement, η est la viscosité décrit par le modèle Cross-WLF qui est le plus utilisé par les codes de calcul.

1.6.2 Le maillage

L'étude de l'écoulement, peut être réalisée, selon le logiciel de simulation utilisé, avec trois modèles de maillage différents qui sont aussi issus des améliorations des codes de calcul. Le maillage effectué sur la surface de la fibre neutre du modèle, est le plus simple en écoulement et le moins impactant en temps de calcul. Néanmoins, l'extraction de cette surface médiane d'une pièce conçue en 3D peut se révéler très complexe. Le maillage dit double coque ou 2,5D (Moldflow) est appliqué sur les surfaces extérieures du modèle. Et enfin le maillage tridimensionnel (3D) ou les mailles (tétraédriques pour Moldflow®) sont dans l'épaisseur du modèle [102].

L'écoulement est modélisé pour le maillage double coque au moyen des équations de Hele-Shaw. Dans ce cas, les hypothèses suivantes sont applicables : la vitesse d'écoulement est calculée à partir du seul gradient de pression, l'écoulement est considéré laminaire, la conduction thermique dans le plan de l'écoulement et la perte de chaleur sur le bord sont ignorées [195]. Ce type de maillage est plutôt adapté aux pièces d'épaisseurs constantes.

Pour le maillage 3D, ce sont les équations de Navier-Stokes, pour la viscosité non-newtonienne, qui rendent compte de l'écoulement. Ainsi la pression, la température, et la vitesse sont calculées dans les trois directions à chaque nœud du maillage. La conduction thermique est aussi prise en compte dans les trois directions. Les effets de l'inertie et de la gravité peuvent aussi être considérés. La modélisation 3D au moyen du code de calcul Moldflow permet de mieux prendre en compte les échanges thermiques et en particulier dans l'épaisseur.

Les approximations du modèle d'Hele-Shaw et notamment les difficultés à simuler l'effet fontaine, les effets d'inerties, les dériviations dans l'écoulement, et les changements d'épaisseur, font que la simulation 3D est fortement préconisée [77]. En effet, dans le remplissage de microtextures, simuler l'effet fontaine au front de l'écoulement est particulièrement important, car la vitesse d'avancée du polymère en dehors de l'axe d'écoulement doit affecter le débit d'entrée du polymère dans la microcavité. De plus, la viscosité du flux d'entrée dans la texture est liée aux vitesses de cisaillement dans l'écoulement de la partie macroscopique de l'empreinte [196].

La difficulté majeure dans le maillage des pièces comportant des micros ou nanotextures est le changement d'échelle. La densité du maillage doit évoluer et être adaptée lorsque la simulation a pour objectif de détecter des sous remplissages de ces microformes. Ainsi, les travaux de Rytka [105], montrent parfaitement l'influence du niveau de raffinement du maillage sur les résultats de simulation d'une pièce macro comportant une microrainure et plus directement sur le nombre d'éléments que compose le modèle. Nous voyons, sur la Figure 1-46 que le flux laminaire, et la hauteur d'écoulement sont observables avec plus de précision dans la microrainure dont la densité de maillage est plus importante (8,3 millions d'éléments contre 1,4 millions d'éléments pour la moins dense). La finesse du maillage à atteindre lors de l'étude de micropièce ou de microtextures est une des conditions essentielles pour obtenir une bonne résolution dans les résultats de simulation.

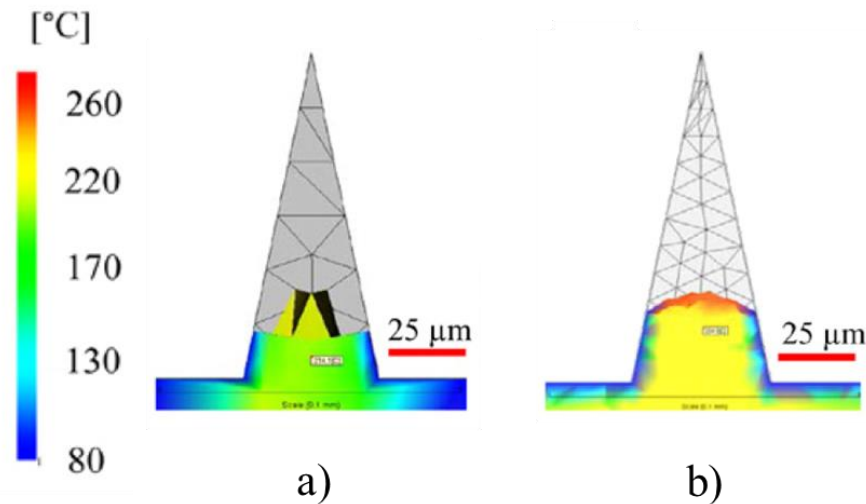


Figure 1-46: Exemple de simulation du résultat de distribution de température pour l'injection de PA transparent. a) 1,4 millions d'éléments. b) 8,3 millions d'éléments, d'après [105].

1.6.3 Les données matériaux

Les logiciels de simulation numérique commerciaux sont équipés de base de données matières, qui comportent toutes les caractéristiques nécessaires aux calculs et sont modifiables par l'utilisateur. Ce sont généralement les fabricants de polymères qui fournissent une partie de ces données, complétées par les laboratoires des fournisseurs de logiciel.

Les données associées à chaque référence de polymère comportent entre autre, les plages de température de mise en œuvre conseillées, les propriétés rhéologiques avec les coefficients de la loi de comportement choisie, les propriétés thermiques (température de transition et de non-écoulement, valeurs de conductivité thermique,...), les coefficients de la loi PVT utilisée, les propriétés mécaniques, les valeurs de retrait, et divers coefficients liés au modèle de cristallisation des polymères semi-cristallins. Cependant certaines informations ne sont pas totalement renseignées car elles nécessitent des moyens de mesure complexes. Dans ce cas, ce sont des valeurs « moyennes » qui sont implémentées dans la base de données. La bonne qualité des données matériaux implémentées dans les calculs numériques, que ce soient celles du moule, du polymère ou bien des caractéristiques de l'interface moule-polymère, est une condition essentielle à la fiabilité des simulations, or, nombre de mesures en laboratoire sont établies dans des conditions éloignées de celles du procédé d'injection (vitesse de cisaillement élevée, vitesse de refroidissement rapide, et pression élevée) [102]. Certaines caractéristiques thermiques du polymère sont mesurées à des vitesses de refroidissement bien plus faibles que les vitesses réelles ou ne prennent pas en compte des comportements particuliers comme l'anisotropie de la conductivité thermique d'un polymère amorphe induite par des

effets d'orientation des chaînes macromoléculaires [197]. De plus, l'évolution de la viscosité à basses températures et/ou des vitesses de cisaillement élevées, est difficile à déterminer en raison de la dissipation visqueuse. La modélisation du changement de phase, dans la simulation, est aussi un problème majeur. L'extrapolation des modèles de viscosité tel que le modèle Cross WLF pour les basses températures, introduit des imprécisions, en particulier pour les matériaux semi-cristallins. Aucun modèle ne montre l'évolution rapide de la viscosité lors de la cristallisation d'un polymère. De même, les méthodes de détermination de la température de transition (T_{NO}) ne reproduisent pas les conditions de mise en œuvre, alors que cette température est une condition limite du code de calcul.

Concernant l'interface moule-polymère, les phénomènes de glissement à la paroi, de tension de surface et surtout de microviscosité, sont encore peu pris en compte dans les codes de calculs commerciaux [77]. Enfin, les échanges thermiques à l'interface déterminés par le coefficient, h_{ic} , conditionnent fortement la simulation de la croissance de la gaine solide, or il y a encore beaucoup d'approximations sur sa détermination.

1.6.4 Le logiciel Moldflow : le solveur de refroidissement

Pour ne présenter dans la suite du mémoire que des simulations numériques de nos travaux, réalisés au moyen du logiciel commercial Moldflow, nous détaillerons, dans cette section, uniquement certaines spécificités qui lui sont propres, notamment en ce qui concerne les calculs des échanges thermiques, selon le type de maillage utilisé.

Avec un maillage coque, l'analyse du refroidissement se fait au moyen d'un solveur qui calcule la perte de chaleur uniquement dans les directions X, Y et ne fait qu'une estimation de la perte de chaleur en Z. Ces flux sont utilisés aux conditions limites pour le calcul des températures de surface de l'outillage [198]. Avec un maillage 3D, le solveur de refroidissement obtient une solution complète d'éléments finis transitoires 3D, pour les températures de la pièce. Cette solution est utilisée pour le calcul du flux de chaleur dans l'outillage.

L'implémentation de l'outillage comprenant les circuits de régulation ainsi que l'utilisation du calcul de refroidissement en éléments finis, Cool FEM, permettent d'estimer les échanges thermiques au cœur de l'outillage. Deux types de solveur (de conduction ou de flux de chaleur) sont alors utilisables. Le solveur de conduction présente une plus grande rapidité de calcul mais ne considère que la conduction thermique. Ce solveur suppose que la cavité est instantanément remplie de polymère fondu et les températures du polymère et de l'outillage sont renseignées comme conditions limites. Le solveur de conduction est le solveur par défaut pour les calculs de flux de chaleur de la pièce, c'est aussi le seul solveur utilisé avec le maillage double coque. Le solveur de flux de chaleur calcule les flux de chaleur entre la pièce et l'outillage. C'est un solveur très exigeant en puissance de calcul car le flux de chaleur est calculé sur chaque itération afin de déterminer la température du polymère dans la cavité. L'analyse des flux implique une solution d'itération entre les températures du moule, les températures des pièces et les températures du circuit de régulation. Le processus de calcul est répété plusieurs fois jusqu'à la convergence des résultats.

1.6.5 Les calculs de simulation en micro-injection de pièces texturées

La simulation rhéologique en micro-injection a fait, ces dernières années, l'objet de nombreux travaux, dans lesquels les équipes de recherche ont développé différentes approches. Certains travaux portent sur la modification ou le développement de codes de calcul non-commerciaux, d'autres utilisent un logiciel commercial et valident, par l'expérimentation, les résultats de simulation. D'autres encore étudient

certain paramètres du calcul, en particulier le coefficient d'échange thermique, h_{tc} , et tentent de corrélérer les résultats de la simulation avec les expérimentations ; méthode appelée ingénierie inverse.

Le passage d'une échelle macro (échelle de la pièce) à une échelle micrométrique, voire nanométrique (celle des textures) doit s'accompagner d'une véritable analyse des conditions limites lors des changements d'échelle, et en particulier, pour les vitesses et les températures locales. En effet, la vitesse d'injection a un fort impact sur le remplissage des structures [105]. Par conséquent, la détermination de la vitesse du front d'écoulement dans la macropièce est essentielle pour la mise en œuvre de conditions aux limites correctes pour la simulation du remplissage des textures.

Shen et al. [199], ont étudié le remplissage d'un réseau de micropiliers de diamètre 150 μm et 11 μm de hauteur. Le rapport de forme étant faible et la densité de maillage insuffisante, ils n'ont pas observé de différence entre expérimentation et simulation. Yu et al. [113] ont simulé le remplissage d'une plaque comportant une microrainure de 200 μm d'épaisseur et 0,5 mm de profondeur. Ils ont comparé deux modèles de maillage, un modèle 2,5D (fibre neutre) et un modèle 3D. Ils ont mis en évidence l'importance du coefficient, h_{tc} , pour une bonne corrélation avec les expérimentations. De plus, ils ont conclu que le modèle Hele-Shaw ne donnait pas une représentation correcte de l'écoulement dans les microstructures. Plus récemment, Rytka et al. [105] ont étudié la simulation d'une pièce optique comportant une rainure centrale de 123 μm de hauteur maximale et de 45 μm de large, ainsi que des réseaux de nanopiliers (300 nm de diamètre). En ajustant le coefficient de transfert thermique (à une valeur de 30000 $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ pour la phase de remplissage) et la température de transition dans la simulation (T_{trans}), ils ont obtenu une bonne corrélation avec les résultats expérimentaux pour les différents paramètres de moulage. Leur modèle comportant 8,3 millions d'éléments, a nécessité entre 300 et 400 heures de calcul. En revanche, Loaldi et al. [15] n'ont pas modifié la valeur du coefficient d'échange thermique lorsqu'ils ont étudié l'injection d'une pièce comportant une lentille de Fresnel (rainures concentriques de 450 μm de large avec un rapport de forme de 0,2). Ils ont utilisé le logiciel Moldflow, avec un maillage multi-échelles dont les plus petits éléments 3D (tétraédriques) avaient la dimension de 10 μm . Les débits d'injection réels lors des expérimentations ont été implémentés dans les conditions du calcul. Malgré la qualité du maillage, les hauteurs des textures ont été surestimées par le code de calcul de 9 % au minimum. Afin de déterminer le coefficient d'échange thermique au cours du procédé d'injection, Babenko et al. [121] ont développé un montage composé d'un outillage comportant une micro-empreinte avec une fenêtre de visualisation en saphir interchangeable dont certaines avaient été microtexturées (rainures (1 et 4,2 μm), piliers (15 et 30 μm)) et une caméra ultra haute vitesse à infrarouge. La température mesurée est affectée par la topographie de surface, elle est plus élevée avec les microtextures par rapport à la surface polie. Le contact du polymère sur les parois texturées est moins intime et la présence d'air chaud dans les textures peuvent en être une la cause. Ils ont aussi constaté que la température maximale de la surface simulée au moyen de Moldflow était surestimée pour les deux solveurs de refroidissement utilisés (conduction et flux de chaleur) mais ils ont obtenu de bonnes corrélations en adaptant la valeur du coefficient d'échange thermique avec une valeur de 7700 $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ pour le remplissage et le compactage. De plus, les simulations avec les valeurs de h_{tc} par défaut, ont montré un échauffement de la surface qu'ils n'ont pas observé lors de leurs expérimentations. Enfin, avec l'utilisation de la même valeur de h_{tc} pour la phase de maintien, la simulation du refroidissement était plus proche des mesures expérimentales (analyse des vitesses de refroidissement). En menant une étude en rétro-ingénierie sur la simulation d'une pièce microfluidique comportant des microstructures de 30 μm de large et un rapport de forme de 1,7. Zhang et al. [200] ont analysé l'influence de différents facteurs : le coefficient d'échange thermique (30000 $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$), le glissement à la paroi (coefficient de friction de 0,7), la température de transition (T_{trans}) de non-écoulement (choisie à $T_g + 20^\circ\text{C}$) ainsi que l'éventation de l'empreinte (une surpression initiale de 0,1 MPa). Ils ont ainsi obtenu une très bonne corrélation entre la simulation et leurs expérimentations qui ont abouti sur des microstructures incomplètement répliquées.

Les codes de calculs commercialisés permettent des simulations de plus en plus précises, mais leur utilisation en micro-injection et en particulier lors de la simulation de géométrie de dimensions comportant

des échelles très différentes est encore complexe. Un maillage 3D présentant un nombre d'éléments suffisant, et l'intégration du maillage de l'outillage sont des prérequis indispensables, pour permettre d'aboutir à des simulations réalistes. Toutefois, selon le nombre d'éléments du maillage, les temps de calcul peuvent être très conséquent, en particulier lors de l'utilisation du solveur de flux de chaleur, il est donc indispensable de réaliser des maillages multi-échelles parfaitement adaptés à la résolution des résultats désirés. De plus, les données matériaux, bien qu'imparfaites au regard de la précision demandée, doivent être les plus complètes possibles. Ainsi, la difficulté de détermination de l'influence de la cristallisation sur l'évolution de la viscosité d'un polymère semi-cristallin en est un exemple. Néanmoins, les caractéristiques que sont la température de non-écoulement, et le coefficient d'échange thermique sont des données qui jouent un rôle déterminant dans la qualité de prédiction des calculs et doivent être considérées avec attention.

1.7 Conclusions

La qualité de réplification des microtextures en surface de pièces injectées, souvent évaluée par le taux de remplissage des microstructures, est influencée par un grand nombre de paramètres, procédés, et matériaux. L'influence de chacun de ces paramètres et leur importance relative, est un enjeu majeur pour les professionnels de la plasturgie. Pour autant, les résultats de la littérature ne sont pas sans présenter certaines contradictions. Plusieurs facteurs peuvent en être la source :

Le réglage du procédé à partir des paramètres presse est peu représentatif du comportement du polymère, notamment la forte dépendance entre la vitesse d'injection utilisée et la pression générée dans la cavité. Ainsi, il est de plus en plus fréquent de rencontrer des outillages équipés de capteurs in situ, en revanche, trop souvent les valeurs mesurées ne sont pas suffisamment exploitées comme données de réglage du procédé d'injection, ce qui rend la comparaison de certains résultats entre eux difficile.

Un autre facteur porte sur l'étendue de la gamme analysée des paramètres considérés. Il est souvent implicitement admis une dépendance plus ou moins linéaire des phénomènes. Or, si l'on considère la vitesse d'injection et plus particulièrement la vitesse de cisaillement du polymère, ce qui est vrai aux faibles vitesses ne l'est pas forcément aux hautes vitesses.

Afin d'approfondir la compréhension de certains phénomènes, des outillages de visualisation du polymère in situ lors de son écoulement, ont été développés. Cependant, ces dispositifs sont peu utilisés lors de l'étude du procédé de micro-injection et en particulier pour la microtexturation de pièces injectées. De plus, alors que certaines installations empêchent tout fonctionnement en cycle automatique, d'autres présentent des implantations d'équipements encombrants (miroir à 45°) qui gênent le positionnement des circuits de régulation ce qui implique une thermique outillage peu représentative des outillages industriels. Parallèlement à ces travaux de visualisation in situ, la simulation numérique a fait des progrès importants et elle offre une autre source de compréhension des phénomènes physiques se produisant durant l'injection du polymère. Le discours entre résultats expérimentaux et simulations au moyen de codes commerciaux, a permis d'établir des conditions de calcul qui doivent être privilégiés dans le cas de la micro-injection : utilisation d'un maillage 3D de la pièce et de son circuit d'alimentation, maillage suffisamment raffiné afin d'être suffisamment discriminant pour identifier les problèmes de remplissage des microstructures. Les transitions d'échelles tant dimensionnelles que temporelles entre le remplissage et la solidification des textures par rapport à celles de la pièce macroscopique, posent encore problème mais certaines grandeurs implémentées dans les codes de calcul soulèvent aussi beaucoup de discussions. On note notamment les valeurs du coefficient d'échange thermique et de la température de non-écoulement parmi les points critiques des simulations en micro-injection.

Afin de répondre à ces problèmes, et notamment la compréhension de l'influence de différents paramètres de réglage de la presse ainsi que l'importance de la phase dynamique du procédé dans une large gamme de vitesses d'injection, une méthodologie particulière de réglage est proposée. Pour compléter ce travail expérimental, un dispositif de visualisation adapté à la micro-injection a été conçu et développé avec comme objectifs de permettre un fonctionnement en cycle automatique et un impact limité de ce dispositif sur l'équilibre thermique de l'outillage. Les caractérisations in operando qui en ont résulté, ont ainsi été couplées à des simulations numériques. Une approche d'ingénierie inverse a été mise en œuvre afin de discuter des interactions polymère-moule notamment au travers des valeurs attribuées au coefficient d'échange thermique ainsi qu'au type de solvant à utiliser.

Chapitre 2.

Matériaux et caractérisations

2.1 Polymère : ABS

L'ABS (acrylonitrile butadiène styrène) utilisé dans cette étude est fabriqué par la société INEOS, sa référence est Novodur® HD M203FC Styrolution [201]. Ses caractéristiques principales sont regroupées dans le Tableau 2-1. C'est un thermoplastique amorphe de grade médical, de grande fluidité. Il est utilisé pour la fabrication de corps de stylos d'insuline, et des capotages d'inhalateur de médicaments. Le mode de synthèse de cet ABS n'est pas indiqué par le fabricant.

De façon générale, l'ABS est un polymère synthétisé à partir du polybutadiène qui est polymérisé par émulsion ou en suspension, puis réticulé et ensuite greffé au copolymère SAN (copolymère styrène acrylonitrile). La formule schématique de l'ABS est représentée Figure 2-1. Il est constitué de deux phases, une phase continue de SAN et une autre phase discontinue de polybutadiène, sous forme de nodules dispersés (de 0,1 à 1 µm de diamètre) dans la phase continue. Ces nodules proviennent de la faible miscibilité entre le SAN et le polybutadiène. Le greffage du polybutadiène au SAN, limite la séparation des phases. Selon le type de polymérisation et le taux de chaque monomère, les nodules peuvent aussi être constitués de ces deux phases [202].

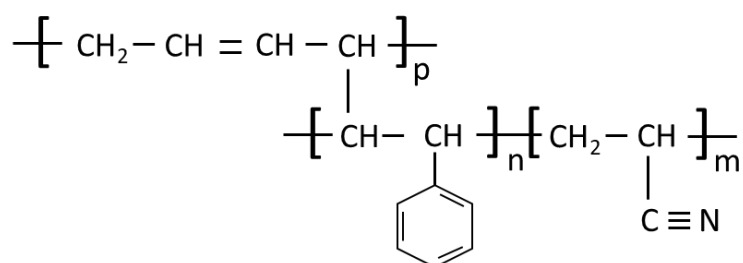


Figure 2-1: Formule de l'acrylonitrile butadiène styrène [202].

La viscosité de l'ABS est liée aux différentes caractéristiques de sa phase SAN (masse molaire, additifs ...) et des caractéristiques des nodules de polybutadiène. La viscosité de l'ABS augmente lorsque le taux de butadiène, le nombre de chaînes greffées ou la masse molaire sont plus importants. Une diminution de la taille des nodules de polybutadiène augmente aussi la viscosité de l'ABS à l'état fondu.

Tableau 2-1: Quelques caractéristiques de l'ABS NOVODUR M203FC (données du fabricant).

Propriétés	Normes	Unités	Valeurs
Melt volume rate (220°C/10 kg)	ISO 1133	cm ³ /10 min	31
Module de traction	ISO 527	MPa	2400
Allongement à la rupture (23°C)	ISO 527	%	>15
Choc Izod entaillé (23°C)	ISO 180/A	kJ/m ²	16
Choc Izod entaillé (-30°C)	ISO 180/A	kJ/m ²	7
Température Vicat (50N, 50°C/h)	ISO 306 VST/B/50	°C	99

2.1.1 Monomères et masses moléculaires

Les pourcentages correspondants des différents monomères, d'acrylonitrile, de butadiène, de styrène de l'ABS NOVODUR M203FC ont été mesurés par Recio et al. [203], par une expérience RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) avec un appareil de référence Varian VNMRS 500 MHz. Ils en donnent la composition suivante : 44,7 % d'acrylonitrile, de 12,7% de butadiène et de 42,6 % de styrène.

Les masses moléculaires en masse et en nombre ont été déterminées par chromatographie d'exclusion stérique (Tableau 2-2). Le solvant utilisé est le tétrahydrofurane (THF), la température de l'analyse est de 20°C, la concentration d'échantillon est de 2,0 g/l, avec un volume d'injection de 50 µl. Les colonnes utilisées sont, une précolonne GPC (Agilent 10 µm, ID 7,5 mm x 50 mm) et 2 colonnes Mixed-B Agilent (10 µm, ID 7,5 mm x 300 mm), avec un débit de la phase mobile de 1 ml/min, sous détecteur RID (Refractive Index Detector). La Figure 2-2 représente la courbe de répartition des masses molaires.

Tableau 2-2 : Les différentes masses molaires et l'indice de polydispersité de l'ABS Novodur M203FC.

	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Mz (g/mol)	IP (Mw/Mn)
ABS Novodur M203FC	14100	109200	224700	7.7

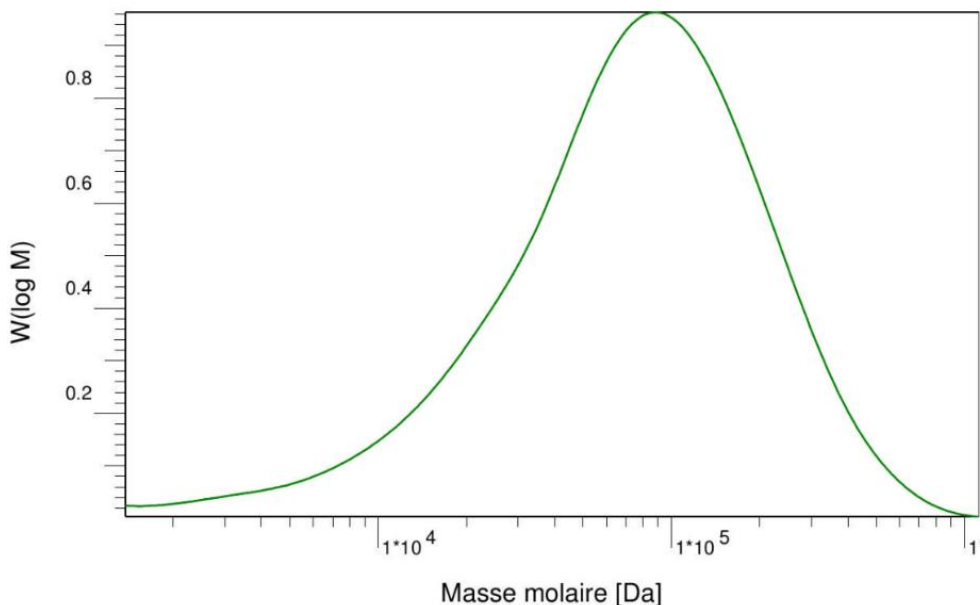


Figure 2-2: Courbe de répartition des masses molaires de l'ABS Novodur M 203 FC. En abscisse la masse molaire en Dalton et en ordonnée log de la masse molaire (calcul conventionnel après calibration sur du PS).

2.1.2 Température de transition vitreuse (T_g)

2.1.2.1 Détermination par analyse thermique (DSC)

Une analyse calorimétrique différentielle (DSC) a été effectuée avec un appareil hyper DSC 8000 de marque Perkin Elmer selon la norme ISO 11357 de 2016. Un cycle de montée et de descente en température à 20°/min a été opéré avec un creuset de référence vide. Cet appareil permet de déterminer, en particulier, les températures de transition de 1^{er} et de 2nd ordre des polymères par mesure des flux de chaleur. La température de transition vitreuse, T_g , de l'ABS, déterminée avec un cycle de montée en température, est de 110°C. Cette valeur correspond à la demi hauteur du décalage de la ligne de base. La valeur de transition mesurée lors de la descente de température, observée sur la Figure 2-3 est de 95°C. C'est la valeur qui est implémentée dans la base de données du logiciel Moldflow comme température de non-écoulement (T_{trans}).

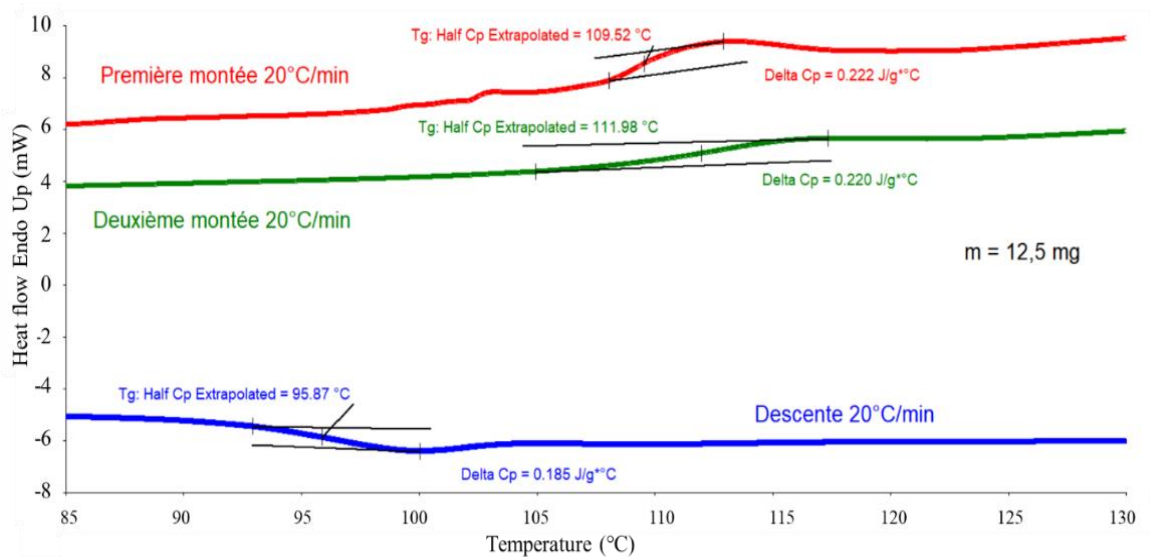


Figure 2-3: Courbe DSC de l'ABS Novodur M203 FC avec deux cycles (montée et descente) en température (Vitesse de 20 °C/min).

2.1.2.2 Détermination par analyse thermomécanique (DMA)

Des essais de DMA (Dynamic Mechanical Analysis) ont été menés avec un appareil db50N de Metravib en traction et compression. Les essais ont été réalisés avec un déplacement dynamique de +/- 5 µm, 4 fréquences 0,3, 1, 3 et 10 Hz et une vitesse de montée en température de 1°/min sur une plage de 25°C à 185°C. L'échantillon de forme parallélépipédique présentait une épaisseur de 1,98 mm, une largeur de 14,85 mm et une hauteur de 20,98 mm. (Figure 2-4).

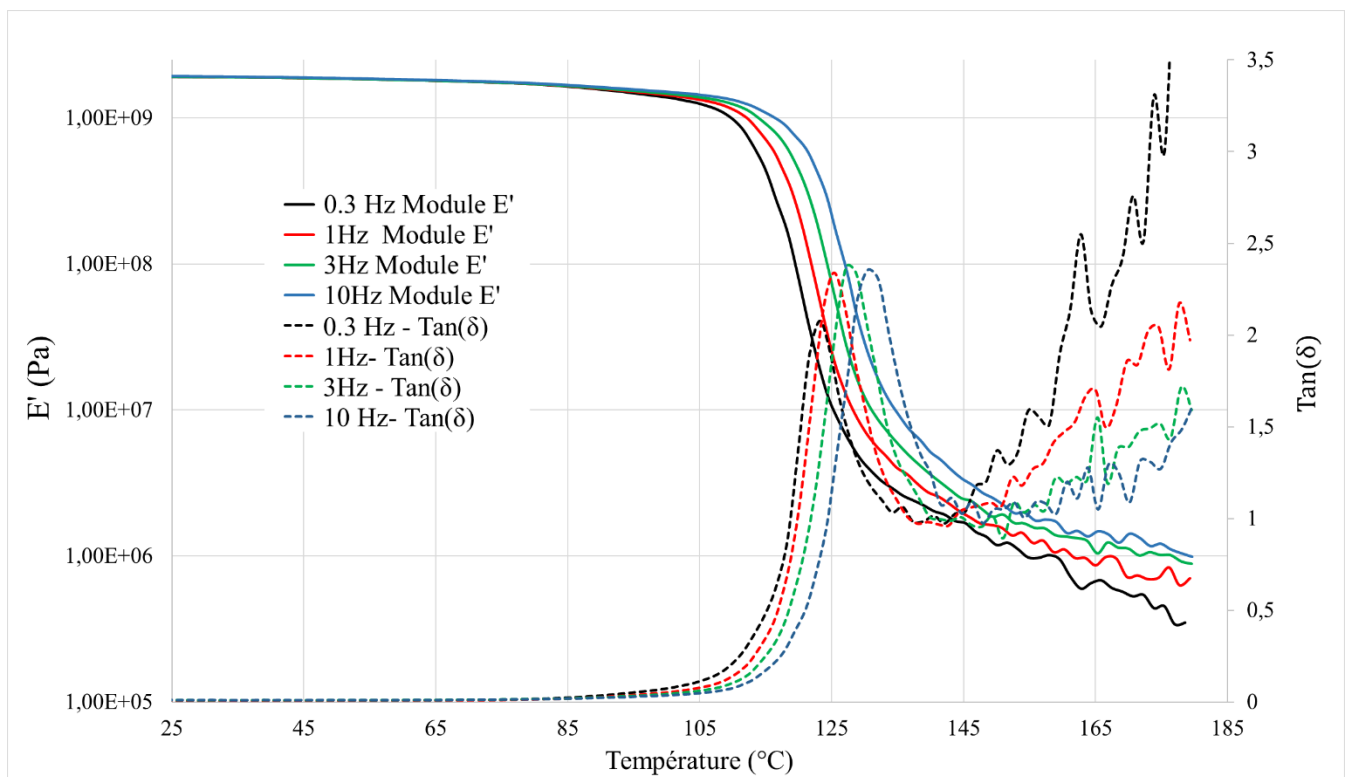


Figure 2-4: Courbes de l'évolution du module réel E' et de l'angle de perte $Tan(\delta)$ en fonction de la température et des fréquences de sollicitation (0,3, 1, 3 et 10 Hz).

L'analyse DMA permet l'étude du phénomène de relaxation primaire des matériaux viscoélastiques par l'application de sollicitations sinusoïdales de faibles amplitudes. La réponse d'un matériau viscoélastique à une contrainte sinusoïdale appliquée, est décalée d'un angle de déphasage δ . La relaxation (α) est souvent associée à la température de transition vitreuse. Celle-ci peut être déterminée par la température correspondante au maximum (pic) de la courbe de $\text{Tan}(\delta)$. La fréquence de sollicitation influence fortement la détermination de la température de relaxation (α) qui sont respectivement de 123,1°C pour 0,3 Hz, de 125,3°C pour 1 Hz, 128,7°C pour 3 Hz et 130,4°C pour 10 Hz. Le module réel E' , est relativement constant dans la zone vitreuse, jusqu'à 105°C, pour les 4 fréquences de sollicitation testées, il chute ensuite de 2,5 décades durant la transition vitreuse. Le début de la chute du module E' se situe à 112,5°C pour 0,3 Hz.

2.1.3 Viscosité : ex situ et in situ

2.1.3.1 Viscosité ex situ

La viscosité du polymère a été déterminée à une température de 230°C (température d'injection de l'ABS), au moyen d'un rhéomètre capillaire à deux fourreaux Malvern® RH2000 (voir Figure 2-5) suivant le protocole de la norme ISO 11443. Ce rhéomètre est dit à vitesse contrôlée [204], il permet des caractérisations dans une large gamme de vitesse de cisaillement 100 à 11000 s⁻¹, à l'inverse d'autres types de rhéomètre (configuration plan/plan par exemple).

Le polymère, sous forme de granulé est préalablement étuvé 2 h à 80°C, puis il est introduit dans chaque réservoir cylindrique et compacté avec une précontrainte. Lorsque la température des cylindres est revenue dans les tolérances attendues (équilibre thermique, délai de 5 mn), les pistons des deux réservoirs sont alors actionnés et déplacés à la vitesse définie. Les capteurs présents en bas de chaque cylindre, enregistrent la pression en instantanée, ils fonctionnent dans la gamme de pression de 3,5 - 68,9 MPa. Après que la pression mesurée soit stable (10 points consécutifs de mesure avec moins de 0,2 % d'écart), la vitesse des pistons est augmentée pour une nouvelle mesure.

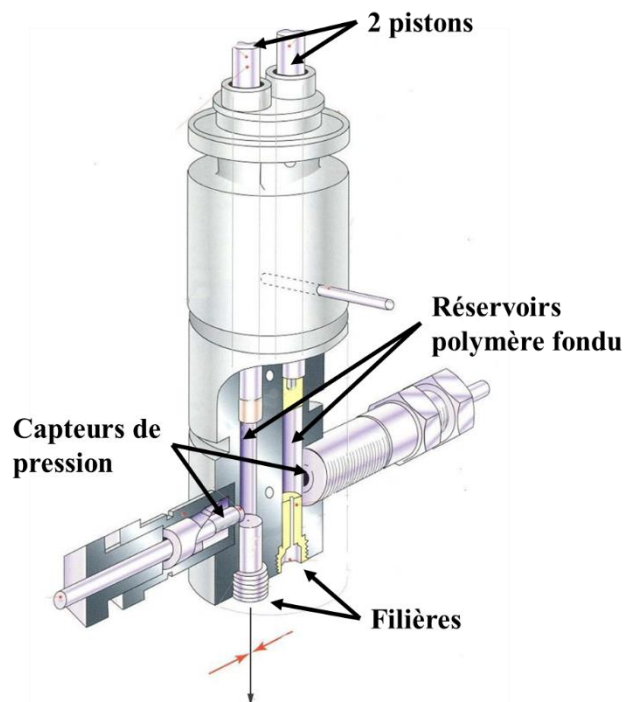


Figure 2-5: Schéma du rhéomètre à deux fourreaux Malvern RH2000 [205].

L'intérêt d'un rhéomètre avec deux fourreaux est d'effectuer en même temps deux mesures avec des filières différentes. Lorsque les deux filières ont le même diamètre de capillaire dont l'une a une longueur considérée comme nulle (ici de 0.25 mm), il est possible de calculer la correction de Bagley [206] en dynamique. La correction de Bagley, permet de corriger les effets d'entrée dans le capillaire car le capteur de pression est positionné dans le réservoir avant le capillaire, ce qui engendre une erreur sur la valeur de la contrainte de cisaillement à la paroi. De plus, en fonction de l'installation, une légère correction de la pression P_0 , mesurée dans le fourreau comportant la filière courte, est réalisée à partir de l'expression [205] :

$$P_0 = P_S - \frac{P_L - P_S}{L_L - L_S} L_S \quad (\text{Eq. 2-1})$$

Où, P_S est la pression mesurée dans le cylindre de la filière courte, P_L la pression mesurée dans le fourreau de la filière longue, L_L la longueur de la filière longue, L_S la longueur de la filière courte (ici 0,25 mm). D'où le calcul de la contrainte de cisaillement à la paroi corrigée avec :

$$\tau_w = \frac{(P_L - P_0)R_c}{2L_L} \quad (\text{Eq. 2-2})$$

Où, R_c est le rayon du capillaire des filières. La correction de Rabinovitch pour un fluide non-newtonien et une géométrie cylindrique permet de modifier la loi de Poiseuille et de calculer la vitesse de cisaillement réelle :

$$\dot{\gamma} = \frac{3n + 1}{4n} \frac{4Q}{\pi R_c^3} \quad (\text{Eq. 2-3})$$

Où : Q est le débit, n l'indice de pseudo plasticité, R_c le rayon du capillaire. La viscosité corrigée η_c , est alors calculée ainsi :

$$\eta_c = \frac{\tau_w}{\dot{\gamma}} \quad (\text{Eq. 2-4})$$

Pour implémenter la viscosité du polymère fondu η , on utilise la loi de comportement Cross-WLF, définie par les équations suivantes :

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 + \left(\frac{\eta_0 \dot{\gamma}}{\tau^*}\right)^{1-n}} \quad (\text{Eq. 2-5})$$

$$\text{Avec } \eta_0 = D_1 \exp\left(\frac{-A_1(T-T_g)}{A_2+(T-T_g)}\right) \quad (\text{Eq. 2-6})$$

$$A_2 = A_3 + D_3 P \quad (\text{Eq. 2-7})$$

$$\text{Et } T_g = D_2 + D_3 P \quad (\text{Eq. 2-8})$$

Où :

η_0 : viscosité du polymère fondu avec un cisaillement nul correspondant au plateau Newtonien,

n : indice de pseudo plasticité (indice de la loi puissance),

τ^* : contrainte de cisaillement critique qui est le point de changement de comportement du polymère après le plateau Newtonien,

$\dot{\gamma}$: vitesse de cisaillement

T : température d'essai du polymère,

T_g : température de transition vitreuse,

P : pression mesurée,

$D_1, A_1, A_2, A_3, D_2, D_3$: coefficients liés au polymère

Les mesures effectuées nous ont permis de valider les données rhéologiques implémentées dans la base de données Moldflow®.

2.1.3.2 Viscosité in situ

Lors de l'injection du polymère à 230°C dans l'outillage, la présence de deux capteurs de pression dans l'empreinte de l'éprouvette haltère ont permis de relever les pertes de charges à la fin de la phase de remplissage (à la commutation). A partir de la loi de Poiseuille, on détermine la contrainte de cisaillement (Eq. 2-9) et la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$, ajustée par la correction de Rabinovitch pour un fluide non-newtonien dans une section rectangulaire (Eq. 2-10). On peut alors déterminer la viscosité in situ, par le rapport $\eta = \tau / \dot{\gamma}$.

$$\tau = \frac{\Delta P \cdot W \cdot h}{2L_d(W + h)} \quad (\text{Eq. 2-9})$$

$$\dot{\gamma} = \frac{2n + 1}{3n} \frac{6Q}{Wh^2} = \frac{2n + 1}{3n} \frac{6\Delta x}{h \Delta t} \quad (\text{Eq. 2-10})$$

Q est le débit, n l'indice de pseudo plasticité, W la largeur équivalente de la zone de calcul, h l'épaisseur de paroi et L_d la distance entre les 2 capteurs (la longueur d'écoulement).

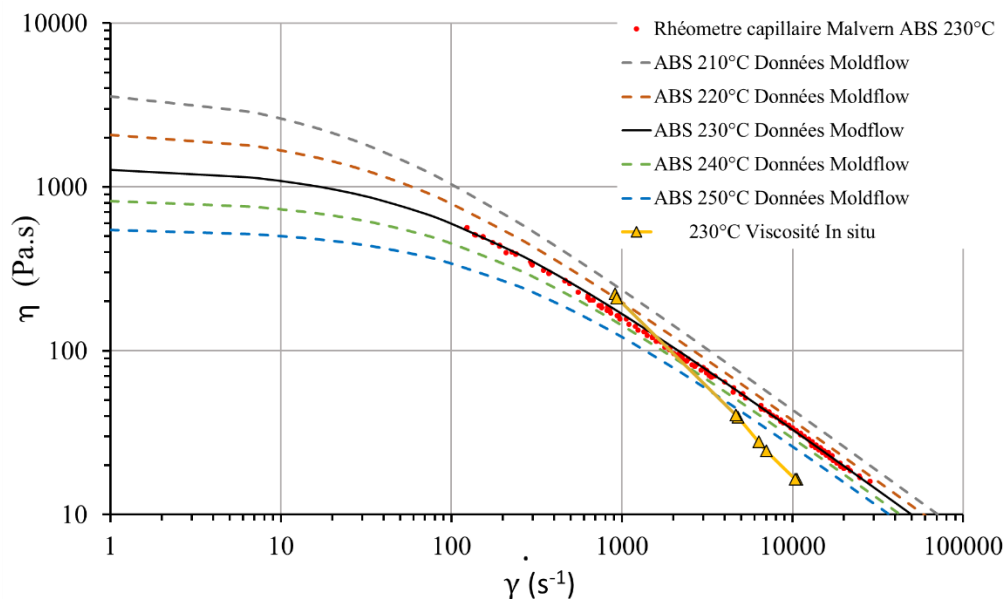


Figure 2-6: Comparaison courbes de viscosité issues des données rhéologique du logiciel Moldflow et des mesures au rhéomètre capillaire et des calculs de viscosité in situ.

La viscosité mesurée in situ, représentée sur la Figure 2-6, est plus élevée aux basses vitesses de cisaillement et chute plus rapidement que la viscosité mesurée au rhéomètre capillaire pour les vitesses de cisaillement au-delà de 2000 s⁻¹. En effet, l'injection d'un polymère dans un moule froid a deux conséquences : aux faibles vitesses de cisaillement (vitesses d'injection) les échanges thermiques entre le moule et le polymère font chuter la température du polymère et donc augmenter sa viscosité, à de plus hautes vitesses de cisaillement, l'interface gaine solide-veine fluide présente de fortes contraintes de cisaillement qui génèrent de l'auto-échauffement, et entraînent une perte de viscosité plus importante.

2.1.4 Température de non-écoulement

Afin de déterminer une valeur expérimentale de cette température critique de non-écoulement nous avons effectué des essais sur un appareil d'indice de fluidité de marque Dynisco modèle D4004DE. Le polymère a été étuvé au préalable 2 heures à 80°C. La filière utilisée est celle qui est standardisée de 2,095 mm de diamètre. Nous avons appliqué la force correspondante aux pressions mesurées par le capteur situé après le seuil lors des essais d'injection dans l'empreinte de visualisation de l'outillage. Les pressions mesurées se situaient entre 2 et 2,5 MPa. Une masse de 0,87 kg a donc été appliquée. Il est impossible, lors de cet essai, de prélever une masse écoulee de polymère ; le déplacement du piston a donc été suivi avec un micromètre Mitutoyo, avec une précision de 1/100 mm, et les valeurs sont données pour 45 minutes d'écoulement.

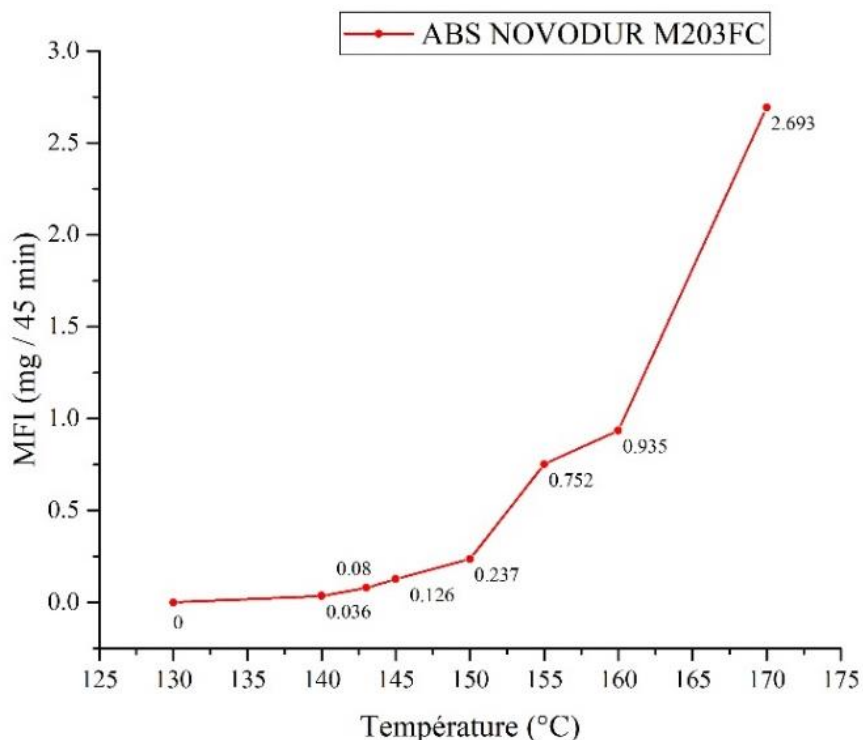


Figure 2-7: Courbe des valeurs de MFI (Melt flow index) en fonction de la température d'essais.

La température exacte de non-écoulement est difficile à déterminer, cependant nous avons constaté un net ralentissement de l'écoulement aux températures inférieures à 145°C (Figure 2-7). Nous situons donc la température de no flow T_{NO} , pour l'ABS Novodur, située entre 130 et 140°C, avec notre précision de mesure.

2.2 L'outillage d'injection

La conception détaillée de l'outillage d'injection est décrite au chapitre 3 de ce mémoire. Le premier outillage d'injection, utilisé (travaux de thèse de Julie Vera, voir article en annexe 4 section 4.1.2.4), a été conçu avec des inserts interchangeables. Un des critères fonctionnels lors de la conception de ce deuxième moule était de pouvoir réutiliser les inserts déjà usinés. La carcasse de l'outillage de visualisation est en P20 (40 Cr Mn Mo 7). L'acier des inserts est un acier inoxydable X105CrMo17.

2.3 Texturation des inserts

2.3.1 Texturation des inserts de l'empreinte haltère

La texture étudiée sur cet insert, a été réalisée au moyen d'un laser femtoseconde sur la plateforme Manutech-USD (Saint-Etienne, France). La texture choisie comporte des rainures orientées perpendiculairement au sens de l'écoulement du polymère. Ce choix est motivé par la recherche d'une texture plus difficile à remplir tout en présentant une éventation « naturelle ». La zone texturée fait 8 mm sur 8 mm, située au milieu de la longueur de l'éprouvette haltère. Les rainures sur l'insert sont de 30 µm de profondeur, 50 µm de large avec un pas de 100 µm.

2.3.2 Rainure de l'empreinte de visualisation

L'empreinte particulière qui a été réalisée pour étudier par visualisation l'écoulement dans une texture, est rectangulaire, et mesure 6 mm de large, 5 mm d'épaisseur et 80 mm de longueur. La rainure dans cette empreinte, représentant le motif d'une petite texture, a été usinée par électroérosion à fil. Elle est située au milieu de la longueur et mesure 370 µm de large et 1350 µm de profondeur.

2.4 Les presses à injecter

Deux presses à injecter ont été utilisées lors de ces travaux. Leurs caractéristiques sont présentées dans le Tableau 2-3.

Tableau 2-3: Caractéristiques des deux presses à injecter utilisées lors des expérimentations.

	Fanuc Roboshot a-S30ia	Sumitomo Demag Systec 35-200
Technologie	Electrique Servos moteur + courroies	Hydraulique (Vérins)
Force de fermeture (KN)	300	350
Diamètre de vis (mm)	22	25
Précision (mm)	0.01	0.1
Réactivité (s)	0.01	0.1
Clapet anti-retour	A course réduite	Standard
Débit max d'injection (cm ³ /s)	199	50
Pression d'injection max (MPa)	220	280
Vitesse de vis max (mm/s)	518	101
Profil de vis	Standard (Fanuc)	Standard (Demag)
Rapport L / D de la vis	22,5	20

2.5 Mesures d'angle de contact

Des mesures d'angle de contact ont été réalisées sur la texture composée de microrainures de l'éprouvette haltère (Figure 2-9) afin de caractériser la fonctionnalisation de la surface, notamment vis-à-vis des propriétés de mouillage obtenues. Elles ont été réalisées sur l'insert en métal et sur les pièces injectées au moyen d'un goniomètre de marque Krüss DSA 305 (Figure 2-8). Les conditions de mesure sont : zoom x 2, 80 % de luminosité, et 2 μ l d'eau déposé.

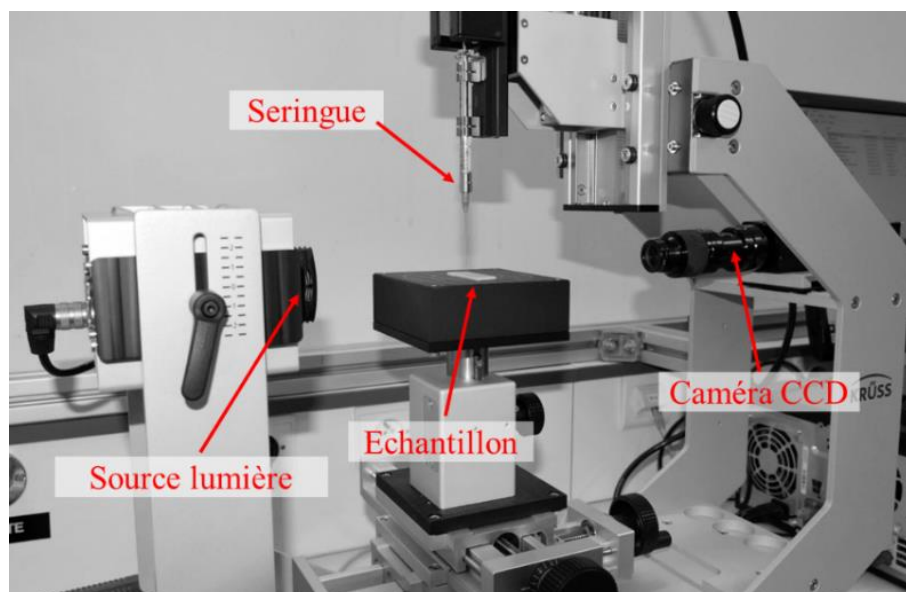


Figure 2-8: Goniomètre Krüss DSA 305.

2.6 Caractérisations topographiques

Les motifs étudiés sont de quelques dizaines de micromètres, l'interférométrie optique a été choisie. L'interféromètre utilisé, pour toutes les mesures, est un microscope confocal GT-K1 de marque Bruker®, qui présente une résolution verticale de 3 nm avec le mode VSI (Vertical Scanning Interferometer). Les mesures sont effectuées au minimum 24 h après moulage.

Des observations sur microscope optique de marque Kayence, modèle VX 6000, à grande profondeur de champ ont été réalisées afin de compléter ces mesures d'interférométrie.

2.6.1 Texture de l'empreinte haltère

Afin d'analyser les mêmes zones sur la pièce et sur l'insert, un repère a été gravé sur l'empreinte lors de la texturation laser (Figure 2-9). Les mesures d'interférométries ont été effectuées avec l'objectif x 50 avec des lentilles VOF x 0.55, en lumière verte sur 5 zones réparties sur la texture.

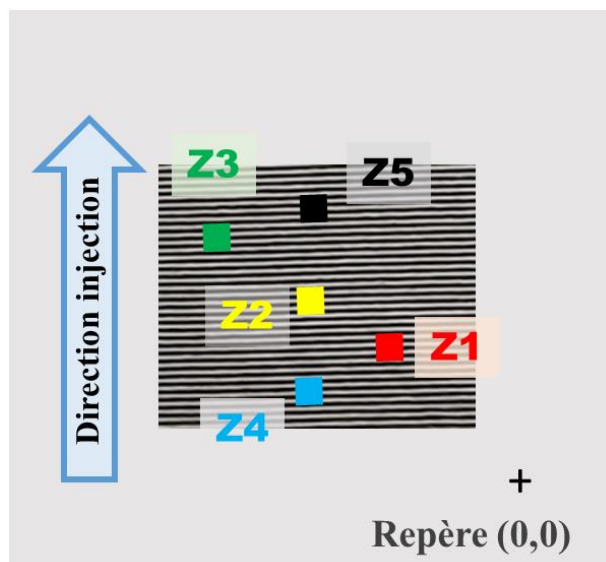


Figure 2-9 : Texture sur l'insert de l'éprouvette haltère avec les 5 zones de mesure.

Les réplifications sont évaluées par un taux de réplication R , rapport de la hauteur répliquée H_R , sur la profondeur de la texture H_t , ainsi que par le rapport des surfaces transversales répliquées sur la surface de la rainure dans la même zone considérée (voir Figure 2-10). Chaque zone est repérée en coordonnées X, Y grâce au repère de référence (0,0) répliqué sur chaque échantillon plastique. Les différentes mesures effectuées ont mis en évidence une homogénéité des résultats de réplication sur toute la surface texturée et les rapports des hauteurs sont similaires aux rapports des surfaces. Les résultats de réplication utilisés sont issus de la moyenne du rapport des hauteurs des différentes zones.

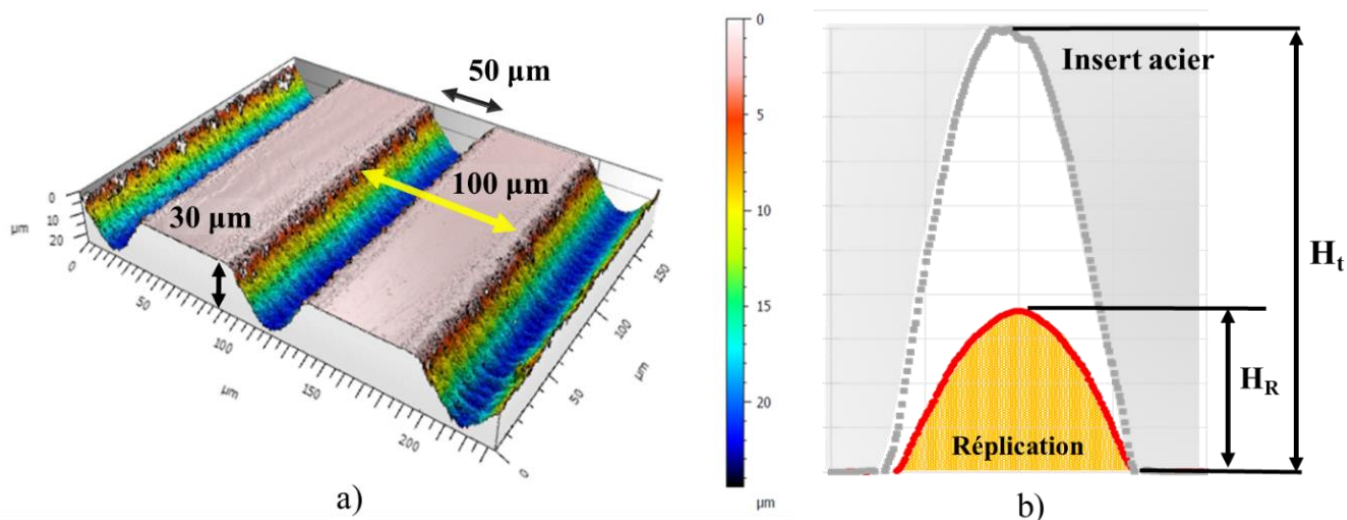


Figure 2-10: a) Image des rainures de l'empreinte obtenue par interférométrie et traitée avec le logiciel MountainMap®. Rainures de 30 μm de profondeur, de 50 μm de large et de 100 μm de pas. b) Profondeur de la texture de l'empreinte, H_t , et hauteur de la réplification de la pièce plastique, H_R .

2.6.2 Rainure de visualisation

La profondeur de la rainure de l'empreinte (Figure 2-11) et la hauteur de rainure répliquée sur les pièces injectées lors des essais de visualisation ont été mesurées avec le mode VSI (Vertical scanning interferometer), en lumière verte et avec l'objectif x 5, avec des lentilles VOF x1.

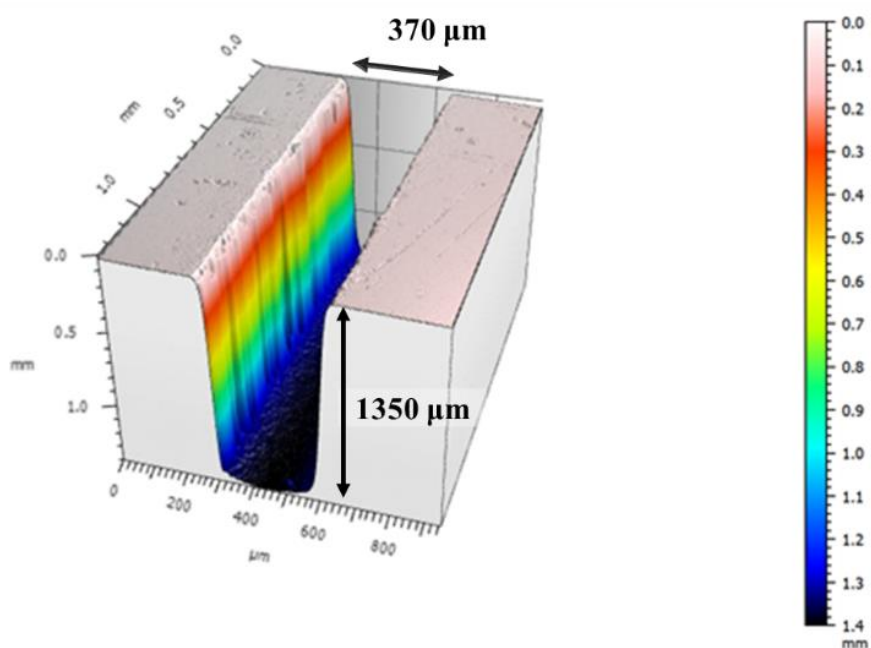


Figure 2-11: Image de la micro-rainure de l'éprouvette rectangulaire de visualisation obtenue par interférométrie et traitée avec le logiciel MountainMap®.

2.6.3 Analyse des mesures topographiques

2.6.3.1 Empreinte haltère

Les mesures effectuées, par interférométrie, sur les 5 zones mesurées (Figure 2-9) sur chaque échantillon ont été traitées avec le logiciel MountainMap® Premium 7.4.8964. Ce logiciel permet la mise en place d'une routine de traitement des fichiers topographiques. Pour cela il faut choisir différents opérateurs successifs qui vont recalculer les topographies brutes. On applique tout d'abord un redressement de la surface par l'utilisation d'un plan des moindres carrés. Cet opérateur calcule l'équation du plan qui minimise la somme des carrés des distances élémentaires. Cela permet d'obtenir un redressement optimal de la partie plane de la topographie. Le deuxième opérateur permet le rebouchage des points non-mesurés, ainsi chaque point non-mesuré est remplacé par une valeur obtenue d'après les points valides environnants. Dans une première étape, une analyse de l'uniformité de la texture d'une surface de 8mm x 8mm a été effectuée. Les 5 profils moyens non-corrigés ont été analysés entre eux, ainsi qu'avec des mesures effectuées avec un microscope confocal de la Plateforme Manutech. Les résultats obtenus sont identiques (Figure 2-12). Il a été considéré que la moyenne des hauteurs des 5 zones était représentative à la fois de la profondeur de l'ensemble de la texture sur l'insert et de l'ensemble des hauteurs répliquées sur la pièce injectée.

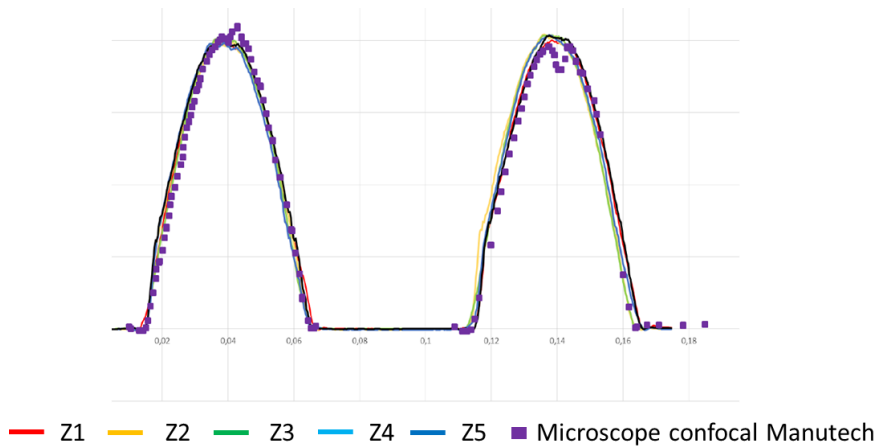


Figure 2-12: Comparaison des profils moyens de la surface texturée en 5 zones distinctes et comparaison avec la mesure en microscopie confocale de la Plateforme Manutech.

Dans un deuxième temps, un profil « zigzag » est ensuite tracé et permet de déterminer la topographie locale avec 5 plans de coupe, Figure 2-13 a et b. L'analyse des hauteurs des rainures est réalisée par l'outil de mesure de hauteur de marche en mode automatique. La moyenne de ces 5 hauteurs correspond à la valeur d'une zone de mesure sur la texture (Figure 2-14).

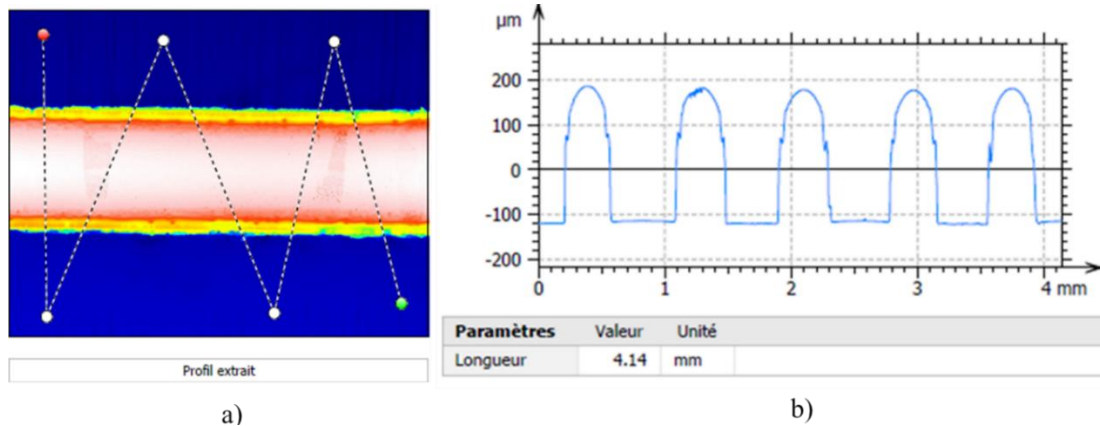


Figure 2-13: a) Profil « zigzag » permettant de générer 5 plans de coupe. b) Profils topographiques correspondant aux 5 plans de coupe.

Les valeurs obtenues avec l'utilisation des profils moyens et celles obtenues avec la méthode du profil zigzag, suivi de l'opérateur hauteur de marche en automatique, sont identiques. Cette dernière méthode a été retenue pour l'analyse de la texture sur l'insert et sur les textures répliquées.



Figure 2-14: Détermination de la hauteur de marche sur les coupes issues du profil en zigzag, exemple sur une pièce en ABS.

2.6.3.2 *Rainure de l'empreinte visualisation*

L'analyse topographique de la rainure de visualisation a été effectuée avec l'utilisation du profil moyen sur l'insert et sur les pièces injectées. Le milieu de la rainure mesurée en interférométrie et traitée par le logiciel MountainMap® a été découpée en 1250 profils distant de 1 μm . Le profil moyen est calculé à partir de ces 1250 profils. La mesure de hauteur de marche moyenne du profil calculé a été extraite.

2.7 Simulation numérique

Des études de simulation numériques ont été réalisées avec le logiciel commercial Moldflow® Synergy 2019.0.5. Ce logiciel permet d'étudier les différentes phases du cycle d'injection d'un polymère dans un outillage. Une empreinte rectangulaire a été considérée afin de comparer les résultats de la visualisation de l'écoulement dans la microrainure avec ceux obtenus en simulation.

2.7.1 *Maillage avec le logiciel COMSOL®.*

Une des premières problématiques rencontrées pour simuler les phénomènes en micro-injection et en particulier, ceux prenant en compte la texturation d'une pièce dite macro par des motifs micro ou nanométriques, est la finesse du maillage à générer. L'objectif étant d'obtenir une densité de maillage dans la microforme permettant une simulation précise, tout en conservant un nombre d'éléments compatibles avec un temps de calcul raisonnable, et de ne pas créer de dysfonctionnement lors des calculs du logiciel Moldflow. Rytka [87] conseille de ne pas dépasser 9 Millions d'éléments dans la totalité du modèle. Les zones de transition du maillage entre la pièce macro et la rainure micrométrique de notre modèle, sont auto-adaptatives et la taille des mailles diminuent peu à peu. Afin de gérer au mieux cette transition, le maillage a tout d'abord été effectué avec le logiciel COMSOL® Multiphysics, puis implémenté dans Moldflow.

Le maillage choisi est un maillage 3D de mailles tétraédriques. Un raffinement poussé de la rainure a été utilisé afin d'obtenir des résultats suffisamment précis aussi bien dans la largeur de la rainure que dans sa profondeur. Le maillage a été réalisé sur deux domaines distincts. La pièce et son alimentation ont été maillées (Figure 2-15) avec un maximum de dimension des éléments de 6 mm. Ce maillage a été ensuite affiné 3 fois en divisant la longueur la plus importante des mailles. Le nombre d'éléments sur cette partie est de 1,822 million d'éléments. La partie rainure a été maillée avec un maximum de taille des éléments de 0,03 mm (soit 30 μm) et un raffinement supplémentaire des bords avec un facteur de 0,35. Le nombre d'éléments de la rainure est de 1,642 million. La longueur globale des arêtes des mailles sur l'ensemble du maillage est de 28 μm .

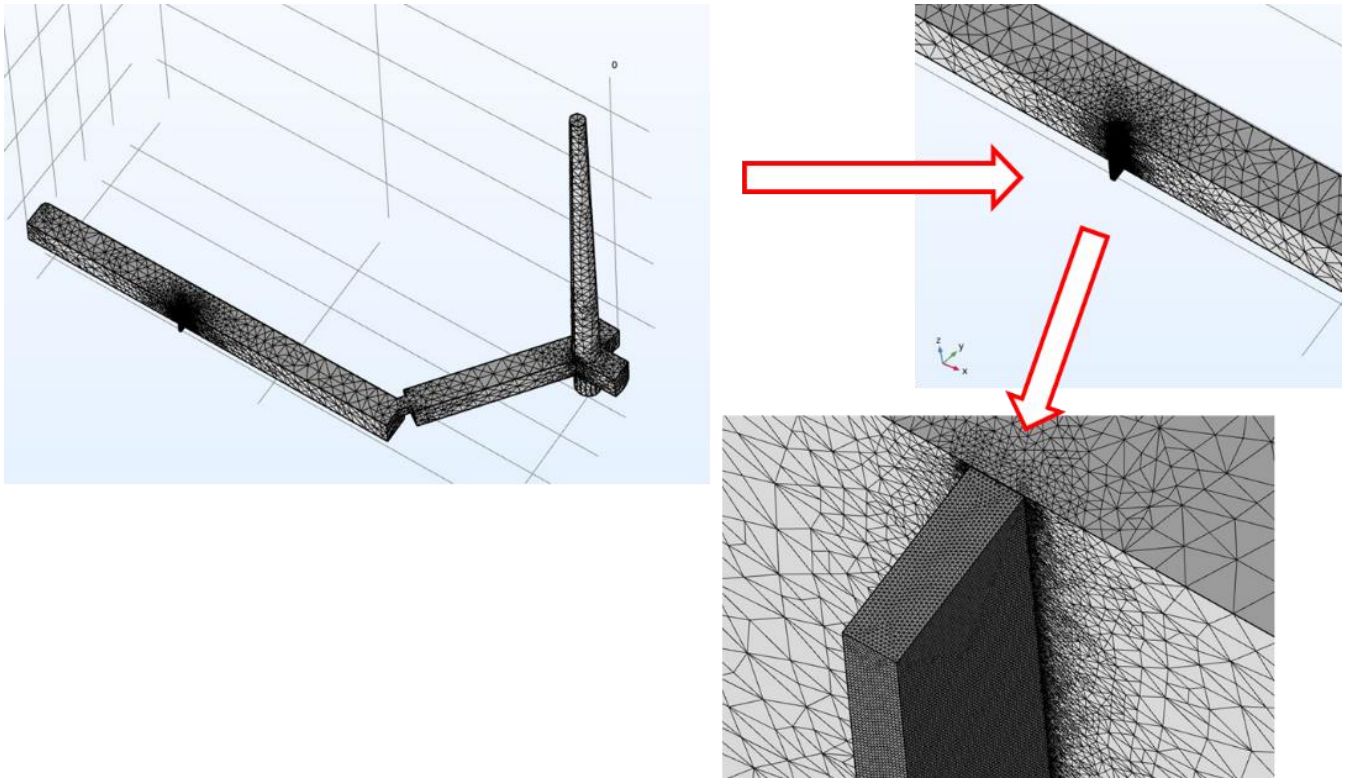


Figure 2-15: *Maillage tétraédrique effectué avec le logiciel Comsol de la pièce et de son alimentation avec le raffinement de la rainure.*

2.7.2 Maillage dans Moldflow®

2.7.2.1 Implémentation du maillage pièce et alimentation

La recherche bibliographique sur la simulation en micro-injection a mis en évidence la nécessité d'effectuer un maillage 3D (mailles tétraédriques pour ce code de calcul) de la pièce et de son alimentation, et d'intégrer l'outillage afin d'utiliser le module de calcul en éléments finis de refroidissement appelé Cool FEM. L'écoulement dans la microrainure ne peut être précisément étudiée et en particulier la hauteur d'écoulement qu'à la condition d'une densité de mailles suffisante. Cette densité de maillage est visible sur le modèle implémenté sur la Figure 2-16, le nombre d'éléments dans la hauteur et l'épaisseur est suffisant pour évaluer précisément les hauteurs et les vitesses d'écoulement.

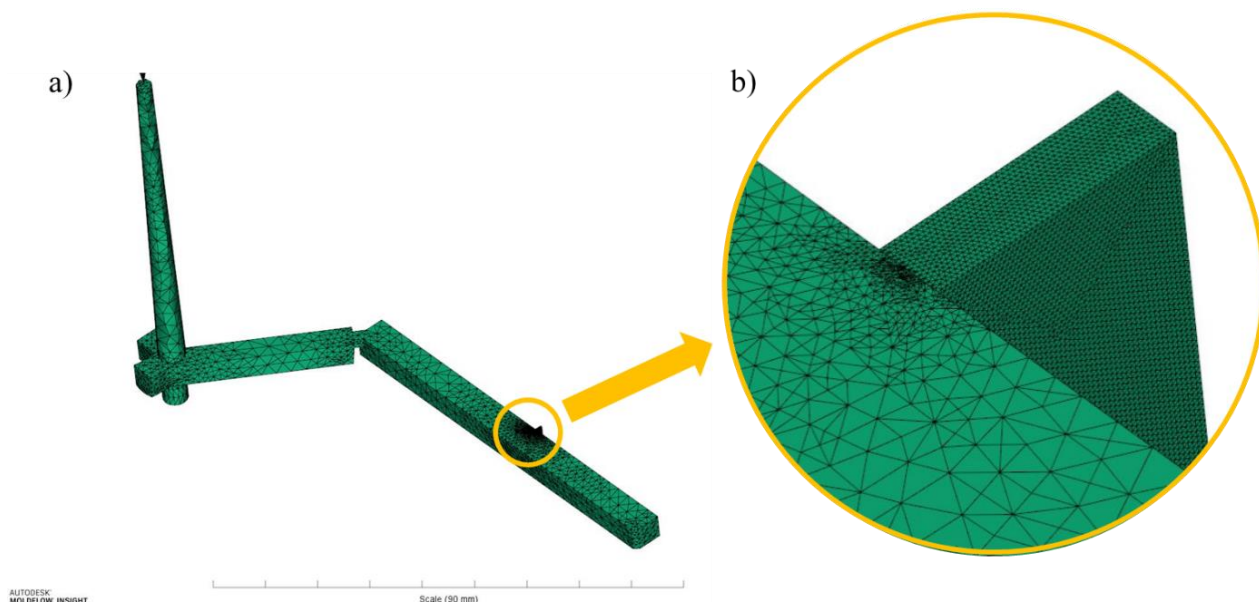


Figure 2-16 : *Maillage 3D Moldflow de la pièce, du canal d'alimentation, et de la carotte. a) Cavité complète. b) Détail du maillage de la microrainure.*

2.7.2.2 Maillage de l'outillage

Le maillage de l'outillage a été effectué avec le logiciel Moldflow® après importation du modèle Catia® des plaques porte empreinte de la partie fixe et de la partie mobile. Le maillage initial a été affiné dans la zone de la rainure avec des mailles de longueur d'arêtes globale de 0,16 et un minimum de 40 éléments dans l'épaisseur. Le maillage de l'outillage représente 2,75 millions d'éléments (Figure 2-17).

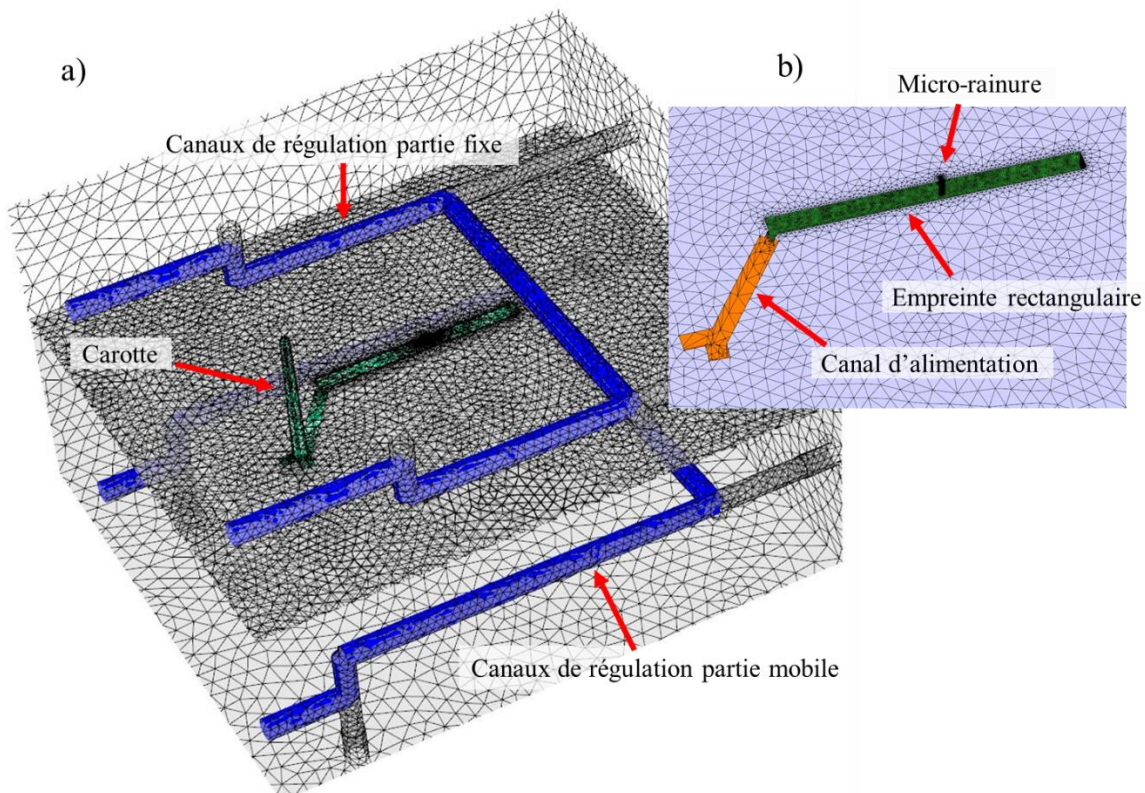


Figure 2-17: *a) Vue en coupe du maillage des deux plaques porte empreintes de l'outillage avec les canaux de régulation (en bleu). b) Détail du maillage de l'empreinte rectangulaire et de la microrainure.*

2.7.3 Les conditions limites du calcul

Les résultats des mesures des vitesses de visualisation de l'écoulement dans la pièce rectangulaire, sous la rainure, ont été implémentés comme données d'entrée du calcul Moldflow. L'intérêt de cette méthodologie est de s'affranchir des écarts de simulation en amont de l'écoulement dans la rainure. Les essais de visualisation se sont concentrés sur la phase de remplissage de l'empreinte et ces sous-remplissages ont été simulés avec le logiciel. Le Tableau 2-4 et le Tableau 2-5 regroupent les données d'entrées du calcul et le paramétrage du logiciel.

Tableau 2-4: Données d'entrée du calcul de simulation sur Moldflow.

Données d'entrées du calcul	Unités	Valeurs
Volume de remplissage	%	92,3
Température moule	°C	35, 70
Température matière	°C	230
Temps de maintien	s	0
Pression de maintien	MPa	0
Vitesse du fluide (eau) de régulation	l/min	40

Tableau 2-5: Paramétrage choisi pour les calculs Moldflow.

Paramétrage du logiciel	Par défaut dans Moldflow	Valeurs modifiées
Minimum d'éléments à travers l'épaisseur	6	40
Nombre de couches dans l'épaisseur	12	
% maximum de remplissage par pas de calcul	4	0,2
% maximum de temps de maintien par pas de calcul	2	0,1
h_{tc} au remplissage de la rainure ($W.m^{-2}.K^{-1}$)	5000	7700, 30 000
h_{tc} au remplissage de la macropièce ($W.m^{-2}.K^{-1}$)	5000	
T_{trans} °C	95	
Nombre de pas de calcul de détermination de la température de la pièce (solveur de conduction)	16	50

Les calculs sont effectués avec les deux types de solveurs disponibles, le solveur de conduction (conduct solver) et le solveur de flux de chaleur (flow solver). Le résultat « velocity XY » de Moldflow a été utilisé afin de déterminer l'évolution de la vitesse du front de matière en fonction de la profondeur d'écoulement dans la microrainure. Les nœuds (20) utilisés pour l'analyse de ce résultat Moldflow ont été choisis au centre de la microrainure et sont régulièrement espacés dans la hauteur sur l'axe 1 de la Figure 2-18. Le résultat velocity XY représente la vitesse instantanée en fonction du temps au nœud considéré, et c'est la première valeur non-nulle qui a été relevée (vitesse du front de matière).

Le résultat « temperature, part (transient) : XY plot » indique la température de la pièce pendant le temps de cycle (température de la pièce en fonction du temps) avec le calcul en régime transitoire. C'est un résultat obtenu au moyen des calculs de refroidissement en cool FEM (éléments finis) de Moldflow qui prennent en compte les valeurs des coefficients de transfert thermique (h_{tc}) moule-polymère. Le graphique « XY plot » permet de récupérer la valeur au nœud considéré. Vingt nœuds ont été choisis, régulièrement répartis dans l'épaisseur de la microrainure, sur l'axe 2 qui est situé à 0,2 mm de la base de la rainure (Figure 2-18). Le temps pour atteindre la valeur de T_{trans} a été relevé à chaque nœud, et a permis de réaliser les graphiques temps pour atteindre T_{trans} en fonction de la position dans l'épaisseur de la microrainure présentés au chapitre 5 (Figure 5-9).

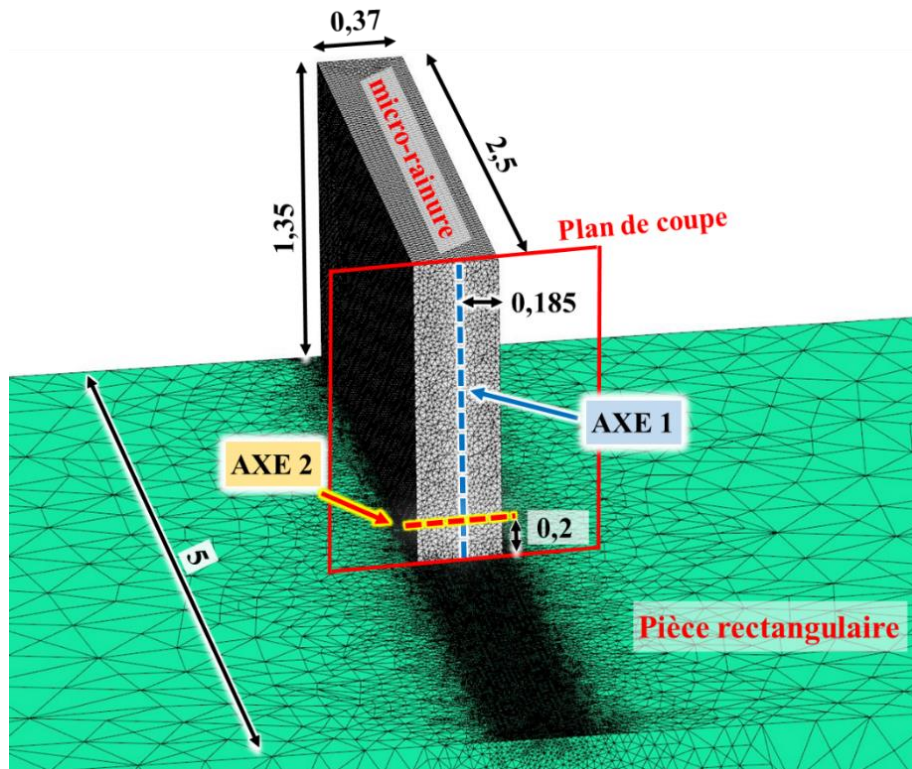


Figure 2-18: Position des nœuds utilisés pour l'analyse des calculs du logiciel Moldflow. Coupe du maillage sur un plan au milieu de l'épaisseur de 5 mm de la pièce « macro ». Tous les nœuds sont sur ce plan de coupe. Axe 1 indique la position des nœuds utilisés pour le résultat « velocity XY » (au centre de la largeur de la rainure). Axe 2, situé à 0,2 mm de la base de la microrainure, position des nœuds utilisés pour le résultat « temperature, part (transient) : XY plot ».

Chapitre 3.

Conception de l'outillage d'injection et méthodologie expérimentale

3.1 Conception de l'outillage d'injection avec dispositif de visualisation in situ

3.1.1 Le cahier des charges de l'outillage et du dispositif de visualisation

L'outillage à réaliser devait répondre aux différents critères définis par l'étude bibliographique :

- Un suivi in situ des paramètres d'injection par capteurs de pression et de température.
- Une mise en place d'inserts interchangeables pouvant être polis, usinés ou texturés sans nécessité de démontage de l'outillage.
- Une interchangeabilité entre les inserts utilisés lors de la thèse de J. Vera sur le premier outillage que nous avons développé et ce nouvel outillage. En effet, l'utilisation d'un insert permet d'adapter le choix de l'acier et des traitements thermiques pouvant être étudiés au cours des différents travaux menés par l'équipe de recherche.
- Réduire les longueurs d'écoulement dans les canaux d'alimentation et ainsi limiter les pertes de charge.
- Des volumes d'empreintes suffisamment importants afin d'obtenir une plastification correcte du polymère sur les deux presses à injecter utilisées lors des expérimentations.
- Des formes de pièces simples pouvant accepter une large gamme de réglage de mise en œuvre.
- Des dimensions de seuils permettant d'appliquer une pression de maintien sur un temps très long.
- Une portabilité de l'outillage sur les deux presses à injecter présentes dans le laboratoire.
- La possibilité de mettre sous vide les différentes empreintes de l'outillage et de gérer le niveau de vide créé.
- Limiter fortement l'impact de la mise en place de la visualisation dans l'outillage, aussi bien au niveau thermique du moule que de la résistance mécanique de celui-ci.
- Permettre une visualisation en cycle, sans arrêt des essais, dû à d'éventuels problèmes de démoulage des pièces.
- Centrer la zone de visualisation sur les microtextures avec un grossissement adapté.
- Permettre une visualisation de l'avancée du front de matière dans une microforme.
- Permettre une visualisation du front de matière de l'écoulement « macro » dans la zone de la texture (microforme).
- Réduire l'épaisseur de la fenêtre de visualisation afin de limiter les distorsions des images.
- Utiliser un éclairage situé à l'intérieur du moule qui soit suffisamment performant pour permettre la réalisation d'enregistrement vidéo avec un nombre d'images par seconde élevé.
- Permettre une visualisation de l'écoulement dans les deux empreintes de l'outillage.
- Déclencher l'enregistrement vidéo en automatique par le démarrage du cycle d'injection.

3.1.2 La conception de l'outillage

3.1.2.1 Forme des pièces injectées

L'outillage comporte deux empreintes différentes qui sont injectables séparément :

- Une empreinte pour la réalisation d'une éprouvette de forme haltère d'une épaisseur de 2 mm (Figure 3-1).

- Une empreinte d'une éprouvette rectangulaire utilisée pour les essais de visualisation (Figure 3-2).

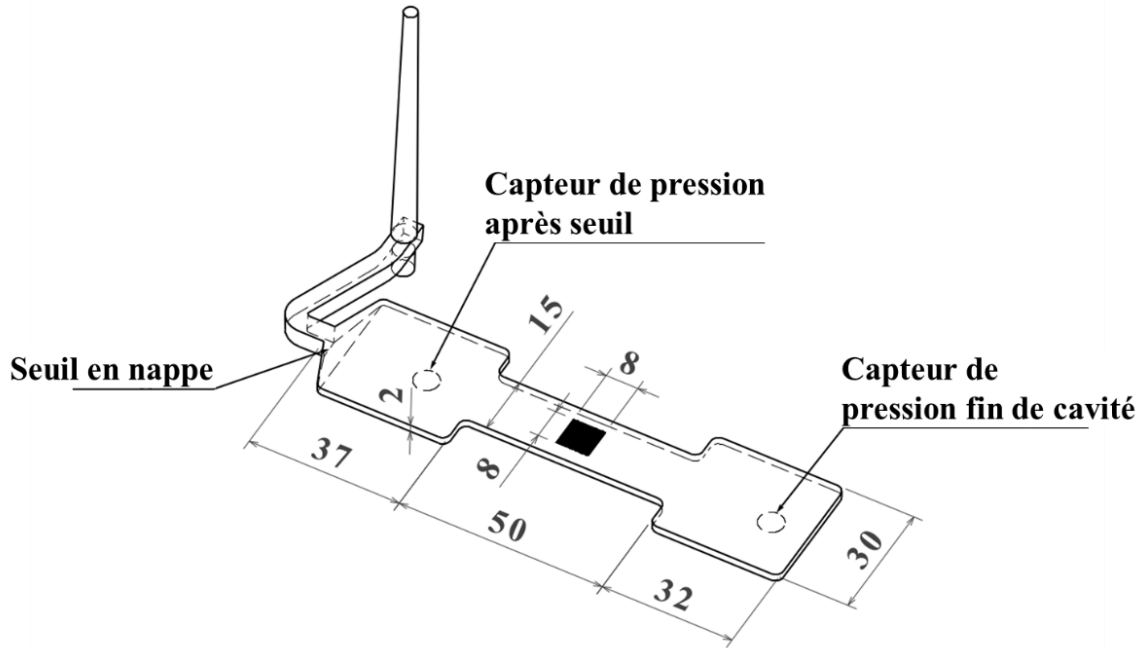


Figure 3-1: Empreinte de la pièce en forme d'haltère et son alimentation (dimensions en mm).

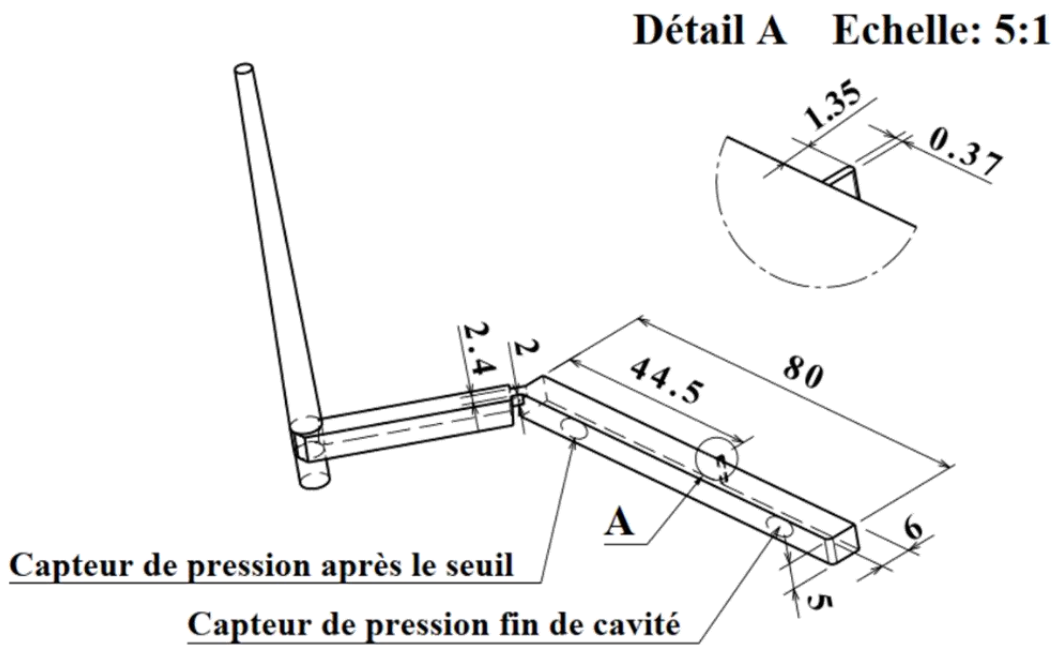


Figure 3-2: Empreinte de la pièce rectangulaire pour visualisation et son alimentation (dimensions en mm).

La conception du moule intègre des inserts rapportés (Figure 3-3) sur les deux côtés de l'outillage. L'usinage des inserts de la partie mobile intègre une partie de l'empreinte de la pièce. La texturation de l'empreinte haltère peut être réalisée sur le côté fixe du moule comme représentée sur la (Figure 3-3-a) ou coté partie mobile, (Figure 3-3-b).

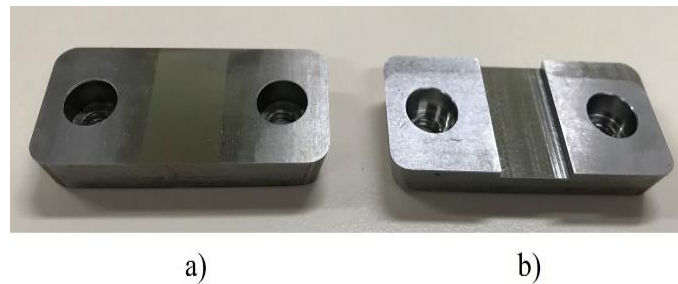


Figure 3-3: a) *Insert de l’empreinte haltère situé dans la partie fixe.* b) *Insert de l’empreinte situé dans la partie mobile avec l’usinage de la partie centrale de l’empreinte.*

La Figure 3-2 représente la pièce injectée rectangulaire (et son alimentation) utilisée lors des expérimentations de visualisation. La microrainure utilisée (détail A Figure 3-2) est de 370 μm de large et, de 1350 μm de longueur dans le sens de l’écoulement, son rapport de forme est de 3,65 et sa profondeur est de 5 mm (correspondant à l’épaisseur de la pièce rectangulaire). La microrainure est usinée dans l’insert (90 x 13 x 6mm), elle a été réalisée par électroérosion à fil (avec un fil de 250 μm de diamètre). La zone usinée a été polie au préalable avec un Ra de 0,04 μm .

3.1.2.2 Les inserts interchangeables

Les inserts, réalisés avec deux aciers différents, sont démontables à partir du plan de joint de l’outillage. Ceux de l’empreinte haltère (Figure 3-3) sont en acier inoxydable X105CrMo17. Cet acier est spécifique des outillages d’injection dans le domaine médical. La zone maximale de texturation sur l’insert est de 15 mm de large et de 28 mm de long. Cette zone est polie avant texturation avec une rugosité, $Ra = 0,04 \mu\text{m}$. Pour des raisons économiques, un acier plus classique, référence P20 (40 Cr Mn Mo 7) a été préféré pour l’insert de l’empreinte de visualisation. Cet insert est fixé sur une cale montante actionnée par des ressorts, voir Figure 3-4. Ce dispositif permettant le démoulage des microformes usinées sur l’insert, lorsque celles-ci ne comportent aucun angle de dépouille.

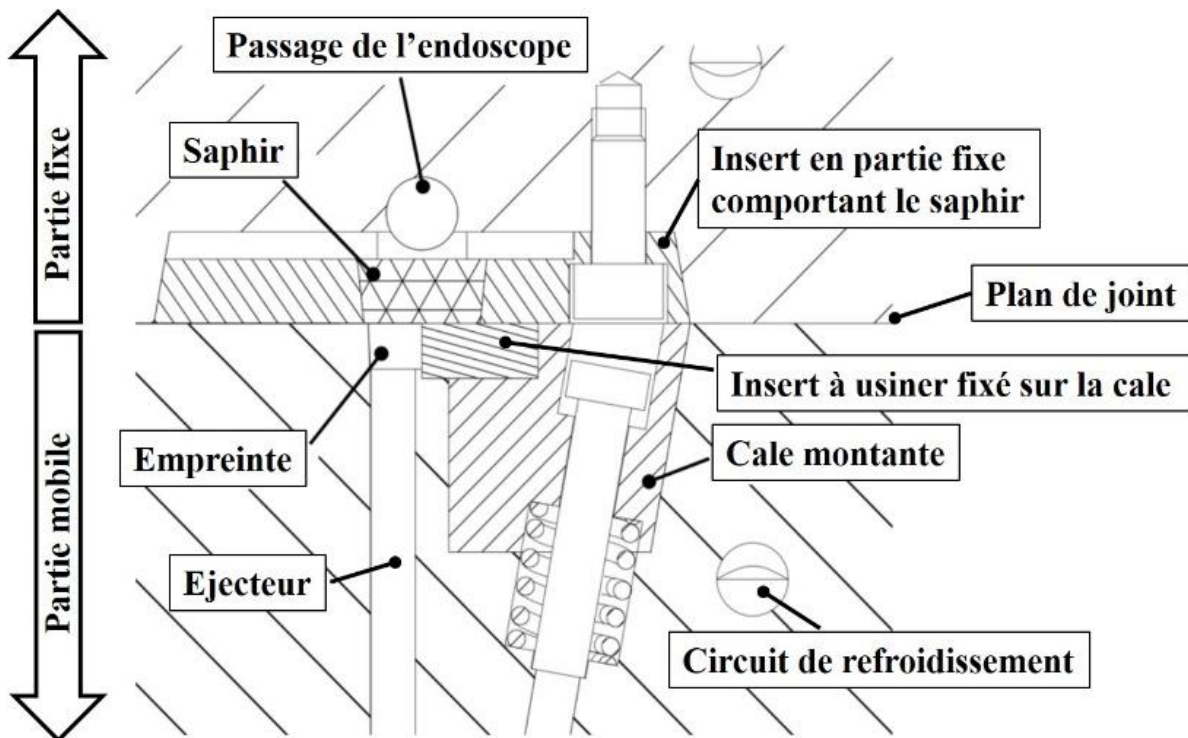


Figure 3-4 : *Implantation du dispositif de visualisation. Cale montante sur ressort comportant l'insert à usiner.*

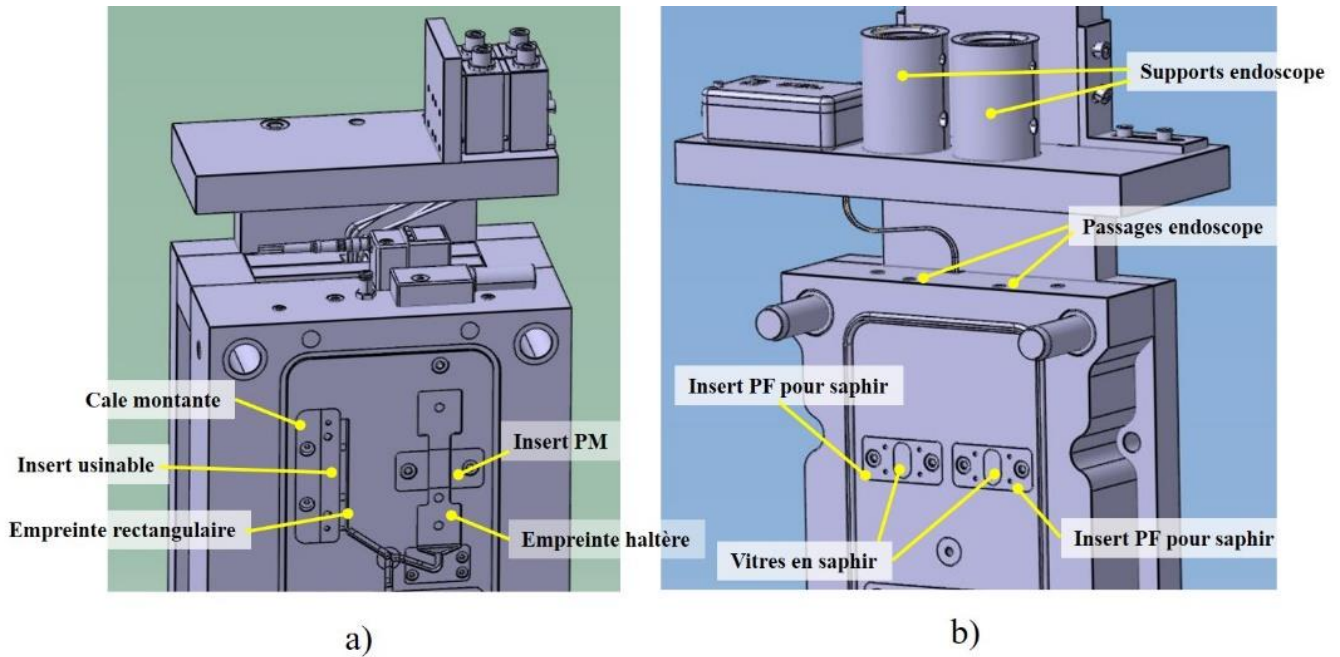


Figure 3-5: *a) Vue 3D de la partie mobile de l'outillage. b) Vue 3D de la partie fixe de l'outillage.*

Sur la Figure 3-5 est représenté, en 3D, l'outillage d'injection ouvert au plan de joint. Figure 3-5-a) La cale montante intègre l'insert usinable pour les essais de visualisation sur l'éprouvette rectangulaire. Figure 3-5-b). Les deux inserts partie fixe sont munis chacun d'une vitre en saphir, afin de permettre l'utilisation de la visualisation sur les deux empreintes. Au sein de l'outillage, des orifices de passage pour la tige rigide du boroscope ont été usinés. Une plaque fixée au-dessus de la partie fixe du moule permet la mise en place de la caméra.

4.1.2.3 Le dispositif de mise sous vide des empreintes

Le choix du dispositif de mise sous vide s'est porté sur le système CUMSA, fonctionnant avec un effet venturi. Une pression d'air de 5 à 6 bars est nécessaire pour le fonctionnement de ce dispositif. Des éjecteurs spiralés, comportant une étanchéité dynamique ont été utilisés et raccordés au réseau de vide généré par effet venturi au moyen du dispositif Vacuumjet+ (Figure 3-6-a). L'ajout d'un boîtier Cumsa Vacuum control (Figure 3-6-b) permet d'adapter le niveau de vide qui peut atteindre -900 mbar, avec un débit maximum de 60 l/min. Ce dispositif ne permet pas de dépasser une température outillage de 80°C. Le jeu usiné autour des différents éjecteurs permet l'application du vide dans les empreintes. Voir schéma d'installation Figure 3-7.



a)



b)

Figure 3-6: a) Dispositif Vacuumjet + de CUMSA. b) Boîtier de contrôle du vide Vacuum control de CUMSA.

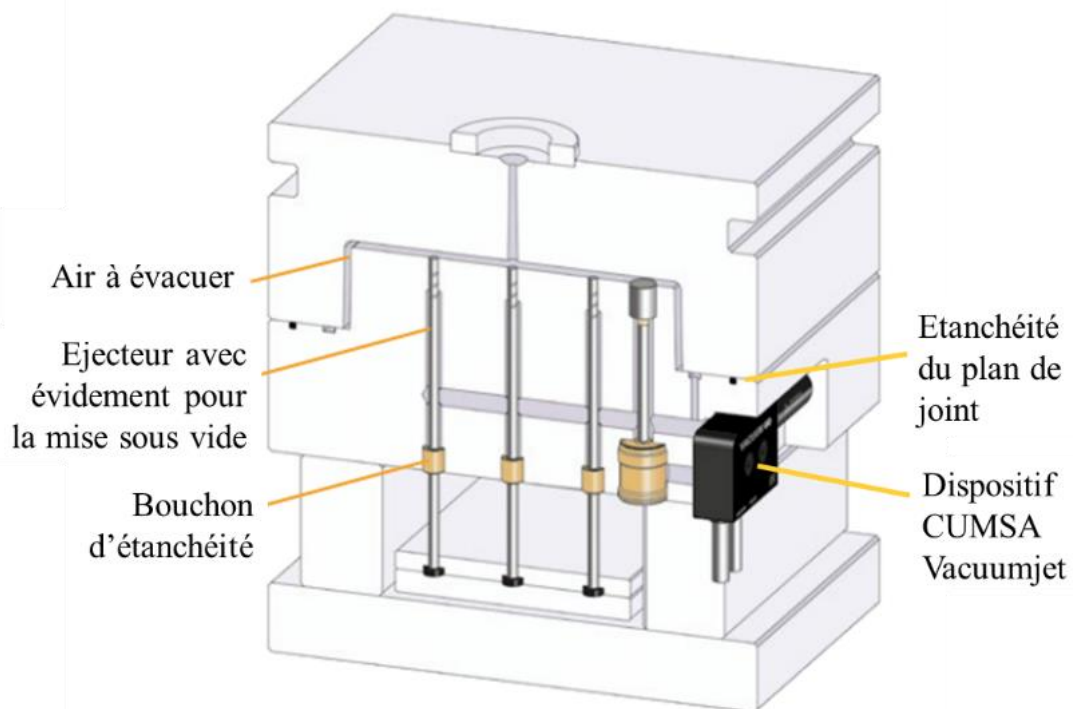


Figure 3-7: Schéma du dispositif de mise sous vide [207].

4.1.2.4 Les capteurs et le suivi des paramètres

4.1.2.4.1 Instrumentation de la presse à injecter hydraulique Demag.

Deux capteurs externes à la presse à injecter hydraulique ont été ajoutés afin de mesurer et contrôler avec une plus grande précision les paramètres d'injection :

- Un capteur de suivi du déplacement de la vis a été positionné sur la presse, c'est un Lynx™ 50" Stroke-Velocity Encoder - LE-R-50 de RJG.
- Un capteur de mesure de la pression a été placé dans le vérin hydraulique d'injection c'est un Lynx Référence : LS-H-1/4NPT-3K. Précision de 1% sur toute la plage de mesure soit de 0 à 210 bars.

4.1.2.4.2 Instrumentation de l'outillage d'injection

Le moule est équipé de 4 capteurs de pression, qui sont des jauges de contraintes situées sous les éjecteurs, ce sont des capteurs dit à mesures indirectes. Les capteurs indirects sont moins sensibles que les capteurs directs (débouchant dans les empreintes) à l'encrassement (dû aux dépôts d'additifs ou autres), ils sont aussi moins fragiles lors des opérations de maintenance de l'outillage.

Deux capteurs sont situés à 85 mm de distance dans la partie mobile de l'empreinte haltère (voir Figure 3-1-a), et deux capteurs situés (distant de 36 mm) dans la partie mobile de l'empreinte de la pièce rectangulaire (voir Figure 3-1-b). Ce sont des capteurs RJG de référence LS-B-127-2000 (Figure 3-8) avec une précision de +/- 0,5 %. Ces capteurs peuvent supporter jusqu'à 218°C en pointe et une force maximum de 9 KN (2000 lb).

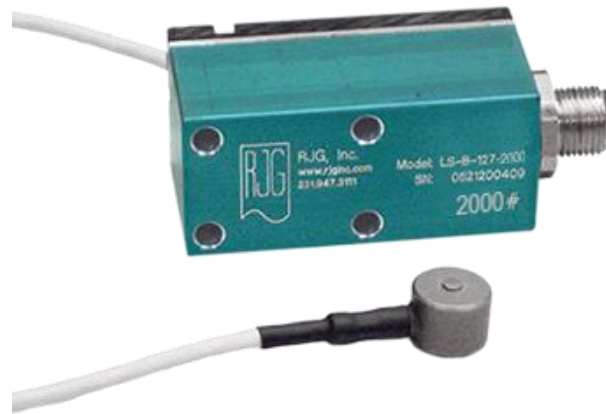


Figure 3-8: Photo du capteur de pression RJG LS-B-127-2000 et de son boîtier de connexion [208].

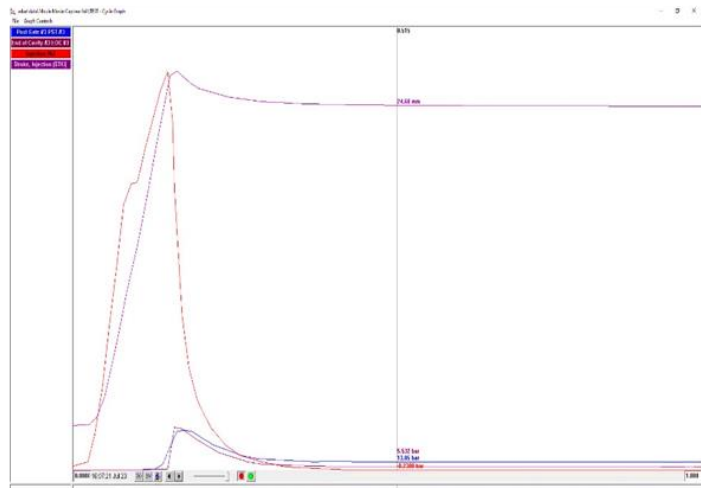
Pour des raisons d'encombrement, le capteur de température est placé dans la carcasse de l'outillage afin de suivre sa température exacte. C'est un capteur RJG de référence TS-PF03-K avec une précision de +/- 1,1°C. Ce capteur peut supporter jusqu'à 200 MPa de pression et possède un temps de réponse de 2 à 4 ms.

4.1.2.4.3 Dispositif d'acquisition des données machine et outillage

Le dispositif utilisé pour le suivi des paramètres d'injection, pression et température est un eDART system (logiciel version 10) de la société RJG (Figure 3-9 a et b). Ce dispositif permet l'enregistrement des différents capteurs et la récupération des données pour un traitement ultérieur, il équipe les deux presses à injecter, et son taux d'échantillonnage permet l'acquisition de données tous les 3,8 ms.



a)



b)

Figure 3-9: a) Boîtier eDART de la société RJG. b) Ecran d'affichage du logiciel.

3.1.3 Le dispositif de visualisation

L'utilisation d'un boroscope rigide a permis de limiter l'encombrement du dispositif de visualisation. Des essais ont été effectués avec ce dispositif, avant la réalisation de l'outillage, afin de vérifier qu'une épaisseur de PMMA de 8 mm permettait de visualiser des textures micrométriques et qu'une profondeur de champ de 8 mm était adaptée.

3.1.3.1 Le boroscope

Un boroscope rigide utilise un système de lentilles pour relayer l'image de l'objectif à une lentille reli, Figure 3-10-b. L'image peut ensuite être visualisée à travers un oculaire. Celui-ci peut être connecté à un adaptateur et relié à une caméra CCD.

Le boroscope monté sur l'outillage est de marque Olympus référence R080-024-045SW115-50ZM25 comportant un tube rigide de 8,1 mm de diamètre. Il est muni d'un prisme orientable dont la direction de vision est réglable de 45° vers l'avant et de 115° vers l'arrière (voir Figure 3-10-a). Le zoom optique intégré permet de doubler le grossissement. Le tube du boroscope peut supporter une température en continu de 150°C. La profondeur de champ minimum est de 5 mm. La connexion entre le boroscope et la caméra est assurée par un adaptateur Olympus AK2-20C avec un rapport de grossissement de 1,35. La source de lumière LED (de 5500 K) reliée au boroscope est de marque Olympus de référence ILD-2. La position du boroscope dans l'outillage d'injection est fixe, l'orientation du prisme est parallèle au plan de joint et le plan focal d'observation est fixé entre 13 et 14 mm pour toutes les expérimentations.

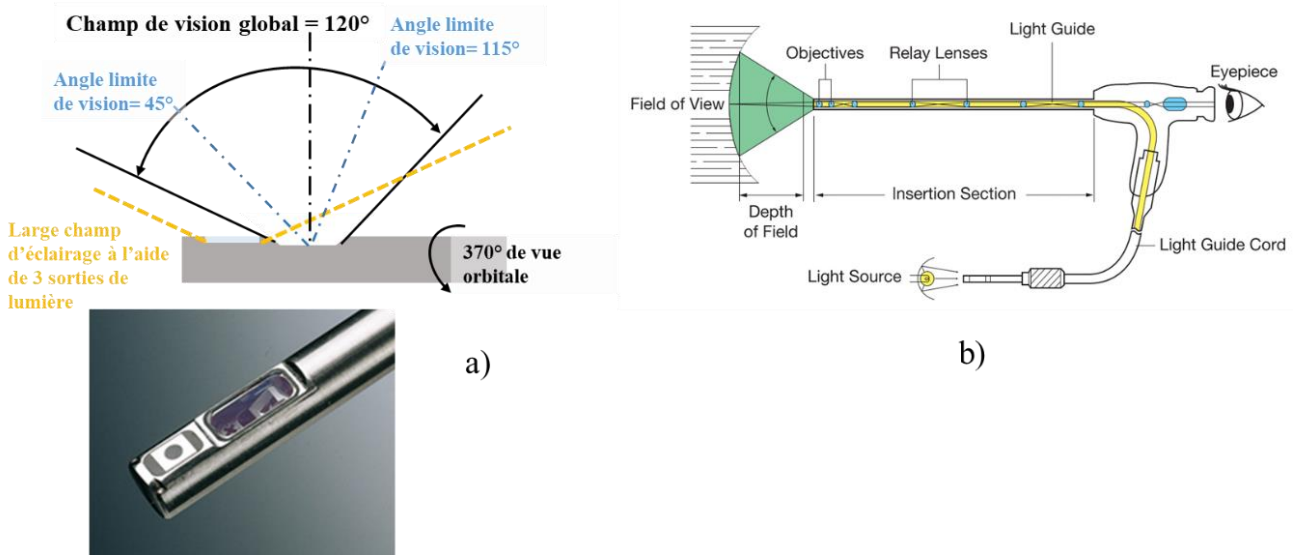


Figure 3-10: a) Extrémité du boroscope et champ de vision. b) Schéma de principe d'un boroscope [209].

3.1.3.2 La fenêtre de visualisation

La fenêtre de visualisation a été réalisée en saphir pur à 99,99 % dont les principales caractéristiques sont indiquées dans le Tableau 3-1. Ce matériau a été choisi car il possède une très grande transparence en lumière visible, il résiste à des pressions et des températures importantes qui sont compatibles avec son utilisation dans un outillage d'injection. De plus sa très grande dureté lui confère une excellente résistance à l'abrasion. La forme de cette vitre a été choisie afin de simplifier son usinage, particulièrement complexe, et de limiter la contrainte lors de son ajustement dans l'insert interchangeable. Ses dimensions sont 23 mm de long, 13 mm de large et 7 mm d'épaisseur (Figure 3-11).

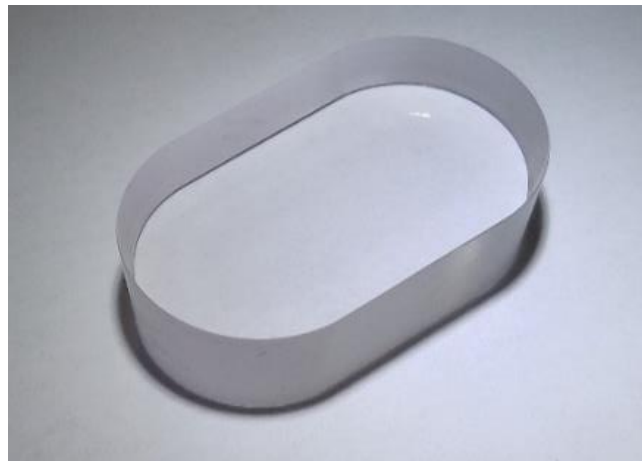


Figure 3-11: Fenêtre de visualisation en saphir.

Tableau 3-1: Caractéristiques du saphir.

Caractéristiques	Unités	Valeurs
Température maximale	°C	2000
Résistance à la compression	MPa	2000 à 300 K
Transmission		Excellente dans le visible
Dureté	Vickers	1570-1750
Conductivité thermique	W.m ⁻¹ .K ⁻¹	40 à 300 K

3.1.3.3 La caméra haute vitesse

La caméra utilisée est une PHANTOM Miro M310 de marque AMETEK, elle est fixée directement sur l'outillage partie fixe. Sa résolution maximum est de 1280 par 800 pixels avec un capteur de 1 MPx CMOS (Complementary Metal Oxyde Semi-conductor) de 25,6 mm de large sur 16 mm de hauteur. Sa vitesse maximale d'enregistrement est de 65 000 images/s pour la plus faible résolution avec un débit de sortie 3,2 Gpx/s. Les enregistrements ont été effectués à 4000 images/s avec une résolution de 768 par 768 pixels.

3.1.3.4 Analyse des enregistrements vidéos

Les images enregistrées ont été tout d'abord traitées, au moyen logiciel Phantom camera control, afin d'augmenter le contraste. Les réglages retenus sont de 25% de brightness, un gain de 3,177, et un gamma de 1,343. La vidéo est ensuite analysée avec le logiciel Regressi 4.6.1 afin de déterminer la vitesse du front de matière dans la cavité macro et dans la microrainure. L'avancée du front de matière est suivie image par image, l'échelle du déplacement est déterminée en prenant comme référence la largeur connue de la rainure de 370 μm .

L'enregistrement vidéo étant déclenché automatiquement grâce au raccordement de l'entrée du déclencheur automatique (Trigger) de la caméra à la carte d'entrée sortie de la presse à injecter FANUC, sur le signal départ injection. Cela permet de connaître précisément l'échelle temporelle des vidéos enregistrées, et ainsi faire le lien avec le cycle d'injection.

3.2 Les paramètres d'injection : méthodologie de réglage

Les essais menés sur les deux empreintes ont des objectifs différents :

- Avec l'empreinte microtexturées, mise au point de la méthodologie de réglage et hiérarchisation des paramètres influents sur la réplification des microtextures.
- Avec l'empreinte de visualisation, étude de l'écoulement in situ du polymère à la fois dans la macropièce et dans la rainure submillimétrique.

3.2.1 *Paramètres d'injection des pièces microtexturées*

L'étude bibliographique (section 1.4.1.2) a permis de mettre en évidence l'importance de l'utilisation des capteurs in situ, ainsi que le facteur clef qu'est la vitesse d'injection dans la réplification de microtextures. Dans un premier temps les essais menés sur une presse hydraulique ont eu pour objectif de décorrélérer les effets de la pression in situ de la température de l'outillage.

En effet, lorsque les différentes études comparent l'impact de la pression de maintien et la température outillage sur la réplification, il n'est jamais pris en compte que la pression délivrée par la presse ne s'applique pas de la même façon lorsque l'outillage est à une température supérieure, en raison de l'épaisseur de gaine solide, qui est plus faible pour le même temps de remplissage. La méthodologie de réglage développée lors des expérimentations a pour but de palier à cet écart. Ainsi les pressions de maintien ont été adaptées afin de maintenir le même niveau de pression sur la paroi de l'empreinte pendant cette phase pour les deux températures outillage testées.

La presse hydraulique Demag a un débit maximum d'injection de 49 cm^3/s (100 mm/s). Les essais ont été ensuite conduits sur une presse électrique de marque Fanuc, dont l'utilisation a permis de compléter la gamme de vitesse d'injection (débit maximum de 199 cm^3/s). Cette presse présente de larges possibilités

de réglage des rampes d'accélération et des temps de réactivité lors de l'application des pressions de maintien demandées. De plus, il faut noter que la presse hydraulique utilisée possède une réactivité plus lente et une moins bonne précision dans ses mouvements que la presse électrique et elle n'atteint pas les vitesses d'injection élevées demandées lorsque le niveau de pression nécessaire augmente pendant la phase dynamique de remplissage.

Les courbes d'injection enregistrées lors des essais sur la presse à injecter hydraulique ont servi de courbes d'étalonnage afin d'adapter les paramètres d'injection sur la presse électrique. Des ajustements de vitesse d'injection, de point de commutation et de rampe d'accélération (en particulier pour la vitesse d'application de la pression de maintien) sur la presse électrique, ont permis d'ajuster et ainsi de recopier le plus fidèlement possible les courbes enregistrées au préalable sur la presse hydraulique (voir Figure 3-12). Les paramètres de plastification ont été ajustés afin d'obtenir la même température de polymère en sortie de buse presse. Le périphérique de régulation du circuit de refroidissement du moule utilisé était identique sur les deux presses et présentait le même débit de régulation et le même réglage de température. La température outillage a été vérifiée au moyen du thermocouple présent dans l'outillage.

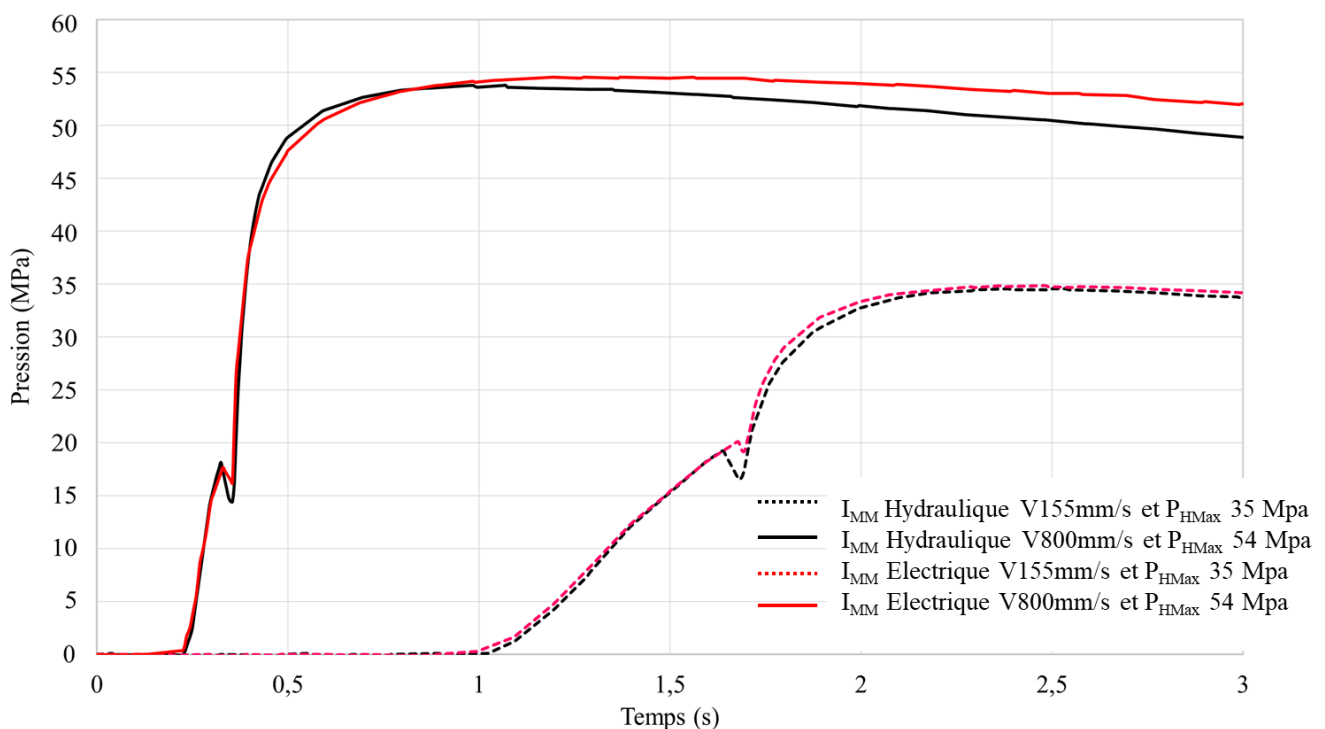


Figure 3-12: Exemple de superposition des courbes de pression in situ avec le capteur après seuil (phase de remplissage) pour les mêmes conditions entre la presse hydraulique (I_{MM} hydraulique : Demag) et la presse électrique (I_{MM} électrique : Fanuc) pour deux vitesses de remplissage (155 et 800 mm/s), deux pressions de maintien (35 et 54 MPa) et la température outillage de 35°C.

Afin d'étudier l'importance de la contribution de la phase dynamique de remplissage sur le taux de remplissage des microtextures, les expérimentations ont été réalisées avec deux vitesses d'injection différentes et des essais de sous remplissage de la cavité ($S_s = 86\%$) ont été menés. Les paramètres sont exprimés uniquement avec les valeurs mesurées in situ (voir Tableau 3-2).

Tableau 3-2: Paramètres (mesures in-situ) utilisés lors de la première étape de l'étude (comparaison des deux presses). I_{MM} : Presse à injecter, T_{Mo} : Température moule, T_{Melt} : Température du polymère, V_f : Vitesse du front de matière, S_s : Volume injecté en phase dynamique, P_{HMax} : Pression maximum atteinte sur le capteur après seuil.

Séries	Unités	1	2	3	4	5	6
I_{MM}		Electrique ; Hydraulique					
T_{Mo} (+/- 1,1°C)	°C	35 ; 70					
T_{Melt} (+/-0,2%)	°C	230					
V_f (+/- 4%)	mm/s	155	155	155	800	800	800
S_s	%	86	98	98	86	98	98
P_{HMax} (+/- 1 MPa)	MPa	0	30	35	0	38	54

Dans la deuxième partie de l'étude, des vitesses d'injection plus rapides ont été utilisées avec la presse électrique, jusqu'à 300 mm/s, soit 1750 mm/s pour la vitesse in situ du front de matière (Tableau 3-3). Lors de la mise au point des paramètres, la pression maximum délivrée par la presse à injecter a été atteinte, soit 220 MPa en bout de vis lors de l'injection à une vitesse de 350 mm/s. Des essais de sous remplissage ont été réalisés lors de cette deuxième partie de l'étude.

Tableau 3-3: Paramètres de réglage utilisés lors de la deuxième partie de l'étude sur la presse électrique. I_{MM} : Presse à injecter, T_{Mo} : Température moule, T_{Melt} : Température du polymère, V_f : Vitesse du front de matière, S_s : Volume injecté en phase dynamique, P_{HMax} : Pression maximum atteinte sur le capteur après seuil.

Séries	Unités	1	2	3	4	5	6	7	8	9
I_{MM}		Electrique								
T_{Mo} (+/- 1,1°C)	°C	35 ; 70								
T_{Melt} (+/-0,2%)	°C	230								
Temps de refroidissement	s	20								
Temps de cycle	s	44								
V_f (+/- 4%)	mm/s	1120	1120	1120	1120	1120	1750	1750	1750	1750
S_s	%	86	98	98	98	98	86	98	98	98
P_{HMax} (+/- 1 MPa)	MPa	0	0	30	40	72	0	0	30	40

3.2.2 Paramètres d'injection : essais de visualisation

Les essais d'injection avec le dispositif de visualisation ont pour but d'étudier le comportement du polymère lors de la phase dynamique de remplissage. Les expérimentations ont concerné l'injection de pièces sous-remplies (incomplètes) afin de ne pas impacter le remplissage dynamique de la microrainure, par un phénomène de remplissage par retour de pression (back fill). La cible étant une masse injectée pour la pièce de 2,02 g. Cette étude a été effectuée sur la presse électrique Fanuc. En effet sa répétabilité de mouvement et la faible course de son clapet anti-retour, permet une très grande stabilité de la masse injectée à chaque cycle (voir paramètres dans le Tableau 3-4).

Tableau 3-4: Paramètres de réglage des expérimentations avec l’empreinte visualisation. I_{MM} : Presse à injecter, T_{Mo} : Température moule, T_{Melt} : Température du polymère, S_s : Volume injecté en phase dynamique.

	Unités	Valeurs
Vitesse d’injection (V_i)	mm/s	5 ; 10 ; 20 ; 35 ; 50
Course de dosage	mm	27
Point de commutation	mm	12,8 – 13,85
T_{Mo} (+/- 1,1°C)	°C	35 ; 70
T_{Melt}	°C	230
S_s	%	92,3
Masse de la pièce (+/- 0,06)	g	2,02
Temps de refroidissement	s	50
Débit du liquide de régulation (eau)	l/min	40

Les vitesses réelles appliquées par la presse électrique Fanuc ont été calculées et observées sur les courbes de remplissage aux différentes vitesses d’injection utilisées. Entre le début de l’injection du polymère dans le moule et le point de commutation, l’avancée de la vis est linéaire et les vitesses sont très proches des valeurs demandées avec 3,5 % d’écart maximum (voir Tableau 3-5).

Tableau 3-5: Comparaison des vitesses d’injection, V_i , indiquées en consigne sur la presse Fanuc, et vitesses mesurées sur le capteur externe.

Vitesses d’injection réglées	unités	Vitesse moyenne réelle sur Fanuc
19	mm/s	18,9 +/- 0,1
95	mm/s	94 +/- 1
200	mm/s	190 +/- 5
300	mm/s	290 +/- 3

La Figure 3-13 illustre la courbe de déplacement de la vis pendant le cycle d’injection. La vis met 0,05 s pour rattraper la course de décompression. Pendant la phase de remplissage la vitesse de déplacement de la vis est stable et respecte parfaitement le réglage demandé. Après la commutation son déplacement au début du maintien correspond à la phase de compactage (nourrissement).

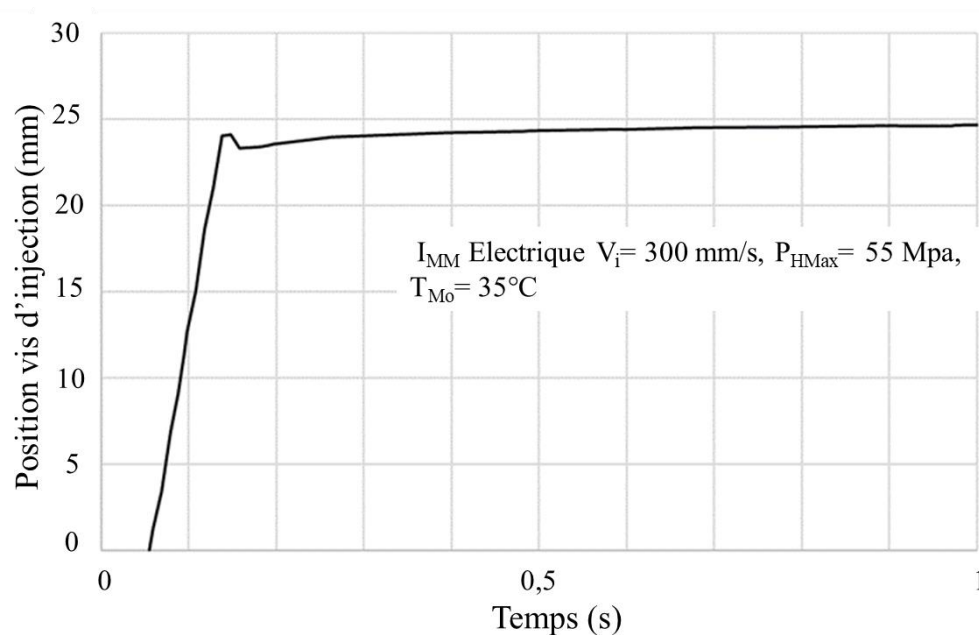


Figure 3-13: Courbe position de la vis en fonction du temps pour la presse électrique avec $V_i = 300$ mm/s, $P_{HMax} = 55$ MPa et $T_{Mo} = 35^\circ\text{C}$.

Chapitre 4.

Etude des paramètres d'injection par la mise en place d'une méthodologie de réglage

Afin de déterminer l'influence de différents paramètres de réglage d'une presse à injecter sur la qualité de réplification des microtextures des pièces moulées, une méthodologie de réglage originale, suivant uniquement les paramètres in situ (températures et pression dans l'empreinte) et plus particulièrement la vitesse de pressurisation de la cavité, a été mise en œuvre. La qualité de la réplification a été quantifiée par le rapport R , correspondant à la hauteur de la microtexture de la pièce, sur la profondeur du motif gravée dans la cavité. Des paramètres de réglage tels que la vitesse d'injection V_f , la température du moule T_{Mo} , et la pression de maintien P_{HMax} , ont été étudiés sur deux presses à injecter, l'une hydraulique et l'autre électrique, ayant des réponses dynamiques différentes. Une analyse statistique a permis de valider le protocole, en montrant que l'influence du type de machine est non-significative si certaines conditions de réglages, déduites des mesures in situ, sont respectées. De plus, la vitesse d'injection est apparue comme un paramètre clé, elle agit en même temps sur l'aspect thermique du front d'écoulement, sur la vitesse de création de la gaine solide, mais surtout sur la rhéologie du polymère. Une vitesse d'injection seuil a été déterminée au-dessus de laquelle, la température du moule et la pression de maintien deviennent secondaires pour une réplification de qualité. Ceci a également permis d'établir une expression phénoménologique qui lie le taux de réplification R , aux différents paramètres (V_f , T_{Mo} , P_{HMax}).

Cette étude est présentée ci-dessous, sous la forme de l'article "Injection of a micro-textured polymer part surface : Brulez, A-C, Boschard, C, Larochette, M, Benayoun, S. Polym Eng Sci. 2020 ; 60 : 2235– 2247. <https://doi.org/10.1002/pen.25466>

4.1 Introduction

Micro-injection molding covers two types of manufacturing: parts manufacturing containing very small volumetric dimensions (sub-millimeter-scale) [46] and the manufacturing of parts with larger dimensions that have micro-structures on their surface [210]. The latter is the focus of this study. These structures are increasingly common as they allow a surface to be functionalized by physically modifying it without any surface treatment or chemical plating. Oleophobic, super-hydrophobic, anti-icing surfaces or even anti-counterfeiting markings [1] can be obtained. The main advantage of injection molding is to enable one-step manufacturing of these micro-textured parts in large quantities with controlled costs. However, the production of these micro- and submicronic-patterns through injection remains a true challenge. Indeed, the main difficulty lies as much in obtaining these micro-textures inside the cavity of the mold as reproducing them during the injection cycle.

Micro- and nano-cavity surface textures can be produced by multiple techniques, such as LIGA (RöntgenLithographie, Galvanoformung, Abformungsont) UV, LIGA RX [211], LIGA electron-beam [94], [212], and laser treatment [61]. Maghsoudi et al. [213] and Giboz et al. [46] present a more detailed bibliographical review of these different techniques. LIGA RX is certainly the most common technique for micron-sized textured patterns requiring high precision and a high aspect ratio (height of the pattern, H_t , divided by the width of the pattern, W_t , see Figure 4-1) [46]. This technique requires the use of an insert on the tool or nickel-based plating, which limits its applicability in certain fields, such as medicine because of the allergenic nature of nickel [74]. Furthermore, this technique is quite expensive and poorly adapted to certain geometries. Another technique still in development is laser texturing. Femtosecond lasers currently allow to texture mold surface with patterns such as a network of holes, grooves, ... The time and the cost required to create these textured surfaces depend on the patterns, the size of the surface and the materials treated. In general, the cost is compatible to that of tool-machining and surface larger than 250cm² can be textured per minute [67].

Figure 4-1. depicts the polymer behavior in the mold cavity during the filling phase. Texture impregnation, when the polymer flow passes above, it largely depends on the rheological nature of the polymer and its transition temperature. The polymer viscosity η rapidly changes after contact on the cavity wall. This evolution is closely related to the shear rate $\dot{\gamma}$, mold temperature T_{Mo} , polymer temperature T_{Melt} , heat transfer coefficient h_{tc} (polymer and mold), cavity surface adhesion W_{p-m} , and polymer cavity pressure (on the cavity wall) P_w . Micro-texture filling is strongly correlated with cavity pressurizing velocity: the pressure keeps on increasing until reaching its highest point, during the filling stage, at the switchover. The textures' dimensions have a significant impact on their replication too. In multiple articles, texture shape, dimension, and orientation according to the flow direction and aspect ratio are often addressed. These characteristics influence the texture replication. [210], [213]

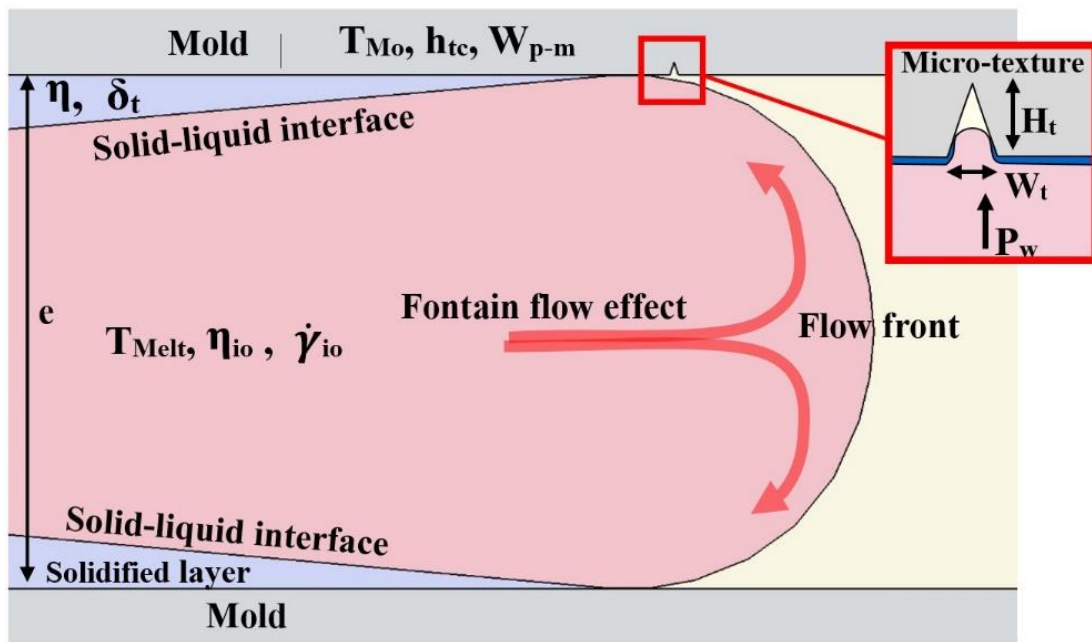


Figure 4-1: Cross-section of polymer flow in a mold cavity. Parameters that influence the micro-texture filling are the mold, polymer, and no-flow temperatures (T_{Mo} , T_{Melt} , T_{NO}), in-operando shear rates ($\dot{\gamma}_{io}$), the evolution of viscosity in the frozen layer and in the melt flow (η_{io} , η), mold heat transfer coefficient (h_{tc}), cavity surface adhesion (W_{p-m}), polymer cavity pressure on the wall cavity (P_w), and thickness of the frozen layer (δt), macro part thickness (e), texture height (H_t), texture width (W_t).

Given the number of important process parameters and their reliance on other polymer characteristics, many studies have attempted to determine the influence of each injection parameter. Some studies used the design of experiments (DOE) approach [192], [155] to identify the influence of each parameter: barrel temperature, T_{Mo} , injection velocity, V_i , and holding pressure, P_H . The holding time is rarely studied. In most cases, the parameters are chosen so that complete gate freeze-off is reached at the end of the compacting phase. Note that, keeping such a high pressure near the gate is not always desirable, as it can lead to important residual stresses in that zone. Multiple studies have investigated ex-situ injection molding machine parameters with non-instrumented molds [74], [214], [215]. This renders the transposition of trials from one injection molding machine to another difficult. Indeed, there are numerous determining factors which lead to a limited vision, even sometimes completely false, of the effects on the behavior of the polymer in the cavity (e.g., the time required for the non-return valve to close, back-flow in the screw channel, sealing quality of the non-return valve, reaction time in regards to injection velocity, sensitivity of the injection molding machine to pressure increases, screw profile, and pressure drop due to polymer flow in the sprue bush). In addition, the speed and movement of an electrical injection molding machine are, on the whole, more precise than those obtained with hydraulic-powered injection molding machines. The injection velocity of certain electrical injection molding machines with a low clamping force (max 350 KN) can reach up to 800 mm/s; a meager 400 mm/s can be achieved by hydraulic injection molding machines equipped with an accumulator (depending on the model).

To overcome this difficulty, a number of studies use in-mold pressure and temperature sensors to enable better control of the in-situ mold parameters (see supplemental information section). The size of the sensors makes it very difficult to use them in micro-cavities. To solve this implementation problem, these sensors can be implemented in a dummy part or in the runners [155]. In the industry, an increasing number of tools are being fitted with pressure sensors, particularly in cases requiring tight dimensional tolerances. In-situ monitoring enables process drifts to be eliminated during part manufacturing. The pressure curves that are recorded are not always analyzed, and rarely serve as process setting. Berger et al. [84] used the maximum pressure recorded by the cavity sensor to reproduce the pressure between each

series of tests. However, they did not mention setting the injection velocity in-situ. For Rytka et al. [105], the injection pressure curves allow for the comparison of experimental results with numerical simulations, whereas Mendibil et al. [155] derive a relationship between the pressure increase inside the mold cavity and the obtained replication quality [154]. In particular, Kuek et al. showed that measurements made with a pressure sensor inside the cavity enable the quality of the micro-part to be validated [216]. Similarly, Mendibil [155] et al. specified that, for better process monitoring, a sensor placed in the cavity yields better results than one placed in the runners during part injection.

Using temperature sensors allows a more precise monitoring of the efficiency of mold thermal regulation, and identifies the cavity mold temperature with high precision. In the case of a hot-cold cycle (variotherm process), they also allow changes in temperature to be controlled and managed [214], [76]. For amorphous materials, a mold temperature close to, or often above the glass transition temperature, T_g , gives better replication results [74], [160]. However, this variotherm technique causes repeated thermal shocks to the mold, which in time leads to a drastically shorter production lifetime (by number of cycles), as well as longer cycle times than a conventional molding cycle [46].

For Marukami et al., the most influential parameters for the replication quality are the melt, T_{Melt} , and mold, T_{Mo} , temperatures. The injection velocity, V_i , and mainly the holding pressure, P_H , do not have a significant influence [160]. In contrast, Zhang et al. found that P_H is just as important as T_{Melt} and T_{Mo} . The injection velocity, V_i , is not even mentioned [93]. Rytka et al. [105] emphasized the strong link between texture replication quality and the injection velocity, whereas P_H was not observed to have any influence at relatively high injection velocities [160], [121]. Few authors have exhaustively listed the influence of each parameter on the quality of replication [92], [217]. This complicates the process of optimization based on compromises among different parameters. Their cross-effects on the quality of replication explains this difficulty (See supplemental information).

The above analysis demonstrates the need to study again the correlations between the different process parameters in order to identify some differences in interpretation. These can result from the parts' geometry (thickness, design, size), the micro-texture's geometries, thermal solicitations of the mold, ranges of variation of the studied parameters, machine response time, ... Recent works on the study and the modeling of the thermal exchanges between the mold and the polymer have eliminated some of ambiguities [112] in particular the work of Babenko et al. which uses an IR camera to identify the thermal fields in situ in the mold [121]. However, the dependence of the quality of reproduction of the part's textures as a function of the cavity pressurizing velocity of the polymer is less well studied. This pressurizing velocity depends on the process parameters (injection velocity, mold temperature, melt temperature, etc.), on the part's shape, but also on the injection molding machine themselves. This work focuses on studying these different aspects.

In this work, an instrumented mold with cavity pressure and mold base temperature sensors were implemented on a hydraulic and electric injection molding machine. A setting methodology to pilot two different types of injection molding machine (hydraulic and electric) is proposed to ensure that the cavity pressurizing velocity of the polymer is independent of the type of injection molding machine and to identify some key parameters of the cavity pressurizing velocity. The replication of the micro-textured ABS parts was studied over a broad range of injection velocity and shear rate of the polymer (determined ex-situ and in-operando). A conventional molding cycle without cold heating cycle was chosen and the mold temperatures were fixed in the temperature range recommended by the polymer manufacturer. A statistical analysis of the experimental results using analysis of the variance is proposed to quantify the influence of each parameter during replication.

4.2 Experimental

4.2.1 Polymer

The polymer chosen for this study is a medical-grade ABS (trade name Novodur® HD M203FC INEOS Styrolution). This is an amorphous polymer with a T_g of 107°C. To respect the technical specifications of the ABS pellets, they were dried in a desiccator for 3 hours at 80°C, the dew point of the dryer being -40°C. The technical data of this polymer are listed in Table 4-1.

Table 4-1: *Supplied ABS technical datasheet.*

Properties	Units	ABS
Shrinkage (ISO 294-4)	%	0.4-0.7
Density (ISO 1183)	kg.m ⁻³	1050
MFR (ISO 1133) 220°C/10kg	g/10min	31
Flexural Modulus (ISO 178)	MPa	2400
Tensile Stress at elastic limit zone / (ISO 527-1,-2)	MPa	46
Strain at elastic limit zone/ (ISO 527-1,-2)	%	2.6
Vicat Temperature (ISO 306) 50N/50°C/h	°C	99

Table 4-2: *Moldflow® database parameters for ABS (used for (Eq. 4-1), (Eq. 4-2), (Eq. 4-3), (Eq. 4-4)).*

Parameter	Units	Value
n		0.2461
τ^*	Pa	102380
D ₁	Pa.s	4.263×10 ¹²
D ₂	K	373.15
D ₃	K/Pa	0
A ₁		30.585
A ₂	K	51.6

4.2.2 Polymer and rheological characterizations

4.2.2.1 Rheology

To determine a rheological behavior law for the polymer, two different approaches were used: a capillary rheometer and in-operando examination in the mold (rheological behavior law during the injection cycle).

4.2.2.1.1 Capillary rheometer

The viscosity of ABS was determined using a capillary rheometer (Malvern® RH2000) at a temperature of 230°C and within a range of shear rates from 100–11000 s⁻¹. The cavity sensors range from 3.5–68.9 MPa. The behavior law was simulated using the Cross-WLF (Williams-Landel-Ferry) model, and the experimental-based rheological parameters of this law were compared to those in the Moldflow® database (Table 4-2: Moldflow® database parameters for ABS (used for (Eq. 4-1), (Eq. 4-2), (Eq. 4-3), (Eq. 4-4)) Table 4-2). For an amorphous polymer, the Cross-WLF model is determined using the following equations:

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 + \left(\frac{\eta_0 \dot{\gamma}}{\tau^*}\right)^{1-n}} \quad (\text{Eq. 4-1})$$

(Eq. 4-1) is the calculation of the molten polymer's viscosity, η , where η_0 is the viscosity of the molten polymer with no shear (at the Newtonian plateau), n is the pseudo-plasticity index (power law index), τ^* is the critical shear stress at the change-over point of the Newtonian plateau, and $\dot{\gamma}$ is the shear rate. with

$$\eta_0 = D_1 \exp\left(\frac{-A_1(T-T_g)}{A_2+(T-T_g)}\right) \quad (\text{Eq. 4-2})$$

$$A_2 = A_3 + D_3 P \quad (\text{Eq. 4-3})$$

and

$$T_g = D_2 + D_3 P \quad (\text{Eq. 4-4})$$

where in (Eq. 4-2), (Eq. 4-3) and (Eq. 4-4) T is the test melt temperature, T_g is the glass transition temperature, P is the pressure, and $D_1, A_1, A_2, A_3, D_2, D_3$ are factors linked to the polymer.

4.2.2.1.2 *In-operando viscosity*

This method measures the following quantities during cavity filling such as the time interval, Δt , between the appearance of the signal at the after gate sensor, cP_{ag} , and the end of the cavity sensor, cP_{ec} . Is also measured the shift in pressure at switchover between both sensors, ΔP , and the distance, Δx , between the in cavity sensors [76].

In the scenario of a flow through a rectangular section, it is possible to determine the shear stress, τ , according to the Poiseuille flow, using (Eq. 4-5) and the shear rate, $\dot{\gamma}$, adjusted by the Rabinovitch expression for a non-Newtonian fluid, for a rectangular section (Calculation of equivalent cross-section between the two sensors (see Figure 4-2). (see (Eq. 4-6)). The viscosity, η , is determined using the ratio $\eta = \tau/\dot{\gamma}$:

$$\tau = \frac{\Delta P \cdot W \cdot h}{2L(W + h)} \quad (\text{Eq. 4-5})$$

$$\dot{\gamma} = \frac{2n + 1}{3n} \frac{6Q}{Wh^2} = \frac{2n + 1}{3n} \frac{6\Delta x}{h \Delta t} \quad (\text{Eq. 4-6})$$

where Q is the polymer flow rate, n is the pseudo-plasticity index, W is the equivalent width of the flow zone, h is the wall thickness, and L is the flow length.

4.2.3 *Tool and insert*

An instrumented mold was conceived and constructed to allow for the placement of textured inserts on the mobile half. The part is a dog-bone specimen with a thickness of 2 mm and a length of 114 mm (see Figure 4-2-a). The gate is a fan gate with the same thickness as the part and 27 mm of width. Two pressure sensors were placed inside the cavity. The first sensor (after gate) was placed 16 mm from the fan gate, cP_{ag} (before the texture in the polymer flow direction inside the cavity), and the second sensor was 13 mm away from the end of the cavity, cP_{ec} (after the texture). The textured zone, measuring 64 mm², was located in the center of the specimen (see Figure 4-2-a). The indirect pressure sensors are strain gauges (RJG, LS-B-127-2000) with a precision of +/- 0.5%. A temperature sensor is positioned in the mold base to monitor the thermal stability of the latter during the cycles. The temperature sensor is a RJG brand TS-PF03-K with an accuracy of +/- 1.1° C.

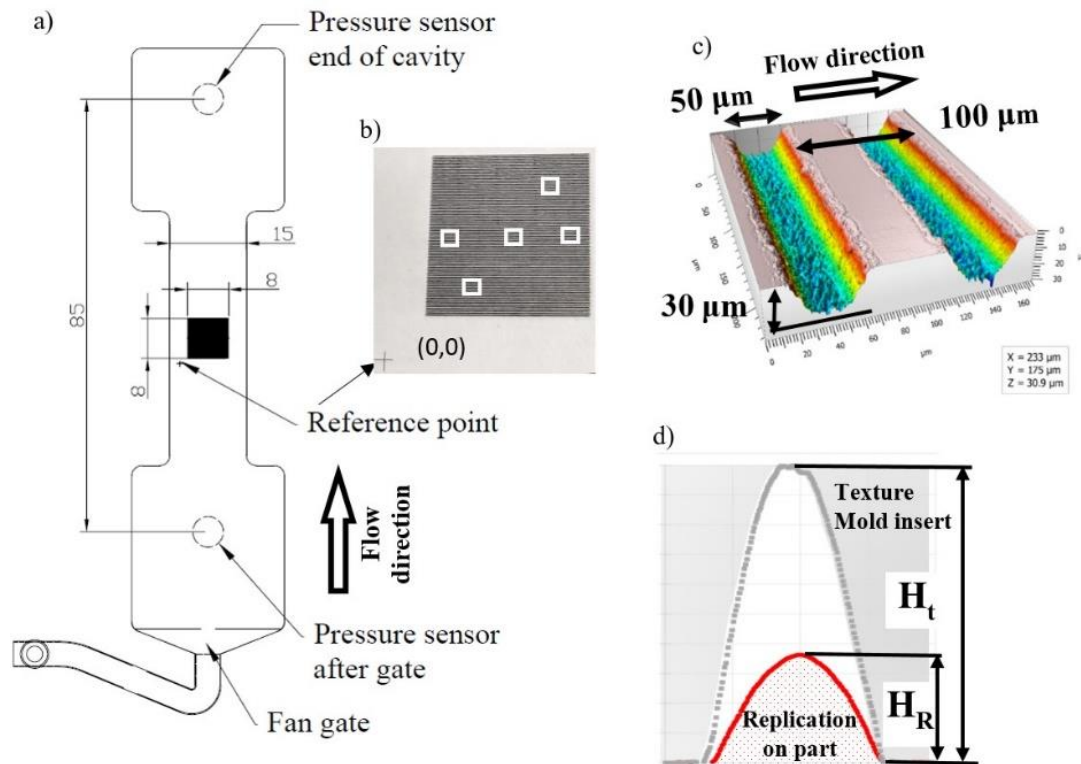


Figure 4-2: a) Mold cavity with the textured area. The runner and the position of the sensors are displayed on this diagram. The cavity thickness is 2 mm. The flow direction is indicated. b) Focus on the mold textures, the reference point, and the 5 measured zones, c) Mold grooves image measurement obtained by an interferometer. d) Depth of texture mold, H_t , and height of replication on plastic part, H_R .

The textures were manufactured using a femtosecond laser at the Manutech-USD Platform (Saint Etienne, France) on inserts that were previously polished to a surface roughness of $Ra \leq 40$ nm [61]. These textures are micro-grooves that are oriented perpendicular to the flow front so as not to ease their filling. Their average dimensions are $50 \mu\text{m}$ (width) \times $30 \mu\text{m}$ (depth), and their grooves repeat at $100 \mu\text{m}$ periods (see Figure 4-2 (b, c)). The steel grade used for the insert was X105CrMo17. The mold regulation is achieved by an industry-standard water regulation device. The regulation flow rate is 40 liters per minute. The diameter of the mold cooling channels is 8 mm, and they are located 28 mm below the parting line for both mold halves. The mold temperature was chosen to correspond to the ABS technical datasheet (80°C maximum).

4.2.4 Injection molding machines

The molding process was conducted using two injection molding machines (I_{MM}) of different technologies. A 35 T hydraulic Sumitomo Demag injection molding machine (Systec 35-200), I_{MM-Hyd} , equipped with a 25 mm diameter screw. This injection molding machine was outfitted with two pressure sensors to allow for the monitoring of the screw position along with the pressure in the injection ram. The second machine was a 30 T electric Fanuc (Roboshot α -30siA) injection molding machine, $I_{MM-Elec}$, equipped with a 22 mm screw diameter. This machine can reach injection speeds of up to 500 mm/s.

The eDART system (software version 10) was used to save the values measured by the pressure sensors (cP_{ag} , cP_{ec}) located inside the cavity, the temperature sensor (cT) inside the fixed half mold base along with the different injection molding machine data ($I_{MM-Elec}$, I_{MM-Hyd}).

4.2.5 Settings methodology and injection parameters

4.2.5.1 First part of the study

The parameters studied are: the type of injection molding machine used (I_{MM-Hyd} , $I_{MM-Elec}$), the injection velocity, V_f , the mold temperature, T_{Mo} , and the maximum in-situ holding pressure, P_{HMax} . The measured melt temperature of 230°C, corresponding to the middle range of the manufacturer's recommendation, was checked before and after the molding trials took place. All the tests were carried out with two mold temperatures (35°C and 70°C). The injected volume during the dynamic phase is 98% (S_S) of the shot size. So, as it is presented Table 4-3, 6 series x 2 (T_{Mo}) x 2 (I_{MM}) = 24 different injection molding conditions were carried out.

The hydraulic injection molding machine was first used to carry out the first tests. Every studied parameter is summed up in Table 4-3, the indicated values are in-situ ones. During each cycle, the pressure curves were recorded. The series are numbered 1 through 6. Sampling was done after pressure stabilization on the first sensor, equal roughly to 30 cycles, 10 samples were taken of which 2 were measured. The holding time was set to equal to the minimum time necessary for a gate freeze-off. The cycle time was kept constant throughout the study, to ensure a stable thermal condition.

Afterwards, the tool was mounted on the electrical injection molding machine. A search for parameters was made to perfectly replicate, at the same time, the mold thermal condition, the melt temperature, along with the in-situ pressure curves. It is the material parameters that lead to machine parameter set-up. The indicated velocity in Table 4-3, V_f , corresponds to the mean flow front speed in between the two pressure sensors.

Table 4-3: *Parameters in situ of series of moldings for the first part of the study. Short-shot for series 1 and 4. Series 2,3,5 and 6 are with holding pressure and V/P switch over at 98%.*

Series	Units	1	2	3	4	5	6
I_{MM}				Elec ; Hyd			
T_{Mo} (+/- 1.1°C)	°C			35 ; 70			
T_{Melt} (+/-0.2%)	°C			230			
V_f (+/- 4%)	mm/s	155	155	155	800	800	800
S_S	%	86	98	98	86	98	98
P_{HMax} (+/- 1 MPa)	MPa	0	30	35	0	38	54

In Figure 4-3, an example of overlaying curves for the same series of trials on both I_{MM} can be seen. This makes it possible to understand the setting methodology that was used for process duplication. Indeed, the machine pressure curves are different, while the in-situ pressure behavior of the material is identical which means precisely controlling cavity pressurizing velocity. Machine and measured after-gate sensor pressure curves, cP_{ag} , are shown in Figure 4-3. In this example, the pressure sensor is reached by the flow, one second after the injection start. Marker A is the flow front reaching the first sensor, B is the pressure increase during the filling phase, C is the switchover point, and D is the maximum pressure reached during the holding phase, which is the P_{HMax} value. The pressure gap between the machine and the in-situ measure is the pressure-drop during flow.

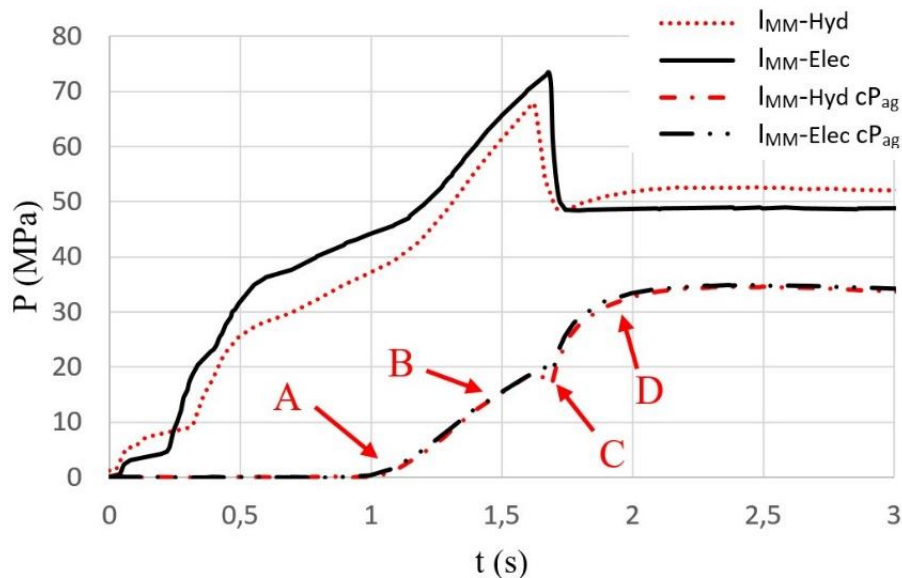


Figure 4-3: Pressure curves of both injection molding machines and in-situ pressure sensor after gate. $T_{Mo} = 35^{\circ}\text{C}$; $V_f = 155 \text{ mm/s}$; $P_{HMAX} = 35 \text{ MPa}$. A: The polymer reaches the sensors after the gate, B: Dynamic filling, C: V/P switchover, D: P_{HMAX} .

The replication quality relies on: a high accuracy of the flow front arrival time on the first sensor (by controlling the flow front velocity), the exact position of the switch-over point, the injection molding machine, I_{MM} , response time to apply the correct holding pressure (C-D) (this reactivity is adjustable on the electrical injection molding machine) and finally, the maximum holding pressure reached, P_{HMAX} , measured by the sensor. Furthermore, short-shot, S_S , parts were molded, the filling value in the dynamic stage this time being 86%. These tests were made to assess the impact of cavity pressurization on replication rates, compared to sole passage of the flow front on the textures. In this case, the recorded pressure value reached at the switchover point corresponds to P_{Max} . In the same way as before, sampling was carried out after pressure stabilization on the first sensor, equal roughly to 30 molding cycles.

4.2.5.2 Second part of the study

The electrical injection molding machine, $I_{MM-Elec}$, allows for greater injection molding velocities than I_{MM-Hyd} in the first series, therefore additional tests were carried out. These parameters are summed up in Table 4-4. Tests with 98% filling and without holding pressure were carried out. This is to analyze the influence of the holding pressure on replication texture results. The maximum level of holding pressure (72 MPa) used with 1120 mm/s couldn't be used with velocities of 1750 mm/s, as some of the polymer found its way in the parting line creating flashes. Short-shot parts ($S_S = 86\%$) were made using the same two velocities, the maximum pressure reached on the cavity wall was recorded with the after-gate pressure sensor and the value is P_{Max} . In this part, there are 9 series of tests, 5 series x 2 (T_{Mo}) carried out with the slowest velocity and 4 series x 2 (T_{Mo}) with the fastest velocity. In total, 18 different injection molding conditions were carried out (see Table 4-4).

Table 4-4: Parameters of moldings for IMM-Elec for the second part of the study.

Series	Units	1	2	3	4	5	6	7	8	9
I_{MM}						Elec				
T_{Mo} (+/- 1.1°C)	°C					35 ; 70				
T_{Melt} (+/-0.2%)	°C					230				
Cooling time	s					20				
Cycle time	s					44				
V_f (+/- 4%)	mm/s	1120	1120	1120	1120	1120	1750	1750	1750	1750
S_S	%	86	98	98	98	98	86	98	98	98
P_{HMax} (+/- 1 MPa)	MPa	0	0	30	40	72	0	0	30	40

4.2.6 Topographic characterization

The specimens were conditioned as soon as they were injected. The topographies were measured at least 24 hours after injection using an interferometric confocal microscope (Bruker® GT-K1), which has a vertical resolution of 3 nanometers in VSI (Vertical Scanning Interferometer) mode. The topographies were measured on the insert and on the plastic part in the same corresponding zones (see Figure 4-2-b). The measures were made on 5 distinct zones (230 μm x 180 μm wide) on the textured surface of all the samples. These zones were identified by coordinates with respect to a reference point (see Figure 4-2-b). The raw results of the topographies were then analyzed by means of surface metrology software, Mountain® (see Figure 4-2-c). The replication rate $R = H_R/H_t$ is the ratio between the height of the texture measured on the injected part, H_R , and the depth of the groove on the cavity textured at the same location, H_t (see Figure 4-2-d). An average value, R , was determined for each zone analyzed, which make five values per sample. For each zone an average of R was calculated using 230 measures (1 profile measured each micron). Thus for each injection condition, 5 zones x 2 samples = 10 R values were determined, coming to a total of (18+24) x 10= 420 R values.

4.2.7 Statistical analysis

Analysis of variance (ANOVA) [218] using the RStudio© software [219] was performed on the relative conditions (see Table 4-3) to assess the influence of each injection parameters based on the P-value calculations. The P-value validates the significance of the studied factors. Indeed, a P-value higher than 0.05 signifies that the studied factor has no significant influence on the result. The statistical tests were validated by applying the Shapiro–Wilk normality test to the residuals; this test is suitable when the population contains fewer than 2000 observations [220]. The replication rate is dependent on process parameters and has been established by multiple linear regression based on ordinary least-squares [218]. The coefficient of the multiple linear regression represents the contribution of each independent variable to the forecast of the explained variable. The corresponding equation was determined using 75% of the data (selected at random) and the robustness of the model was validated following two methods. The first was a study of the normality of the residuals verifies the hypothesis of the significance of the coefficient of linear regression. The second was by testing the model on the remaining 25% of the data, the robustness was quantified by calculating the coefficient of determination, R^2 .

4.3 Results and discussion

4.3.1 Polymer rheology

Thermoplastic polymers are shear thinning their viscosity strongly impacts the injection parameters. The viscosity determined in-operando (Figure 4-4) drops as indicated by Rytka et al. [87] in comparison to the viscosity curve obtained by the Cross-WLF model. At low shear rates, thermal exchange with the mold leads to rapid material cooling and therefore a more important increase of viscosity than originally stated by the Cross-WLF law. At higher shear rates, self-heating occurs in the thickness of the molten layer, which in turn leads to a sharper viscosity drop. In Figure 4-4 the flow velocity (shear rate) has a more significant impact on the viscosity than a 10–20°C change in polymer temperature. Indeed, a +/- 10°C change at the same shear rate modifies the viscosity by 30 Pa.s at the most (900–4700 s⁻¹), whereas the viscosity changes by a factor of five over this shear rate range for the same melt temperature.

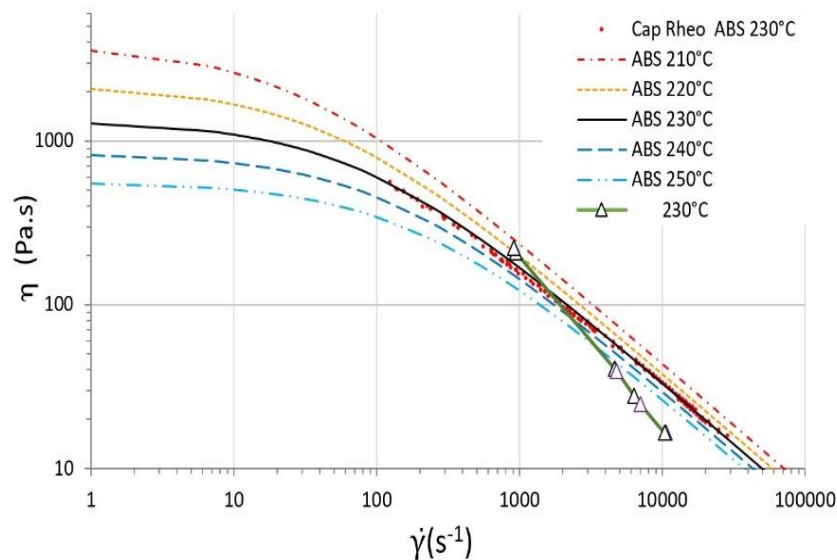


Figure 4-4: ABS viscosity curves calculated according to the Cross-WLF model (see Table 4-2 for coefficient) for T_{Melt} from 210–250°C and measured using the capillary rheometer for $T_{Melt} = 230^{\circ}\text{C}$. The experimental points correspond to the viscosities determined in-operando (η_{io}).

4.3.2 Influence of the IMM factor

4.3.2.1 Replication rate

Figure 4-5: display the results obtained at the start of the study, when both injection molding machines were used. The in-situ molding parameters are summed up in Table 15.

Table 4-3Figure 4-5:-a presents the replication rates obtained with a mold temperature of 35°C, and Figure 4-5:-b, with a mold temperature of 70°C. It can be noted that the maximum velocity does not allow replication beyond 65% of the mean replication rate for a mold temperature of 35°C. However, the replication rate reaches almost 95% under the most favorable conditions with the highest mold temperature. On the other hand, the replication rates for each series on both injection molding machines

are very close (numbered 1 through 6). The replication rate gap between both machines varies between 1% (0.3 μm) for the series corresponding to an injection velocity of 155 mm/s to 6.3% (1.9 μm) for the quickest speed of 800 mm/s and the highest mold temperature. For the 70°C mold temperature the gaps are more important on the replication rates. This highlights the need to master the mold and melt thermal conditions. Therefore, the plasticizing parameters are essential elements in controlling precisely the polymer's initial T_{Melt} .

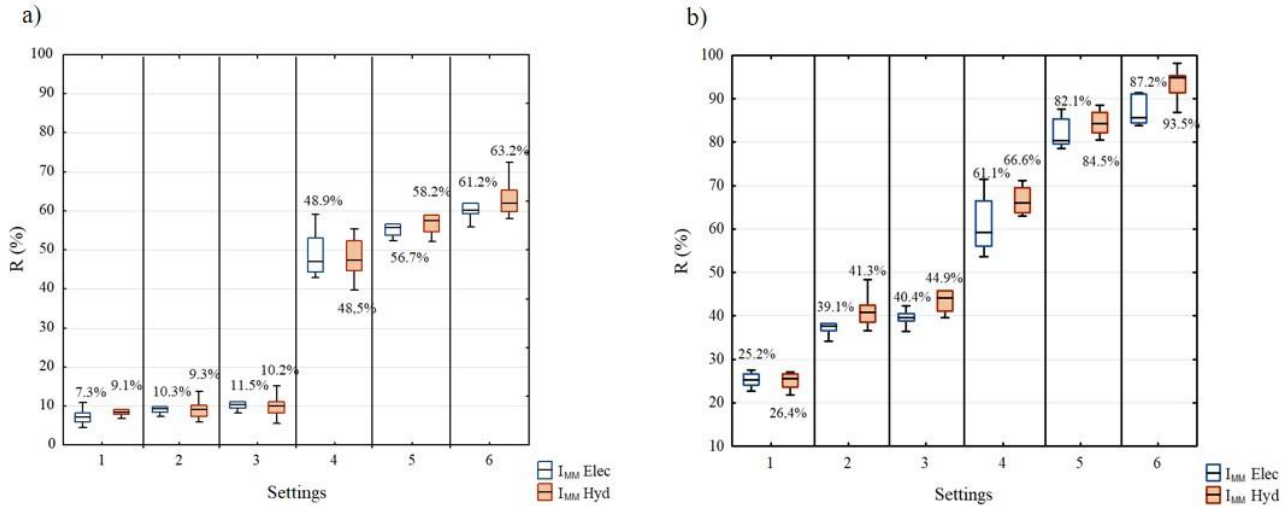


Figure 4-5: Box-and-whisker plots showing the distribution of replication rate, R , for the six series of settings (“Settings” axis: 1 through 6 as shown on Table 15) with and without holding pressure ($S_s = 86\%$) for a 35°C a) and 70°C b) mold temperature. The percentages on the graph denote the mean replication rate, the rectangle represents the second and third quartiles, and the horizontal line inside is the median value of R . The lower and upper quartiles are shown as vertical lines on either side of the rectangle.

4.3.2.2 Statistical analysis on the first part of the study

In order to analyze the different injection molding parameters with the configuration methodology, the results were studied using an ANOVA analysis. The different factors of ANOVA (explanatory variables) were the in-situ flow velocity (V_f), maximum pressure (P_{Max}), mold temperature (T_{Mo}), and the injection molding machine (I_{MM}). The explained variable was the replication rate, R . The probability (P value) was calculated for the different factors (see Table 4-5). If the P value is very low (at least below 0.05), it shows that the studied factor has a highly important influence on the replication rate, R . Note that V_f and P_{Max} are two very significant factors ($P < 0.05$), (see Table 17), and T_{Mo} is also significant, though to a lesser extent. However, the injection molding machine variable is not significant ($P \gg 0.05$). Furthermore, the P value of the normality test on the residuals is 4.5×10^{-8} (Shapiro–Wilk test). This value is less than 0.05, indicating complete validity with no statistical significance for the injection molding machine, I_{MM} , factor.

Table 4-5: P value explanatory variables obtained from ANOVA on the duplicate process settings.

Process parameters	P Value
Flow velocity (V_f)	$< 2 \cdot 10^{-16}$
Max Pressure (P_{Max})	$< 2 \cdot 10^{-16}$
Mold temperature (T_{Mo})	$4.31 \cdot 10^{-13}$
Injection molding machine (I_{MM})	0.83

As the injection molding factor is not significant, the results obtained with the two injection molding machines can be considered as a single study group. Thus, the setting methodology is validated by the results of ANOVA.

4.3.3 Filling phase

Figure 4-6 shows the test results for the 86% volume cavity shot size in the filling phase. Two mold temperatures and several polymer velocities were studied with the electric injection molding machine Fanuc. These settings enable us to limit the pressure increase in the cavity P_{Max} , which is the maximum wall pressure measured at the end of the filling phase. The maximum pressure reached is 17 MPa. These results highlight that texture height replication increases as flow front velocities increase. When the polymer flow rate is high, the replication rate $R = 80\%$ has been reached, therefore the filling phase, and even more the polymer velocity in the cavity, is a key factor.

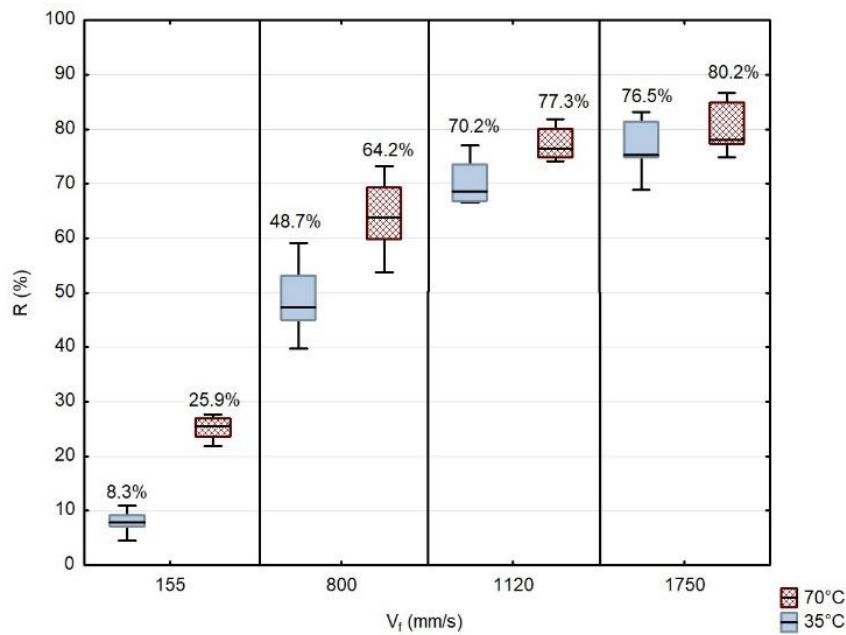


Figure 4-6: *Box-and-whisker plots showing the distribution of replication rate R according to four flow velocity speeds used, V_f , and two mold temperatures, T_{Mo} . The tests were conducted using the two injection molding machines and with the short shot 86% parameter settings. The percentages on the graph denote the mean replication rate, the rectangle represents the second and third quartiles, and the horizontal line inside is the median value of R . The lower and upper quartiles are shown as vertical lines on either side of the rectangle.*

4.3.4 Holding phase

A synthesis of these results is presented in Figure 4-7, starting with the evolution of $\Delta R/R$ according to V_f . The gain brought by the holding phase on the texture replication rates reaches a maximum of 24.1% (7,2 μm) for a 35°C mold temperature. While this gain is of 74% (22 μm) for a higher mold temperature but only with the lowest flow front velocity, this gain drastically diminishes as its velocity increases. By observing Figure 4-7, the replication rate is greatly influenced by the holding pressure, especially on the two lowest velocities. However, that the two greatest velocities the replication rate is only slightly influenced by the holding pressure. The role of the mold temperature, T_{Mo} , and the holding pressure are significant for $V_f < 1000$ mm/s, but has much less impact above this value.

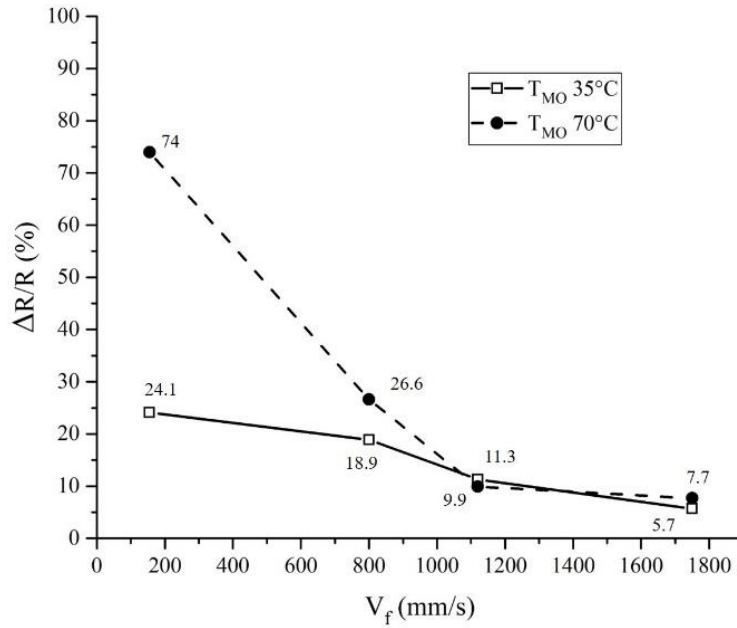


Figure 4-7: *Relative gain brought by the holding pressure on the replication rate (comparison without the holding pressure with $S_S = 98\%$ and the mean value obtained for all tests carried out with holding pressure), $\Delta R/R$, according to V_f for both mold temperatures.*

Figure 4-8 summarizes all the results, regardless of the injection molding machine, for all shot size settings ($S_S = 86\%$ or 98%) and both mold temperatures. Each graph shows the results obtained at a single flow velocity (between 155 mm/s and 1750 mm/s). With the lowest velocity (155 mm/s), the replication rates were at most 55% for all tests, whereas the highest velocity (1750 mm/s) consistently achieved replication rates above 70%. As V_f increases, the mold temperature, T_{Mo} , has less impact on the replication rate. Therefore, as V_f increases, T_{Mo} and P_{HMmax} become less significant parameters for the quality replication of micro-textures.

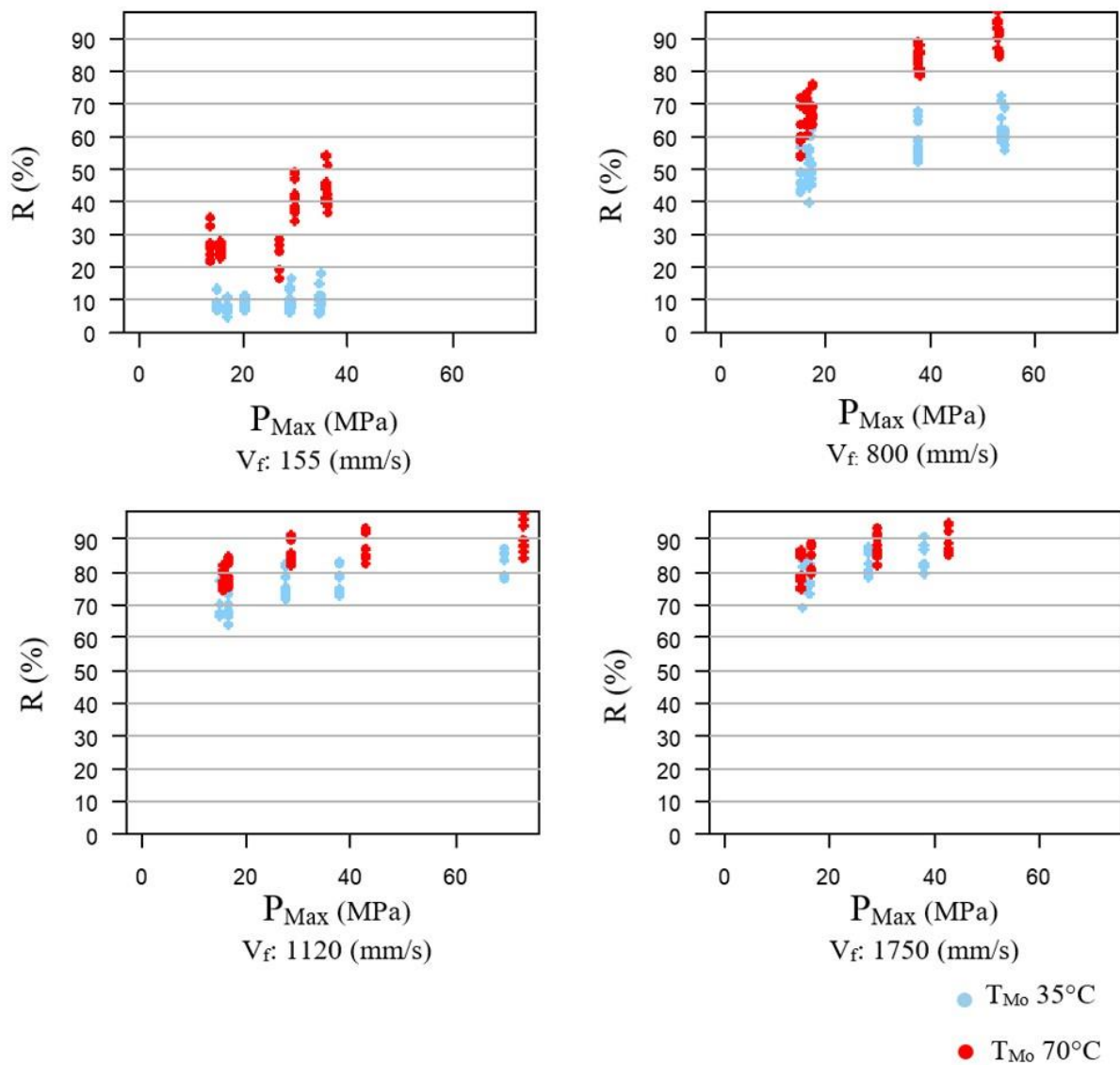


Figure 4-8: *Replication rate R with respect to wall pressure, P_{Max} , for all four flow velocities, V_f (1 Graph per velocity) and two mold temperatures, T_{Mo} , regardless of filling parameters. The abscissa values are the maximum pressures reached on the sensor after gate, cP_{ag} , the values on the ordinate are the obtained replication rates, $R\%$.*

Knowing that the injection velocity mainly conditions the shear rate applied on the polymer during the filling phase, the evolution of R is plotted according to shear rate in Figure 4-9. A symmetrical result to that for V_f is obtained, but the coupling effect of the shear rate and the mold temperature reflect only the evolution of the polymer's viscosity. Therefore, Figure 4-9 clearly demonstrates the existence of two operating conditions. The first one, where $\eta > 40$ Pa.s, depends on the geometry of the parts and their patterns, as the polymer is relatively viscous and does not fill the pattern quickly enough before the formation of the frozen layer. The process is controlled by its viscosity through V_f and T_{Mo} . The second operating condition, where $\eta < 40$ Pa.s, is a sign of the importance of fluidity in the polymer. In this condition, the flow front impregnates the textures before the formation of the frozen layer, which hinders the filling thereof. The replication rate therefore becomes relatively independent of the mold temperature, injection velocity, and holding pressure.

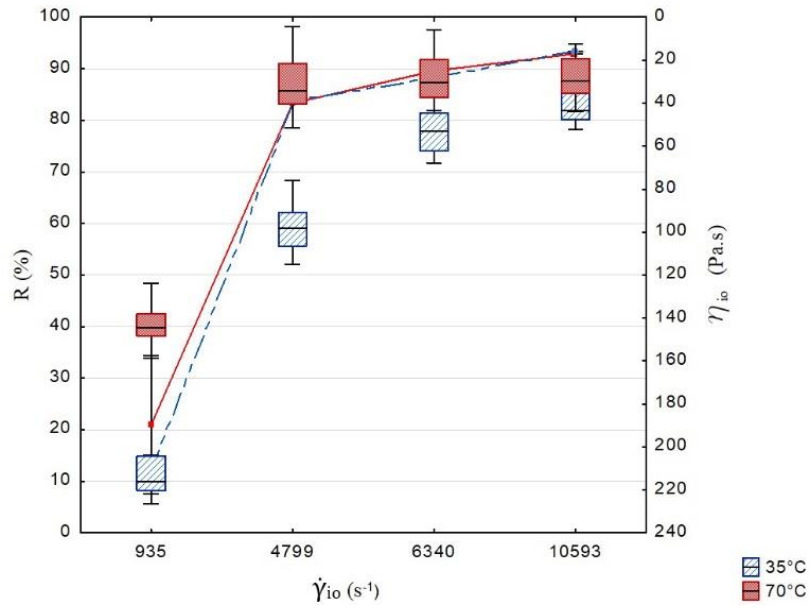


Figure 4-9: Overlay of the different replication rates (for all tests) for both mold temperatures according to the in-operando shear rate and the evolution of the polymer's fluidity, η_{10} .

Starting from given geometrical conditions (part and texture) and an injected polymer (ABS), the goal was to create a predictive model with all of the studied injection parameters. To that end, a multiple linear regression was performed with the variables $\log_{10}(V_f)$, T_{Mo} , and P_{Max} . The optimal equation is:

$$R\% = -141.757 + 58.706 \log_{10}(V_f) + 0.486 T_{Mo} + 0.377 P_{Max} \quad (\text{Eq. 4-7})$$

The results were tested for normality, and returned a p-value of 0.024 ($\ll 5\%$). This validates the normality of the residuals. The adjusted R^2 value of 93.3% was determined on 75% of the studied conditions, and $R^2 = 93.5\%$ on the remaining 25%. The difference between the two values is very small, confirming the robustness of the established model.

4.4 Conclusion

This work, based on precise control of the cavity pressurization velocity allowed to confirm the importance of outfitting a mold with sensors and demonstrate the essential role of controlling the process with the in-operando parameters.

It also enabled to show the relevance of defining the machine parameters according to the information measured by the sensors on the macro-part to duplicate a surface micro-texture. This result can only be obtained after a perfect duplication of the thermal of the polymer and the mold. Furthermore, it was demonstrated that the injection molding machine is not a significant factor for the replication rates of the micro-texture.

It has also been established that the influence on the replication rate R , in the range of the values tested in this study, of process parameters (in-operando) such as the injection speed, V_f (mm/s), mold temperature, T_{Mo} (°C), and holding pressure, P_{Max} (MPa), can be precisely quantified through a phenomenological relation (Eq. 4-7):

$$R\% = -141.757 + 58.706 \log_{10}(V_f) + 0.486 T_{Mo} + 0.377 P_{Max} \quad (\text{Eq. 4-7})$$

It has been observed that mold temperature and holding pressure have a higher influence on the micro-texture replication rate for the lowest injection velocities. Indeed, the holding pressure has a greater impact on texture filling when mold temperature is closer to no-flow temperature. It is due to the frozen layer thickening more slowly, and therefore keeping a molten layer in the center of the texture much more mobile as the holding phase starts.

In fact, T_{Mo} and P_{Max} have significant effects on the value of R , as long as the polymer viscosity is below a certain threshold. Beneath this value (40 Pa.s in this case), the polymer is sufficiently fluid during the filling phase to impregnate the texture before the formation of the frozen layer. The in-operando viscosity demonstrates that the shear rate strongly reduces the viscosity for the amorphous polymer studied, which validates the influence of the injection rate on the results. This operating point is particularly important in optimizing the quality of the injection part. However, this study is only carried out on an amorphous polymer. The same work should be done on a semi crystalline material such as polypropylene.

Supplemental information:

Table 4-6: *Non-exhaustive synthesis of publications using sensors for the injection of micro-textured parts.*

Shape and dimensions of textured parts (mm ³) Type and position of in mold sensor(s) Pressure sensor, cP, Temperature sensor, cT	Shape and size of textures in the cavity (l or Ø) x h (µm ²) Roughness: Ra (µm)	Materials	Settings parameters IMM parameters (P _p), in situ injection parameters (P _{in}), T _{Melt} , T _{Mo} (°C), P _H (MPa), P _{Back} back pressure (MPa), Barrel temperature (T _b), nozzle temperature (T _{noz}) Holding time (t _{HP})	Use of sensors P: pressure measured in cavity Pc: pressure machine at V/P switchover IMM: Manufacturer and model ℑ: Replication quality	Influence of injection parameters on quality of replication ICM: Injection compression molding	Ref
Parallelepiped 72 x 50.8 x 2 203 x 50.8 x 2 1 cP after gate	Grooves 50 x 250 100 x 500	PP	P _p	Compare P and ℑ. The P rise is faster for the shorter cavity	ℑ depends on V _i , T _{Mo} , η and the position of the texture in the mold. P _H barely influences ℑ. ℑ better on the shorter cavity.	[159]
			T _{Melt} : 240, 260			
			T _{Mo} : 25, 80			
			V _i (mm/s): 0.5-130			
		PMMA	P _p	IMM-Hyd: Sumitomo SG 180 M-HP		
			T _{Melt} : 240			
			T _{Mo} : 25, 80			
			V _i (mm/s): 0.5-130			
PMMA	P _p	Compare P and ℑ. Indication of the in situ filling speed.	ℑ mainly depends on V _i , T _{Mo} et T _{Melt} . The P _{Max} and T _{Melt} are the most influent factors on ℑ.			
	T _{Melt} : 25					
	T _{Mo} : 40, 70					
	V _i (cm ³ /s): 50, 100, 200					
PMMA	P _p and calculation in situ value	Calculation of V _f . IMM-Hyd: UHSIM (ultra-high speed) Nissei FN4000–9HTN,	For an important V _i , ℑ depends on T _{Mo} but doesn't depend on T _{Melt} . For a low V _i , ℑ mainly depends on T _{Mo} . Vacuuming the cavity improves ℑ.			
	T _{Melt} : 250					
	T _{Mo} : 70, 80					
	V _i (mm/s) : 100, 200, 400, 600, 800					
Parallelepiped 150 x 50 x 2 3 cP along the cavity, 2 cT	V grooves 50 x 25	PMMA	P _p	Study of P at the end of filling.	If molecular mass is high, ℑ depends on T _{Melt} . ℑ depends on T _{Mo} if T _{Mo} ~ T _g . ℑ barely depends on V _i except for high molecular mass.	[160]
			T _{Melt} : 280, 300, 320			
			T _{Mo} : 100, 120, 140			
			V _i (mm/s): 100, 200, 300			
Parallelepiped 43 x 35 x 1 1 cP under the fan gate	V grooves 50 x 20	4 PC with different molecular mass.	P _p	IMM-Elec: Nissei TH80E		
			T _{Melt} : 280, 300, 320			
			T _{Mo} : 100, 120, 140			
			V _i (mm/s): 100, 200, 300			
Parallelepiped 43 x 35 x 1 1 cP under the fan gate	V grooves 50 x 20	4 PC with different molecular mass.	P _p	IMM-Elec: Nissei TH80E		
			T _{Melt} : 280, 300, 320			
			T _{Mo} : 100, 120, 140			
			V _i (mm/s): 100, 200, 300			
Parallelepiped 43 x 35 x 1 1 cP under the fan gate	V grooves 50 x 20	4 PC with different molecular mass.	P _p	IMM-Elec: Nissei TH80E		
			T _{Melt} : 280, 300, 320			
			T _{Mo} : 100, 120, 140			
			V _i (mm/s): 100, 200, 300			

					\mathcal{R} barely depends on P_H .	
Parallelepiped 67 x 8 x 0.525 67 x 8 x 0.515 3 cP along the cavity.	$R_{max} = 0.8,$ 6, 15 and 22 μ m	PC	P_p $T_{noz} : 280,$ 290, 300, 310 $T_{Mo} : 131$ V_i (cm ³ /s): 19 $P_H : 30$ $t_{HP} : 2s$	No use of P. <i>IMM-Elec:</i> Sumitomo SE 50D	Study of the influence of roughness on flow lengths.	[114]
Parallelepiped 25 x 25 x 1.5 1 cP, 1cT	Cavities with circular, triangular, rectangular section: 5640 μ m ² h ~60 μ m	HDPE	P_p $T_b : 200, 240$ $T_{Mo} : 30$ V_i (mm/s): 100, 200 $P_H : 0$	No use of the P curves. <i>IMM-Hybrid:</i> Sodick Plustech LD30EH2 Micro IMM	Study of the gate position. \mathcal{R} depends on the shape of the cavity: semicircular shape best filling. \mathcal{R} depends on the thermal transfer.	[210]
μ fluidic part 15 x 20 x 1 1 cP in the cylinder of the injection plunger	Circular pins 500 x 600. Ribs with sections varying from 50 to 200 wide.	PP ABS PC	P_p $T_{Melt} : 210, 270$ $T_{Mo} : 10, 70$ V_i (mm/s): 200, 800 P_H : N/A $t_{HP} : 10s$ $T_{Melt} : 210, 270$ $T_{Mo} : 30, 90$ V_i (mm/s): 200, 800 P_H : N/A $t_{HP} : 10s$ $T_{Melt} : 250, 310$ $T_{Mo} : 70, 130$ V_i (mm/s): 200, 800 P_H : N/A $t_{HP} : 10s$	Study of the influence of molding parameters and the in situ P curves to determine P_{Max} , P_{work} (area under the curve of P), P rate (pressure application speed). <i>IMM-Elec :</i> Battenfeld Microsystem 50	T_{Mo} is the most influent parameter on P_{Max} . The results are similar on the 3 polymers.	[154]
Parallelepiped 100 x 80 with a general thickness varying from 1,4 at 2,5. 1 cP close to gate et 1cT	Cavities: Square section: 1200 x 45 Rhombic section: (2040, 1200) x 45 Circular section: (400, 600, 1200) x 45	PP PC	P_p and P_{in} (For pressure) $T_{Melt} : 200, 240$ $T_{Mo} : 30, 60$ V_i (cm ³ /s): 55 $P_{Max} : 18, 30, 42$ $T_{Melt} : 290, 315$ $T_{Mo} : 80, 120$ V_i (cm ³ /s): 55 $P_{Max} : 33, 46, 59$	Utilization of P_{Max} . Piloting Setting by max pressure. <i>IMM-Elec:</i> Battenfeld fully-electric 1000/200 CDK-SE	\mathcal{R} depends on the shape of the cavities, P_{Max} , T_{Mo} . $\mathcal{R}_{PP} < \mathcal{R}_{PC}$ Influence of the shrinkage on \mathcal{R} .	[84]
Tensile test (Dog bone) specimen iso 127 type 1A 1 cT in the center of the cavity	Grooves: 50 x 250 110 x 165 110 x 400 300 x 250	ABS	Classic regulation: $T_{Mo} : 60$ Variothermal regulation: $T_{Mo} : 60 - 95$ V_i et $T_{Melt} : \text{Max values}$	cT for variothermal regulation control. <i>IMM-Elec :</i> Engel	Study of a new aluminum foamed regulation insert. Comparison of conventional cycle and variothermal cycle.	[214]

				e-motion 440/100	With variothermal cycle: reduction of welding lines and a \mathcal{R} of better quality.	
Tensile test (Dog bone) specimen 20.9 x 3 x 0.5 2 cP and 2cT at both ends of the texture	Groove 0.5 x 1.7	HDPE	P_{in} T_{noz} : 150, 160 T_{Mo} : 40, 70 V_i (mm/s) : 100, 450 P_H : 70, 120	Studies on the pressure in situ P curves. <i>IMM-Elec</i> : Fanuc Roboshot S-2000i 15B	\mathcal{R} depends to some extent on P_H , T_{Melt} , T_{Mo} . \mathcal{R} depends more strongly on T_{Mo} than P_H . \mathcal{R} depends strongly on the orientation of the polymer's flow.	[93]
Cavity on Si wafer. 1 cP and 1cT	Positives grooves (0.3, 0.4, 0.5) x 0.386 (20, 40) x N/A Square section cavities (50, 10) x N/A Square section pillars 50 x N/A Ribs 20 x N/A	PP COC	P_p T_{Melt} : 230 T_{Mo} : 40 V_i (cm ³ /s): 50-80 P_H : 50-110 P_{Back} : 7-9 T_{Melt} : 265-310 T_{Mo} : 90-175 V_i : 24 cm ³ /s (from 50 to 150 mm/s) P_H : 30-60 P_{Back} : 15	No use of pressure (P) curves. <i>IMM-Elec</i> : Billion Select 50 electrical	\mathcal{R} depends mainly on T_{Mo} . \mathcal{R} depends on the texture shape. The positive shapes are easier to replicate. $\mathcal{R}:IM < \mathcal{R}:ICM$	[156]
2 Disks π x 32.5 ² x 1 3 cP and 4 cT	V grooves (9-45) x 123 Pillar with circular section 0.300 x 0.537 Holes 100 x 50	PMMA A PA (PA12)	P_p T_{Melt} : 250, 253 T_{Mo} : 80 V_i (cm ³ /s): 15 P_H : 40, 80 T_{Melt} : 280, 283 T_{Mo} : 70 V_i (cm ³ /s): 15 P_H : 40, 80	Internal Pc discussion according to process (ICM, IM, ...). Control of the variothermal process by cT. <i>IMM-Hybrid</i> : Arburg 320 A Hybrid	\mathcal{R} is of good quality with ICM process but adhesion of the polymer to the textures. \mathcal{R} is improved with variothermal process.	[73]
2 Disks π X 32.5 ² x 1 3 cP	V groove 45 x 123	PMMA A-PA	P_p T_b : 250 T_{Mo} : 80, 95, 100, 105, 115 V_i (cm ³ /s): 15, 30, 60, 90 P_H : 80 T_b : 280 T_{Mo} : 70, 115	No use of pressure (P) curves. <i>IMM-Hybrid</i> : Arburg 320 A Hybrid	Comparison of numerical simulations and experiments. \mathcal{R} barely depends on P_H . V_i has a strong influence on the	[105]

			V_i (cm ³ /s): 15		filling of the texture.		
			P_H : 80				
Disk $\pi \times 8.3^2 \times 0.5$ 1 Cp in the center of the cavity. 1 cT Optical measurement of T.	Ra: 0, 0.007, 1, 4.2 Pillar (15-30) in height	PP	P_p	Comparison of pressure curves of numerical simulations and experiments	\mathcal{R} strongly depends on V_i and to some extent on T_{Mo} and T_{Melt} . \mathcal{R} barely depends of P .	[121]	
			T_{Melt} : 220, 240				
			T_{Mo} : 60, 80				
			V_i (mm/s): 200, 500				
		PS	P_H : 30, 60	<i>IMM-Elec</i> : Battenfeld Microsystem 50 microinjection			
			T_{Melt} : 220, 240				
			T_{Mo} : 60, 80				
			V_i (mm/s): 200, 500				
Micro fluidic part 88 x 46 x 3 13 cT and 3 cP along the cavity.	Grooves with square section 70, 100, 400.	PMMA	P_p	Discussion on the relation between \mathcal{R} and P .	\mathcal{R} depends on P and T_{Mo} .	[76]	
			T_{noz} : 226				
			T_{Mo} : 81, 98, 109, 122, 123, 131, 141				
			V_i (mm ³ /s): 60, 300				
			P_H : 5.5, 10				
Parallelepiped 4 x 3 x 1 1 cP in the cold runner 1 cP and 1cT in the no textured cavity	Holes (65, 100, 200, 350, 125, 150, 100) x 100	POM	P_p	Filling of the textures is validated by the P curve.	\mathcal{R} depends on T_{noz} and T_{Mo} . \mathcal{R} depends on P .	[155]	
			T_{Melt} : 190, 205				
			T_{Mo} : 75, 85				
			V_i (mm/s): 280, 350				
			P_H : N/A but constant				<i>IMM-Elec</i> : Battenfeld Microsystems 50 micro-injection
			S_S : N/A but constant				

4.5 Fonctionnalisation des surfaces texturées

Sans que cela soit l'objectif de ces travaux, différentes expériences de démonstration de concept ont été menées afin de montrer la faisabilité de la texturation par micro-injection comme moyen de fonctionnaliser la surface des pièces plastiques. Deux fonctions ont été privilégiées, d'une part, l'augmentation du caractère hydrophobe du polymère et, d'autre part, la génération d'une coloration structurale. Dans les deux cas la texturation du moule a été réalisée au moyen de laser femtoseconde sur la plateforme Manutech. Les topographies n'ont pas été optimisées au regard de la fonctionnalité caractérisée.

4.5.1 Hydrophobicité

Le motif initial sur le moule est un ensemble de rainures équidistantes de 100 μm et dont la largeur est de 50 μm et de profondeur 30 μm . En fonction de la qualité de réplcation du motif, R (principalement hauteur des microrainures sur la pièce), après injection, une évolution de l'angle de contact avec l'eau est observée jusqu'à obtenir une valeur maximale d'environ 135°, pour une observation dans le sens parallèle aux rainures. La surface lisse a une valeur d'angle de contact de 85°. A partir de 43% de taux de réplcation la surface apparait déjà hydrophobe (124°). L'hydrophobicité, même si le caractère anisotrope du motif est aussi à considérer, augmente avec le taux de réplcation. Ce gain de plus de 45° dans la direction des rainures (Figure 4-10), peut être mis en regard de celui obtenu avec des motifs isotropes constitués de piliers qui est du même ordre de grandeur [33].

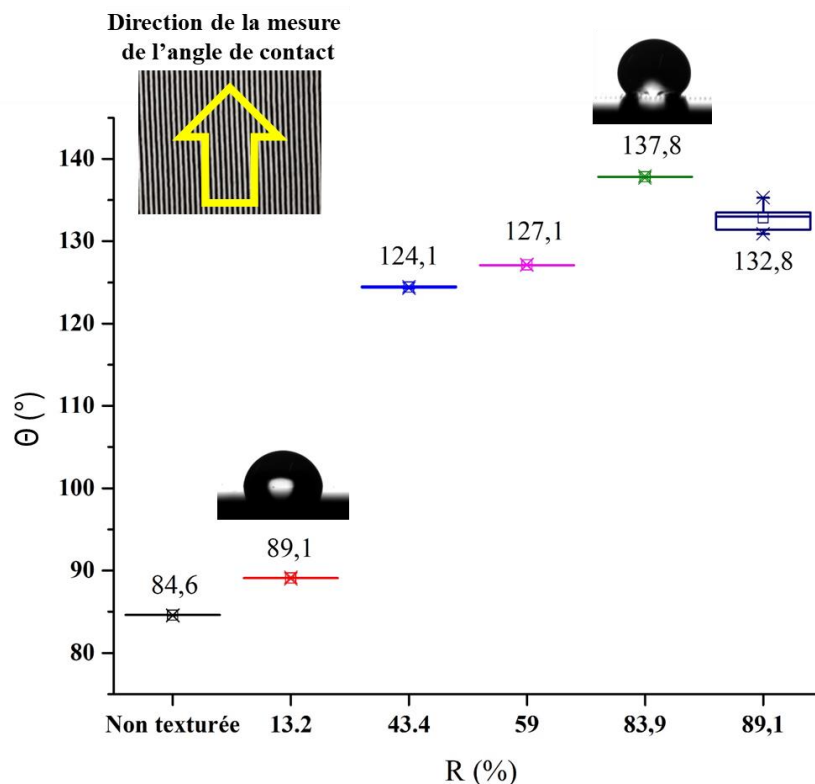


Figure 4-10: Evolution de l'angle de contact θ , mesuré avec l'eau en fonction du taux de réplcation R , en %.

Lors de l'observation de l'insert au microscope Keyence, des LIPSS au fond des rainures sont observées. Cette deuxième échelle de texture comporte des pores (trous) de 3-4 μm en moyenne avec quelques pores

de diamètre plus faible et d'autres allant jusqu'à $7\ \mu\text{m}$ (Figure 4-11). Notons qu'une analyse complète des textures de l'insert n'a pas été effectuée.

Cette texture multi-échelles a été reproduite (Figure 4-12) sur les pièces ayant un taux de réplification suffisamment important, c'est-à-dire avoisinant 94% dans les zones les mieux répliquées.

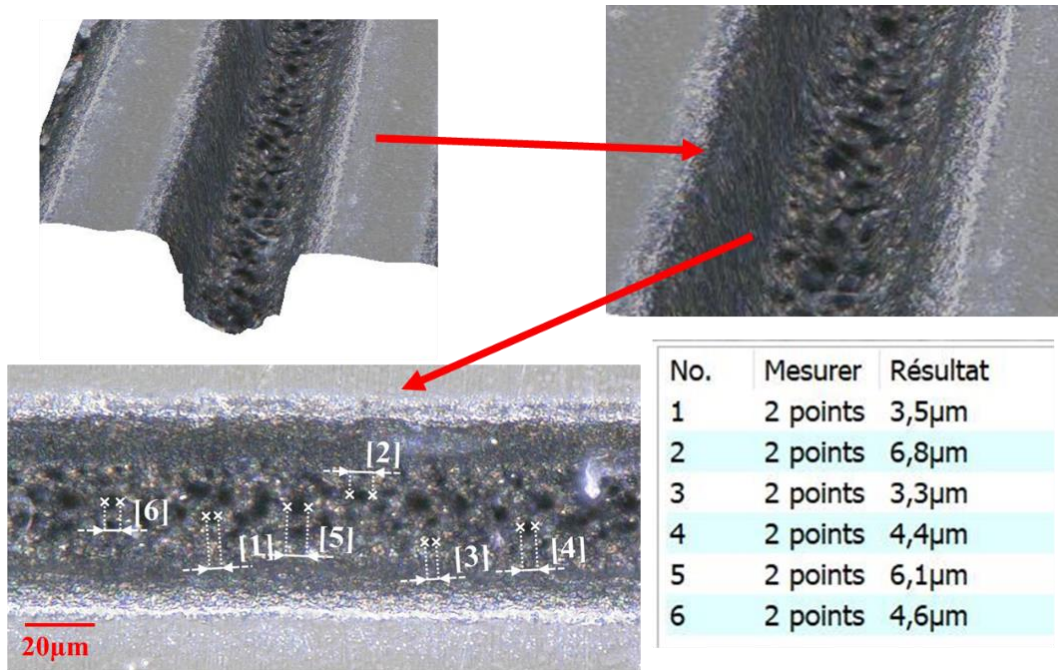


Figure 4-11: Images d'un détail d'une rainure de l'insert observé en microscopie numérique, et mesures des microstructures présentes au fond des rainures. Grossissement $\times 1000$.

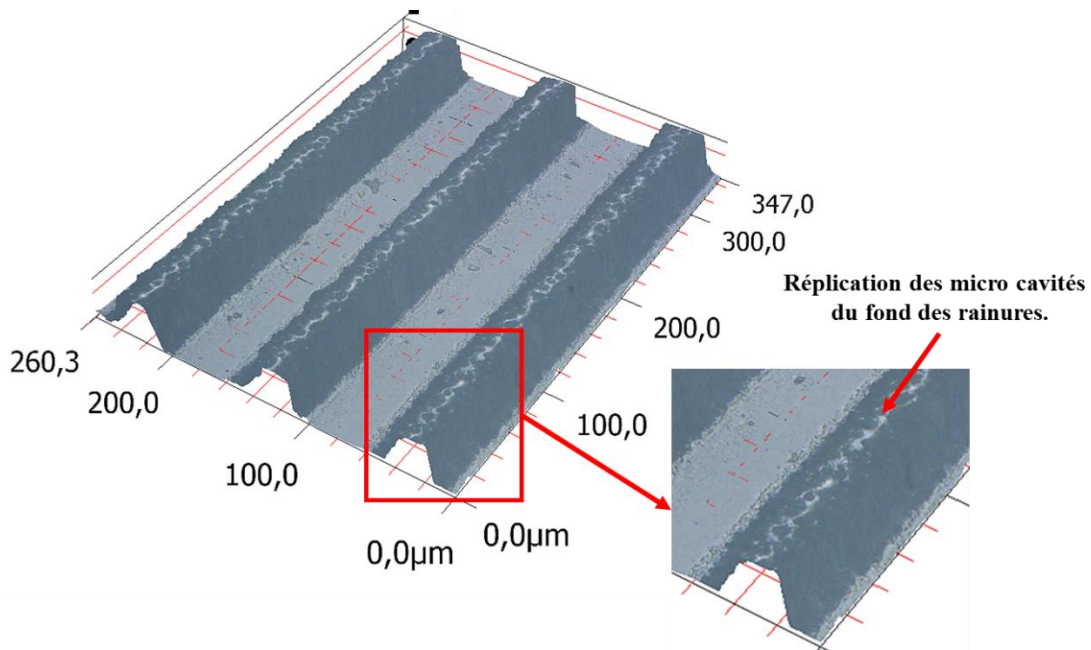


Figure 4-12: Image réalisée par microscopie numérique d'un échantillon injecté avec $V_i = 1750\ \text{mm/s}$, $T_{Mo} = 70^\circ\text{C}$, $PH_{MAX} = 40\ \text{MPa}$. Grossissement $\times 1000$.

4.5.2 Modification optique

Un insert en acier 40CMD8 a été traité par laser femtoseconde afin d'obtenir une texture submicronique composée de LIPSS. Les échantillons injectés en PMMA noir brillant avec une vitesse d'injection élevée et des températures de mise en œuvre au maximum de la fenêtre de processabilité du PMMA, présentent une fonctionnalisation optique montrant une coloration interférentielle due à la diffraction de la lumière (Figure 4-13).

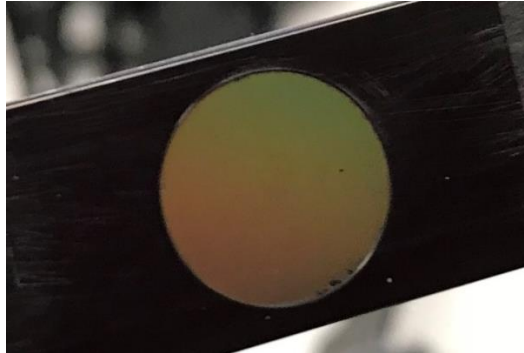


Figure 4-13: Pièce répliquée en PMMA, comportant une texture submicronique composée de LIPSS.

4.5.3 Conclusion

Le taux de réplification influence directement la qualité de la fonctionnalisation recherchée, en particulier en ce qui concerne le mouillage. Les mesures d'angles de contact avec l'eau montrent que l'hydrophobicité est atteinte avec de faibles taux de réplification (à partir de 43%), avec la géométrie des microrainures étudiée. Pour la fonctionnalisation optique, une preuve de concept sur la possibilité de créer des effets optiques (couleur structurale) sur des pièces plastiques injectées, a été montrée.

Chapitre 5.

Etude de la dynamique de remplissage de microrainure : visualisation et simulation

La simulation numérique de l'injection de pièces de dimensions classiques comportant des textures micrométriques à leur surface, est actuellement encore difficile à maîtriser. Les conditions limites du calcul, et en particulier les valeurs implémentées caractéristiques du polymère et des échanges thermiques (polymère-moule), impactent fortement les résultats.

A partir d'une pièce modèle comportant une nervure de 370 μm de large, on étudie, au moyen de la simulation numérique, l'évolution des vitesses du front de matière et des longueurs d'écoulement dans l'empreinte macroscopique ainsi que dans la microrainure. La conception innovante d'un outillage de visualisation a permis de déterminer ces vitesses tant d'un point de vue expérimental que numérique et de discuter des conditions du calcul. On montre d'une part, qu'il existe des différences importantes (40°C) entre la valeur de la température de non-écoulement du polymère utilisé par le code de calcul et celles déterminées par l'équation analytique de transfert thermique ou par les résultats expérimentaux et d'autre part la nécessité de considérer, dans la phase de remplissage, un contact thermique moule-polymère parfait dans la microrainure. En fonction notamment de la vitesse d'injection et de la géométrie des microtextures, on peut déterminer un temps caractéristique qui définit un point de fonctionnement optimal pour le moulage des microtextures de la pièce.

Ce travail fait l'objet de l'article ci-dessous "Submillimeter features on injected ABS parts : visualization of the flow and numerical simulation", A-C Brulez, C Boschard, M Larochette, and S Benayoun, publié le 10 octobre 2020 dans le journal Polymer Engineering and Science. DOI: 10.1002/pen.25551

5.1 Introduction

The manufacturing of plastic parts by injection molding allows one to manufacture large series of parts with a controlled cost. Certain parts need to receive treatment after production, in order to functionalize their surface and give them certain properties such as anti-fogging, antifreeze, anti-counterfeiting, hydrophobic [34] or even oleo phobic [33]. Bringing this functionalization of the part surface by texturing it allows it to be more economical and eco-friendlier at the same time. The injection of a part with traditional dimensions (> 10 mm and > 0.1 g), named macro, having micrometric surface textures ($<$ a few hundred μm) is a process which corresponds to one of the micro-injection molding categories [221], [15]. The main difficulty of this type of part is to combine the mechanical requirements along with the dimensional qualities of the part at a macroscopic scale, and a perfect replication of those micrometric shapes on its surface. The functionalization of the surface is primarily linked to the quality of filling of those micro-textures, in particular of its replication height. The ratio between the macroscopic part and the microscopic features of the texture are at the base of a phenomenon which is usually called a hesitation effect [88]. This term designates the delay which occurs during the polymer flow, when it preferentially enters the largest sections to the detriment of the narrowest sections (micro-texture in our case), with a laminar flow and a fountain effect [222]. The principal causes of this effect are due to the scale factor of the polymer flow inside of the cavity, reinforced by the interface effects, and in particular the rate of creation of the frozen layer due to the thermal exchanges. This frozen layer thickens over time as contact with the cavity wall increases. Its thickening limits thermal exchanges between the cavity wall and the molten layer during filling. Furthermore, the small sections of the micro-textures lead to much shorter solidification times than in the macroscopic part. These cumulated effects generate this difficulty in micro-texture replication on the surface of a macroscopic part and therefore will limit functionalization quality of the part surface [147]. The creation of this frozen layer is also influenced by the injection velocity which in multiple studies is shown to be a key process parameter in the replication quality of micro-features [223].

Nowadays, an injection molding simulation allows for a relatively reliable prediction of injection problems and this is done using commercially available software. Among these is the Moldflow software which is considered as a reference. By researching inside bibliographical databases regrouping the past 20 years of research on this subject, we can see that it is referenced seven times more than any of its competitors. However, using this type of simulation software for the injection of micro-textured parts is still a delicate and demanding task. This difficulty can be explained by the meshing quality along with the definition of the boundary conditions of the calculation. Rytka et al. [105] established that it was essential to use a 3D mesh in micro-injection and that multi-scale [15] meshing is one of the adopted solutions to study macroscopic parts containing microscopic elements. In this case, the runner system of the macroscopic is refined as it approaches the micrometric part. The goal is to have a minimum amount of elements in order to achieve the precision sought after on the line of the prediction. In his studies, Rytka et al. [87], has demonstrated the importance of refining the micro-textured mesh to have a simulation as close as possible to his experimental results. The commercial injection simulation software is not always adapted to this change of scale between the different meshing zones. In order to solve this problem, certain research teams use software better suited for meshing, such as ANSYS [123] or COMSOL [105]. Afterwards, the meshing generated from this software is implemented in the simulation software. This sometimes causes problems, such as compatibility between software but also calculation time which can be quite long.

Meshing quality is only one of the key steps in order to obtain a sufficient precision for the simulations. Indeed, the input data of the calculation are determining factors on the results and can be classified into different categories. First of all, is the data concerning the different characteristics such as its rheological behavior. Most often, its behavior is modeled after a Cross WLF model for the polymer viscosity with its different coefficients, for the PVT the coefficient of a two domain –Tait model, the transition temperature, T_{trans} , value for the polymer, the shrinkage... Afterwards, the data regarding the injection process have to

be implemented with the melt polymer temperature, T_{Melt} , the mold temperature, T_{Mo} , the injection rate, the dynamic injected volume, the pressure and holding time, the cooling time, and the in-between cycle time. Lastly, the data regarding the mold with the mold/polymer thermal exchange coefficient, h_{tc} , for the different phases of the injection cycle, the precise dimensions of the cavity [15] and the runner system, the temperature and flow rate of the cooling fluid, and a perfect knowledge of cavity venting... All of these items will impact the simulation results to different degrees. A particularly sensitive point concerns the choice of the threshold value which allows the calculation to stop the flow of the polymer [105] in connection with the characteristics of the mold/polymer heat exchanges. Indeed, the displacement of the flow front will stop when its temperature decreases and reaches a transition temperature, T_{trans} , which can be found in the polymer datasheet of the material in the Moldflow database. The T_{trans} value corresponds to the glass transition temperature, T_g , for an amorphous polymer and is determined during the cooling phase on a DSC (Differential Scanning Calorimeter). Other studies consider as a threshold value, a no-flow temperature, T_{NO} , which can be equal to T_{trans} [87]. This notion of no-flow temperature, which is used by Dietz et al. [129] then later reinvestigated by Berger et al. [84], is used to calculate the thickness of the frozen layer according to the contact time, t_{FL} , between the polymer and the cavity. In his paper, Manella et al. [224] established that T_{NO} is generally considered for an amorphous polymer as $T_g + 30$ K, but this value can vary from $T_g + 20$ K up to $T_g + 70$ K. For a semi-crystalline material, T_{NO} is considered to be 10 to 80 K below the melt temperature, depending on the crystallization speed of the polymer. It is possible to modify the value of T_{trans} for the simulation, but the simulation results highly rely on these values. The choice of a h_{tc} is also a determining factor to improve the simulation quality [73], [157]. The calculation that can be made by using the Moldflow software builds on the works of Delaunay et al. [225]. They have determined that it is not possible to consider mold/polymer thermal exchanges as perfect, as these thermal exchanges keep on changing throughout the whole injection cycle. Moldflow software uses by default a h_{tc} of 5000 W/m².K for the filling phase and 2500 W/m².K for the holding phase. These values are questionable. Rytka et al. [87] shows that an h_{tc} value close to 30 000 W/m².K is better while Babenko et al. [121] established, by using in-situ measures from a high speed thermal camera, that an h_{tc} value of 7700 W/m².K allows one to be closer (about 0.2 K) to the actual flow front temperature of the studied polypropylene (PP) and polystyrene (PS). Babenko et al. concludes his paper by showing the importance of this h_{tc} in the micro-injection and that the default value used by Moldflow software is not suitable (25 K deviation from the measured temperatures). These different studies show that the value of the heat transfer coefficient, h_{tc} , is given as an input data in the calculation. It is necessary to master this coefficient in order to have the most accurate prediction possible when simulating a part with micrometric features. Moreover, the no-flow temperature, T_{NO} , is considered in general as a transition temperature that comes from the measure of the glass transition temperature, T_g , by DSC used by the simulation software. This value is often called into question when it comes to using it with micro-injection processes. It is clear that these in-situ measures offer a real advantage on the analysis of the injection phenomenon. This has been made possible these last years with the development of high speed cameras. However, the visualization was carried out during the fifties, and in the seventies when White and Dee used a heated mold and linked it with a glass insert at the exit of a capillary rheometer [168]. They therefore studied the polymer flow in different cavity geometries and visualized the polymer flow penetration in a co-injection. Since the nineties, we mainly have three mold types for visualization. The first one includes a mirror with a 45° angle in order to reflect an image on the camera located at the exterior on the operator side. On this principle, Yokoi et al. in 1994 [170] created a mold with a glass prism (quartz) and then studied the influence of the nature of metal or quartz insert. The use of a 45° mirror can be found in the work of Yang et al. [226] in order to visualize, through a quartz window, the polymer flow in the micro-cavity of dimensions up to 2 mm. They were able to notice that the part filling was done under 0.1 s and that mold temperature was a determining parameter. The flow front velocity was measured during polymer flow for different mold temperatures. In 2008, Whiteside et al. [176] used a visualization device with a high speed camera in order to study the polymer behavior, its shrinkage, and its internal stresses during micro-injection molding. The injection molding machine was a micro-injection molding

machine made by Battenfeld; the camera allowed for a high speed recording of up to 2000 fps (frames per second), the thickness of the part was around 1.5 mm. The flow front velocities and position in the cavity were recorded and compared to the simulation results. Important differences were noted, with an overestimation of the flow front velocities and their linearization by the calculus code. Hypotheses were made and their calculus code approximations due to the fact that the software doesn't take into account the compressibility of the molten material, the material rheological data not adapted to the extreme deformation rate and temperature met during micro-injection molding. More recently, Jong et al. [222] used a visualization mold with a 45° mirror to analyze the fountain effect during flow. In this case, a camera that can reach 4000 fps was used. A polystyrene (PS) containing glittering aluminum particles was injected for the purpose of observing the fountain effect. Moreover, a back pressure, with help from a gas located inside of the mold, was applied in order to act on the shape of the flow front. They conclude that the greater the frozen layer the more the fountain effect is apparent. At the same time, another type of mold was developed with other research teams. In order to bypass the need for a 45° mirror and the image distortions that can be generated, another architecture was developed, orienting the part perpendicularly (a few degrees depending on the case) to the parting line of the mold. This design renders molding in automatic cycle particularly difficult. So, Xie et al. [177] developed a visualization mold in order to study the weld lines on a micro-plastic dog bone test specimen with the central part measuring 0.4 mm in width and 12 mm in length. They have noticed the important influence of the injection velocity on the flow front velocity, V_f , in the center part of the test specimen. Regi et Tosello [175] studied the injection of two polymers, a polypropylene (PP) and an acrylonitrile butadiene styrene (ABS) in a rectangular cavity. This cavity measures 50 mm in length and 18 mm in width. The visualization (recording made at 500 fps) allowed the research team to highlight the fact that the hesitation effect was influenced not only the part geometry, but also by the velocity and the polymer.

A third mold architecture is presented by Masato et al. [152] in his study. In order to study the flow of the polymer in the thickness of a thin-walled part, they put a camera on the operator side, with the light source at its opposite, and classic orientation of the part in the parting line. The influence of different coatings (DLC, CrN et CrTiNbN) on the cavity during the injection of the PS with a silicate carbure filler (17 μm) was studied. This mold allowed for a visualization of the flow front during the filling step and the measure of the velocity profile, through the use of Particle Image Velocimetry (PIV). The wall polymer slippage phenomenon generated was characterized, and showed that a DLC coating allowed for a signification reduction of PS flow resistance.

These various works demonstrate that there is no visualization device allowing for the study of the polymer flow in a micrometric cavity similar to filling of a micro-texture. The design of the visualization mold requiring the use of a 45° mirror implies the need of a hollowed out section in the mold cavity. This can modify thermal exchanges. When it comes to part design or orientation, usually a plaque, this part is perpendicular to the parting line of the mold, running the cycle in automatic is sometimes complicated. We note that in all cases, it can be seen that the part is usually simple in different shapes and sizes (plaques, small dog bone specimen, spiral...) but exhibit no scale changes during flow which can be related to the difference between an injected part and a micro-texture.

A new mold architecture is shown in this article which aims to circumvent these technical constraints and visualize in-operando, the ABS flow front at the same time in the macro-cavity which constitutes the part cavity, but also in a 370 μm wide, W_g , micro-groove which represents a surface texture pattern. This new mold architecture allowed for a determination of the flow front velocity in the macroscopic cavity, just before the groove, along with the evolution of the flow front velocity inside of the groove according to its position in the groove. Identifying these experimental results with the numerical simulation using the commercial software Moldflow, allowed to discuss certain simulation parameters like the heat transfer coefficient, h_{tc} , but also the freezing temperature. This temperature is identified to the T_{trans} parameter in the software, but can also be a no flow temperature, T_{NO} , in certain analytical models. Based on the results of the optimized simulation results, a general approach in optimal parameter choices during the injection process is proposed, based on a simple analytical model of the ABS frozen layer thickness.

5.2 Experimental

5.2.1 Polymer characterizations

5.2.1.1 Polymer

The polymer used is an ABS, Acrylonitrile Butadiene Styrene, reference Novodur M203 FC from INEOS. The data from the supplier and the Moldflow database are shown in Table 17.

Table 5-1: Supplied and Moldflow ABS technical datasheet.

Properties	Units	Value
Shrinkage (ISO 294-4)	%	0.4 – 0.7
Density (ISO 1183)	kg.m ⁻³	1050
MFR (ISO 1133) 220°C / 10 kg	g/10 min	31
Flexural modulus (ISO 178)	MPa	2400
Tensile stress at elastic limit zone (ISO 527-1,-2)	MPa	46
Strain at elastic limit zone (ISO 527 -1, -2)	%	2.6
Vicat temperature (ISO 306) 50 N/50 °C/h	°C	99
Melt density	kg.m ⁻³	945
Specific heat capacity at 240°C	J/kg. K	1800
Thermal conductivity at 240°C	W/m. K	0.129
Transition temperature T_{trans}	°C	95

5.2.1.2 T_{NO} flow determination

The time necessary for the frozen layer to form inside the groove is extremely fast. In particular, it depends on the polymer temperature T_{Melt} and the mold temperature T_{Mo} of the thermal exchange coefficient between the polymer and the mold, h_{ic} , and on the thermal characteristics of the polymer. The thickness of the frozen layer, $\delta(t)$, can be calculated using the model of Dietz et al. [129], which was developed for an amorphous polymer (**Eq. 5-1**). This model was later modified by Berger et al. [84], who took the liquid–solid transition temperature to be the no-flow temperature $T_{NO} \approx T_g + 20 / 30$ K. It was possible to calculate the thickness of the frozen layer, $\delta(t)$, and infer the necessary time for it to be created, t_{FL} , by using the following formulas:

$$\delta(t) = 1.9 \frac{T_{NO} - T_{Mo}}{T_{Melt} - T_{Mo}} \sqrt{\frac{k \cdot t_{FL}}{\rho_m \cdot C_p}} \quad (\text{Eq. 5-1})$$

$$t_{FL} = \left(\frac{\delta(t)(T_{Melt} - T_{Mo})}{1.9(T_{NO} - T_{Mo})} \right)^2 \frac{\rho_m \cdot C_p}{k} \quad (\text{Eq. 5-2})$$

Where k is the thermal conductivity of the polymer, t_{FL} is the time necessary for the frozen layer to be created, T_{NO} , is the no-flow temperature, T_{Mo} is the mold temperature, T_{Melt} is the polymer temperature, ρ_m is the hot density of the polymer, and C_p is the specific heat of the polymer.

In order to determine a no-flow temperature, a test was carried out following a methodology set by Rytka [87]. This flow test was done through a die which was 2.095 mm in diameter under a load of 0.87 kg. The chosen load allowed for a force to be applied (between 2 and 2.5 MPa) that was similar to the measured value by the after gate sensor inside of the cavity during the different tests. Different temperatures were tested in order to determine this no flow temperature. The displacement of the piston was followed using

a Mitutoyo micrometer with a precision of 1/100 mm. The device used to carry out these tests is a melt flow index, from Dynisco, model D4004DE. The ABS was dried at 80°C for 2 hours beforehand.

5.2.2 Mold and visualization device

An injection mold was made for the purpose of visualization. A pressure sensor was placed after the gate, and a temperature sensor was placed inside of the mold base close to the cavity. The indirect pressure sensors are strain gages (RJG, LS-B-127-2000) with a precision of +/- 0.5 %. A temperature sensor is positioned in the mold base to monitor the thermal stability during the cycles. The temperature sensor is a RJG brand TS-PF03-K with an accuracy of +/- 1.1 K.

The steel grade used for the mold is a P20 (40 Cr Mn Mo 7). Mold regulation was performed using water cooling circuits. The mold temperature was chosen to correspond with the ABS technical datasheet (80°C maximum).

The cavity is rectangular, and its measurements are as follows: 6 mm in width, 5 mm in thickness, and a length of 80 mm. A groove was machined on the side perpendicular to the wall, in the middle of the part. This groove is 370 µm in width, W_g , and 1350 µm in depth, see Figure 5-1. The groove was made using wire-cut electrical discharge machining. The dimensions of the part were chosen in order to have a thickness ratio of 16.2, and to facilitate flow inside of the macro cavity. The ratio of the depth of this groove in comparison to the part is 3.65. In order to guarantee that the part is demolded but most importantly the micro-groove, a lifter system was implemented. Indeed, the cavity insert containing the groove was mounted on this lifter system with a spring underneath it to facilitate demolding.

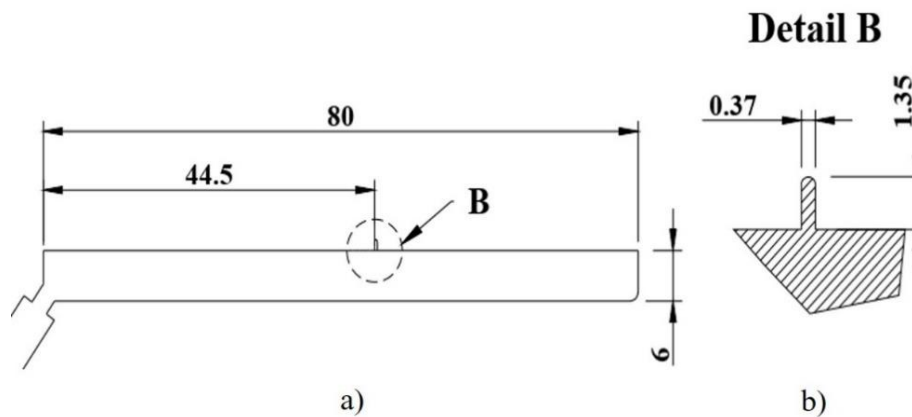


Figure 5-1: a) Part dimension in mm. b) Detail of the micro-groove in mm.

A 7 mm thick sapphire insert was placed on the fixed half of the mold, in front of the zone containing the groove. This material for the insert was chosen for its optical performance and its resistance to pressure, with a transmittance higher than 85 %. The thickness of this insert allowed for limited impact on loss of its transmittance. The h_{tc} value is around 30 W/m². K. A series 5 swing prism borescope from Olympus (reference R080-024-045SW115-50ZM25), allowing for a two-time magnification was placed behind the sapphire, with a 120° field of vision.

The borescope was used with a triple LED lighting at its extremity. This allowed for the necessary light to be brought into the cavity in order to allow for recording. The LED light source is 5500 K and is an ILD-2 from Olympus (Figure 5-2-a)). Its tube body is resistant to temperatures up to 150°C. Its minimum focal distance in order to focus is 5 mm. The borescope is equipped with an orientable prism allowing one to orient the recording on a 160° field of view (see Figure 5-2-c).

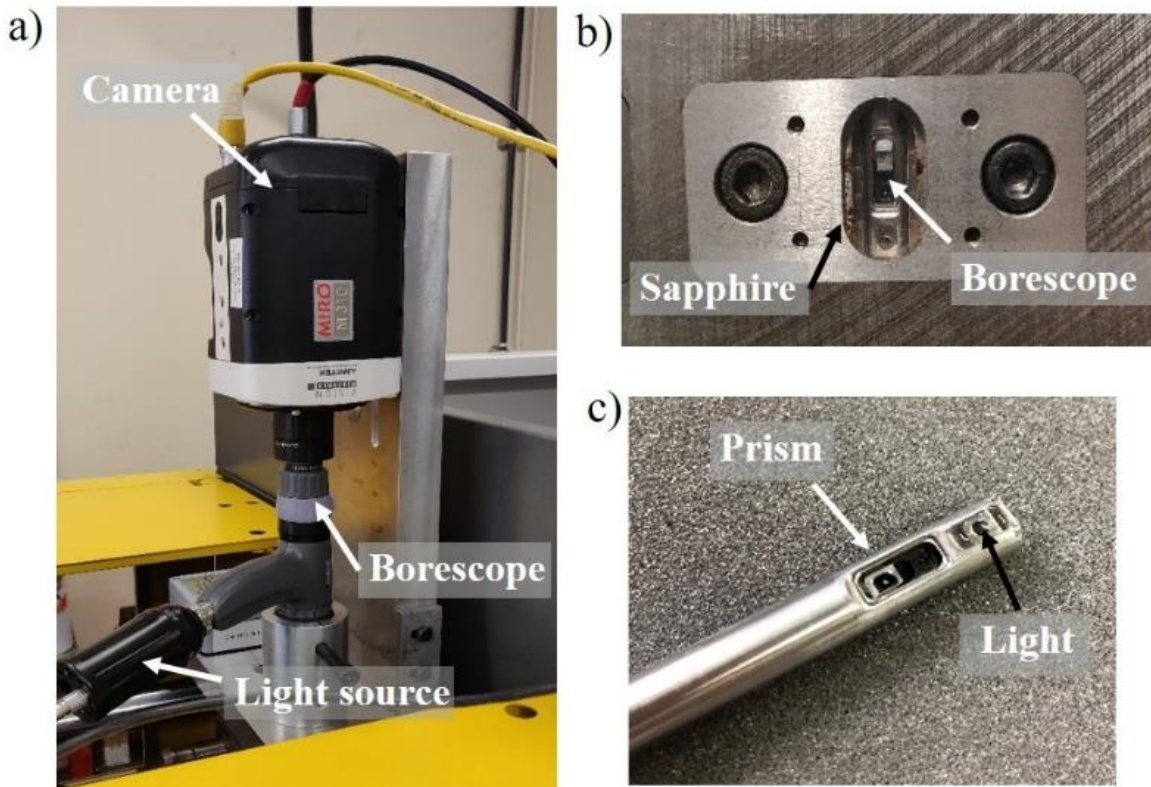


Figure 5-2: a) Rigid borescope and camera setup on the injection molding machine. b) Extremity of the borescope behind the sapphire on the fixed half. c) Extremity of the borescope with its prism and LED emplacement.

A high speed camera reference PHANTOM Miro M310, from the manufacturer AMETEK, was placed on a support and linked to the rigid borescope (see Figure 5-2-a). This camera has a maximum resolution of 1280 by 800 pixels with a CMOS sensor. The maximum recording speed is 65 000 fps. Our recording was made using a resolution of 768 x 768 and 4000 fps. The start of recording was done automatically when the injection starts. All the different recordings were done, without stopping the Injection Molding Machine (I_{MM}), in order to ensure cycle stability. The size of the different recordings ranged between 1 and 6 Go.

5.2.3 Settings methodology and injection parameters

The molding process was conducted using a 30 T electric Fanuc (Roboshot α -30siA) I_{MM} , equipped with a 22 mm screw diameter. This machine can reach injection speeds, V_i , of up to 500 mm/s. Its non-return valve has a short stroke and a high precision in its movement, allowing for a great repeatability of the injected mass for each cycle. The melt temperature was chosen in the middle of the range advised by the supplier. The eDART system (software version 10) was used to save the values measured by the sensors located inside the cavity after the gate. Table 5-2 presents the values of the studied parameters.

Table 5-2: Injection parameters.

	Units	Value
V_i	mm/s	5, 10, 20, 35, 50
Metering stroke	mm	27
V/P switch over	mm	12.8 – 13.85
T_{Mo} (+/- 1.1 K)	°C	35, 70
T_{Melt}	°C	230
S_S	%	92.3
Weight of part (+/- 0.06)	g	2.02
Cooling time	s	50
Regulation flow	l/min	40

Short Shots were carried out. The volume percentage at the end of the filling phase was $S_S = 92.3\%$. This value was set in order to reach a weight goal of 2.02 g for all the test conditions. The switchover point was set in order to fulfill this requirement. The acceleration ramp was set to the middle of the range for this electric I_{MM} Fanuc. It corresponds to an acceleration with an effective response time of 60 ms. No holding pressure was applied and the volume injected in the dynamic phase was calculated in order to avoid any possible backfilling (a flow return phenomenon) of the cavity. This backfill could have participated in the filling of the groove, if a pressurization of the macro cavity at the end of the filling phase would have occurred.

5.2.4 Measurement of the heights of the grooves obtained

The depth of the micrometric groove in the cavity and its replicated dimensions on the part were measured on each series at least 24 h after injection using an interferometric confocal microscope (Bruker® GT-K1), which has a vertical resolution of 3 nanometers in VSI (Vertical Scanning Interferometer) mode. The measures were done on two parts that were sampled after the parameters were stabilized, after a minimum of 20 parts. The MountainMap® Premium 7.4.8964 software was used to process the data. The measured height was the average of 1250 measures (one measure per μm).

5.2.5 Simulation

5.2.5.1 Meshing and simulation input parameters

The meshing of the part was done on COMSOL Multiphysics software®. This mesh was 3D tetrahedral. The meshing was multiscale auto adaptive, and the mesh in the groove exhibited a global edge length of 28 μm , in order to have a good precision during the filling stage.

This meshing was then imported in Moldflow Synergy 2019.0.5, and the meshing of the shot (sprue/runner/part) had 3.46 million mesh, with 1.65 million elements which made up the groove. A Fill + Cool Fem study, with the transient within cycle option, was launched. For the COOL FEM calculation, the mold was also meshed with tetrahedral elements. The mold mesh was refined where they were in contact with groove, to have a global edge length of 0.16 and a minimum number of elements through thickness of 40. The mold mesh was finally made up of 2.75 million elements (Figure 5-3).

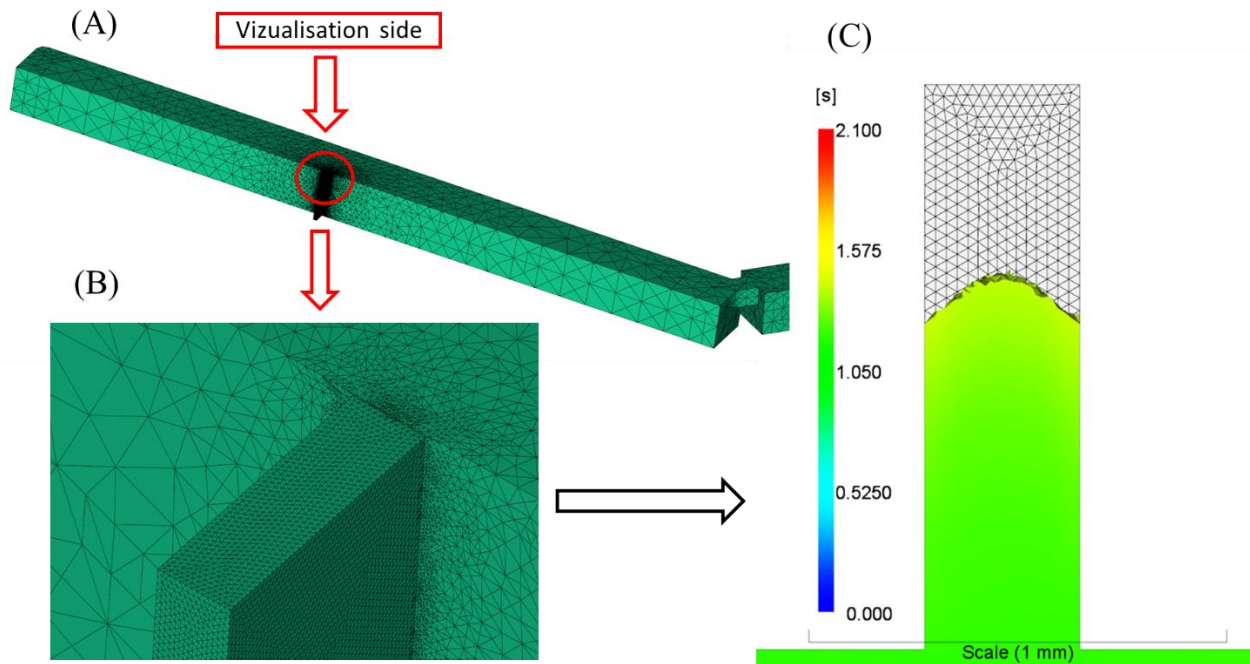


Figure 5-3: a) 3D multi-scale meshing of the part in Moldflow. b) Close up on the refined mesh in the groove. c) Fill time result example of Moldflow simulation.

The computer used is equipped with an Intel® Core™ I5 - 8600 K CPU 3.6 GHZ, a Nvidia® Quadro P2000 graphics card, and 32 Go of RAM. It required between 6 and 7 hours to complete a Cool (FEM) + Fill with the conduct solver option. The calculations with the flow solver option required a minimum of 21 hours to be completed (CPU equivalent time greater than 61 hours).

Table 5-3: Simulation input parameters.

	Units	Value
T_{Mo}	°C	35, 70
T_{Melt}	°C	230
S_s	%	92.3
h_{tc} for mesh groove for filling phase	W/m ² . K	5000, 7700, 30 000
Regulation flow	l/min	40

Different values of h_{tc} were affected by the tetrahedral elements of the groove. The chosen values were applied for the filling phase. Table 5-3 shows the different input conditions that were used for the calculations. They were done using both types of solver that are proposed by Moldflow code [121]. For the conduct solver the three h_{tc} values were used, whereas for the flow solver only two values of h_{tc} were used (7700 W/m². K [121] and 30 000 W/m². K [105]).

5.2.5.2 Experimental implementation – numerical simulation

During the visualization tests, the experimental flow front velocities, V_{fe} , were measured when they arrived underneath the groove. The calculation code for Moldflow was adjusted in order to have the numerical injection velocity, V_{fsim} , at the same velocity as the one measured underneath the groove. The characteristics of the polymer, the injection conditions (η , T_{Melt} ...), and of the mold were either determined or measured in-situ or ex-situ. It is supposed that studying both these velocities, V_{fe} and V_{fsim} , produces conditions that are close to experimental conditions and are representative of what really happens in the groove of the mold. This is independent from the behavior of the polymer before arriving on the texture.

5.3 Results and discussion

5.3.1 Results

5.3.1.1 T_{NO} Flow

Table 5-4 indicates that the determined T_{NO} is lower than 145°C, and is closer to 140°C. These tests are made with a low shear rate, $\dot{\gamma}$ around $1.10^{-4} \text{ sec}^{-1}$.

Table 5-4: *MFR test adapted in order to determine the no-flow temperature, T_{NO} , for the ABS with a load of 0.87 kg and a die of 2.095 mm in diameter, for tests at different temperatures during a period of 45 min.*

	Units	Melt flow rate
170°C	mg/45 min	2.7
160°C	mg/45 min	0.93
150°C	mg/45 min	0.24
145°C	mg/45 min	0.125
143°C	mg/45 min	0.08
140°C	mg/45 min	0.036
130°C	mg/45 min	0

5.3.1.2 *Flow front visualization and replication height*

The recorded videos for different tested velocities allowed us to measure the flow front velocity when it passed underneath the groove, and in the groove. Figure 5-4 illustrates the visualization of the flow front in the groove at different time intervals.

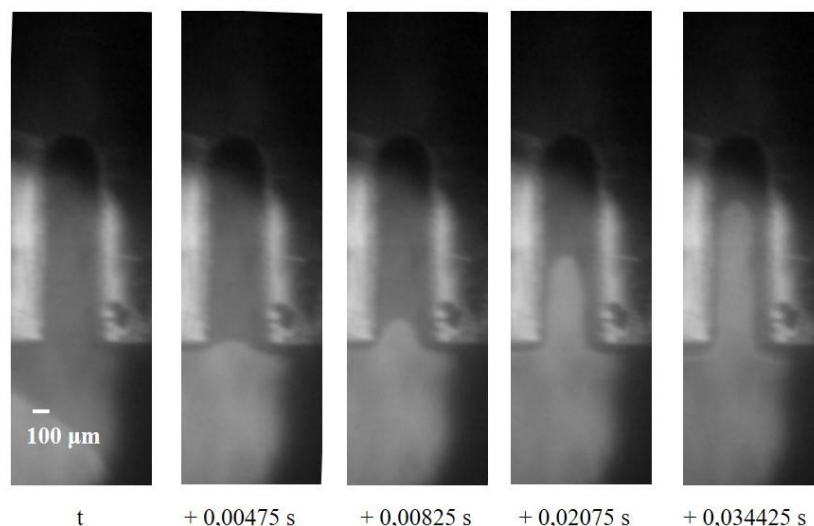


Figure 5-4: *Different images at different time intervals on a recording of the filling of the groove at $V_i = 50 \text{ mm/s}$.*

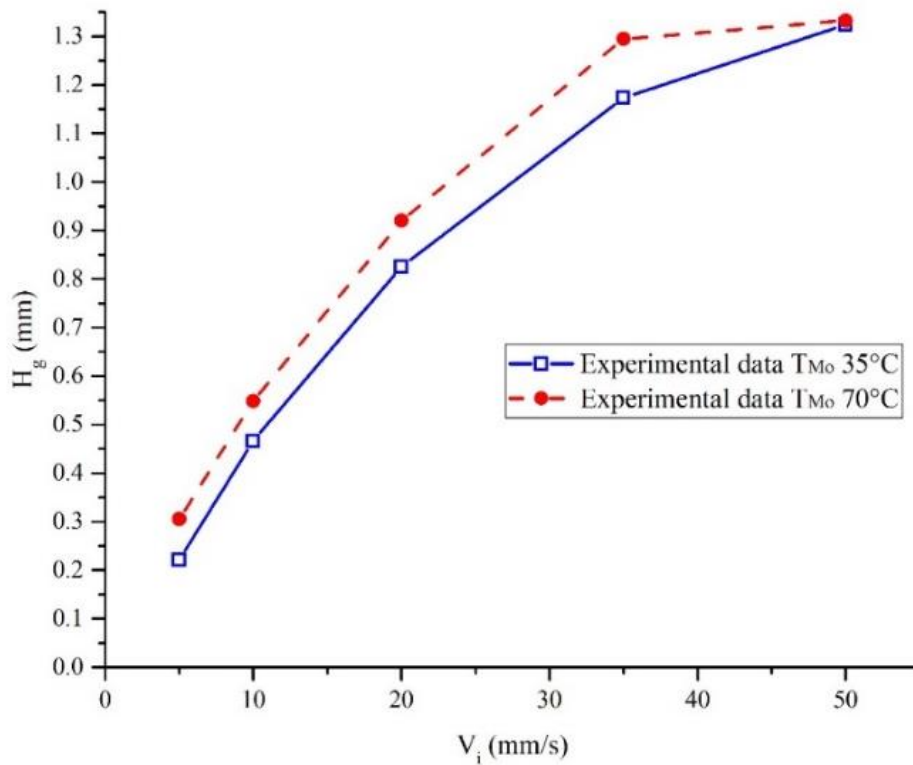


Figure 5-5: Height of the pattern on the plastic part, H_g , according to the injection velocity, V_i .

Figure 5-5 presents the groove height, H_g , during the different experiments according to the different tested injection velocities. As the injection velocity, V_i , increases, the groove is more and more filled. The lowest reached value is 0.22 mm up to 1.33 mm for the 50 mm/s injection velocity. It is important to note that these results are obtained with a constant short shot ($S_S = 92.3\%$), and a mass of 2.02 g. The difference in replication height between the two mold temperatures is more and more important as the injection velocity increases, except for 50 mm/s as the groove is fully filled. By having a higher mold temperature, $T_{Mo} = 70^\circ\text{C}$, it allowed for a replication height increase, H_g , of up to a maximum of 9 %.

Nevertheless, the injection velocity, V_i , (between 5 mm/s and 35 mm/s) allowed for an increase of the flow length in the groove of 70 %. The injection velocity, V_i , is therefore the most important parameter on the flow length in the micrometric groove. It can be supposed that the filling of this groove could have been deeper for an injection velocity above 50 mm/s.

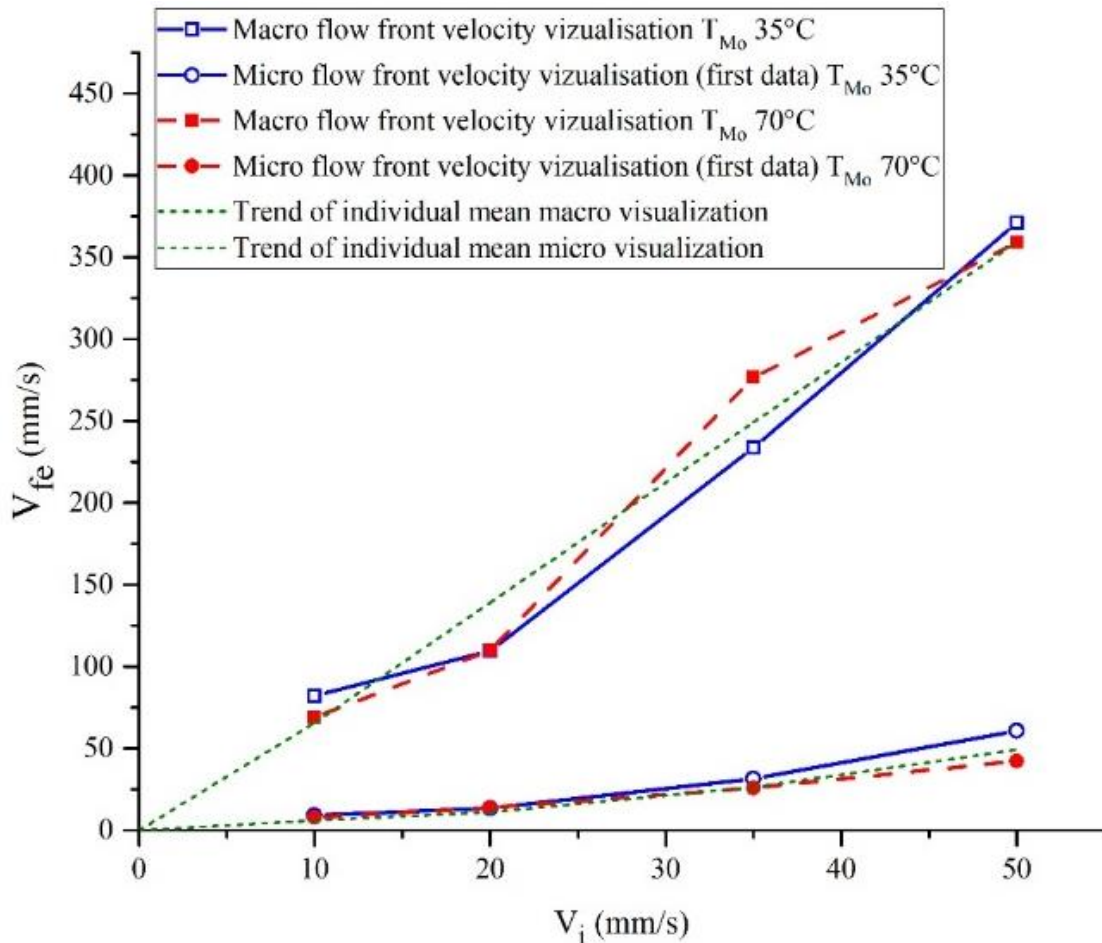


Figure 5-6: *Experimental flow front velocities in the part, V_{fe} , just before the groove (macro) and in the groove at the start of its filling according to the injection velocity, V_i , for both mold temperatures. The dotted lines exhibit a linear tendency with a slope of 1 for the first one and 7.3 for the other.*

Figure 5-6 allows for a comparison of the experimental macroscopic flow front velocity measured underneath the groove and the flow front velocity when the polymer starts entering the groove. For the velocity of the flow front inside of the cavity, the influence of the mold temperature is limited. This is due to an important flow cross-section of the polymer. The velocity at the entry of the groove is also not really impacted by the mold temperature. This is once again due to the limited contact between the polymer and the wall of the groove cavity. The difference in velocities between the “macro”, measured underneath the groove, and “micro”, measured at the start of the groove, can be explained by a difference in ratio between both hydraulic diameters met during flow. The hydraulic diameter is respectively 1.36 mm for the macroscopic part and 0.1723 mm for the microscopic groove. The ratio between these hydraulic diameters for both geometries is 7.9 which in turn corresponds to the ratio between the measures velocities which ranges between 7.5 to 10 according to the injection velocities.

5.3.1.3 Simulation

The visualization results obtained for the flow front velocity are very similar to the ones obtained inside of the groove with the simulation (see Figure 5-7). The flow front velocity at the base of the groove is systematically overestimated by the simulation. This is regardless of the chosen injection velocities, mold temperature, and the h_{ic} (during filling phase) used for calculation. By including a slight overpressure at the end of the groove during the calculation would eventually readjust these overestimated velocities. Indeed, during this experimentation, the fact that there is air present inside of the groove may have slowed down the flow front velocity, this could explain this overestimated velocity in Moldflow as long as thermal

exchanges have not been calculated in the micro-feature. The intersection of the curves on the x axis represents the height of the groove on the part, H_g . On this example, the calculation that has been done with the “classic” value of h_{tc} at the filling stage for Moldflow code ($h_{tc} = 5000 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$), leads to a groove height of 1.34 mm whereas the experimental value is $H_g = 1.173 \text{ mm}$. This value is closer to the real value if the calculation is done with an h_{tc} of $30\,000 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$ ($H_g = 1.2 \text{ mm}$), even though this value corresponds to a perfect contact between the mold and the polymer.

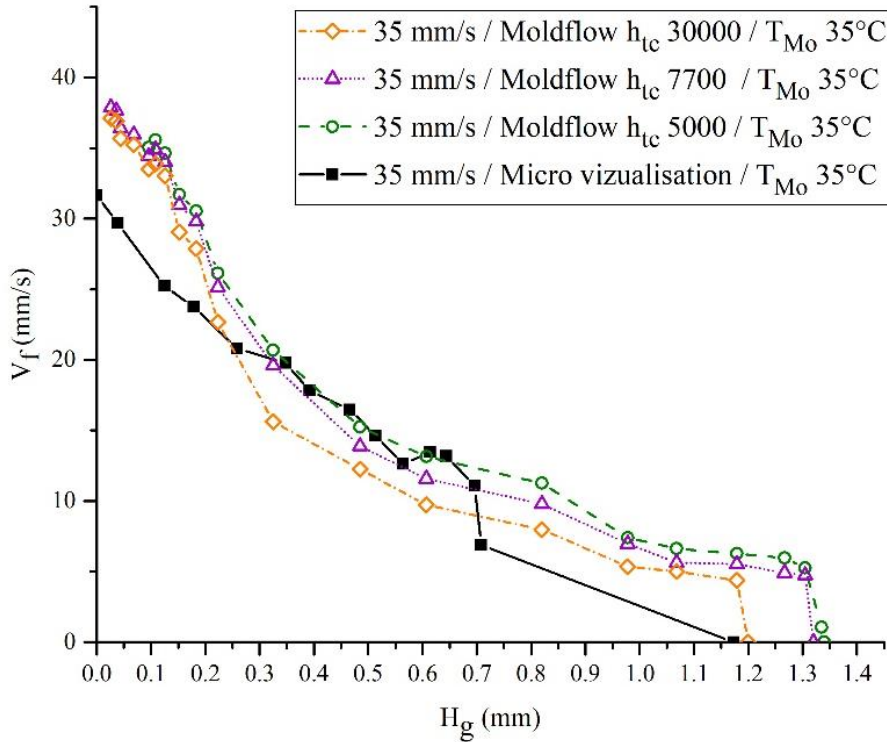


Figure 5-7: Comparison between measured velocities in the groove, V_f (V_{fe} or V_{fsim}), and the results obtained with the simulation according to the different h_{tc} values tested during the filling phase (5000, 7700, and $30\,000 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$), for V_i at 35 mm/s and $T_{Mo} 35^\circ\text{C}$, according to the groove height, H_g .

The contact time between the wall of the mold and the polymer in the first injection phase is very low, the choice of a high h_{tc} allows one to simulate this thermal exchange for this small thickness geometry. The chosen h_{tc} values assigned to the groove mesh have an important impact on the decrease in velocity. For injection velocities, $V_i = 35 \text{ mm/s}$, the flow front velocities in the micrometric groove, V_{fe} , are similar to the velocity simulated, V_{fsim} , with an h_{tc} of $5000 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$. But as the flow front progresses inside of the groove, we can observe a marked deceleration of the flow. So at 0.7 mm inside of the groove, the slowed down velocity becomes lower than the one simulated for a $h_{tc} = 30\,000 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$.

5.3.2 Discussion

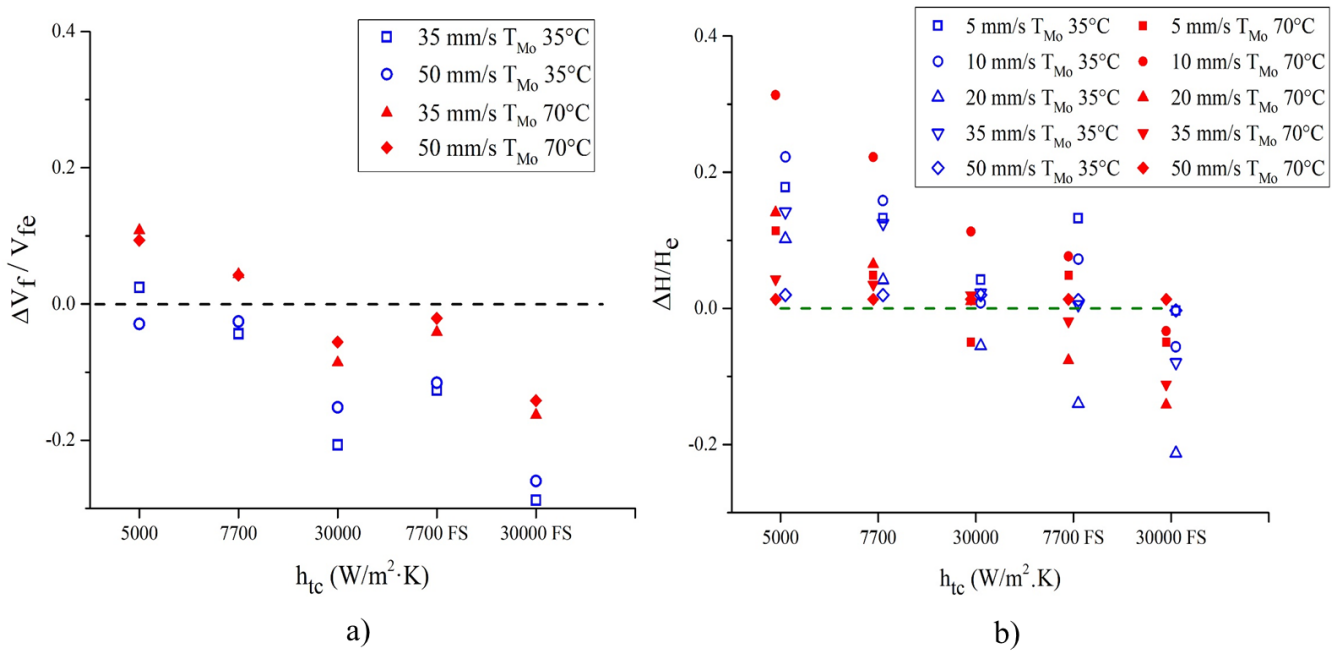


Figure 5-8: *a) Relative deviation $((V_{fsim} - V_{fe}) / V_{fe} = f(h_{tc}))$ between the micro-texture filling velocities at a height of 0.4 mm in the groove measure experimentally, V_{fe} , and those obtained for different numerical simulations, V_{fsim} , according to h_{tc} used for the numerical calculation, for two injection velocities, V_i (35 et 50 mm/s) and for both mold temperatures, T_{Mo} . b) Relative deviation $((H_{sim} - H_e) / H_e = f(h_{tc}))$ between the groove filling height experimentally measured values, H_e , and those obtained with the different numerical simulations, H_{sim} , according to the h_{tc} that is used for the numerical simulation, for the different injection velocity values, V_i , and for both mold temperatures, T_{Mo} .*

The obtained results from the simulation results are representative of the experimental results. Indeed, depending on the calculus conditions, the relative deviation between these two types of results can be lower than 10 % for the measured velocity in the groove during the visualization and the height obtained in the part while the calculated pressure level on the cavity wall does not exceed by 1 MPa the measured value (see Figure 5-8) . The thermal exchange simulation between the polymer and the mold (h_{tc} value) and the freezing condition of the polymer (T_{trans} value) are key factors in the kinetic growth the frozen layer in the simulation. Figure 5-8-a) shows the evolution of the relative velocity deviation between the values measured experimentally, V_{fe} , and the values given by the simulation, V_{fsim} , for the highest flow front velocities, V_i (35 mm/s and 50 mm/s), when the polymer reaches 0.4 mm in height in the micro-groove. This value of 0.4 mm was chosen arbitrarily because it is representative (Figure 5-7) of the continuous deceleration of the polymer flow in the groove. The measured velocity values are quite close, at this position, to the velocities obtained during the simulation with the h_{tc} values of 5000 et 7700 W/m². K. It can be seen that the use of the flow solver calculation leads to lower flow front velocities with the same h_{tc} compared to the conduct solver calculation. The h_{tc} value of 5000 W/m². K, chosen by default, in the Moldflow software, during the filling phase, leads to longer flow lengths in the groove, overestimated in comparison to the experience (Figure 5-8-b).

In general, the simulation-experimental match is optimal, whatever the h_{tc} is for $V_i = 50$ mm/s, velocity for which the groove is almost always filled, and the experimental simulated height is best with an h_{tc} of 30 000 W/m². K. The conduct solver calculation is sufficient and often gives better results than those obtained with the flow solver while the calculations of the latter are usually 5 to 6 times longer. The

recommended $7700 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$ value in the studies of Babenko et al. [121] for flow length these sizes, give overestimated flow length results even though the intermediate values of velocities in the groove are coherent (Figure 5-8-a). The best compromise for quality of prediction/calculation time, lead to preferring a higher h_{ic} (polymer/mold contact almost perfect) for the filling phase, with the conduct solver option. So, better results from the numerical simulation to determine the height in the groove (part quality factor) are preferred to the transient heat exchange conditions in the groove (Figure 5-8-a).

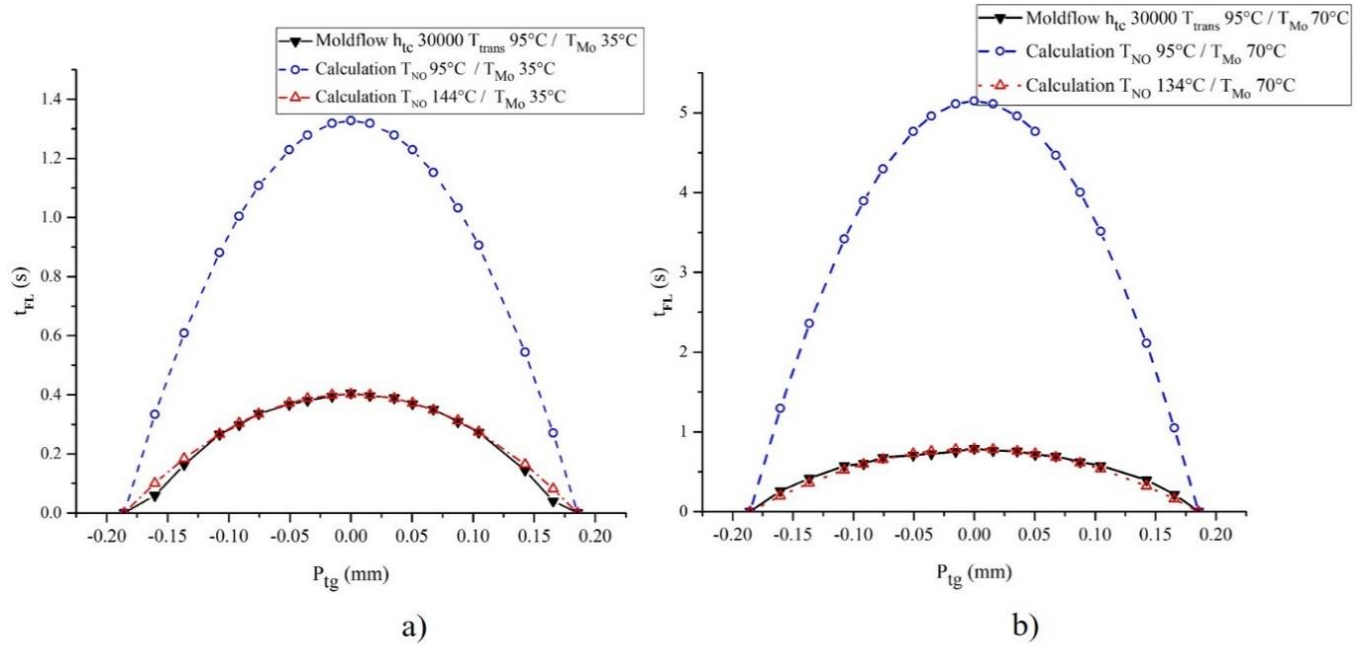


Figure 5-9: Curves showing the necessary time to reach respectively T_{trans} , and T_{NO} , of the polymer according to the position in the width of the groove, P_{tg} , for two mold temperature, T_{Mo} , (a) $T_{Mo} = 35^\circ\text{C}$ and (b) $T_{Mo} = 70^\circ\text{C}$. This has been first established in the numerical simulations with $h_{ic} = 30\,000 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$ ($T_{trans} = 95^\circ\text{C}$) and in a second time using the t_{FL} calculations obtained using (Eq. 5-2) for three no flow temperatures, $T_{NO} = 95, 134$ et 144°C .

In the optimal simulation conditions ($h_{ic} = 30\,000 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$) with $T_{trans} = 95^\circ\text{C}$, the time curve, t_{FL} , necessary to reach the “freezing polymer” isothermal, T_{trans} , according to the position in the groove P_{tg} , is shown in Figure 5-9. This curve taken as a reference, is compared with the time, t_{FL} , needed to reach the isothermal T_{NO} established with the (Eq. 5-2). These curves were determined with two different mold temperatures, T_{Mo} (35 or 70°C), and three T_{NO} values were tested (95, 134, 144°C).

To simplifying the reasoning, it was chosen to be placed far enough from the top of the groove (at the entrance) in order to compare the effects, on the creation of the frozen fraction layer, mainly on the cold lateral side of the groove. It can be seen for a given mold temperature (35°C or 70°C), the T_{NO} values significantly influence the “freezing polymer” time determined with (Eq. 5-2) according to its position in the width of the groove.

The T_{NO} values allow for a good identification between the curve issued from the simulation and those calculated by using (Eq. 5-2) lead to a value of $T_{NO} = 144^\circ\text{C}$ for $T_{Mo} = 35^\circ\text{C}$ and $T_{NO} = 134^\circ\text{C}$ for $T_{Mo} = 70^\circ\text{C}$. These T_{NO} values are quite close to the 140°C determined experimentally (see 5.3.1.1). However, the t_{FL} values calculated with (Eq. 5-2) and the value $T_{NO} = T_{trans}$ used in the numerical simulation, lead to the creation of a frozen layer largely overestimated. Table 5-5 shows the relative time differences between the different analytical simulations / analytic calculations (see (Eq. 5-2)) to reach $T_{trans} = 95^\circ\text{C}$ or even T_{NO} at the center of the groove (top of the curves in Figure 5-9), and the target value of the simulation with $h_{ic} = 30\,000 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$. It clearly shows that the analytical calculation requires a precise evaluation of the no-flow temperature. The 10 K difference between the determined values of the T_{NO} in favor of a colder mold can be explained as the frozen layer is created more quickly in these conditions.

Table 5-5: *Relative deviation of the time necessary to reach respectively temperatures T_{trans} and T_{NO} of the polymer, at the center of the groove, P_{tg} , for both mold temperatures, T_{Mo} , ($T_{Mo} = 35^{\circ}\text{C}$ and 70°C). The first established from numerical simulation with different h_{tc} and T_{trans} at 95°C , and secondly established from the t_{FL} calculation obtained from (Eq. 5-2) for three no flow temperatures, $T_{NO} = 95, 134, \text{ and } 144^{\circ}\text{C}$.*

Calculation method	$\Delta t/t$ (%)	$\Delta t/t$ (%)
	$T_{Mo} = 35^{\circ}\text{C}$	$T_{Mo} = 70^{\circ}\text{C}$
Moldflow $h_{tc} = 30\ 000\ \text{W/m}^2 \cdot \text{K}$	0	0
Moldflow $h_{tc} = 5000\ \text{W/m}^2 \cdot \text{K}$	51.0	58
Moldflow $h_{tc} = 7700\ \text{W/m}^2 \cdot \text{K}$	13.4	15.0
Calculation with $T_{NO} = 95^{\circ}\text{C}$	227.0	551.1
Calculation with $T_{NO} = 134^{\circ}\text{C}$	20.1	-0.6
Calculation with $T_{NO} = 144^{\circ}\text{C}$	-0.9	-25.7

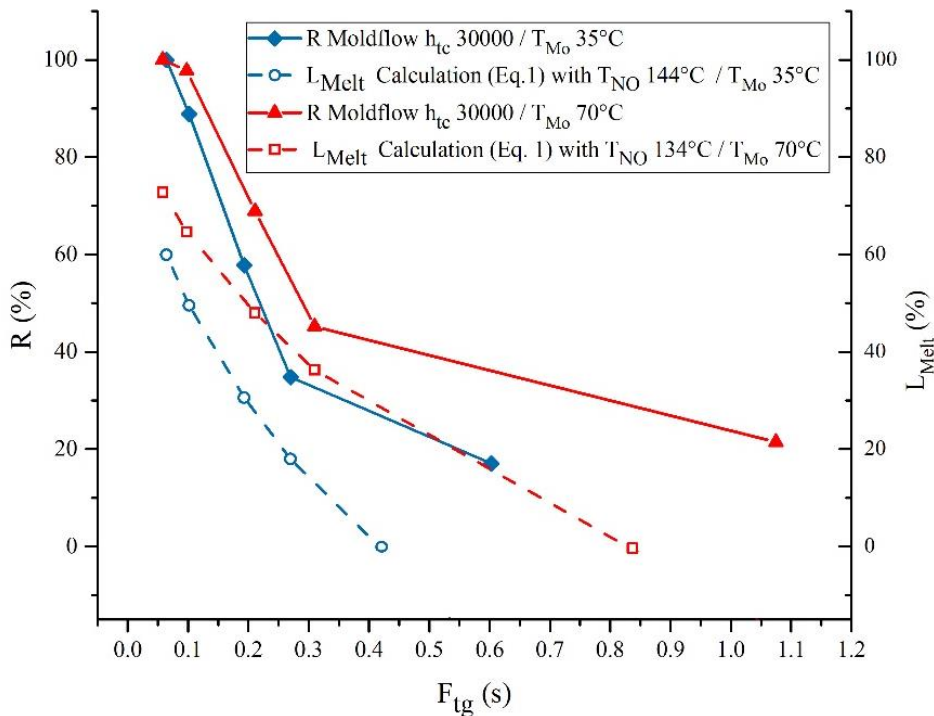


Figure 5-10: *Percentage of groove filled obtained by the means of the simulation, R ($h_{tc} = 30\ 000\ \text{W/m}^2 \cdot \text{K}$, $T_{trans} = 95^{\circ}\text{C}$) according to the filling time of the groove, F_{tg} , for both T_{Mo} . $L_{Melt} = (W_g - 2 \cdot \delta(t))/W_g$, molten layer thickness calculated, with $\delta(t)$ (from (Eq. 5-1) compared to $W_g = 370\ \mu\text{m}$ with $T_{NO} = 144^{\circ}\text{C}$ for $T_{Mo} = 35^{\circ}\text{C}$ and $T_{NO} = 134^{\circ}\text{C}$ for $T_{Mo} = 70^{\circ}\text{C}$, according to F_{tg} , for both mold temperature.*

The broad range of injection velocities, V_i , used during the experiment resulted in very large differences in regard to the injection filling time or the flow time inside of the groove. The groove filling height is always higher for T_{Mo} at 70°C and this is the case regardless of the considered injection velocity. The reached filling time for each of these velocities, V_i , for both mold temperatures, T_{Mo} , except the lowest V_i . The R values are low for $V_i = 5\ \text{mm/s}$, $R = 17\ \%$ for $T_{Mo} = 35^{\circ}\text{C}$ and $R = 21,5\ \%$ for T_{Mo} is 70°C . There appears to be a change in behavior when $V_i = 10\ \text{mm/s}$ ($F_{tg} \sim 0.3\ \text{s}$) is reached, in fact the R values increase more rapidly as V_i becomes greater. The thickness of the frozen layer, at the entry of the groove, decreases significantly as V_i increases, polymer flow inside of the cavity then becomes easier. The needed contact time to reach 95°C at the center of the groove is $0.4\ \text{s}$ for T_{Mo} at 35°C and $0.8\ \text{s}$ for T_{Mo} at 70°C (see Figure 5-9). These contact times are exceeded only for the lowest velocity, in our case $V_i = 5\ \text{mm/s}$, for all the

other velocities the flow stop in the groove is not due to its premature solidification but to the stop of filling.

The maximum filling time for the groove, to reach $R > 98$ %, with a S_S of 92.3 %, for both mold temperatures T_{Mo} are respectively 0.07 s for T_{Mo} at 35°C and 0.1 s for T_{Mo} at 70°C, this corresponds to a thickness of molten layer located in between 60 to 65 % of the groove width, W_g (Figure 5-10).

5.4 Conclusion

The innovative device developed in this work allowed for a visualization of flow front progression inside a macroscopic part along with the evolution of the flow front velocity in the 370 μm wide groove. The measured velocity in the part were used as input data for the numerical simulation. The comparative study in the behavior of the polymer during the filling phase highlights an overestimation (22 % on average) of the polymer flow front at the base of the micro-groove in the simulation software. The optimum numerical simulation giving flow length closer to reality requires us to consider a perfect thermal exchange through a value of heat exchange coefficient, h_{tc} , assigned to the groove mesh of 30 000 $\text{W/m}^2 \cdot \text{K}$.

The use of the flow solver option in the calculation does not allow, for this type of micro-groove, for a qualitative gain in comparison to the simulation of the topographic texture in the part.

The transition temperature, T_{trans} , depending on the polymer, is used as a no-flow value by the calculation code by the Moldflow software. This value is a condition which limits in the numerical simulation the flow of the polymer. The T_{NO} value evaluated experimentally and using the modified equation from Dietz et al. [129] is much greater than the T_{trans} value (between 40 and 50 K according to T_{Mo}). It appears on the one hand that there is a strong relationship in the numerical simulation between the heat transfer coefficient, h_{tc} , and the transition temperature, T_{trans} . On the other hand, this shows that satisfactory conditions for the flow of the macroscopic part are not necessarily so for the micro-geometry. Depending in particular on the injection velocity and the geometry of the micro-textures, a characteristic time can be determined which defines an optimum operating point for the topographic texture of the part. This time being dependent both on the creation time of the frozen layer and on the thickness of the micro-groove.

5.5 Essais complémentaires de simulation numérique

L'implémentation des vitesses issues de la visualisation dans les calculs de simulation a permis des simulations très représentatives des résultats expérimentaux. L'ingénierie inverse est habituellement effectuée en implémentant les vitesses instantanées réelles du déplacement de la vis d'injection de la presse à injecter. Des calculs complémentaires ont été effectués afin de comparer les deux approches et de conclure à la pertinence de la méthodologie implémentant les vitesses mesurées lors des expérimentations de visualisation.

5.5.1 Vitesses de remplissage simulées et les vitesses mesurées in situ

Les vitesses d'injection utilisées précédemment dans ce chapitre, pour les simulations numériques sont issues des observations de visualisation in situ (velocity visualization) du front d'écoulement macro, avant son passage au niveau de la microrainure. De nouveaux calculs de simulation ont été réalisés en implémentant les quelques 2300 points d'acquisition des vitesses d'injection instantanées (*IMM* velocity) de la presse électrique pour chaque vitesse d'injection réglée, qui est la méthode traditionnellement utilisée lors des calculs de simulation en ingénierie inverse. Les simulations ont été réalisées avec une valeur de $h_{tc} = 5000 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$.

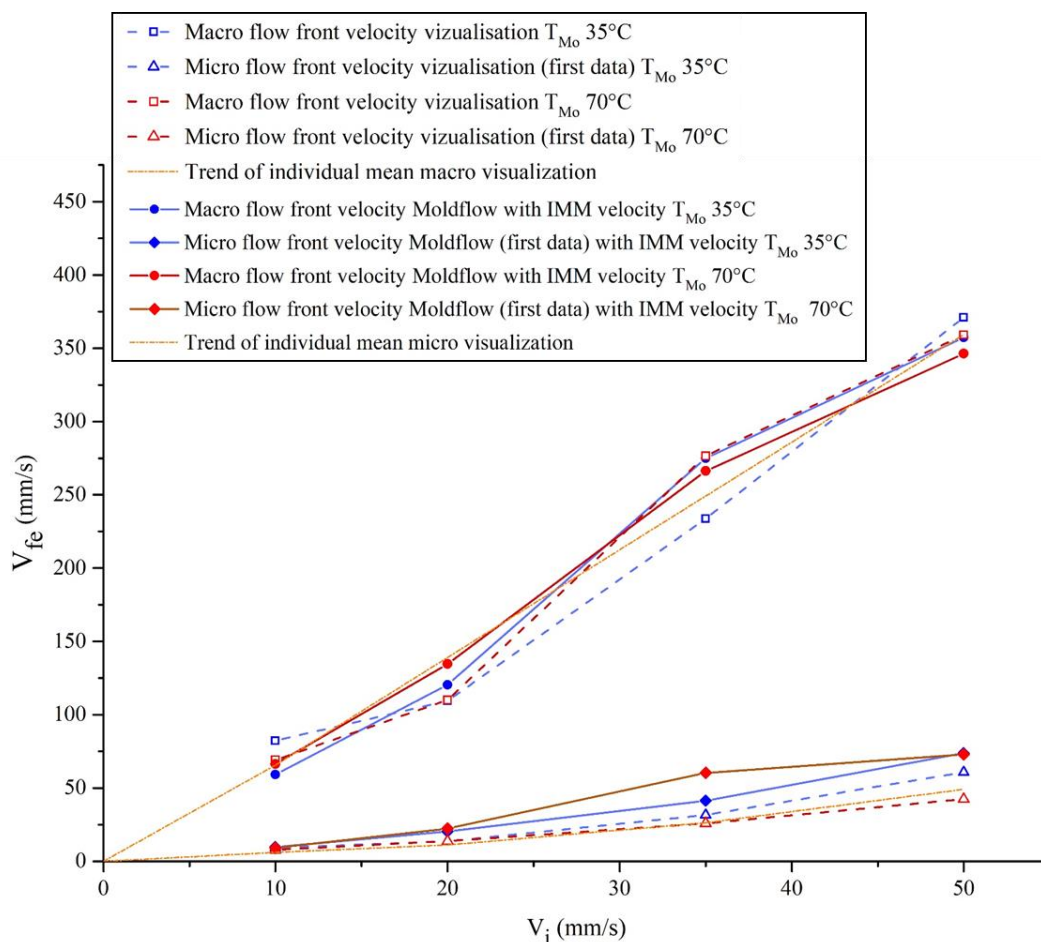


Figure 5-11: Vitesses expérimentales de visualisation (velocity visualization) et simulées avec l'utilisation des vitesses instantanées de la presse (*IMM* velocity), du front d'écoulement dans la pièce, V_{fe} , juste avant la rainure (macro) et dans la rainure au début de son remplissage en fonction de la vitesse d'injection, V_i , pour les deux températures du moule.

La Figure 5-11 montre que les valeurs macro présentent un écart maximum de 20%, pour la vitesse d'injection la plus lente, entre les vitesses mesurées in situ en visualisation et les valeurs calculées en simulation, au même endroit sur la pièce, lors des calculs effectués avec les valeurs instantanées des vitesses de la presse à injecter. Cet écart est de plus en plus faible avec l'augmentation de la vitesse d'injection pour atteindre un peu moins de 4 % à la vitesse la plus rapide. Les valeurs de la vitesse du front de matière à l'entrée de la microrainure sont systématiquement surestimées (entre 8% et 43%) par le logiciel de simulation Moldflow lors de l'implémentation des vitesses instantanées d'injection de la presse par rapport aux valeurs mesurées in situ.

5.5.2 Hauteurs de répliation selon le type de vitesses implémentées dans la simulation

Les valeurs des hauteurs répliquées avec les différentes conditions de moulage ont été comparées aux hauteurs obtenues expérimentalement. Ces calculs ont été effectués en utilisant les valeurs des coefficients d'échange thermique discutés précédemment. Les valeurs utilisées pour le coefficient d'échange thermique de la phase de remplissage sont 5000, 30000 et 100000 $W.m^{-2}.K^{-1}$ (Figure 5-12). Les calculs sont effectués uniquement avec le solveur de conduction.

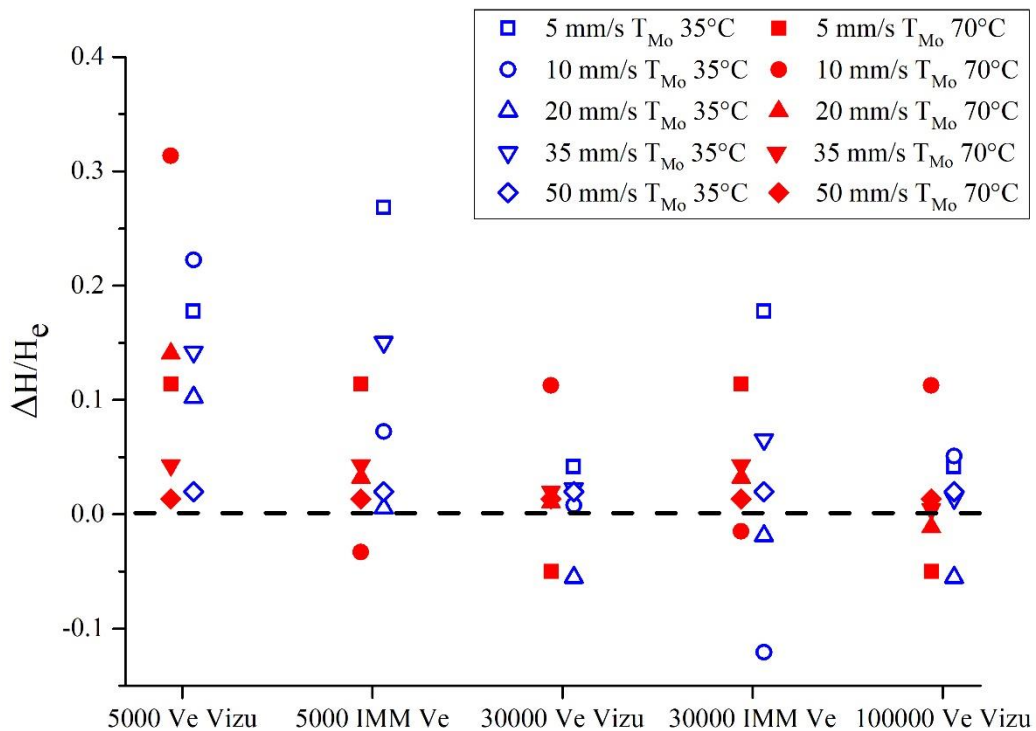


Figure 5-12: Écart relatif $((H_{sim} - H_e) / H_e)$ entre les valeurs de hauteur de remplissage de la microrainure mesurées expérimentalement, H_e , et celles obtenues avec les différentes simulations numériques, H_{sim} , selon le h_{tc} utilisé pour la simulation numérique et la méthode d'implémentation des vitesses d'injection, pour les différentes valeurs de vitesse d'injection, V_i , et pour les deux températures de moule, T_{Mo} . L'indication *Ve Visu* correspond à l'implémentation de la vitesse in situ et *IMM Ve* (*IMM Velocity*) aux valeurs instantanées mesurées sur la presse à injecter.

L'utilisation des vitesses instantanées de la presse conduit à des prédictions de hauteurs de remplissage de la microrainure, très similaires à celles obtenues avec l'implémentation des vitesses macro visualisées in situ. Cependant, les simulations avec $h_{tc} = 30000 W.m^{-2}.K^{-1}$ et l'implémentation des vitesses issues de la visualisation, en particulier pour les deux vitesses les moins rapides (5 et 10 mm/s) et la température

outillage à 35°C, aboutissent à des résultats plus fidèles aux valeurs expérimentales. Notons que les résultats obtenus avec $h_{tc} = 100000 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ sont bien similaires à ceux obtenus avec $30000 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ et valident cette valeur comme représentative d'un contact « parfait ». Les résultats de hauteur de remplissage de la microrainure lors de la simulation avec les valeurs de vitesse implémentées issue de la visualisation, présentent 5,5 % d'erreur maximale de prédiction, alors que les résultats obtenus avec l'implémentation des vitesses instantanées de la presse atteignent près de 18 % d'erreur selon les conditions d'injection.

5.5.3 Comparaison des vitesses dans la microrainure

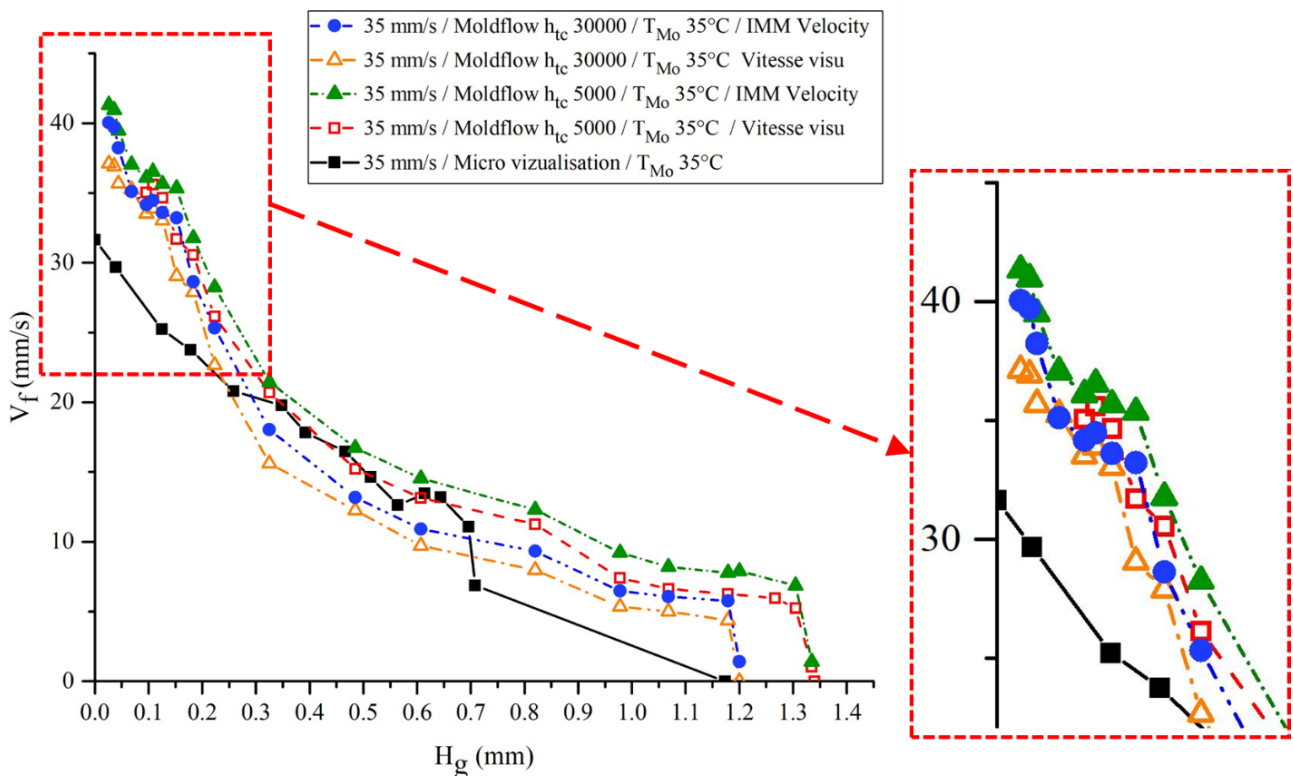


Figure 5-13: Comparaison entre les vitesses du front de matière mesurées dans la microrainure avec la visualisation ou en simulation selon la méthode d'implémentation des vitesses d'injection, V_f , et les résultats obtenus avec la simulation en fonction des différentes valeurs h_{tc} (5000 et 30000 $\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$) testées lors de la phase de remplissage pour V_i à 35 mm/s et T_{Mo} 35°C, selon la hauteur dans la rainure, H_g .

Toutes les vitesses du front de matière simulées sont plus rapides que la vitesse du front de matière mesurée dans la rainure jusqu'à une hauteur de remplissage de 0,2 mm (voir Figure 5-13). Cependant, les vitesses presse implémentées génèrent une vitesse d'écoulement plus rapide que les vitesses calculées avec l'implémentation de la vitesse macro mesurée in situ (vitesse visu sur la Figure), et cela pour les deux valeurs de h_{tc} testées. En effet, l'importance de l'influence de la valeur du h_{tc} et de la méthode d'implémentation de la vitesse d'injection dans le code de calcul apparaît nettement au fur et à mesure de l'avancée du front de matière dans la microrainure.

5.5.4 Conclusion

Les résultats de simulation obtenus avec l'implémentation des vitesses instantanées de la presse n'aboutissent pas à la même qualité de prédiction que les résultats de simulation utilisant les valeurs de vitesse implémentées issue de la visualisation. Le pourcentage d'erreur sur les hauteurs de réplication simulées atteint un maximum de 5,5 % avec les calculs issus des vitesses de visualisation alors que le pourcentage atteint 17,8 % avec les vitesses de la presse à injecter pour le moule à 35°C. La moyenne des pourcentages d'erreur pour les essais avec le moule à 70°C sont cependant très proches (4,1 et 4,3 %).

Ces essais de simulation, complémentaires aux calculs présentés au début de ce chapitre, permettent de valider à la fois les mesures de la vitesse du front de matière in situ et la méthodologie utilisée pour les calculs de simulation.

Conclusion générale

L'objectif de ces travaux sur la micro-injection était d'étudier la réplique de textures micrométriques au moyen du procédé d'injection. Ce travail s'inscrit dans la continuité des travaux de thèse initiés au laboratoire par Julie Vera, centrés sur la réplique de textures submicroniques.

Un état de l'art sur la micro-injection portant sur les paramètres physiques et technologiques du procédé impactant la qualité de réplique des textures lors du cycle de moulage, a permis de mettre en évidence les points importants suivants : les critères déterminants sur la qualité de réplique d'une nano ou microstructure de surface sont nombreux et conduisent souvent à des interprétations différentes selon le polymère, les dimensions critiques des textures, et les plages des paramètres étudiés. Les paramètres du procédé les plus souvent explorés sont : la vitesse d'injection, la température outillage, la température matière et la pression de maintien. Lors de l'étude de ces différents travaux, des conclusions contradictoires sont souvent observées. Ainsi, certains résultats vont accorder une prépondérance des effets de la température d'outillage sur la réplique, d'autres au contraire, à la vitesse d'injection ou à la pression de maintien. Ces divergences d'interprétation peuvent avoir différentes origines à commencer par le pilotage du procédé lorsque qu'il est effectué à partir des paramètres machine, peu représentatifs du comportement du matériau dans la cavité.

Le nombre de travaux portant sur l'influence des paramètres d'injection utilisant un outillage instrumenté sont peu nombreux au regard des travaux sur ce sujet. Généralement, les mesures des capteurs in situ permettent la validation de la stabilité du cycle de moulage et ne sont pas utilisés pour ajuster les réglages. Afin d'établir une hiérarchie fine des différents paramètres et ainsi obtenir une vision précise de leur impact respectif, une méthodologie d'expérimentation utilisant les mesures in situ a été mise au point. Cette méthode a permis de décorrélérer l'impact de la température outillage, et de la vitesse d'injection sur la pression maximale générée sur la paroi de l'empreinte au début de la phase de maintien en pression. Les résultats obtenus ont été présentés, non-pas au travers du réglage de la presse mais uniquement à partir de mesures in situ. La vitesse de remplissage est apparue, lors d'essais avec une large plage de vitesses d'injection, comme le paramètre clef, lors de la réplique de textures de 30 μm de profondeur, avec un polymère amorphe (ABS). En effet, on distingue alors deux régimes définis autour d'un point de fonctionnement : un régime à faible vitesse de déplacement du front de matière où l'influence de la température de l'outillage et la pression de maintien sur le taux de réplique est important, et l'autre régime, où les grandes vitesses d'injection pilotent principalement la qualité de réplique (qui peut atteindre 98%). Ce résultat est corrélé à la viscosité dynamique du polymère.

Nos travaux antérieurs sur différents polymères (PP, ABS et PC) avec des textures submicroniques (LIPSS) sur le moule, mais dans des conditions de basses vitesses d'injection, s'inscrivent dans cette continuité où la température de l'outillage à un rôle prédominant sur le temps de formation de la gaine solide au regard du remplissage de la texture. Les cinétiques très rapides de ces phénomènes concomitants (quelques dixièmes de ms) conduisent à une sensibilité très forte du taux de réplique aux échanges thermiques entre le moule et le polymère, quantifiés au travers du paramètre h_{ic} en simulation numérique. Ainsi des revêtements DLC de quelques micromètres d'épaisseur, ayant une conductivité thermique 12 fois plus faible que l'acier, suffisent à ralentir la formation de la gaine solide et permettent de doubler la hauteur répliquée des LIPSS sur un polycarbonate.

L'influence du contact polymère-moule se traduit aussi au travers des effets capillaires d'enduction du moule, déterminés à partir de l'énergie d'adhésion polymère fondu / moule. Ces effets apparaissent

négligeables pour les textures microniques ; en revanche, ils ont un impact conséquent à l'échelle nanométrique (textures de quelques centaines de nanomètres).

La veille scientifique a mis en évidence l'atout majeur que constitue un dispositif de visualisation lors de l'analyse des écoulements en injection. Un outillage a été conçu et développé afin de permettre la visualisation de l'écoulement du polymère dans une microcavité (modèle) submillimétrique, avec une précision de mesure adaptée, une utilisation en cycle de moulage automatique, tout en étant peu invasif afin de limiter son impact sur la thermique de l'outillage. L'empreinte permet la fabrication d'une pièce parallélépipédique et comporte actuellement une rainure (modèle) de 370 μm de large avec un rapport de forme de 3,6. Les déplacements du front d'écoulement du polymère dans cette microrainure ont été enregistrés et analysés lors de différentes expérimentations. Les vitesses d'écoulement mesurées au centre de la macropièce ont été utilisées comme données d'entrée lors des calculs des simulations rhéologiques de la phase dynamique avec le logiciel Moldflow. Les résultats ont montré une surestimation (22% en moyenne) de la vitesse du front d'écoulement du polymère à l'entrée (base) de la microrainure lors des calculs de simulation par rapport aux vitesses expérimentales mesurées. La simulation numérique optimale donnant une longueur d'écoulement, en phase dynamique, la plus proche de nos observations a été obtenue avec une valeur de coefficient d'échange thermique, h_{tc} , de 30 000 $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$, valeur représentative d'un contact parfait. Ce coefficient d'échange thermique, dont l'étude expérimentale est complexe, constitue une variable d'ajustement capitale en simulation. Sur la base de ces simulations, l'épaisseur de gaine solide (ou de veine fluide) a été estimée en fonction des conditions d'injection (température moule, vitesse d'injection, dimensions des motifs) et elle est corrélée au taux de réplication. Notons aussi que ce paramètre peut être ajusté entre les différentes phases du process (remplissage, maintien, ...) afin de tenir compte de l'évolution du contact pendant un cycle complet. Ce point est particulièrement important lorsqu'on compare le comportement d'un polymère amorphe (PC, ABS) avec un semi-cristallin (PP). En effet, ce dernier présente un retrait au refroidissement bien plus important qu'il est nécessaire de considérer au regard de l'influence des paramètres du process sur le taux de réplication.

La fonctionnalité de ces micro ou nanotextures moulées sur les pièces polymères a été particulièrement établie au regard des propriétés de mouillage. Les mesures d'angle de contact ont montré une augmentation de l'hydrophobicité de la surface des pièces polymères pouvant atteindre 53%, et surtout qui apparaît dès 43% du taux de réplication. De même, le rendu visuel d'une pièce en PMMA texturée, à partir de LIPPS présents sur l'empreinte du moule, peut être notablement modifié, notamment en terme chromatique. Cependant, afin de permettre l'observation dans des cavités de dimensions plus faibles, le dispositif de visualisation développé au cours de ce projet devra être amélioré, en particulier par l'utilisation d'une caméra haute vitesse plus performante en termes de grandeur de capteur et de sensibilité à la lumière. L'addition d'une source d'éclairage supplémentaire devrait faciliter les ajustements de contraste des images, et le logiciel de traitement automatique des vidéos qui a été développé doit être perfectionné.

Nous avons aussi montré toute l'importance du choix des données numériques d'entrée pour la simulation numérique du process, notamment l'influence du paramètre, h_{tc} , mais aussi la température de non-écoulement. Il apparaît particulièrement important d'attacher à ces valeurs des grandeurs physiques mesurables ex-situ et ne plus les utiliser comme paramètres d'ajustement du calcul numérique sur les codes commerciaux comme Moldflow. Le couplage, visualisation du polymère in operando, simulations numériques et caractérisations ex-situ du polymère et du moule, apparaît indispensable notamment lorsque l'on considère des moules revêtus avec des effets de barrière thermique des dépôts ou bien le remplissage de textures micrométriques et nanométriques.

Références

-
- [1] A. P. Malshe, S. Bapat, K. P. Rajurkar, et H. Haitjema, « Bio-inspired textures for functional applications », *CIRP Annals*, vol. 67, n° 2, p. 627-650, 2018, doi: 10.1016/j.cirp.2018.05.001.
- [2] S. Kim, M. Sitti, T. Xie, et X. Xiao, « Reversible dry micro-fibrillar adhesives with thermally controllable adhesion », *Soft Matter*, vol. 5, n° 19, p. 3689, 2009, doi: 10.1039/b909885b.
- [3] 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, juill. 2009, doi: 10.1016/j.ultramicro.2009.03.030.
- [4] J. Bonse, S. Kirner, M. Griepentrog, D. Spaltmann, et J. Krüger, « Femtosecond Laser Texturing of Surfaces for Tribological Applications », *Materials*, vol. 11, n° 5, p. 801, mai 2018, doi: 10.3390/ma11050801.
- [5] A. B. Christiansen, J. S. Clausen, N. A. Mortensen, et A. Kristensen, « Injection moulding antireflective nanostructures », *Microelectronic Engineering*, vol. 121, p. 47-50, juin 2014, doi: 10.1016/j.mee.2014.03.027.
- [6] A.-K. Holthusen, O. Riemer, J. Schmütz, et A. Meier, « Mold machining and injection molding of diffractive microstructures », *Journal of Manufacturing Processes*, vol. 26, p. 290-294, avr. 2017, doi: 10.1016/j.jmapro.2017.02.014.
- [7] C. Yang, X.-H. Yin, et G.-M. Cheng, « Microinjection molding of microsystem components: new aspects in improving performance », *J Micromech Microeng.*, vol. 23, n° 9, p. 093001, sept. 2013, doi: 10.1088/0960-1317/23/9/093001.
- [8] J. L. Halary et F. Lauprêtre, *De la macromolécule au matériau polymère : synthèse et propriétés des chaînes*. Paris: Belin, 2006.
- [9] T. A. Osswald et J. P. Hernández-Ortiz, « Polymer Processes », in *Polymer Processing*, München: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2006, p. 111-168. doi: 10.3139/9783446412866.003.
- [10] A. V. Shenoy, S. Chattopadhyay, et V. M. Nadkarni, « From melt flow index to rheogram », *Rheol Acta*, vol. 22, n° 1, p. 90-101, janv. 1983, doi: 10.1007/BF01679833.
- [11] T. Osswald et N. Rudolph, « Polymer Rheology », in *Polymer Rheology*, 0 vol., Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2014, p. I-XI. doi: 10.3139/9781569905234.fm.
- [12] RJG Inc., « Document de formation de la Société RJG Inc. 3111 Park Dr, Traverse City, MI 49686, États-Unis ».
- [13] G. Tosello, *Micro Injection Molding*, Hanser Publications. Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2018.
- [14] J. Vera, A.-C. Brulez, E. Contraires, M. Larochette, S. Valette, et S. Benayoun, « Synthèse bibliographique : micro-texturation et microinjection de thermoplastiques », *Matériaux & Techniques*, vol. 105, n° 3, p. 303, 2017, doi: 10.1051/mattech/2017034.
- [15] D. Loaldi *et al.*, « Experimental Validation of Injection Molding Simulations of 3D Microparts and Microstructured Components Using Virtual Design of Experiments and Multi-Scale Modeling », *Micromachines*, vol. 11, n° 6, p. 614, juin 2020, doi: 10.3390/mi11060614.
- [16] « Documentation micro presses (Formica Plast) DESMATEC, Desmastrasse 3/5 • 28832 Achim • Germany ». 2020. Consulté le: oct. 07, 2020. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.formicaplust.de/en/news/reports/reports.php>
- [17] P. Zhang, P. Xie, J. Wang, Y. Ding, et W. Yang, « Development of a multimicroinjection molding system for thermoplastic polymer », *Polym Eng Sci*, vol. 52, n° 10, p. 2237-2244, oct. 2012, doi: 10.1002/pen.23164.

- [18] E. Hakimian et A. B. Sulong, « Analysis of warpage and shrinkage properties of injection-molded micro gears polymer composites using numerical simulations assisted by the Taguchi method », *Materials & Design*, vol. 42, p. 62-71, déc. 2012, doi: 10.1016/j.matdes.2012.04.058.
- [19] P. Urwyler, H. Deyhle, O. Bunk, P. Magnus Kristiansen, et B. Müller, « Nanometer-size anisotropy of injection-molded polymer micro-cantilever arrays », *Journal of Applied Physics*, vol. 111, n° 10, p. 103530, mai 2012, doi: 10.1063/1.4720942.
- [20] G. Tosello, H. N. Hansen, S. Gasparin, J. A. Albajez, et J. I. Esmoris, « Surface wear of TiN coated nickel tool during the injection moulding of polymer micro Fresnel lenses », *CIRP Annals*, vol. 61, n° 1, p. 535-538, 2012, doi: 10.1016/j.cirp.2012.03.016.
- [21] *Micro pièces injectées. Sté Makuta, Inc. 2155 Intelliplex Drive Shelbyville, IN 46176 (USA)*. Consulté le: août 09, 2020. [En ligne]. Disponible sur: <https://makuta.com/>
- [22] *Micro pinces médicales. Micro Systems (UK) Ltd*. Consulté le: août 09, 2020. [En ligne]. Disponible sur: <https://microsystems.uk.com/project/micro-molding-bioresorbable-medical-clamps/>
- [23] L. Piccolo, M. Sorgato, A. Batal, S. Dimov, G. Lucchetta, et D. Masato, « Functionalization of Plastic Parts by Replication of Variable Pitch Laser-Induced Periodic Surface Structures », *Micromachines*, vol. 11, n° 4, p. 429, avr. 2020, doi: 10.3390/mi11040429.
- [24] M. Roeder *et al.*, « Fabrication of curved diffractive optical elements by means of laser direct writing, electroplating, and injection compression molding », *Journal of Manufacturing Processes*, vol. 47, p. 402-409, nov. 2019, doi: 10.1016/j.jmapro.2019.10.012.
- [25] A. B. Christiansen, E. Højlund-Nielsen, J. Clausen, G. P. Caringal, N. A. Mortensen, et A. Kristensen, « Imprinted and injection-molded nano-structured optical surfaces », San Diego, California, United States, sept. 2013, p. 881803. doi: 10.1117/12.2025133.
- [26] V. Kalima *et al.*, « Transparent thermoplastics: Replication of diffractive optical elements using micro-injection molding », *Optical Materials*, vol. 30, n° 2, p. 285-291, oct. 2007, doi: 10.1016/j.optmat.2006.11.046.
- [27] S. Klammt, A. Neyer, et H. F. O. Müller, « Redirection of sunlight by microstructured components – Simulation, fabrication and experimental results », *Solar Energy*, vol. 86, n° 5, p. 1660-1666, mai 2012, doi: 10.1016/j.solener.2012.02.034.
- [28] K. Mielonen *et al.*, « Sliding friction of hierarchically micro–micro textured polymer surfaces on ice », *Cold Regions Science and Technology*, vol. 163, p. 8-18, juill. 2019, doi: 10.1016/j.coldregions.2019.04.002.
- [29] P. Zhang et F. Y. Lv, « A review of the recent advances in superhydrophobic surfaces and the emerging energy-related applications », *Energy*, vol. 82, p. 1068-1087, mars 2015, doi: 10.1016/j.energy.2015.01.061.
- [30] R. N. Wenzel, « Resistance of solid surfaces to wetting by water. », *Industrial and engineering chemistry*, vol. 28, n° 8, p. 7, 1936.
- [31] P. X. Yanpeng, « Voie innovante pour la nano micro texturation de surfaces métalliques à base d'assemblage de nanoparticules d'Au : Application superhydrophobe », Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 2014. Consulté le: févr. 02, 2021. [En ligne]. Disponible sur: <file:///C:/Users/AC%20BRULEZ/Downloads/2014PA066184.pdf>
- [32] M. Nosonovsky et B. Bhushan, « Roughness optimization for biomimetic superhydrophobic surfaces », *Microsyst Technol*, vol. 11, n° 7, p. 535-549, juill. 2005, doi: 10.1007/s00542-005-0602-9.
- [33] J. Y. Quek, C. L. Magee, et H. Y. Low, « Physical Texturing for Superhydrophobic Polymeric Surfaces: A Design Perspective », *Langmuir*, vol. 33, n° 27, p. 6902-6915, juill. 2017, doi: 10.1021/acs.langmuir.7b01175.
- [34] J. Vera, A.-C. Brulez, E. Contraires, M. Larochette, S. Valette, et Stéphane Benayoun, « Influence of the polypropylene structure on the replication of nanostructures by injection molding », *J. Micromech. Microeng.*, vol. 25, n° 11, p. 115027, 2015, doi: 10.1088/0960-1317/25/11/115027.

- [35] A. Kristensen *et al.*, « Plasmonic colour generation », *Nat Rev Mater*, vol. 2, n° 1, p. 16088, janv. 2017, doi: 10.1038/natrevmats.2016.88.
- [36] S. Kinoshita, S. Yoshioka, et J. Miyazaki, « Physics of structural colors », *Rep. Prog. Phys.*, vol. 71, n° 7, p. 076401, juill. 2008, doi: 10.1088/0034-4885/71/7/076401.
- [37] B. Z. Balázs, N. Geier, M. Takács, et J. P. Davim, « A review on micro-milling: recent advances and future trends », *Int J Adv Manuf Technol*, vol. 112, n° 3-4, p. 655-684, janv. 2021, doi: 10.1007/s00170-020-06445-w.
- [38] M. J. Madou, *Fundamentals of microfabrication and nanotechnology Manufacturing techniques for microfabrication and nanotechnology*, CRC Press., vol. 2. CRC Press, 2011.
- [39] J. Briones Hernandez, « Anisotropie magnétique induite par modulation de surface et étude de la propagation de parois de domaines dans des nanostructures magnétiques », Université de Lorraine, Nancy, 2008.
- [40] L. Yu, C. G. Koh, L. J. Lee, K. W. Koelling, et M. J. Madou, « Experimental investigation and numerical simulation of injection molding with micro-features », *Polym. Eng. Sci.*, vol. 42, n° 5, p. 871-888, mai 2002, doi: 10.1002/pen.10998.
- [41] H. H. Solak, C. Dais, et F. Clube, « Displacement Talbot lithography: a new method for high-resolution patterning of large areas », *Opt. Express*, vol. 19, n° 11, p. 10686, mai 2011, doi: 10.1364/OE.19.010686.
- [42] V. Singh, R. Bischofberger, J. Goettert, C. Lane, et Q. Nguyen, « HAR Microfluidic Polymer Chip for Algae Dewatering », p. 2.
- [43] 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 Micromech Microeng.*, vol. 26, n° 1, p. 013002, janv. 2016, doi: 10.1088/0960-1317/26/1/013002.
- [44] K. P. Rajurkar *et al.*, « Micro and Nano Machining by Electro-Physical and Chemical Processes », *CIRP Annals*, vol. 55, n° 2, p. 643-666, 2006, doi: 10.1016/j.cirp.2006.10.002.
- [45] S. M. Yi, M. S. Park, Y. S. Lee, et C. N. Chu, « Fabrication of a stainless steel shadow mask using batch mode micro-EDM », *Microsyst Technol*, vol. 14, n° 3, p. 411-417, mars 2008, doi: 10.1007/s00542-007-0468-0.
- [46] J. Giboz, T. Copponnex, et P. Mélé, « Microinjection molding of thermoplastic polymers: a review », *J Micromech Microeng.*, vol. 17, n° 6, p. R96-R109, juin 2007, doi: 10.1088/0960-1317/17/6/R02.
- [47] Q. Liao, C. Zhou, Y. Lu, X. Wu, F. Chen, et Y. Lou, « Efficient and Precise Micro-Injection Molding of Micro-Structured Polymer Parts Using Micro-Machined Mold Core by WEDM », *Polymers*, vol. 11, n° 10, p. 1591, sept. 2019, doi: 10.3390/polym11101591.
- [48] K. Golam, P. J. Muhammad, et B. Bhattacharyya, *Micro-electrical Discharge Machining Processes Technologies and Applications*, Springer. 2019.
- [49] R. Piquard, « Expérimentation et modélisation de la micro-coupe pour une application au micro-fraisage », Université de Franche-Comté, 2018.
- [50] G. Byrne, D. Dornfeld, et B. Denkena, « Advancing Cutting Technology », *CIRP Annals*, vol. 52, n° 2, p. 483-507, 2003, doi: 10.1016/S0007-8506(07)60200-5.
- [51] L. Zheng, W. Chen, M. Pozzi, X. Teng, et D. Huo, « Modulation of surface wettability by vibration assisted milling », *Precision Engineering*, vol. 55, p. 179-188, janv. 2019, doi: 10.1016/j.precisioneng.2018.09.006.
- [52] K. K. Saxena, J. Qian, et D. Reynaerts, « A review on process capabilities of electrochemical micromachining and its hybrid variants », *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, vol. 127, p. 28-56, avr. 2018, doi: 10.1016/j.ijmactools.2018.01.004.
- [53] P. Lechervy, « Usinage électrochimique », p. 18, 1996.
- [54] Y. Di Maio, « Etude de l'interaction laser-matière en régime d'impulsions ultra-courtes : application au micro-usinage de matériaux à destination de senseurs », Université Jean Monnet de Saint Etienne, Saint Etienne, 2014.

- [55] F. Druon *et al.*, « Générer des impulsions laser ultra-brèves de très haute intensité : la technique du CPA : *Chirped pulse amplification* ou amplification par dérive de fréquence », *Reflète phys.*, n° 61, p. 13-25, mars 2019, doi: 10.1051/refdp/201961013.
- [56] V. Belaud, « Structuration de surfaces au moyen d'un traitement laser femtoseconde : applications à la fonctionnalisation de surface du polypropylène en vue de sa métallisation. », Université de Lyon, Ecole centrale de Lyon, 2014.
- [57] M. K. Bhuyan *et al.*, « High aspect ratio nanochannel machining using single shot femtosecond Bessel beams », *Appl. Phys. Lett.*, p. 4, 2014.
- [58] P. Bizi-bandoki, « Structuration des surfaces mouillantes par texturation topographique au moyen d'un laser femtoseconde », Université de Lyon, Ecole centrale de Lyon.
- [59] X. Li et Y. Guan, « Theoretical fundamentals of short pulse laser-metal interaction: A review », *Nanotechnology and Precision Engineering*, vol. 3, n° 3, p. 105-125, sept. 2020, doi: 10.1016/j.npe.2020.08.001.
- [60] J. Reif, « On large area LIPSS coverage by multiple pulses », *Appl. Surf. Sci.*, p. 6, 2014.
- [61] 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, avr. 2013, doi: 10.1016/j.apsusc.2012.12.168.
- [62] S. Landon, « Micro- et nano-usinage par laser à impulsions ultracourtes : amélioration de procédés par des méthodes tout optique », Université Jean Monnet, Saint-Etienne, 2012.
- [63] F. Fraggelakis, G. Mincuzzi, J. Lopez, I. Manek-Hönninger, et R. Kling, « Controlling 2D laser nano structuring over large area with double femtosecond pulses », *Applied Surface Science*, vol. 470, p. 677-686, mars 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.11.106.
- [64] M. Hashida *et al.*, « Orientation of periodic grating structures controlled by double-pulse irradiation », *Appl. Phys. A*, vol. 122, n° 4, p. 484, avr. 2016, doi: 10.1007/s00339-016-0011-1.
- [65] P. H. Wu, C. W. Cheng, C. P. Chang, T. M. Wu, et J. K. Wang, « Fabrication of large-area hydrophobic surfaces with femtosecond-laser-structured molds », *J Micromech Microeng.*, vol. 21, n° 11, p. 115032, nov. 2011, doi: 10.1088/0960-1317/21/11/115032.
- [66] 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, mars 2016, doi: 10.1364/OE.24.006542.
- [67] D. Saint-Pierre, J. Granier, G. Egaud, E. Baubeau, et C. Mauclair, « Fast Uniform Micro Structuring of DLC Surfaces Using Multiple Ultrashort Laser Spots through Spatial Beam Shaping », *Phys Procedia.*, vol. 83, p. 1178-1183, 2016, doi: 10.1016/j.phpro.2016.08.124.
- [68] G. Tosello, Éd., *Micro Injection Molding: surface replication*. München: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2018. doi: 10.3139/9781569906545.
- [69] M. Calaon *et al.*, « Replication fidelity assessment of large area sub- μ m structured polymer surfaces using scatterometry », *Surf. Topogr.: Metrol. Prop.*, vol. 3, n° 4, p. 045005, sept. 2015, doi: 10.1088/2051-672X/3/4/045005.
- [70] A.-C. Liou et R.-H. Chen, « Injection molding of polymer micro- and sub-micron structures with high-aspect ratios », *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, vol. 28, n° 11-12, p. 1097-1103, mai 2006, doi: 10.1007/s00170-004-2455-2.
- [71] 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 Micromech Microeng.*, vol. 24, n° 7, p. 075019, juill. 2014, doi: 10.1088/0960-1317/24/7/075019.
- [72] F. Baruffi *et al.*, « Correlating nano-scale surface replication accuracy and cavity temperature in micro-injection moulding using in-line process control and high-speed thermal imaging », *Journal of Manufacturing Processes*, vol. 47, p. 367-381, nov. 2019, doi: 10.1016/j.jmapro.2019.08.017.
- [73] 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 Micromech Microeng.*, vol. 25, n° 6, p. 065008, juin 2015, doi: 10.1088/0960-1317/25/6/065008.

- [74] M. La, J. G. Lee, et S. J. Park, « Numerical and experimental investigation of plastic injection molding of micro-engineered surfaces », *Polym Eng Sci.*, vol. 58, n° S1, p. E73-E81, juin 2017, doi: 10.1002/pen.24652.
- [75] J. Bekesi *et al.*, « Fast fabrication of super-hydrophobic surfaces on polypropylene by replication of short-pulse laser structured molds », *Appl. Phys. A*, vol. 99, n° 4, p. 691-695, juin 2010, doi: 10.1007/s00339-010-5719-8.
- [76] P. G. Wlodarski et J. F. T. Pittman, « Replication of Surface Micro-Features Using Variothermal Injection Molding: Application to Micro-Fluidics », *Polym Eng Sci.*, vol. 58, n° 10, p. 1726-1738, déc. 2017, doi: 10.1002/pen.24772.
- [77] G. Tosello, Éd., *Micro Injection Molding: Polymers materials*. München: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2018. doi: 10.3139/9781569906545.
- [78] W. Rose, « Fluid–Fluid Interfaces in Steady Motion », *Nature*, vol. 191, n° 4785, p. 242-243, juill. 1961, doi: 10.1038/191242a0.
- [79] Z. Tadmor, « Molecular orientation in injection molding », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 18, n° 6, p. 1753-1772, juin 1974, doi: 10.1002/app.1974.070180614.
- [80] M. R. Kamal, A. I. Isayev, et S.-J. Liu, Éd., *Injection molding: technology and fundamentals*, James L. White. Munich ; Cincinnati: Hanser, 2009.
- [81] L. R. Schmidt, « A special mold and tracer technique for studying shear and extensional flows in a mold cavity during injection molding », *Polym. Eng. Sci.*, vol. 14, n° 11, p. 797-800, nov. 1974, doi: 10.1002/pen.760141111.
- [82] Y. Béreaux, « Cours INSA Écoulement dans la mise en oeuvre des polymères ». 2015.
- [83] *Moldflow Design Guide*, Shoemaker Moldflow corporation. USA: Jay Shoemaker Moldflow Corporation Framingham, Massachusetts, U.S.A, 2006.
- [84] 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, juill. 2011, doi: 10.3139/217.2451.
- [85] J. F. Agassant, P. Avenas, B. Vergnes, M. Vincent, et P. J. Carreau, *Polymer Processing Principles and Modeling*, 2eme édition. Hanser, 2016.
- [86] D. Yao et B. Kim, « Scaling Issues in Miniaturization of Injection Molded Parts », *J Manuf Sci Eng.*, vol. 126, n° 4, p. 733, 2004, doi: 10.1115/1.1813479.
- [87] C. Rytka, « Replication of Functional Polymeric Micro- and Nanostructures », Thesis, TU Fakultät Elektrotechnik und Informationstechnik, Dortmund, 2016. [En ligne]. Disponible sur: <http://dx.doi.org/10.17877/DE290R-17239>
- [88] D. Masato, M. Sorgato, et G. Lucchetta, « Analysis of the influence of part thickness on the replication of micro-structured surfaces by injection molding », *Materials & Design*, vol. 95, p. 219-224, avr. 2016, doi: 10.1016/j.matdes.2016.01.115.
- [89] G. Lucchetta, M. Sorgato, S. Carmignato, et E. Savio, « Investigating the technological limits of micro-injection molding in replicating high aspect ratio micro-structured surfaces », *CIRP Annals*, vol. 63, n° 1, p. 521-524, 2014, doi: 10.1016/j.cirp.2014.03.049.
- [90] B. Sha, S. Dimov, C. Griffiths, et M. S. Packianather, « Investigation of micro-injection moulding: Factors affecting the replication quality », *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 183, n° 2-3, p. 284-296, mars 2007, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2006.10.019.
- [91] W.-C. Jung *et al.*, « Micro Machining of Injection Mold Inserts for Fluidic Channel of Polymeric Biochips », *Sensors*, vol. 7, n° 8, p. 1643-1654, août 2007, doi: 10.3390/s7081643.
- [92] X. Han et H. Yokoi, « Visualization analysis of the filling behavior of melt into microscale V-grooves during the filling stage of injection molding », *Polym Eng Sci.*, vol. 46, n° 11, p. 1590-1597, nov. 2006, doi: 10.1002/pen.20615.
- [93] 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 Micromech Microeng.*, vol. 22, n° 6, p. 065019, juin 2012, doi: 10.1088/0960-1317/22/6/065019.

- [94] M. Matschuk et N. B. Larsen, « Injection molding of high aspect ratio sub-100 nm nanostructures », *J Micromech Microeng.*, vol. 23, n° 2, p. 025003, févr. 2013, doi: 10.1088/0960-1317/23/2/025003.
- [95] G. A. Mannella, V. La Carrubba, V. Brucato, W. Zoetelief, et G. Haagh, « No-flow temperature in injection molding simulation », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 119, n° 6, p. 3382-3392, mars 2011, doi: 10.1002/app.32987.
- [96] A. Naranjo, J. F. Campuzano, et I. L. ICIPC, « Analysis of Heat Transfer Coefficients and No-Flow Temperature in Simulation of Injection Molding », Anaheim, California, USA, mai 2017, p. 7.
- [97] H. H. Winter et M. Mours, « Rheology of Polymers Near Liquid-Solid Transitions », in *Neutron Spin Echo Spectroscopy Viscoelasticity Rheology*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1997, p. 165-234. doi: 10.1007/3-540-68449-2_3.
- [98] N. V. Pogodina, V. P. Lavrenko, S. Srinivas, et H. H. Winter, « Rheology and structure of isotactic polypropylene near the gel point: quiescent and shear-induced crystallization », *Polymer*, vol. 42, n° 21, p. 9031-9043, oct. 2001, doi: 10.1016/S0032-3861(01)00402-5.
- [99] G. Lamberti, G. W. M. Peters, et G. Titomanlio, « Crystallinity and Linear Rheological Properties of Polymers », p. 8, 2007.
- [100] G. Titomanlio, V. Speranza, et V. Brucato, « On the Simulation of Thermoplastic Injection Moulding Process », p. 9, 1997.
- [101] V. Hondros *et al.*, « Analysis of the No-Flow Criterion Based on Accurate Crystallization Data for the Simulation of Injection Molding of Semi-Crystalline Thermoplastics », *IPP*, vol. 33, n° 3, p. 397-410, juill. 2018, doi: 10.3139/217.3593.
- [102] K. PK (Peter), « Practical and scientific aspects of injection molding simulation », 2008, doi: 10.6100/IR634914.
- [103] Moldflow Plastics Labs, « Material testing overview (thermoplastics) ». 2005. Consulté le: juill. 10, 2020. [En ligne]. Disponible sur: https://help.autodesk.com/sfdcarticles/attachments/MPL_Material_Testing_Overview.pdf
- [104] P. Kennedy et R. Zheng, *Flow analysis of injection molds*, 2nd edition. Munich ; Cincinnati: Hanser Publishers, 2013.
- [105] C. Rytka, J. Lungershausen, P. M. Kristiansen, et A. Neyer, « 3D filling simulation of micro- and nanostructures in comparison to iso- and variothermal injection moulding trials », *J Micromech Microeng.*, vol. 26, n° 6, p. 065018, juin 2016, doi: 10.1088/0960-1317/26/6/065018.
- [106] L. Sridhar, « Investigation of thermal contact resistance at a plastic-metal interface in injection molding », New Jersey Institute of Technology.
- [107] C. J. Yu, J. E. Sunderland, et C. Poli, « Thermal contact resistance in injection molding », *Polym. Eng. Sci.*, vol. 30, n° 24, p. 1599-1606, déc. 1990, doi: 10.1002/pen.760302408.
- [108] C. V. Madhusudana, *Thermal Contact Conductance*, Springer, New York, NY. Springer, New York, NY, 1996.
- [109] H. Massé, É. Arquis, D. Delaunay, S. Quilliet, et P. H. Le Bot, « Heat transfer with mechanically driven thermal contact resistance at the polymer–mold interface in injection molding of polymers », *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 47, n° 8-9, p. 2015-2027, avr. 2004, doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2002.04.001.
- [110] D. Delaunay, P. Le Bot, R. Fulchiron, J. F. Luye, et G. Regnier, « Nature of contact between polymer and mold in injection molding. Part I: Influence of a non-perfect thermal contact », *Polym. Eng. Sci.*, vol. 40, n° 7, p. 1682-1691, juill. 2000, doi: 10.1002/pen.11300.
- [111] D. W. Hahn et M. Necati Ozisik, *Heat Conduction, Third Edition*, JOHN WILEY & SONS, INC. JOHN WILEY & SONS, INC., 2012.
- [112] S. C. Somé, D. Delaunay, J. Faraj, J.-L. Bailleul, N. Boyard, et S. Quilliet, « Modeling of the thermal contact resistance time evolution at polymer–mold interface during injection molding: Effect of polymers' solidification », *Appl Thermal Eng.*, vol. 84, p. 150-157, juin 2015, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2015.03.037.

- [113] L. Yu, L. J. Lee, et K. W. Koelling, « Flow and heat transfer simulation of injection molding with microstructures », *Polym Eng Sci*, vol. 44, n° 10, p. 1866-1876, oct. 2004, doi: 10.1002/pen.20188.
- [114] M. Otsuka, A. Oyabe, et H. Ito, « Effects of mold surface conditions on flow length in injection molding process », *Polym Eng Sci.*, vol. 51, n° 7, p. 1383-1388, juill. 2011, doi: 10.1002/pen.21931.
- [115] Y. Liu et M. Gehde, « Effects of surface roughness and processing parameters on heat transfer coefficient between polymer and cavity wall during injection molding », *Int J Adv Manuf Technol*, sept. 2015, doi: 10.1007/s00170-015-7816-5.
- [116] M. Stricker et G. Steinbichler, « Determination of heat transfer coefficients at the polymer-mold-interface for injection molding simulation by means of calorimetry », Nuremberg, Germany, 2014, p. 137-141. doi: 10.1063/1.4873750.
- [117] S. K. Kim et E. M. Park, « Effects of Mold Heat Transfer Coefficient on Numerical Simulation of Injection Molding », *KSME-B*, vol. 43, n° 3, p. 201-209, mars 2019, doi: 10.3795/KSME-B.2019.43.3.201.
- [118] A. Dawson, M. Rides, C. R. G. Allen, et J. M. Urquhart, « Polymer–mould interface heat transfer coefficient measurements for polymer processing », *Polymer Testing*, vol. 27, n° 5, p. 555-565, août 2008, doi: 10.1016/j.polymertesting.2008.02.007.
- [119] A. Bendada, A. Derdouri, M. Lamontagne, et Y. Simard, « Analysis of thermal contact resistance between polymer and mold in injection molding », *Appl Thermal Eng.*, vol. 24, n° 14-15, p. 2029-2040, oct. 2004, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2003.12.027.
- [120] M. Nakao, K. Tsuchiya, T. Sadamitsu, Y. Ichikohara, T. Ohba, et T. Ooi, « Heat transfer in injection molding for reproduction of sub-micron-sized features », *Int J Adv Manuf Technol*, vol. 38, n° 3-4, p. 426-432, août 2008, doi: 10.1007/s00170-007-1343-y.
- [121] M. Babenko, J. Sweeney, P. Petkov, F. Lacan, S. Bigot, et B. Whiteside, « Evaluation of heat transfer at the cavity-polymer interface in microinjection moulding based on experimental and simulation study », *Appl Thermal Eng.*, vol. 130, p. 865-876, févr. 2018, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2017.11.022.
- [122] S.-W. Kim et L.-S. Turng, « Three-dimensional numerical simulation of injection molding filling of optical lens and multiscale geometry using finite element method », *Polym. Eng. Sci.*, vol. 46, n° 9, p. 1263-1274, sept. 2006, doi: 10.1002/pen.20585.
- [123] T. R. Tofteberg et E. Andreassen, « Multiscale Simulation of Injection Molding of Parts with Low Aspect Ratio Microfeatures », *International Polymer Processing*, vol. 25, n° 1, p. 63-74, mars 2010, doi: 10.3139/217.2318.
- [124] Z. Cui, J. Si, C. Liu, et C. Shen, « Flowing simulation of injection molded parts with micro-channel », *Applied Mathematics and Mechanics*, vol. 35, n° 3, p. 269-276, mars 2014, doi: 10.1007/s10483-014-1789-7.
- [125] H.-Y. Lin, C.-H. Chang, et W.-B. Young, « Experimental and analytical study on filling of nano structures in micro injection molding », *International Communications in Heat and Mass Transfer*, vol. 37, n° 10, p. 1477-1486, déc. 2010, doi: 10.1016/j.icheatmasstransfer.2010.08.017.
- [126] S. Hong, J. Kang, et K. Yoon, « Correlation between thermal contact resistance and filling behavior of a polymer melt into multiscale cavities in injection molding », *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 87, p. 222-236, août 2015, doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.03.061.
- [127] T. Nguyen-Chung, G. Jüttner, C. Löser, T. Pham, et M. Gehde, « Determination of the heat transfer coefficient from short-shots studies and precise simulation of microinjection molding », *Polym Eng Sci*, vol. 50, n° 1, p. 165-173, janv. 2010, doi: 10.1002/pen.21536.
- [128] M. Vite, « Relations entre microstructure, propriétés mécaniques et résistance à la rayure du polypropylène injecté », Université de Savoie, 2009.
- [129] W. Dietz, J. L. White, et E. S. Clark, « Orientation development and relaxation in injection molding of amorphous polymers », *Polym Eng Sci.*, vol. 18, n° 4, p. 273-281, mars 1978, doi: 10.1002/pen.760180407.

- [130] M. J. Liou et N. P. Suh, « Reducing residual stresses in molded parts », *Polym. Eng. Sci.*, vol. 29, n° 7, p. 441-447, avr. 1989, doi: 10.1002/pen.760290703.
- [131] D. Yao, S.-C. Chen, et B. H. Kim, « Rapid thermal cycling of injection molds: An overview on technical approaches and applications », *Advances in Polymer Technology*, vol. 27, n° 4, p. 233-255, sept. 2008, doi: 10.1002/adv.20136.
- [132] I. Min et K. Yoon, « Dynamic measurement of stress optical behavior of three amorphous polymers », *Korea-Aust. Rheol. J.*, vol. 24, n° 1, p. 73-79, mars 2012, doi: 10.1007/s13367-012-0008-z.
- [133] P. Yue, « Molecular orientation distribution in PC products analyzed by birefringence », *Physica B: Condensed Matter*, vol. 563, p. 56-61, juin 2019, doi: 10.1016/j.physb.2019.03.033.
- [134] J. Fournier, « Analyse des écoulements de thermoplastiques par vélocimétrie par imagerie de particules : Application aux procédés d'extrusion et d'injection », 2008.
- [135] K. B. Migler, G. Massey, I. Hervet, et L. Leger, « The slip transition at the polymer-solid interface », *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 6, n° 23A, p. A301-A304, juin 1994, doi: 10.1088/0953-8984/6/23A/049.
- [136] S. G. Hatzikiriakos, « Wall slip of molten polymers », *Progress in Polymer Science*, vol. 37, n° 4, p. 624-643, avr. 2012, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2011.09.004.
- [137] E. E. Rosenbaum et S. G. Hatzikiriakos, « Wall slip in the capillary flow of molten polymers subject to viscous heating », *AIChE J.*, vol. 43, n° 3, p. 598-608, mars 1997, doi: 10.1002/aic.690430305.
- [138] D. Yao et B. Kim, « Simulation of the filling process in micro channels for polymeric materials », *J. Micromech. Microeng.*, vol. 12, n° 5, p. 604-610, sept. 2002, doi: 10.1088/0960-1317/12/5/314.
- [139] 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. Micromech. Microeng.*, vol. 15, n° 8, p. 1389-1396, août 2005, doi: 10.1088/0960-1317/15/8/003.
- [140] C.-S. Chen, S.-C. Chen, W.-L. Liaw, et R.-D. Chien, « Rheological behavior of POM polymer melt flowing through micro-channels », *European Polymer Journal*, vol. 44, n° 6, p. 1891-1898, juin 2008, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2008.03.007.
- [141] 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 Annals*, vol. 65, n° 1, p. 537-540, 2016, doi: 10.1016/j.cirp.2016.04.006.
- [142] D. Masato, M. Sorgato, A. Batal, S. Dimov, et G. Lucchetta, « Thin-wall injection molding of polypropylene using molds with different laser-induced periodic surface structures », *Polym Eng Sci*, vol. 59, n° 9, p. 1889-1896, sept. 2019, doi: 10.1002/pen.25189.
- [143] D. Y. Kwok, L. K. Cheung, C. B. Park, et A. W. Neumann, « Study on the surface tensions of polymer melts using axisymmetric drop shape analysis », *Polym. Eng. Sci.*, vol. 38, n° 5, p. 757-764, mai 1998, doi: 10.1002/pen.10241.
- [144] G. Zitzenbacher, Z. Huang, et M. La, « Wetting behavior of polymer melts on coated and uncoated tool steel surfaces », *J. APPL. POLYM. SCI.*, p. 10, 2016.
- [145] 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 », *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 301, n° 5, p. 597-609, mai 2016, doi: 10.1002/mame.201500350.
- [146] 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, juill. 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.02.067.
- [147] J. Vera *et al.*, « Factors influencing microinjection molding replication quality », *J Micromech Microeng.*, vol. 28, n° 1, p. 015004, janv. 2018, doi: 10.1088/1361-6439/aa9a4e.
- [148] L. Piccolo, K. Puleo, M. Sorgato, G. Lucchetta, et D. Masato, « Modeling the replication of submicron-structured surfaces by micro injection molding », *Materials & Design*, vol. 198, p. 109272, janv. 2021, doi: 10.1016/j.matdes.2020.109272.

- [149] P. Jones, *The mould design guide*, 1. ed. Shawbury, Shrewsbury: Smithers Rapra: Smithers Rapra Technology Limited, 2008.
- [150] C. A. Griffiths, G. Tosello, S. S. Dimov, S. G. Scholz, A. Rees, et B. Whiteside, « Characterisation of demoulding parameters in micro-injection moulding », *Microsystem Technologies*, vol. 21, n° 8, p. 1677-1690, août 2015, doi: 10.1007/s00542-014-2269-6.
- [151] J.-Y. Charmeau, M. Chailly, V. Gilbert, et Y. Béreaux, « Influence of mold surface coatings in injection molding. Application to ejection stage. », *Int J Mater Form*, vol. 1, n° S1, p. 699-702, avr. 2008, doi: 10.1007/s12289-008-0311-x.
- [152] D. Masato, M. Sorgato, M. Babenko, B. Whiteside, et G. Lucchetta, « Thin-wall injection molding of polystyrene parts with coated and uncoated cavities », *Materials & Design*, vol. 141, p. 286-295, mars 2018, doi: 10.1016/j.matdes.2017.12.048.
- [153] C. Hopmann *et al.*, « Improved molding of micro structures using PVD-coated mold inserts », *Journal of Polymer Engineering*, vol. 36, n° 6, p. 575-582, août 2016, doi: 10.1515/polyeng-2015-0270.
- [154] C. A. Griffiths, S. S. Dimov, S. Scholz, H. Hirshy, et G. Tosello, « Process Factors Influence on Cavity Pressure Behavior in Microinjection Moulding », *J Manuf Sci Eng.*, vol. 133, n° 3, p. 031007, 2011, doi: 10.1115/1.4003953.
- [155] X. Mendibil, I. Llanos, H. Urreta, et I. Quintana, « In process quality control on micro-injection moulding: the role of sensor location », *Int J Adv Manuf Technol.*, vol. 89, n° 9-12, p. 3429-3438, avr. 2017, doi: 10.1007/s00170-016-9300-2.
- [156] K. Metwally, T. Barriere, et C. Khan-Malek, « Replication of micrometric and sub-micrometric structured surfaces using micro-injection and micro-injection compression moulding », *Int J Adv Manuf Technol.*, vol. 83, n° 5-8, p. 779-789, mars 2016, doi: 10.1007/s00170-015-7602-4.
- [157] M. Babenko, « A Study of Heat Transfer at the Cavity- Polymer Interface in Microinjection Moulding », Thesis, University of Bradford, 2015.
- [158] H. Yokoi, X. Han, T. Takahashi, et W. K. Kim, « Effects of molding conditions on transcription molding of microscale prism patterns using ultra-high-speed injection molding », *Polym Eng Sci.*, vol. 46, n° 9, p. 1140-1146, sept. 2006, doi: 10.1002/pen.20519.
- [159] G. Xu, L. Yu, L. J. Lee, et K. W. Koelling, « Experimental and numerical studies of injection molding with microfeatures », *Polym Eng Sci.*, vol. 45, n° 6, p. 866-875, juin 2005, doi: 10.1002/pen.20341.
- [160] O. Murakami, M. Kotaki, et H. Hamada, « Effect of molecular weight and molding conditions on the replication of injection moldings with micro-scale v-groove features », *Polym Eng Sci.*, vol. 48, n° 4, p. 697-704, avr. 2008, doi: 10.1002/pen.21002.
- [161] V. Speranza, S. Liparoti, M. Calaon, G. Tosello, R. Pantani, et G. Titomanlio, « Replication of micro and nano-features on iPP by injection molding with fast cavity surface temperature evolution », *Materials & Design*, vol. 133, p. 559-569, nov. 2017, doi: 10.1016/j.matdes.2017.08.016.
- [162] L. Orazi, M. Sorgato, L. Piccolo, D. Masato, et G. Lucchetta, « Generation and Characterization of Laser Induced Periodic Surface Structures on Plastic Injection Molds », *Lasers Manuf. Mater. Process.*, vol. 7, n° 2, p. 207-221, juin 2020, doi: 10.1007/s40516-020-00115-1.
- [163] Y.-E. Yoo, T.-H. Kim, T.-J. Je, D.-S. Choi, C.-W. Kim, et S.-K. Kim, « Injection molding of micro patterned PMMA plate », *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 21, p. s148-s152, mars 2011, doi: 10.1016/S1003-6326(11)61079-0.
- [164] R. S. Spencer et G. D. Gilmore, « Some flow phenomena in the injection molding of polystyrene », *Journal of Colloid Science*, vol. 6, n° 2, p. 118-132, avr. 1951, doi: 10.1016/0095-8522(51)90032-3.
- [165] H. Yokoi, « Internal Visualization of Mold Cavity and Heating Cylinder », in *Injection Molding*, M. R. Kamal, A. Isayev, et S.-J. Liu, Éd. München: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2009, p. 395-438. doi: 10.3139/9783446433731.011.

- [166] C. D. Han et C. A. Villamizar, « Development of stress birefringence and flow patterns during mold filling and cooling », *Polym. Eng. Sci.*, vol. 18, n° 3, p. 173-179, févr. 1978, doi: 10.1002/pen.760180302.
- [167] S. S. Young, J. L. White, E. S. Clark, et Y. Oyanagi, « A basic experimental study of sandwich injection molding with sequential injection », *Polym. Eng. Sci.*, vol. 20, n° 12, p. 798-804, août 1980, doi: 10.1002/pen.760201206.
- [168] J. L. White et H. B. Dee, « Flow visualization for injection molding of polyethylene and polystyrene melts », *Polym Eng Sci.*, vol. 14, n° 3, p. 212-222, mars 1974, doi: 10.1002/pen.760140310.
- [169] M. R. Kamal et S. Kenig, « The injection molding of thermoplastics part II: Experimental test of the model », *Polym. Eng. Sci.*, vol. 12, n° 4, p. 302-308, juill. 1972, doi: 10.1002/pen.760120409.
- [170] Yokoi H., Murata Y., et Sakamoto I., « Study on the Influence of a Glass Cavity Wall on the Melt Flow Behavior in a Glass-Inserted Visual Mold », *Seikei-Kakou*, vol. 6, n° 5, p. 349-355, 1994, doi: 10.4325/seikeikakou.6.349.
- [171] S. Ma, K. Shibata, et H. Yokoi, « Visualization analysis of reciprocating-screw plastication process of glass fiber-reinforced resins in a glass-inserted heating cylinder », *Polym Eng Sci*, vol. 59, n° 4, p. 846-853, avr. 2019, doi: 10.1002/pen.25023.
- [172] J. Zachert et W. Michaeli, « Simulation and Analysis of Three-Dimensional Polymer Flow in Injection Molding », *Journal of Reinforced Plastics and composites*, 1998.
- [173] H. Yokoi, N. Masuda, et H. Mitsuata, « Visualization analysis of flow front behavior during filling process of injection mold cavity by two-axis tracking system », *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 130-131, p. 328-333, déc. 2002, doi: 10.1016/S0924-0136(02)00742-2.
- [174] T. J. Bress et D. R. Dowling, « Particle image velocimetry in molten plastic », *Polym Eng Sci*, vol. 51, n° 4, p. 730-745, avr. 2011, doi: 10.1002/pen.21881.
- [175] F. Regi et G. Tosello, « Direct flow visualization of hesitation during injection molding of thermoplastic polymers », in *AIP Conference Proceedings 2019*, Cancun, Mexico, 2019, vol. 2139, p. 030001. doi: 10.1063/1.5121654.
- [176] B. R. Whiteside *et al.*, « Optical imaging metrology for micromoulding cavity flows and products », *Plastics, Rubber and Composites*, vol. 37, n° 2-4, p. 57-66, mai 2008, doi: 10.1179/174328908X283384.
- [177] L. Xie et G. Ziegmann, « Visualizing analysis for weld line forming in micro injection molding by experimental method », *Microsystem Technologies*, vol. 15, n° 6, p. 913-917, juin 2009, doi: 10.1007/s00542-009-0848-8.
- [178] E. Højlund-Nielsen *et al.*, « Plasmonic Colors: Toward Mass Production of Metasurfaces », *Adv. Mater. Technol.*, vol. 1, n° 7, p. 1600054, oct. 2016, doi: 10.1002/admt.201600054.
- [179] Q. Su, N. Zhang, et M. D. Gilchrist, « The use of variotherm systems for microinjection molding », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 133, n° 9, p. n/a-n/a, mars 2016, doi: 10.1002/app.42962.
- [180] *Thermorégulation dynamique des cavités de moulage. Thermorégulation cyclique de l'outillage. Diversité des procédés de thermorégulation dynamique d'outillage commercialisés. Documentation GWK (Gesellschaft Wärme Kältetechnik mbH)*. 2020. Consulté le: août 14, 2020. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.gwk.com/en/integrat-vario-cs-wh.html>
- [181] G. S. Phull, S. Kumar, et R. S. Walia, « Conformal cooling for molds produced by additive manufacturing: a review », *International Journal of Mechanical Engineering and Technology (IJMET)*, p. 11, 2018.
- [182] *Circuits de refroidissement conformal cooling. Société Initial*. 2020. Consulté le: août 14, 2020. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.initial.fr/outillage-et-moulage/conformal-cooling/>
- [183] D. Yao, T. E. Kimerling, et B. Kim, « High-frequency proximity heating for injection molding applications », *Polym. Eng. Sci.*, vol. 46, n° 7, p. 938-945, juill. 2006, doi: 10.1002/pen.20548.
- [184] S. Kim, C.-S. Shiau, B. H. Kim, et D. Yao, « Injection Molding Nanoscale Features with the Aid of Induction Heating », *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, vol. 46, n° 11, p. 1031-1037, nov. 2007, doi: 10.1080/03602550701522344.

- [185] J. M. Stormonth-Darling et N. Gadegaard, « Injection Moulding Difficult Nanopatterns with Hybrid Polymer Inlays: Injection Moulding Difficult Nanopatterns with Hybrid Polymer Inlays », *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 297, n° 11, p. 1075-1080, nov. 2012, doi: 10.1002/mame.201100397.
- [186] B. Atakan, V. Khlopyanova, S. Mausberg, F. Mumme, A. Kandzia, et C. Pflitsch, « Chemical vapor deposition and analysis of thermally insulating ZrO₂ layers on injection molds », *Phys. Status Solidi C*, vol. 12, n° 7, p. 878-885, juill. 2015, doi: 10.1002/pssc.201510033.
- [187] M. R. Contardi et M. T. Scrivani, « Lightweighting Techniques for Thermoplastic Polymers de Proplast - Consorzio per la Promozione della Cultura Plastica ITALY », présenté à K12 Midterm conference, mai 18, 2017.
- [188] F. Fang, N. Zhang, et X. Zhang, « Precision injection molding of freeform optics », *Advanced Optical Technologies*, vol. 5, n° 4, janv. 2016, doi: 10.1515/aot-2016-0033.
- [189] S. Hong, I. Min, K. Yoon, et J. Kang, « Effects of adding injection-compression to rapid heat cycle molding on the structure of a light guide plate », *J. Micromech. Microeng.*, vol. 24, n° 1, p. 015009, janv. 2014, doi: 10.1088/0960-1317/24/1/015009.
- [190] D. Loaldi, M. Calaan, D. Quagliotti, P. Parenti, M. Annoni, et G. Tosello, « Tolerance verification of precision injection moulded Fresnel lenses », *Procedia CIRP*, vol. 75, p. 137-142, 2018, doi: 10.1016/j.procir.2018.05.004.
- [191] S.-H. Yoon, P. Padmanabha, N.-G. Cha, J. L. Mead, et C. M. F. Barry, « Evaluation of Vacuum Venting for Micro-injection Molding », *IPP*, vol. 26, n° 4, p. 346-353, sept. 2011, doi: 10.3139/217.2308.
- [192] C. A. Griffiths, S. S. Dimov, S. Scholz, et G. Tosello, « Cavity Air Flow Behavior During Filling in Microinjection Molding », *J Manuf Sci Eng.*, vol. 133, n° 1, p. 011006, 2011, doi: 10.1115/1.4003339.
- [193] M. Sorgato, M. Babenko, G. Lucchetta, et B. Whiteside, « Investigation of the influence of vacuum venting on mould surface temperature in micro injection moulding », *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, vol. 88, n° 1-4, p. 547-555, janv. 2017, doi: 10.1007/s00170-016-8789-8.
- [194] M. Sorgato et G. Lucchetta, « The evaluation of vacuum venting and variotherm process for improving the replication by injection molding of high aspect ratio micro features for biomedical application », Cleveland, Ohio, USA, 2015, p. 110008. doi: 10.1063/1.4918483.
- [195] Autodesk Support, « How does Moldflow estimate the material flow and compressibility, and what theory is being used? », *Autodesk support*, oct. 2018. <https://knowledge.autodesk.com/support/moldflow-adviser/troubleshooting/caas/sfdcarticles/sfdcarticles/Moldflow-What-theory-are-the-flow-solvers-based-on.html> (consulté le févr. 06, 2021).
- [196] S.-J. Choi et S. K. Kim, « Multi-scale filling simulation of micro-injection molding process », *Journal of Mechanical Science and Technology*, vol. 25, n° 1, p. 117-124, janv. 2011, doi: 10.1007/s12206-010-1025-9.
- [197] B. H. A. A. van den Brule, « A network theory for the thermal conductivity of an amorphous polymeric material », *Rheol Acta*, vol. 28, n° 4, p. 257-266, juill. 1989, doi: 10.1007/BF01329335.
- [198] « Cool analysis for part optimization », *Autodesk Support Moldflow insight 2018*. <http://help.autodesk.com/view/MFIA/2018/ENU/?guid=GUID-52F639F0-2938-4723-AF2A-74C60BF9C0DE> (consulté le juill. 10, 2019).
- [199] Y.-K. Shen, C.-Y. Chang, Y.-S. Shen, S.-C. Hsu, et M.-W. Wu, « Analysis for microstructure of microlens arrays on micro-injection molding by numerical simulation », *International Communications in Heat and Mass Transfer*, vol. 35, n° 6, p. 723-727, juill. 2008, doi: 10.1016/j.icheatmasstransfer.2008.01.013.
- [200] H. Zhang, F. Fang, M. D. Gilchrist, et N. Zhang, « Precision replication of micro features using micro injection moulding: Process simulation and validation », *Materials & Design*, vol. 177, p. 107829, sept. 2019, doi: 10.1016/j.matdes.2019.107829.

- [201] « Technical datasheet ABS INEOS Styrolution ». févr. 19, 2019. Consulté le: oct. 07, 2020. [En ligne]. Disponible sur: https://www.ineos-styrolution.com/Product/Novodur_Novodur-HD-M203FC_SKU401200140428.html
- [202] M.-L. Barthes, « Régénération d'ABS et de PC issus de DEEE sous forme d'alliages de polymères techniques ou de nanocomposites », Thèse, Bordeaux 1, Bordeaux, 2010.
- [203] R. Recio, Á. E. Lozano, P. Prádanos, Á. Marcos, F. Tejerina, et A. Hernández, « Effect of fractional free volume and Tg on gas separation through membranes made with different glassy polymers », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 107, n° 2, p. 1039-1046, janv. 2008, doi: 10.1002/app.26542.
- [204] N. D. Polychronopoulos et J. Vlachopoulos, « Polymer Processing and Rheology », in *Cellulose-Based Superabsorbent Hydrogels*, Md. I. H. Mondal, Éd. Cham: Springer International Publishing, 2019, p. 1-47. doi: 10.1007/978-3-319-92067-2_4-1.
- [205] A. Hill, « Introduction to capillary rheometer theory & technology », p. 42, 2018.
- [206] E. B. Bagley, « End Corrections in the Capillary Flow of Polyethylene », *Journal of Applied Physics*, vol. 28, n° 5, p. 624-627, mai 1957, doi: 10.1063/1.1722814.
- [207] « Documentation technique de CUMSA ». Consulté le: août 12, 2020. [En ligne]. Disponible sur: https://www.cumsa.com/imgoriginales/cumsa_catalogue.pdf
- [208] *Pressure sensor RJG LS-B-127-2000*. 2020. Consulté le: juill. 30, 2020. [En ligne]. Disponible sur: <https://fr.rjginc.com/product/ls-b-127-2000/>
- [209] « General overview. Remote Visual Inspection Solutions. Documentation Olympus. » Olympus Corporation, 2020. Consulté le: juill. 30, 2020. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.olympus-ims.com/fr/swing-prism-borescopes/>
- [210] C. Yang, H.-X. Huang, J. M. Castro, et A. Y. Yi, « Replication characterization in injection molding of microfeatures with high aspect ratio: Influence of layout and shape factor », *Polym Eng Sci.*, vol. 51, n° 5, p. 959-968, mai 2011, doi: 10.1002/pen.21914.
- [211] C. K. Malek et V. Saile, « Applications of LIGA technology to precision manufacturing of high-aspect-ratio micro-components and -systems: a review », *Microelectron J.*, vol. 35, n° 2, p. 131-143, févr. 2004, doi: 10.1016/j.mejo.2003.10.003.
- [212] L. Weber, W. Ehrfeld, H. Freimuth, M. Lacher, H. Lehr, et B. Pech, « Micromolding: a powerful tool for large-scale production of precise microstructures », in *SPIE - The International Society for Optical Engineering ·1996*, Austin, TX, sept. 1996, p. 156-167. doi: 10.1117/12.251203.
- [213] K. Maghsoudi, R. Jafari, G. Momen, et M. Farzaneh, « Micro-nanostructured polymer surfaces using injection molding: A review », *Mater Today Commun.*, vol. 13, p. 126-143, déc. 2017, doi: 10.1016/j.mtcomm.2017.09.013.
- [214] G. Lucchetta, M. Fiorotto, et P. F. Bariani, « Influence of rapid mold temperature variation on surface topography replication and appearance of injection-molded parts », *CIRP Annals*, vol. 61, n° 1, p. 539-542, 2012, doi: 10.1016/j.cirp.2012.03.091.
- [215] J. Pina-Estany *et al.*, « A statistical analysis of nanocavities replication applied to injection moulding », *Int Commun Heat Mass Transf.*, vol. 81, p. 131-140, févr. 2017, doi: 10.1016/j.icheatmasstransfer.2016.11.003.
- [216] S. Kuek, « An investigation of cavity pressure as a process and quality indicator in the micro-injection molding process. », These, Clemson University, South Carolina 29634, Clemson University, South Carolina 29634, 2007. [En ligne]. Disponible sur: https://tigerprints.clemson.edu/all_theses/229
- [217] R. Surace, V. Bellantone, G. Trotta, et I. Fassi, « Replicating capability investigation of micro features in injection moulding process », *J Manuf Process.*, vol. 28, p. 351-361, août 2017, doi: 10.1016/j.jmapro.2017.07.004.
- [218] A. C. Rencher et G. B. Schaalje, *Linear models in statistics*, 2nd ed. Hoboken, N.J: Wiley-Interscience, 2008.
- [219] <https://www.r-project.org/>, *The R Project for Statistical Computing*. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.r-project.org/>

- [220] J. P. Royston, « Some Techniques for Assessing Multivariate Normality Based on the Shapiro- Wilk W », *Appl Stat.*, vol. 32, n° 2, p. 121, 1983, doi: 10.2307/2347291.
- [221] B. R. Whiteside, M. T. Martyn, P. D. Coates, P. S. Allan, P. R. Hornsby, et G. Greenway, « Micromoulding: process characteristics and product properties », *Plastics, Rubber and Composites*, vol. 32, n° 6, p. 231-239, août 2003, doi: 10.1179/146580103225002650.
- [222] W.-R. Jong, S.-S. Hwang, C.-C. Wu, C.-H. Kao, Y.-M. Huang, et M.-C. Tsai, « Using a Visualization Mold to Discuss the Influence of Gas Counter Pressure and Mold Temperature on the Fountain Flow Effect », *International Polymer Processing*, vol. 33, n° 2, p. 255-267, mai 2018, doi: 10.3139/217.3496.
- [223] A.-C. Brulez, C. Boschard, M. Larochette, et S. Benayoun, « Injection of a microtextured polymer part surface: Influence of experimental parameters on the replication rate », *Polymer Engineering and Science*, vol. 60, n° 9, p. 2235-2247, 2020, doi: 10.1002/pen.25466.
- [224] G. A. Mannella, V. La Carrubba, V. Brucato, W. Zoetelief, et G. Haagh, « No-flow temperature and solidification in injection molding simulation », in *AIP Proceedings 2011*, 2011, vol. 1353, p. 689-693. doi: 10.1063/1.3589595.
- [225] D. Delaunay, P. Le Bot, R. Fulchiron, J. F. Luye, et G. Regnier, « Nature of contact between polymer and mold in injection molding. Part I: Influence of a non-perfect thermal contact », *Polym. Eng. Sci.*, vol. 40, n° 7, p. 1682-1691, juill. 2000, doi: 10.1002/pen.11300.
- [226] S. Y. Yang, S. C. Nian, et I. C. Sun, « Flow Visualization of Filling Process during Micro-Injection Molding », *International Polymer Processing*, vol. 17, n° 4, p. 354-360, déc. 2002, doi: 10.3139/217.1706.
- [227] F. Brochard et P. G. de Gennes, « Spreading laws for liquid polymer droplets : interpretation of the « foot » », *Journal de Physique Lettres*, vol. 45, n° 12, p. 597-602, 1984, doi: 10.1051/jphyslet:019840045012059700.
- [228] « Polycarbonate - catalogue en-ligne - fournisseur de matériaux en petites quantités pour la recherche - Goodfellow ». <http://www.goodfellow.com/F/Polycarbonate.html> (consulté le juin 10, 2016).

Annexes

Cette annexe présente cinq articles auxquels j'ai contribué pendant mes travaux de recherche. Les quatre premiers articles sont ceux de Julie Vera et ont été publiés pendant sa thèse. Le cinquième article a été écrit par Julien Houzet qui a effectué sa thèse au laboratoire Hubert Curien de l'Université Jean Moulin.

L'annexe 1 est un article bibliographique sur la micro-injection qui aborde de nombreux aspects de cette technologie.

L'annexe 2 présente des travaux portant sur l'injection de deux PP de masses molaires différentes dans une empreinte comportant une texture submicronique (LIPSS).

L'annexe 3 est un article présentant des travaux sur les mesures de mouillage et du travail d'adhésion. Des mesures de mouillage du polymère à l'état fondu ont été réalisées, et les tensions de surface de différents polymères ont été déterminées.

L'annexe 4 est une étude sur l'influence des paramètres d'injection sur la réplique d'une texture submicronique (LIPSS). Un plan d'expérience a été utilisé pour les expérimentations.

L'annexe 5 est un article de Julien Houzet qui a travaillé sur la mise en forme spatiale du faisceau d'une laser femtoseconde afin de contrôler la distribution d'intensité dans le plan de traitement au moyen d'une modulation de front d'onde. Il a proposé une stratégie de calcul du masque de phase de modulation pour une intensité cible souhaitée qui prend en compte la réponse optique limitée du modulateur de phase en termes de polynômes de Zernike.

Annexe 1. Article: Synthèse bibliographique : micro-texturation et microinjection de thermoplastiques

Julie VERA, Anne-Catherine BRULEZ, Elise CONTRAIRES, Mathieu LAROCLETTE, Stéphane VALETTE, Stéphane BENAYOUN

Matériaux & Techniques, 105 (3) 303 (2017),
DOI : 10.1051/mattech/2017034

1.1.1 Introduction

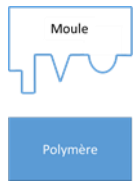
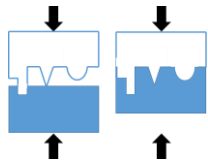

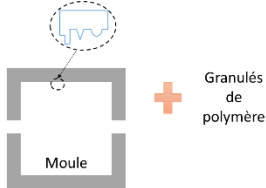
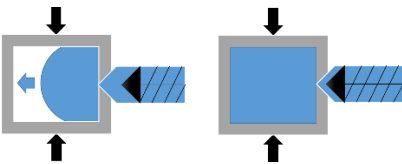

Le marché mondial de la plasturgie réalisait en 2014 un chiffre d'affaire de 851 milliards d'euros dont 29 milliards d'euros en France [1]. C'est un secteur très concurrentiel qui produit souvent des pièces en grande série. La prise de nouvelles parts de marché pour des industriels est souvent concomitante 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] :

- Une pièce de quelques milligrammes
- Une pièce dont certaines de ses tolérances sont de l'ordre du micromètre
- 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'extrusion¹² 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 1.

Tableau 1 : Schémas de principe de répllication de textures par thermoformage et injection.

	Matériaux à utiliser	Procédé de répllication	Démoulage
Embossage			
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 reproduction 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 les cavités froides d'un moule 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.

Tableau 2 : Techniques de reproduction des nanostructures.

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

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 3).

Tableau 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].

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

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 1.

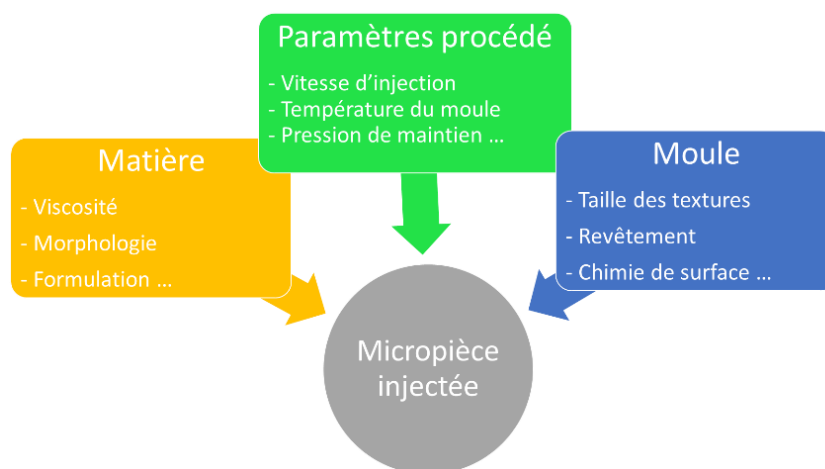


Figure 1 : Facteurs à prendre en compte pour fabriquer par injection une micro/nano-pièce.

Ainsi après avoir présenté rapidement le procédé d'injection, section 1.1.2, on s'attachera à expliquer en quoi les caractéristiques du polymère (section 1.1.3) et de l'outillage (section 1.1.4) influent sur la qualité finale de la pièce. Dans la section 1.1.5, 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.

1.1.2 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 2 :

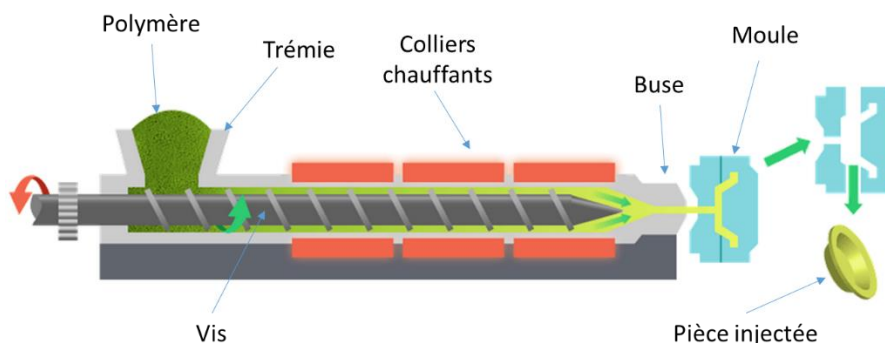


Figure 2 : Schéma de principe d'une presse à injecter, d'après [26].

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

- La phase de dosage : après introduction dans la trémie, les granulés 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 (95% à 99%) du moule fermé. La pression d'injection passe par un maximum dit pression de commutation (voir Figure 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).

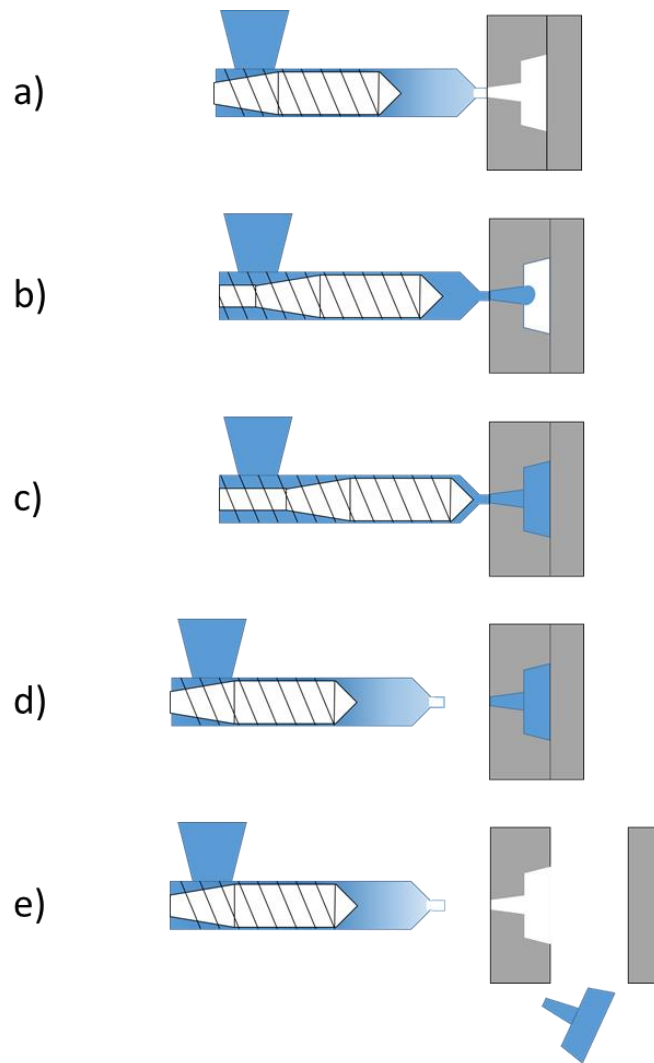


Figure 3 : *Etapes du procédé d'injection : a) Départ injection ; b) Remplissage ; c) Fin de remplissage et phase de maintien ; d) Refroidissement et dosage et d) Ejection de la pièce.*

Toutes ces étapes peuvent être suivies in situ par des mesures de pression et de température dans le moule d'injection. La Figure 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.

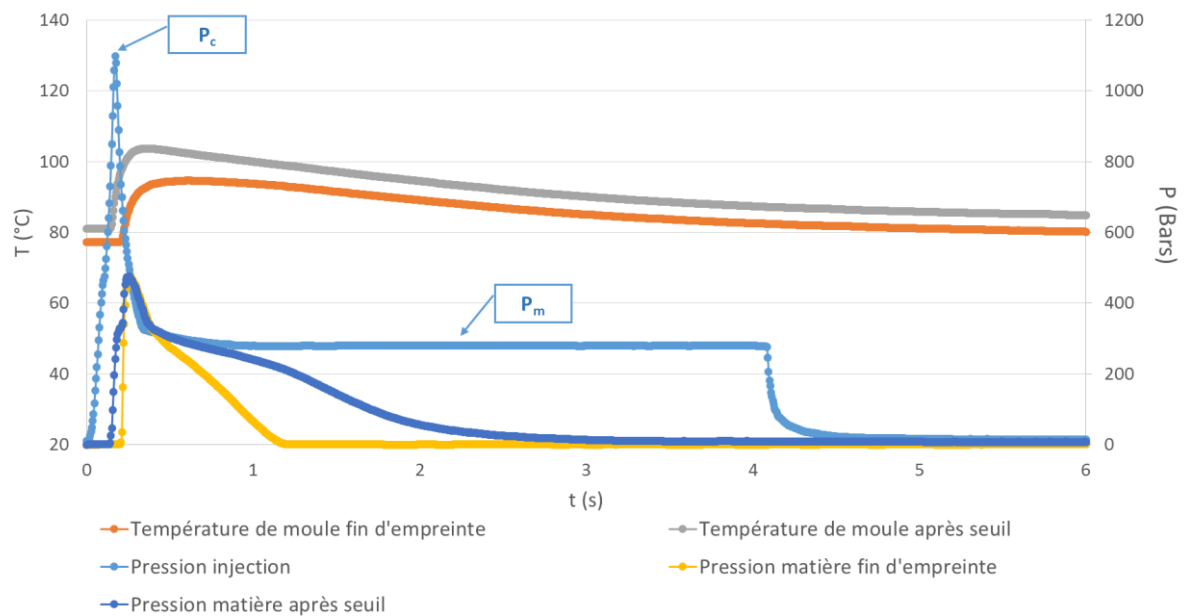


Figure 4 : *Courbes obtenues par les différents capteurs lors de la phase de remplissage du moule par du polycarbonate. La pression de commutation, P_c , correspond au maximum de la pression d'injection et la pression de maintien est notée, P_m (Voir section 1.1.2).*

Lors de la phase de remplissage, l'avancement du front de matière est décrit suivant la Figure 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 liée, dans le cas de l'injection, à 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 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.

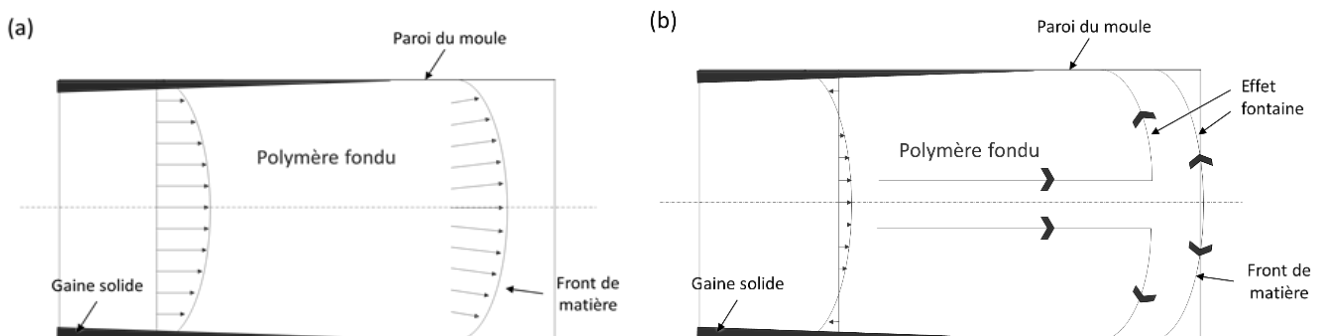


Figure 5 : *Champ de vitesses lors du remplissage de la cavité d'un moule. (a) Repère fixe, (b) Repère lié au front de matière.*

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 différentes, ce qui induit des morphologies cristallines complexes des pièces injectées (Figure 6).

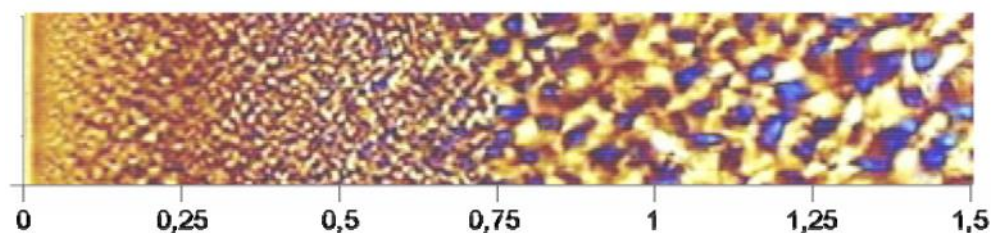


Figure 6 : *Micrographie en lumière polarisée de la demi-épaisseur d'une plaque de 3 mm d'épaisseur injectée en polypropylène, d'après [28] (échelle en mm).*

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 et à la nature du polymère.

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.

1.1.3 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 7.

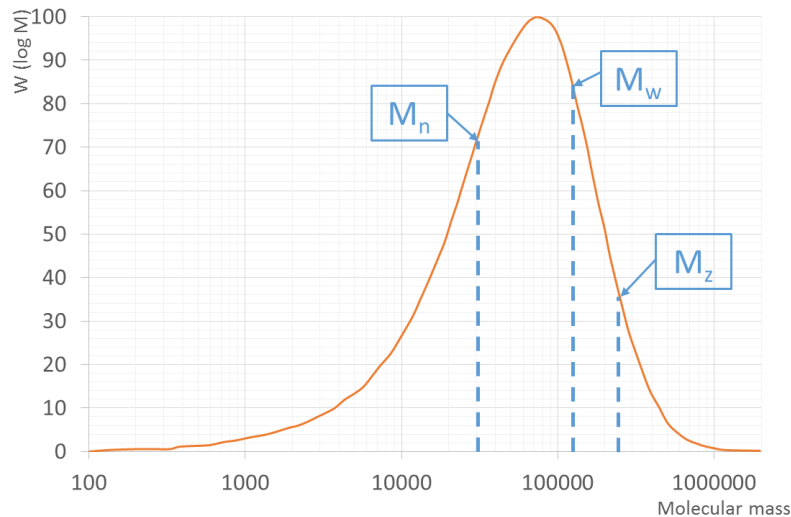


Figure 7 : Exemple de distribution des masses molaires d'un polypropylène.

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 corréliser la viscosité, η , avec le taux de cisaillement, $\dot{\gamma}$. Les expressions les plus connues sont présentes dans le Tableau 4.

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

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

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 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 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 la T_g) s'accompagne d'une faible variation du volume spécifique, donc un faible retrait. La Figure 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.

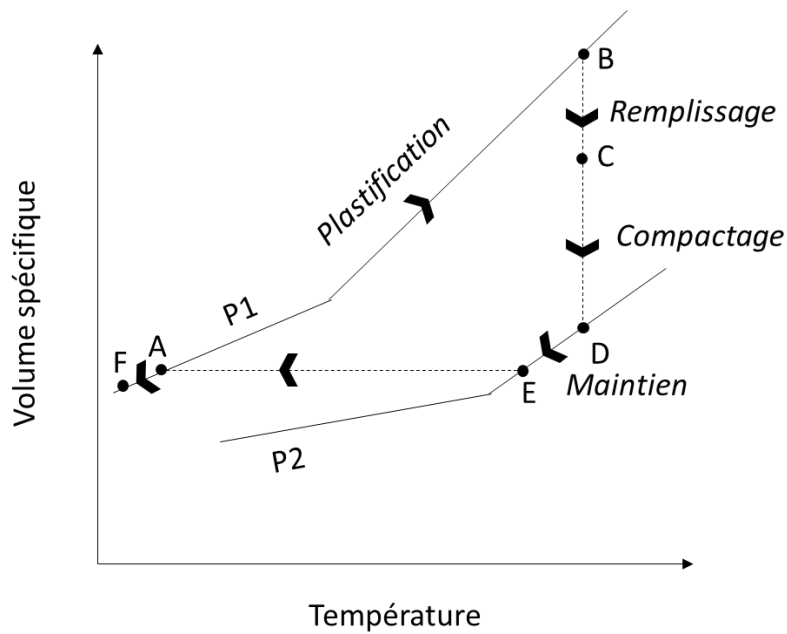


Figure 8 : *A partir du diagramme PVT d'un polymère amorphe, schéma du trajet virtuel décrit par ce polymère durant un cycle d'injection, d'après [41]. P1 et P2 sont deux pressions auxquelles sont soumis le polymère dans les phases considérées, typiquement P1 est de l'ordre du dixième de MPa tandis que 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, sans passer la T_g . 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 5 répertorie (de manière non-exhaustive) les polymères les plus utilisés dans la réplique de textures submicroniques.

Tableau 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).

Morpho- logie	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)	-80	132	200-210	1,3 à 3	[42]-[44]
	PBT	19 (250°C/2.16kg)	60	225	290-325	1 à 2	[45]
	POM	-	-65	160-170	210	2 à 2,5	[46]
	PP	7 (230°C/2.16kg)	-10	160	205-260	0,7 à 2,5	[47]
A	PC	10 et 63 (300°C/2.16kg)	145	-	260-300	0,7 à 0,8	[47]-[49]
	PS	14 (200°C/5kg)	90	-	205	0,2 à 0,6	[50],[51]
	COC	14 (260°C/2.16kg)	140	-	290-310	0,1 à 0,7	[47]
	PMMA	6 (230°C/5kg)	100	-	210-140	0,2 à 0,6	[47]

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 répliation des pièces.

La caractérisation du polymère injecté est l'une des clés pour une répliation de qualité. Certaines caractéristiques conventionnelles (viscosité à partir 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 répliation 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.

1.1.4 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].

1.1.4.1 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] propose, 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.

1.1.4.1.1 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 surface⁷³. Dans le cas de la 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].

1.1.4.1.2 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. [66]. 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 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.

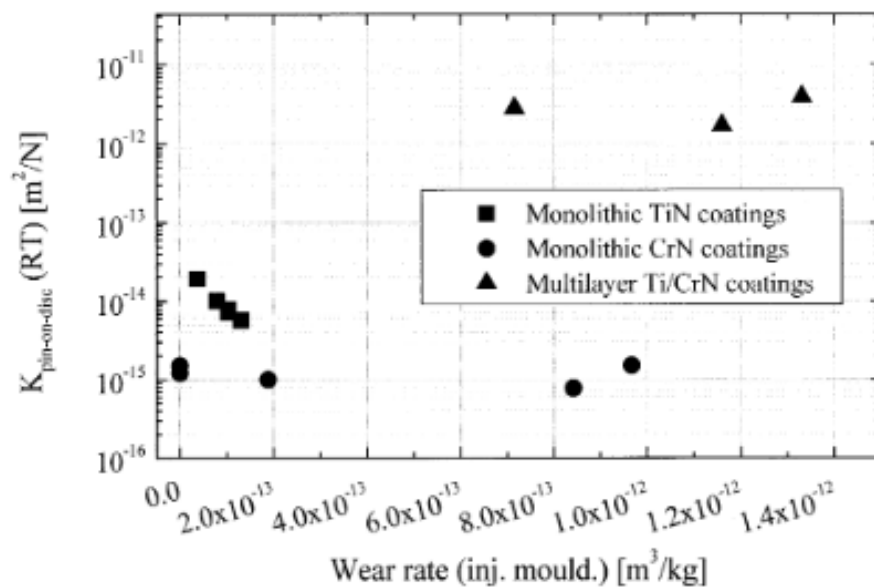


Figure 9 : Relation entre l'usure induite par les cycles d'injection (Wear rate (inj. Mould.) et l'usure par essais pion/disque, d'après [68].

Dans le cadre de la microinjection, 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. Chailly 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 6 regroupe une liste non exhaustive des revêtements utilisés lors de réplification de surfaces submicroniques par injection.

Tableau 6 : Liste (non exhaustive) de revêtements utilisés dans la réplique de surfaces nano-structurées 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]

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 :

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

Avec A : surface de contact de la pièce sur le noyau ou l’empreinte du moule
 μ : coefficient de friction
 α : CTE du polymère
 Δt : différence entre la température de ramollissement du polymère et du moule
D : diamètre du noyau
t : épaisseur
 ν : coefficient de poisson du polymère

Charneau 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 :

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

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

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

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

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 :

$$\Omega_s = \int_{T_{no}}^{T_p} S_c dT = \int_{T_{no}}^{T_p} \gamma_L (\cos \theta - 1) dT \quad (\text{Eq. 6})$$

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 réplification, comme le montre la Figure 10.

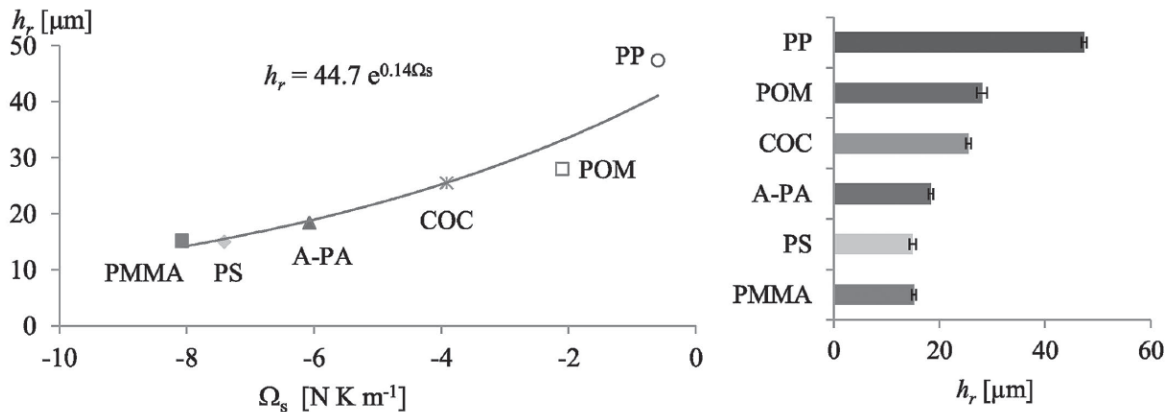


Figure 10 : Hauteur des répliques (h_r) en fonction du potentiel de démouillage (Ω_s).

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].

1.1.4.2 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 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.

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

Procédés		Dimensions typiques des structures (μm)	Rapport max hauteur/ largeur des structures	Matériau typiques de l'empreinte	Références
	Lithographie UV (ou photolithographie) et électroformage par galvanisation	0,03 à 500	1 à 10	Nickel et alliages de nickel	[84]-[86]
Lithographie	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]

1.1.4.2.1 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 11 montre un insert texturé par cette technique et la pièce reproduite par injection.

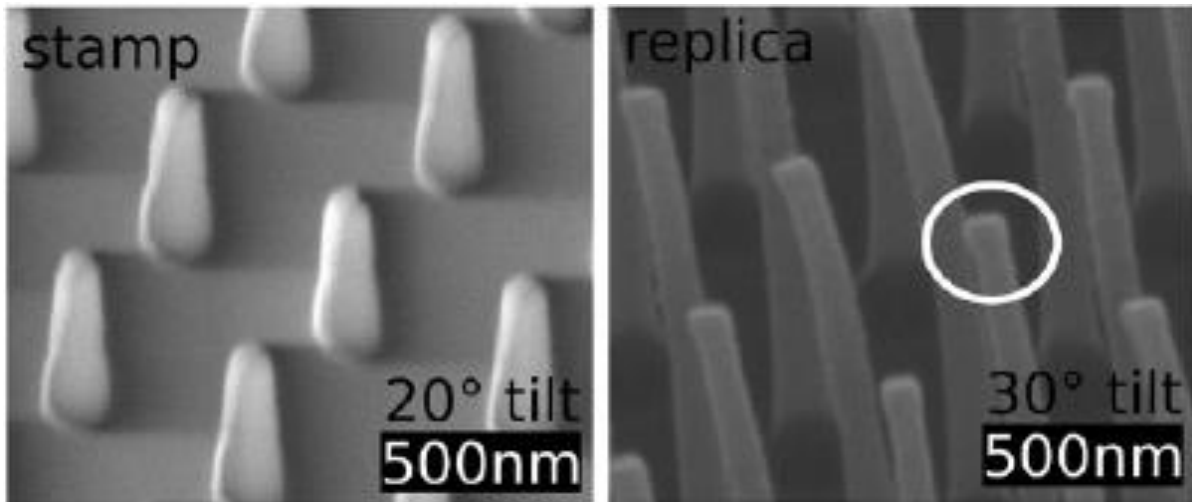


Figure 11 : Images MEB de l’empreinte réalisée par lithographie (« stamp ») et de la pièce en polycarbonate obtenue par injection d’après [83].

1.1.4.2.2 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 $25 \mu\text{m}$ 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].

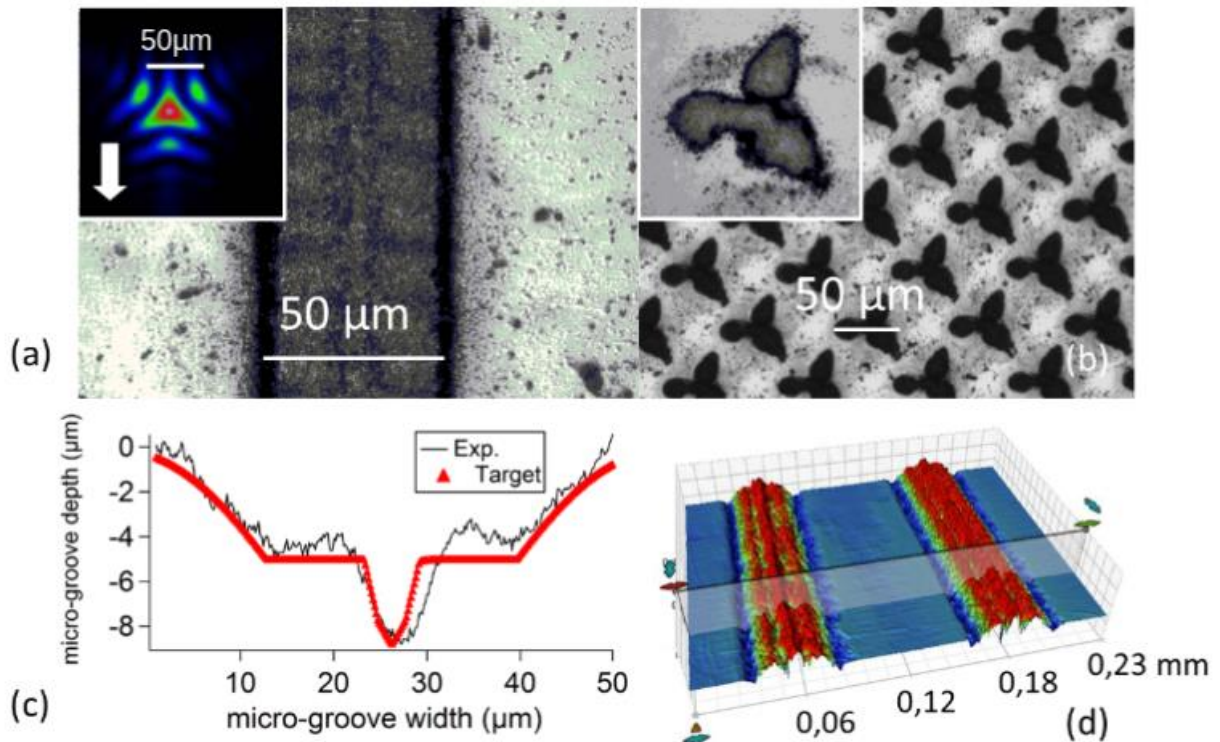


Figure 12 : a) *Micro-rainure (microscopie optique); Micro-bosses ; c) Profil horizontal and d) Image interférométrique d'une réplique injectée en PC de ce motif [102].*

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 13.

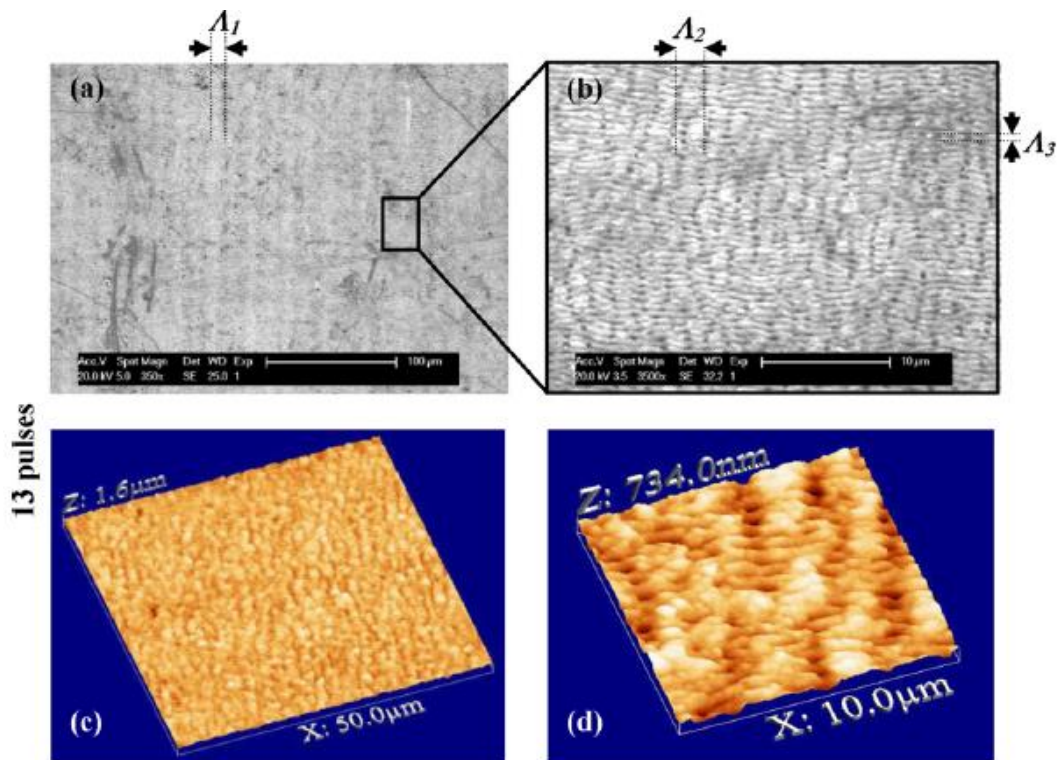


Figure 13 : (a et b) Images MEB ; (c et d) images AFM d'une texturation par laser femtoseconde d'un acier à moule [109].

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 surface¹¹⁴ 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].

1.1.4.3 Quantification du taux de réplique

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 réplique 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 réplication 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 réplication, les auteurs s'attachent à comparer des dimensions verticales ou horizontales des motifs du moule et du replica. 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 14, par exemple.

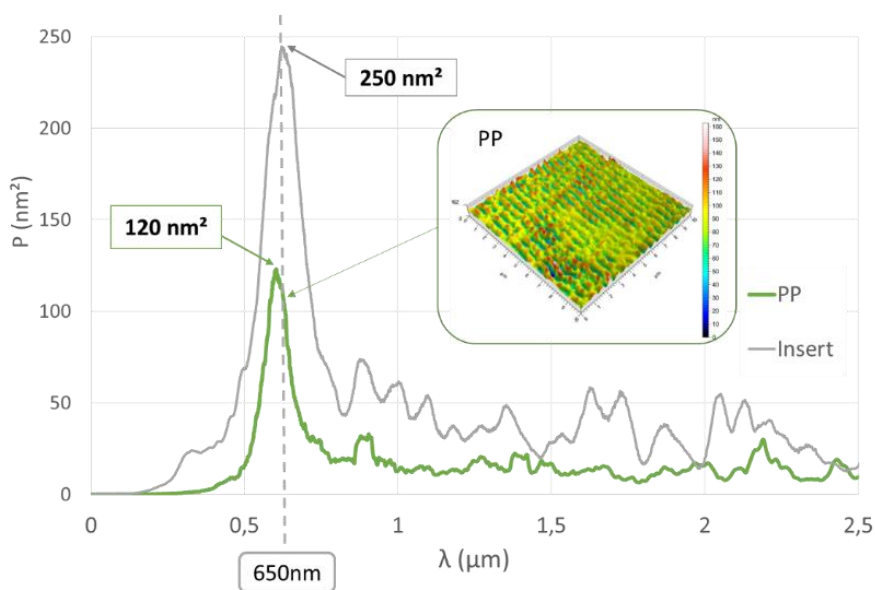


Figure 14 : *Analyse spectrale d'un insert et d'une pièce injectée texturée en polypropylène (PP) à partir de cet insert : densité spectrale de puissance moyennée (P) en fonction de la longueur d'onde (λ). Image 3D obtenue par interférométrie optique correspondant à la zone texturée de la pièce en PP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

Pour ces structures, une autre approche a été utilisée regroupant des paramètres d'amplitude et de direction de structures [124], [125]. La Figure 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 réplication.

1.1.4.4 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 défini 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.

1.1.5 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.

1.1.5.1 Impact des paramètres d'injection sur la réplication

A partir des travaux de différents auteurs, le Tableau 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.

Tableau 8 : *Conditions d'injection améliorant ou non la réplication de surfaces submicroniques. V_i : Vitesse d'injection ; T_f : 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.*

Taille des structures	Forme des textures	Pol	Paramètres procédé pour une meilleure réplication				% réplication ou remarques majeures	Réf.
			V_i ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	T_{fo}	T_m	P_m		
$\phi=300\text{nm}$ $\lambda=600\text{nm}$ $h_R=600\text{nm}$	Trous	PMMA A-PA	15 15	250 280	80 70	800 800	25% 50%	[126]
Quelques mg	μ pièce	POM LCP	0 +	+ 0	- -	++ ++	Masse et dimensions des pièces	[127]
$h_R = 110 \text{ nm}$ $w_R = 40 \text{ nm}$	Piliers	COC			+		Quelle que soit la chimie du moule	[72]
$h_R = 0,66-2,0 \mu\text{m}$ $w_R = 10-150 \text{ nm}$	Piliers	PC		+			Jusqu'à 95% de répliques (avec revêtement SiO_2)	[83]
$h_R = 35-105 \text{ nm}$ $w_R = 50-100 \text{ nm}$	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 HDPE PC	+					[129]
$h_R = 670 \text{ nm}$ $w_R = 0,5-1 \mu\text{m}$	Canaux	PC COP SAN HFP- TFE-Et	+				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]
textures min = 150 nm	logo « UCD »	PEHD			++	+	qualité dépend de la direction des textures vs direction du flux d'injection	[119]

On observe d'après ce tableau qu'il n'y a pas un ou deux facteurs identiques 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, et cela, malgré l'utilisation d'un même polymère (un polycarbonate).

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 15. Ainsi, dans cette étude, la température de moule ne semble pas être un facteur prédominant dans la reproduction de ces pores.

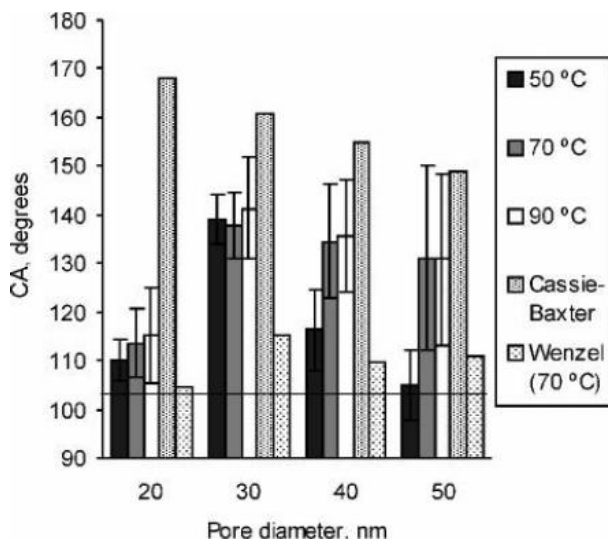


Figure 15 : Angles de contact sur une pièce en PP en fonction de la taille des pores. Les pièces ont été injectées à différentes températures de moule (50, 70 et 90°C). La ligne horizontale correspond à l'angle de contact du PP sur surface lisse.

1.1.5.2 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 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.

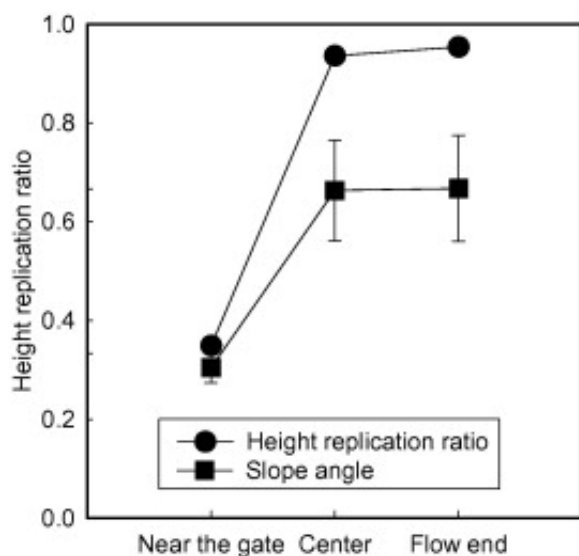


Figure 16 : Hauteur des répliques en fonction de la position des textures.

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.

1.1.5.3 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 :

$$\dot{\gamma} = \frac{6Q}{we^2} \quad (\text{Eq. 7})$$

Et

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

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 :

$$Q_{tot} = Q_{no-slip} + Q_{slip} \quad (\text{Eq. 9})$$

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 17).

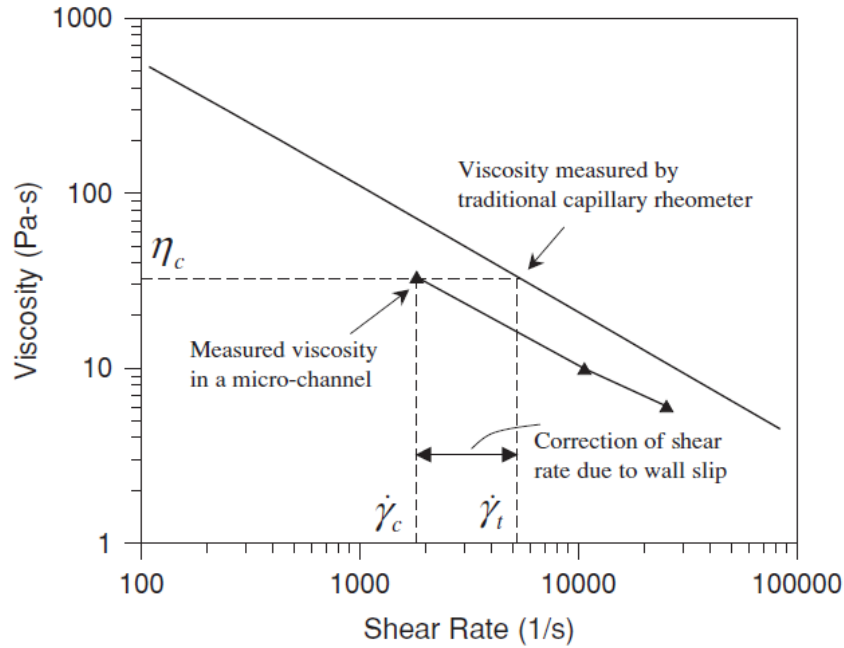


Figure 17 : Viscosité en fonction du taux de cisaillement avec $\dot{\gamma}_c$, la viscosité du polymère dans le microsillon, et $\dot{\gamma}_t$, la viscosité du polymère dans un rhéomètre capillaire pour une même viscosité.

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

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

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.

1.1.5.4 Cinétique de solidification

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

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

Avec : t_r : temps de refroidissement

S : épaisseur maximum de la cavité

T_M : température de la matière

T_m : température moyenne du moule

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 1.1.2). 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.

1.1.5.5 *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. Berger et al. [133] proposent de déterminer cette épaisseur suivant l'équation ci-dessous :

$$\delta(t) = 1,9 * \frac{T_{no} - T_m}{T_f - T_m} * \sqrt{\frac{k_p * t_c}{\rho_m * C_p}} \quad (Eq. 12)$$

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] :

$$\frac{T_f - T_p}{T_p - T_{mi}} = \frac{(k\rho c)_m}{(k\rho c)_p} \quad (Eq. 13)$$

Avec indice « m » correspond aux valeurs du moule
 Indice « p » correspond aux valeurs du polymère
 k : conductivité thermique
 ρ : densité
 c : chaleur spécifique

Ainsi, pour augmenter la température à l'interface, il faut une faible valeur de k, ρ 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 réplification de nano-structure par injection.

1.1.6 *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 réplification 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 réplique 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.
- [2] S.G. Harris, E.D. Doyle, Y.-C. Wong, P.R. Munroe, J.M. Cairney, J.M. Long, Reducing the macro particle content of cathodic arc evaporated TiN coatings, *Surf. Coat. Technol.* 183(2–3), 283 (2004)
- [3] B. Bhushan, H. Fuchs, M. Tomitori, *Applied scanning probe methods X: biomimetics and industrial applications*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Vol. 9, 2008
- [4] V. Belaud, S. Valette, G. Stremstoerfer, M. Bigerelle, S. Benayoun, Wettability versus roughness: Multi-scales approach, *Tribol. Int.* 82B, 343 (2015)
- [5] M. Nosonovsky, B. Bhushan, *Multiscale Dissipative Mechanisms and Hierarchical Surfaces: Friction, Super hydrophobicity, and Biomimetics*, Springer Science & Business Media, 2008
- [6] B. Bhushan, K. Koch, Y.C. Jung, Fabrication and characterization of the hierarchical structure for superhydrophobicity and self-cleaning, *Ultra microscopy* 109(8), 1029 (2009)
- [7] D. Kontziampasis, G. Boulousis, A. Smyrnakis, K. Ellinas, A. Tserepi, E. Gogolides, Biomimetic, antireflective, superhydrophobic and oleophobic PMMA and PMMA-coated glass surfaces fabricated by plasma processing, *Microelectron. Eng.* 121, 33 (2014)
- [8] Y. Li, et al., Biomimetic Surfaces for High-Performance Optics, *Adv. Mater.* 21(46), 4731 (2009)
- [9] P. Comanns, C. Effertz, F. Hischen, K. Staudt, W. Böhme, W. Baumgartner, Moisture harvesting and water transport through specialized micro-structures on the integument of lizards, *Beilstein J. Nanotechnol.* 2(1), 204 (2011)
- [10] S. Niu, et al., Excellent Structure-Based Multifunction of Morpho Butterfly Wings: A Review, *J. Bionic Eng.* 12(2), 170 (2015)
- [11] B.R. Whiteside, M.T. Martyn, P.D. Coates, P.S. Allan, P.R. Hornsby, G. Greenway, Micromoulding: process characteristics and product properties, *Plast. Rubber Compos.* 32 (6), 231 (2003)
- [12] T. Messin, et al., Confinement effect in PC/MXD6 multilayer films: Impact of the micro layered structure on water and gas barrier properties, *J. Membr. Sci.* 525, 135 (2017)
- [13] A. Bironeau, J. Dirrenberger, C. Sollogoub, G. Miquelard Garnier, S. Roland, Evaluation of morphological representative sample sizes for nano layered polymer blends, *J. Microsc.* 264(1), 48 (2016)
- [14] R. Bartolini, W. Hannan, D. Karlsons, M. Lurie, HOLOGRAPHY Embossed Hologram Motion Pictures for Television Playback, *Appl. Opt.* 9(10), 2283 (1970)
- [15] M.T. Gale, J. Kane, K. Knop, ZOD Images Embossable Surface-Relief Structures for Color and Black-and-White Reproduction, *J. Appl. Photogr. Eng.* 4(2), 41 (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* 69 (11), 520 (1982)
- [17] H. Vollmer, W. Ehrfeld, P. Hagmann, Fabrication of microstructures with extreme structural heights by vacuum reaction injection molding and electroforming, *NASA STIREcon Tech. Rep. N 88*, (1987)
- [18] M. Harmening, et al., Molding of three dimensional micro structures by the LIGA process, in: *Proceedings IEEE Micro Electro Mechanical Systems*, 1992, pp. 202–207
- [19] N. Okulova, P. Johansen, L. Christensen, R. Taboryski, Replication of micro-sized pillars in polypropylene using the extrusion coating process, *Microelectron. Eng.* 176, 54 (2017)
- [20] M. Röhrig, et al., Hot pulling and embossing of hierarchical nano and micro-structures, *J. Micromechanics Microengineering* 23(10), 105014 (2013)

- [21] M. Cecchini, F. Signori, P. Pingue, S. Bronco, F. Ciardelli, F. Beltram, High-Resolution Polyethylene terephthalate (PET) Hot Embossing at Low Temperature: Thermal, Mechanical, and Optical Analysis of Nano patterned Films, *Langmuir* 24(21), 12581 (2008)
- [22] J.V. Erps, et al., Hot Embossing of Micro Optical Components Prototyped by Deep Proton Writing, *IEEE Photonics Technol. Lett.* 20(18), 1539 (2008)
- [23] M. Hecke, W.K. Schomburg, Review on micro molding of thermoplastic polymers, *J. Micromechanics Microengineering* 14(3), R1 (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, 2016
- [26] L'Injection des matières, *Plastique Industries*
- [27] Z. Tadmor, Molecular orientation in injection molding, *J. Appl. Polym. Sci.* 18(6), 1753 (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. Copponex, P. Mélé, Microinjection molding of thermoplastic polymers: morphological comparison with conventional injection molding, *J. Micromechanics Microengineering* 19(2), 025023 (2009)
- [31] E.E. Ferg, 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.* 32(8), 1452 (2013)
- [32] H.-G. Elias, R. Bareiss, J.G. Watterson, Mittelwerte des Molekulargewichtes und anderer Eigenschaften, in *Fortschritte der Hochpolymeren-Forschung*, Springer, Berlin Heidelberg, 1973, pp. 111–204
- [33] M.M. Cross, Rheology of non-Newtonian fluids: A new flow equation for pseudoplastic systems, *J. Colloid Sci.* 20(5), 417 (1965)
- [34] P.J. Carreau, Rheological equations from molecular network theories, *Trans. Soc. Rheol.* 16(1), 99 (1972)
- [35] K. Yasuda, R.C. Armstrong, R.E. Cohen, Shear flow properties of concentrated solutions of linear and star branched polystyrenes, *Rheol. Acta* 20(2), 163 (1981)
- [36] C.A. Hieber, H.H. Chiang, some correlations involving the shear viscosity of polystyrene melts, *Rheol. Acta* 28(4), 321 (1989)
- [37] T. Bremner, A. Rudin, D.G. Cook, Melt flow index values and molecular weight distributions of commercial thermoplastics, *J. Appl. Polym. Sci.* 41(7–8), 1617 (1990)
- [38] J. Vera, A.-C. Brulez, E. Contraires, M. Larochette, S. Valette, S. Benayoun, Influence of the polypropylene structure on the replication of nanostructures by injection molding, *J. Micromechanics Microengineering* 25(11), 115027 (2015)
- [39] R. Nakhoul, P. Laure, L. Silva, M. Vincent, a multiphase Eulerian approach for modelling the polymer injection into a textured mould, *Int. J. Mater. Form.*, 1 (2016)
- [40] R.-D. Chien, W.-R. Jong, S.-C. Chen, Study on rheological behavior of polymer melt flowing through micro-channels considering the wall-slip effect, *J. Micromechanics Microengineering* 15(8), 1389 (2005)
- [41] A. Lamure, Mise en œuvre des polymères. Disponible sur : http://www.inp-toulouse.fr/_resources/documents/TICE/Mat%25C3%25A9riaux%2520et%2520polym%25C3%25A8res/02Extrait_Mise_en_œuvre_des_polymeres.pdf?download=true [Consulté le : 2017/18/04]

- [42] M.S. Despa, K.W. Kelly, J.R. Collier, Injection molding of polymeric LIGA HARMS, *Microsyst. Technol.* 6(2), 60(1999)
- [43] S.-C. Tseng, Y.-C. Chen, C.-L. Kuo, 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.* 12(1-2), 116 (2005)
- [44] S. Yuan, N.P. Hung, B.K.A. Ngoi, M.Y. Ali, Development of Micro Replication Process-Micromolding, *Mater. Manuf. Process.* 18(5), 731 (2003)
- [45] M. Debowski, J. Zhao, A. Spowage, 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, C.T. Yang, Accuracy and mechanical properties of multiparts produced in one mold in microinjection molding, *Polym.Eng.Sci.*45(11),1471(2005)
- [47] H. Ito, H. Suzuki, K. Kazama, T. Kikutani, Polymer structure and properties in micro- and nanomolding process, *Curr. Appl. Phys.* 9(2), e19 (2009)
- [48] X. Lu, L.S. Khim, a statistical experimental study of the injection molding of optical lenses, *J. Mater. Process. Technol.* 113(1-3), 189 (2001)
- [49] Y.-C. Su, J. Shah, L. Lin, Implementation and analysis of polymeric microstructure replication by micro injection molding, *J. Micromechanics Micro engineering* 14(3), 415 (2004)
- [50] A.W. McFarland, M.A. Poggi, L.A. Bottomley, J.S. Colton, Injection moulded scanning force microscopy probes, *Nanotechnology* 16(8), 1249 (2005)
- [51] A.W. McFarland, M.A. Poggi, L.A. Bottomley, J.S. Colton, Injection moulding of high aspect ratio micron-scale thickness polymeric micro cantilevers, *Nanotechnology* 15 (1), 1628 (2004)
- [52] H. Ito, Y. Yagisawa, T. Saito, T. Yasuhara, T. Kikutani, Y. Yamagiwa, Fundamental Study on Structure Development of Thin-Wall Injection Molded Products, *Theor. Appl. Mech. Jpn.* 54, 263 (2005)
- [53] N.B. Malhab, Moulage par microinjection des polymères semi-cristallins, PhD thesis, École nationale supérieure d'arts et métiers ENSAM, 2012
- [54] G. Mougín, Principaux modes de dégradation des outillages en plasturgie, in *Bulletin du cercle d'Études des Métaux, Pôle européen de plasturgie, Oyonnax, Vol. Tome XVII, 2015*
- [55] R. Lévêque, Aciers à outils, évolution des nuances et de leurs traitements de surface, in *Bulletin du cercle d'Études des Métaux, École des mines d'Albi, Vol. Tome XVIII, 2015*
- [56] P. Jacquot, P. Foraison, Traitements appliqués aux outillages et moules d'injection plastique, in *Bulletin du cercle d'Études des Métaux, Pôle européen de plasturgie, Oyonnax, Vol. Tome XVII, 2003*
- [57] B. Saha, W.Q. Toh, E. Liu, S.B. Tor, D.E. Hardt, J. Lee, are view on the importance of surface coating of micro/nanomold in micro/nano-molding processes, *J. Micromechanics Microengineering* 26(1), 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.* 235, 1 (2013)
- [59] C. Donnet, A. Erdemir, *Tribology of Diamond-like Carbon Films: Fundamentals and Applications*, Springer Science & Business Media, Berlin Heidelberg, 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, X. Jiang, The preparation of thin films by physical vapour deposition methods, *Thin Solid Films* 191 (1), 91 (1990)
- [62] S.M. Rossnagel, Thin film deposition with physical vapor deposition and related technologies, *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films* 21(5), S74 (2003)
- [63] J.E. Mahan, *Physical Vapor Deposition of Thin Films*, John Wiley & Sons Inc, 2000, ISBN: 978-0-471-33001-1

- [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, J. Grácio, CVD diamond-coated steel inserts for thermoplastic mould tools Characterization and preliminary performance evaluation, *J. Mater. Process. Technol.* 209(2), 1085 (2009)
- [66] P. Loan, H. Prestavoine, Innovations BALINIT pour les outillages de frappe et d'injection, in *Bulletin du cercle d'Études des Métaux, École des mines d'Albi, Vol. Tome XVIII*, 2015
- [67] L. Cunha, et al., Performance of chromium nitride and titanium nitride coatings during plastic injection moulding, *Surf. Coat. Technol.* 153(2–3), 160 (2002)
- [68] L. Cunha, et al., Performance of chromium nitride based coatings under plastic processing conditions, *Surf. Coat. Technol.* 133–134, 61 (2000)
- [69] V. Miikkulainen, et al., Thin films of MoN, WN, and perfluorinated silane deposited from dimethyl amido precursors as contamination resistant coatings on microinjection mold inserts, *Surf. Coat. Technol.* 202(21), 5103 (2008)
- [70] S.J. Bull, R.I. Davidson, E.H. Fisher, A.R. McCabe, A.M. Jones, A simulation test for the selection of coatings and surface treatments for plastics injection moulding machines, *Surf. Coat. Technol.* 130(2–3), 257 (2000)
- [71] S.-H. Yoon, et al., Effect of processing parameters, antistiction coatings, and polymer type when injection molding microfeatures, *Polym. Eng. Sci.* 50(2), 411 (2010)
- [72] M. Matschuk, N.B. Larsen, Injection molding of high aspect ratio sub-100nm nanostructures, *J. Micromechanics Microengineering* 23(2), 025003 (2013)
- [73] C.A. Griffiths, S.S. Dimov, E.B. Brousseau, C. Chouquet, J. Gavillet, S. Bigot, Investigation of surface treatment effects in micro-injection-moulding, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 47(1–4), 99 (2010)
- [74] T.C. Hobæk, M. Matschuk, J. Kafka, H.J. Pranov, N.B. Larsen, Hydrogen silsesquioxane mold coatings for improved replication of nanopatterns by injection molding, *J. Micromechanics Microengineering* 25(3), 035018 (2015)
- [75] M. Van Stappen, K. Vandierendonck, C. Mol, E. Beeckman, E. De Clercq, Practice vs. laboratory tests for plastic injection moulding, *Surf. Coat. Technol.* 142–144, 143 (2001)
- [76] J.-Y. Charneau, M. Chailly, V. Gilbert, Y. Béreaux, Influence of mold surface coatings in injection molding. Application to the ejection stage, *Int. J. Mater. Form.* 1(1), 699 (2008)
- [77] P. Jones, *Mould design guide*, 2015
- [78] J.-Y. Chen, S.-J. Hwang, Design and fabrication of an adhesion force tester for the injection moulding process, *Polym. Test.* 32(1), 22 (2013)
- [79] X. Zhang, B. Sun, N. Zhao, Q. Li, J. Hou, W. Feng, Experimental study on the surface characteristics of Pd based bulk metallic glass, *Appl. Surf. Sci.* 321, 420 (2014)
- [80] N. Bagcivan, K. Bobzin, T. Brögelmann, C. Kalscheuer, Development of (Cr, Al) On coatings using middle frequency magnetron sputtering and investigations on tribological behavior against polymers, *Surf. Coat. Technol.* 260, 347 (2014)
- [81] G. Zitzenbacher, Z. Huang, M. Längauer, C. Forsich, C. Holzer, Wetting behavior of polymer melts on coated and uncoated tool steel surfaces, *J. Appl. Polym. Sci.* 133(21), (2016)
- [82] C. Rytka, N. Opara, N.K. Andersen, P.M. Kristiansen, A. Neyer, On The Role of Wetting, Structure Width, and Flow Characteristics in Polymer Replication on Micro- and Nanoscale, *Macromol. Mater. Eng.* 301, 597 (2016) 83.
- [83] J.M. Stormonth-Darling, R.H. Pedersen, C. How, N. Gadegaard, Injection moulding of ultra-high aspect ratio nanostructures using coated polymer tooling, *J. Micromechanics Microengineering* 24 (7), 075019 (2014)

- [84] P. Roy, Microplasturgie, Techn. Ingenieur, AM3701 (2001)
- [85] J. Giboz, T. Copponnex, P. Mélé, Microinjection molding of thermoplastic polymers: a review, *J. Micromechanics Microengineering* 17(6), R96 (2007)
- [86] U.M. Attia, J.R. Alcock, A review of micro-powder injection moulding as a microfabrication technique, *J. Micromechanics Microengineering* 21(4), 043001 (2011)
- [87] Y. Xia, G.M. Whitesides, Soft Lithography, *Angew. Chem. Int. Ed.* 37(5), 550 (1998)
- [88] J.P. Rolland, E.C. Hagberg, G.M. Denison, K.R. Carter, J.M. De Simone, High-Resolution Soft Lithography: Enabling Materials for Nanotechnologies, *Angew. Chem.* 116(43), 5920 (2004)
- [89] A.K. Dubey, V. Yadava, Laser beam machining-A review, *Int. J. Mach. Tools Manuf.* 48(6), 609 (2008)
- [90] H.E. Jeong, M.K. Kwak, C.I. Park, K.Y. Suh, Wettability of nano engineered dual-roughness surfaces fabricated by UV assisted capillary force lithography, *J. Colloid Interface Sci.* 339(1), 202 (2009)
- [91] S.-M. Lee, T.H. Kwon, Mass-producible replication of highly hydrophobic surfaces from plant leaves, *Nanotechnology* 17 (13), 3189 (2006)
- [92] R.A. Singh, E.-S. Yoon, H.J. Kim, J. Kim, H.E. Jeong, K.Y. Suh, Replication of surfaces of natural leaves for enhanced micro-scale tribological property, *Mater. Sci. Eng. C* 27(4), 875 (2007)
- [93] Y. Xue, Voie innovante pour la nano micro texturation de surfaces métalliques à base d'assemblage de nanoparticules d'Or : application super-hydrophobe, PhD thesis, université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 2014
- [94] Morphotonix, Industries. Disponible sur: <http://www.morphotonix.com/industries/> [Consulté le: 2017/10/04]
- [95] J. Yang, Y. Zhao, X. Zhu, Transition between non thermal and thermal ablation of metallic targets under the strike of high-fluence ultrashort laser pulses, *Appl. Phys. Lett.* 88(9), 094101 (2006)
- [96] B.N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, A. Von, A. Tünnermann, Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids, *Appl. Phys. Mater. Sci. Process.* 63(2), 109 (1996)
- [97] N.M. Bulgakova, I.M. Bourakov, Phase explosion under ultrashort pulsed laser ablation: Modeling with analysis of metastable state of melt, *Appl. Surf. Sci.* 197–198, 41 (2002)
- [98] A. Cavalleri, K. Sokolowski-Tinten, J. Bialkowski, M. Schreiner, D.L. Von, Femtosecond melting and ablation of semiconductors studied with time of flight mass spectroscopy, *J. Appl. Phys.* 85(6), 3301 (1999)
- [99] W.G. Roeterdink, L.B.F. Juurlink, O.P.H. Vaughan, D. Dura, M. Bonn, A.W. Kleyn, Coulomb explosion in femtosecond laser ablation of Si (111), *Appl. Phys. Lett.* 82(23), 4190 (2003)
- [100] R. Stoian, D. Ashkenasi, A. Rosenfeld, E.E.B. Campbell, Coulomb explosion in ultrashort pulsed laser ablation of Al₂O₃, *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.* 62 (19), 13167 (2000)
- [101] J. Houzet, N. Faure, M. Larochette, A.-C. Brulez, S. Benayoun, C. Mauclair, Ultrafast laser spatial beam shaping based on Zernike polynomials for surface processing, *Opt. Express* 24(6), 6542 (2016)
- [102] É. Audouard, Lasers à impulsions ultra brèves : applications, *Tech. Ing.TIB452DUO*, e6455 (2011)
- [103] N. Stutzmann, T.A. Tervoort, C.W.M. Bastiaansen, K. Feldman, P. Smith, Solid-State Replication of Relief Structures in Semicrystalline Polymers, *Adv. Mater.* 12 (8), 557 (2000)
- [104] T. Ibatan, M.S. Uddin, M.A.K. Chowdhury, Recent development on surface texturing in enhancing tribological performance of bearing sliders, *Surf. Coat. Technol.* 272, 102 (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, École centrale de Lyon, Écully, 2015
- [106] P. Bizi Bandoki, Structuration multi-échelles d'alliages métalliques au moyen d'un laser Femtoseconde, Écully, École centrale de Lyon, 2012

- [107] J. Bonse, S. Baudach, J. Krüger, W. Kautek, M. Lenzner, Femtosecond laser ablation of silicon-modification thresholds and morphology, *Appl. Phys. Mater. Sci. Process.* 74 (1), 19 (2002)
- [108] T.-H. Her, R.J. Finlay, C. Wu, S. Deliwala, E. Mazur, Microstructuring of silicon with femtosecond laser pulses, *Appl. Phys. Lett.* 73(12), 1673 (1998)
- [109] P. Bizi-Bandoki, S. Benayoun, S. Valette, B. Beaugiraud, E. Audouard, Modifications of roughness and wettability properties of metals induced by femtosecond laser treatment, *Appl. Surf. Sci.* 257(12), 5213 (2011)
- [110] M. Birnbaum, Semiconductor Surface Damage Produced by Ruby Lasers, *J. Appl. Phys.* 36(11), 3688 (1965)
- [111] P.M. Fauchet, A.E. Siegman, Surface ripples on silicon and gallium arsenide under picosecond laser illumination, *Appl. Phys. Lett.* 40(9), 824 (1982)
- [112] L. Qi, F. Li, H. Lin, J. Hu, On the formation of regular subwavelength ripples by femtosecond laser pulses on silicon, *Opt. Int. J. Light Electron Opt.* 126(24), 4905 (2015)
- [113] J.F. Young, J.S. Preston, D. Van, J.E. Sipe, Laser-induced periodic surface structure. II. Experiments on Ge, Si, Al, and brass, *Phys. Rev. B* 27(2), 1155 (1983)
- [114] J.E. Sipe, J.F. Young, J.S. Preston, H.M. van Driel, Laser induced periodic surface structure. I. Theory, *Phys. Rev. B* 27(2), 1141 (1983)
- [115] J. Reif, et al., On large area LIPSS coverage by multiple pulses, *Appl. Surf. Sci.* 336, 249 (2015)
- [116] K.M.B. Jansen, D.J. Van Dijk, M.H. Husselman, Effect of processing conditions on shrinkage in injection molding, *Polym. Eng. Sci.* 38(5), 838 (1998)
- [117] K.M.B. Jansen, R. Pantani, G. Titomanlio, As-molded shrinkage measurements on polystyrene injection molded products, *Polym. Eng. Sci.* 38(2), 254 (1998)
- [118] H.-Y. Lin, W.-B. Young, Analysis of the filling capability to the microstructures in micro-injection molding, *Appl. Math. Model.* 33(9), 3746 (2009)
- [119] N. Zhang, J.S. Chu, C.J. Byrne, D.J. Browne, M.D. Gilchrist, Replication of micro/nano-scale features by micro injection molding with a bulk metallic glass mold insert, *J. Micromechanics Microengineering* 22(6), 065019 (2012)
- [120] K. Mönkkönen, et al., Replication of sub-micron features using amorphous thermoplastics, *Polym. Eng. Sci.* 42(7), 1600 (2002)
- [121] V. Kalima, et al., Transparent thermoplastics: Replication of diffractive optical elements using micro-injection molding, *Opt. Mater.* 30(2), 285 (2007)
- [122] J. Zhao, R.H. Mayes, G. Chen, H. Xie, P.S. Chan, Effects of process parameters on the micro molding process, *Polym. Eng. Sci.* 43(9), 1542 (2003)
- [123] B. Sha, S. Dimov, C. Griffiths, M.S. Packianather, Investigation of micro-injection moulding: Factors affecting the replication quality, *J. Mater. Process. Technol.* 183(2–3), 284 (2007)
- [124] I. Ariño, U. Kleist, G.G. Barros, P.-A. Johansson, M. Rigdahl, Surface texture characterization of injection molded pigmented plastics, *Polym. Eng. Sci.* 44(9), 1615 (2004)
- [125] E. Huovinen, L. Takkunen, M. Suvanto, T.A. Pakkanen, Fabrication and quantitative roughness analysis of hierarchical multiscale polymer surface structures, *J. Micromechanics Microengineering* 24(5), 055017 (2014)
- [126] C. Rytka, P.M. Kristiansen, A. Neyer, Iso- and variothermal injection compression moulding of polymer micro- and nanostructures for optical and medical applications, *J. Micromechanics Microengineering* 25(6), 065008 (2015)
- [127] V. Bellantone, R. Surace, G. Trotta, I. Fassi, Replication capability of micro injection moulding process for polymeric parts manufacturing, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 67(5–8), 1407 (2013)
- [128] M. Matschuk, H. Bruus, N.B. Larsen, Nanostructures for all polymer microfluidic systems, *Microelectron. Eng.* 87(5–8), 1379 (2010)

- [129] J. Chu, M.R. Kamal, S. Derdouri, A. Hrymak, Characterization of the microinjection molding process, *Polym. Eng. Sci.* 50(6), 1214 (2010)
- [130] V. Miikkulainen, T. Rasilainen, E. Puukilainen, M. Suvanto, T.A. Pakkanen, Atomic Layer Deposition as Pore Diameter Adjustment Tool for Nano porous Aluminum Oxide Injection Molding Masks, *Langmuir* 24(9), 4473 (2008)
- [131] J.M. Dealy, *Rheometers for molten plastics: a practical guide to testing and property measurement*, Van Nostrand Reinhold Company, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 1982 ISBN-13: 978-0442218744
- [132] R. Ballman, T. Shusman, Easy way to calculate injection molding set-up time, *Mod. Plast.* 126, 130 (1959)
- [133] G.R. Berger, D.P. Gruber, W. Friesenbichler, C. Teichert, M. Burgsteiner, Replication of Stochastic and Geometric Micro Structures Aspects of Visual Appearance, *Int. Polym. Process.* 26(3), 313 (2011)
- [134] D. Yao, S.-C. Chen, B.H. Kim, Rapid thermal cycling of injection molds: An overview on technical approaches and applications, *Adv. Polym. Technol.* 27(4), 233 (2008)
- [135] M.J. Liou, N.P. Suh, Reducing residual stresses in molded parts, *Polym. Eng. Sci.* 29(7), 441 (1989)
- [136] G. Lucchetta, E. Ferraris, G. Tristo, D. Reynaerts, Influence of mould thermal properties on the replication of micro parts via injection moulding, *Procedia CIRP* 2, 113 (2012)

Annexe 2. Article: Influence of the polypropylene structure on the replication of nanostructures by injection molding.

Julie VERA, Anne-Catherine BRULEZ, Elise CONTRAIRES, Mathieu LAROCLETTE, Stéphane VALETTE, Stéphane BENAYOUN

Journal of Micromechanics and Microengineering, vol. 25, n° 11, p. 115027, 2015,
DOI: [10.1088/0960-1317/25/11/115027](https://doi.org/10.1088/0960-1317/25/11/115027).

2.1.1 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 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 components 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-micrometer textures. Microinjection molding of laser-textured surfaces is an alternative process to directly create parts with sub-micrometer 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 using this technology, such as solar panels, disposable syringes, microelectronic displays, CDs and DVDs, and 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].

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 submicrometer 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 PP 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.

2.1.2 Materials and methods

2.1.2.1 Materials

Two types of semi-crystalline PP were chosen: the homopolymer PP Sabic[®] 578N (grade 25) and the homopolymer 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 in table 1. The principal difference between the two grades of these commercial PPs is their MFR values which correspond to the viscosity at low shear strain rates.

Table 1: Data sheets for PP 25 and PP 5.7.

Property	Unit	Sabic PP [®] 578N	Sabic [®] PP 571P
		(grade 25)	(grade 5.7)
Density	kg m ⁻³	905	905
Melt flow rate (MFR at 230°C & 2.16 kg)	g/10 min	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 10 N 99 at 50 N	154 at 10 N 95 at 50 N

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.

2.1.2.2 Mold

A mold insert was made of Dimo[®] 2311 steel, which is 40CrMnNiMo8-6-4 steel widely used in the manufacture of molds for plastic injection molding.

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

This mold insert was made of Dimo[®] 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 of $f = 5$ kHz and a pulse duration of $\tau = 125$ fs. The irradiation conditions with the femtosecond laser have been described in detail [15]. The surface obtained after laser irradiation showed periodic features called LIPSS (laser induced periodic surface structure) or ripples (Figure 1). These periodic nano-features have a period of 600 nm.

2.1.2.3 Injection equipment

All samples were manufactured with an ARBURG hydraulic injection molding machine (Allrounder 170 S). The machine can provide a maximum 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 cm³. For each set of

injection molding conditions, ten shots were made before samples were retained for study. This step ensures that the process is stable before extracting the samples.

2.1.2.4 *Experimental methodology*

Common injection molding parameters were used to produce samples with both PP materials (table 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.

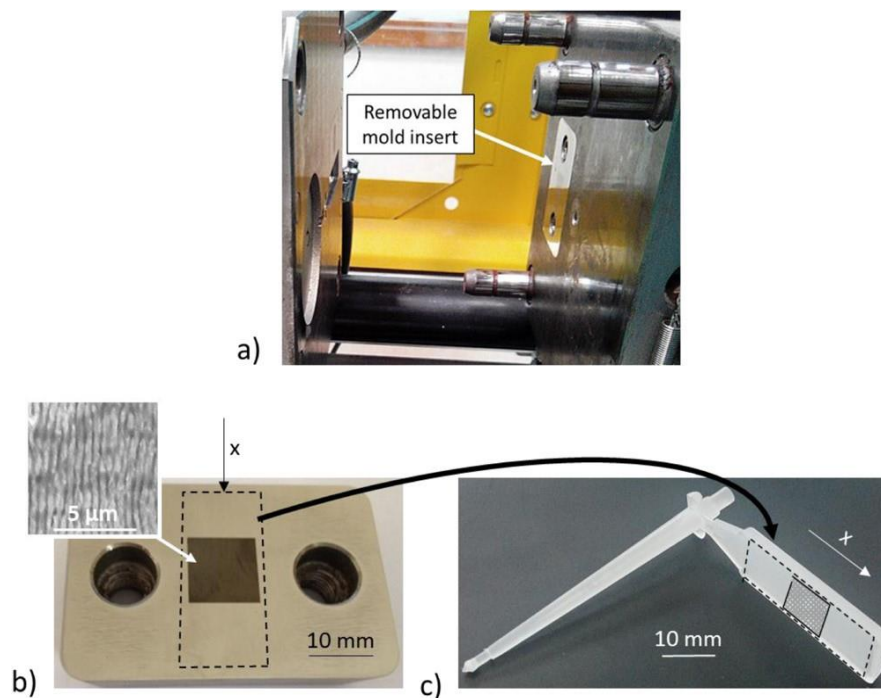


Figure 1: (a) Removable insert in the entire mold; (b) removable insert with textured surface by femtosecond laser and (c) the corresponding PP injected sample.

Table 2: *Experimental table.*

Material	Factors			
	Velocity V (mm s ⁻¹)	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

2.1.2.5 *Measurement equipment*

Differential scanning calorimetry (DSC) from Mettler Toledo (STAR^e System) was performed. In each experiment, 5 to 12 mg 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⁻¹. Then, they were scanned from 300 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 PP were dissolved in 1,2,4-trichlorobenzene (TCB) at 160°C for 2 h 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 to 100 000 s^{-1} was used. Tests were performed at 220°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 versus time were monitored.

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

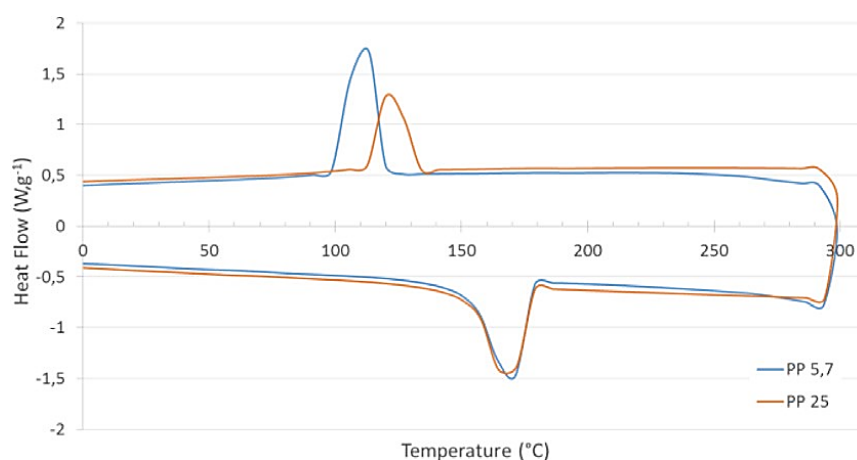


Figure 2: *Differential scanning calorimetry (DSC) spectra.*

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 $50\times$ 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 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 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 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.

Table 3: Numerical values of PP 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.

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 5.7	42 000	172 000	352 000	4.1	137 000
PP 25	30 000	118 000	234 000	3.9	110 000

2.1.3 Results and discussion

2.1.3.1 Chemical analysis

The exotherm peak of crystallization and the second heat endotherm-peak of the two PP 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 table 3 and figure 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].

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 PPs 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 homogeneous distributions of molar mass (PDI \approx 4) but PP25 has a 30% lower average molar mass than PP 5.7.

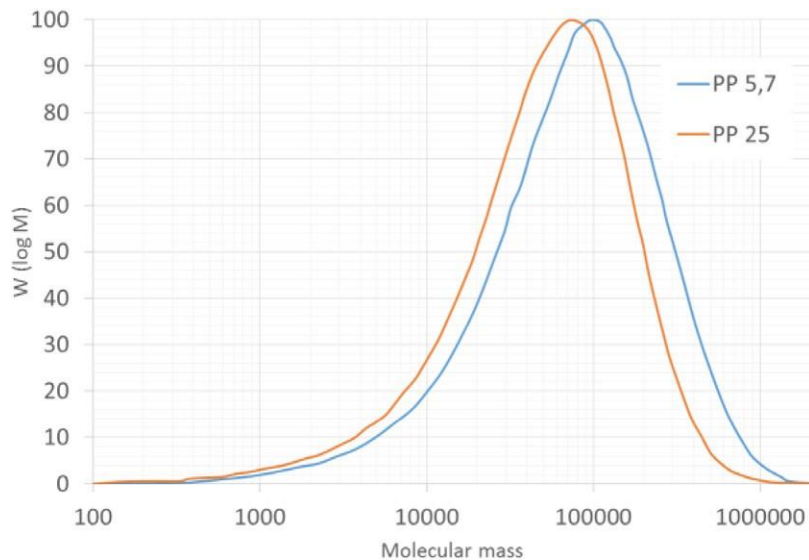


Figure 3: *Distribution of molecular mass.*

2.1.3.2 Rheological data

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

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 8000 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.

The stress relaxation tests are shown in figure 5. The melt compressibility of PP25 is 40% 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 ($\tau_{\text{PP25}} = 483 \text{ s}$) than for PP5.7 ($\tau_{\text{PP5.7}} = 1020 \text{ s}$) also has the shortest relaxation time (41% shorter than $\tau_{\text{PP5.7}}$).

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.

2.1.3.3 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 6.

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-methylpentene) (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 $110 \mu\text{m}$ 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 in contrast to those of PP5.7. PP25 is also shown to move more easily in the (0 4 0) plane than PP5.7.

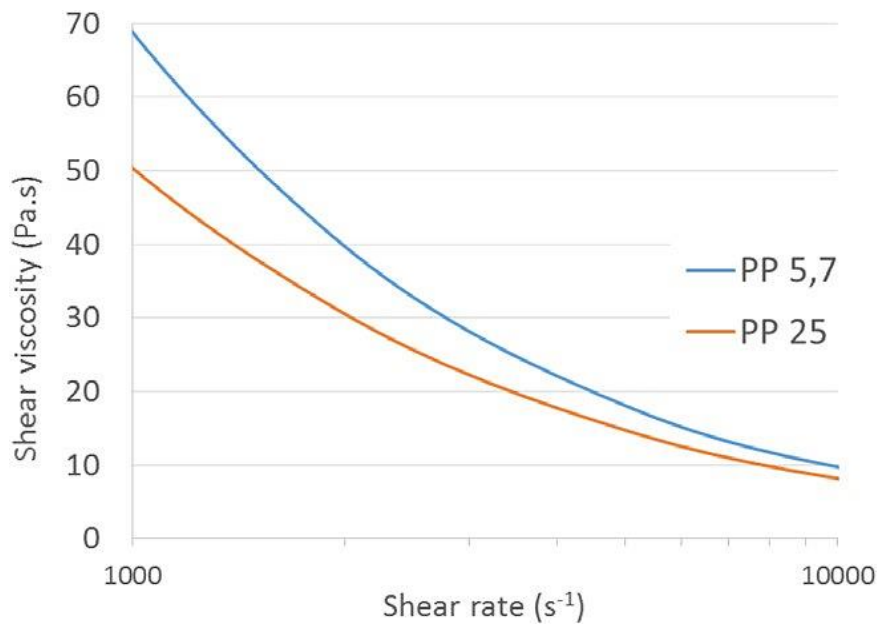


Figure 4: *Shear viscosity as a function of shear rate at 220 °C.*

Table 4 shows the 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.

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 table 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 cools down quickly 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.

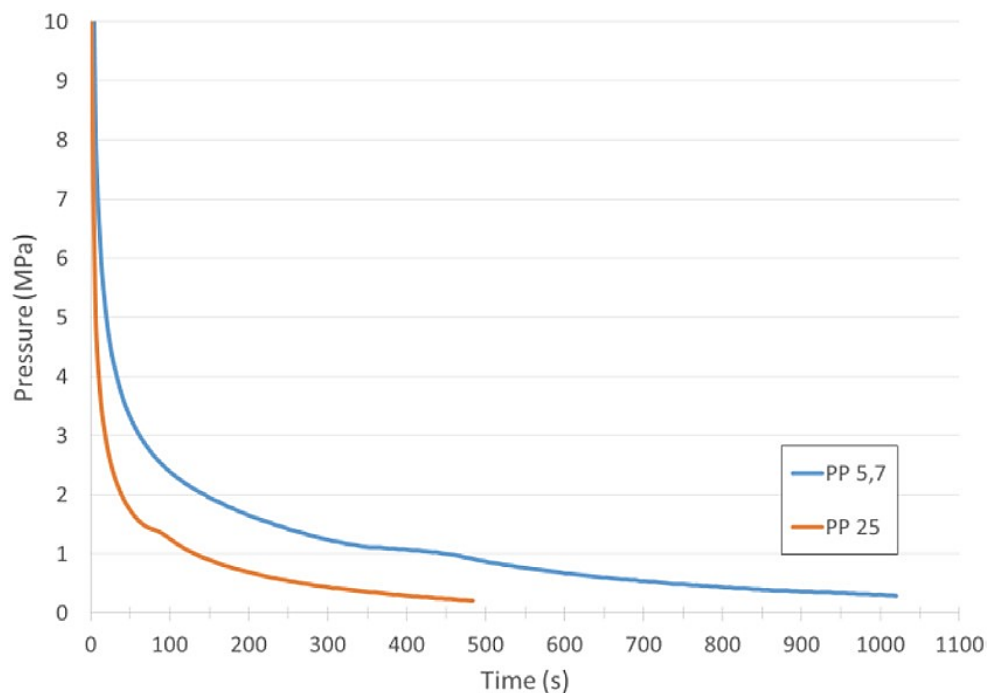


Figure 5: *Stress profile of a stress relaxation test.*

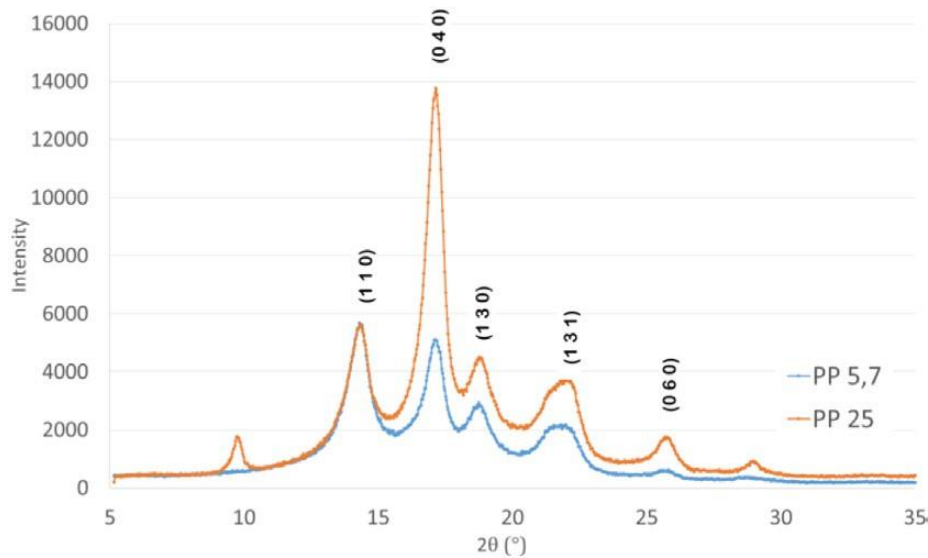


Figure 6: XRD results (depth = 110 μm).

Table 4: Structural results for both PPs.

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%

2.1.3.4 Topographical result

The surface morphology of the samples was investigated to estimate the replication's accuracy and the 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 the Fourier transform of the image. Surface isotropy has been characterized with two parameters defined by the ISO 25178 standard for surface analysis: 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 present 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.

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 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.

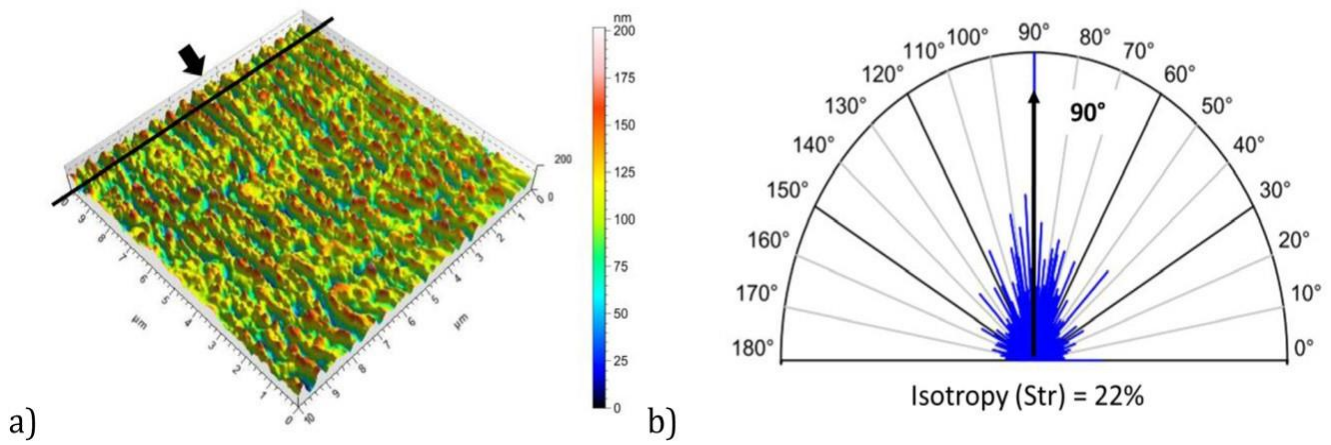


Figure 7: (a) 3D graph of the textured surfaces of the insert and (b) principle of the direction isotropic rate for the insert.

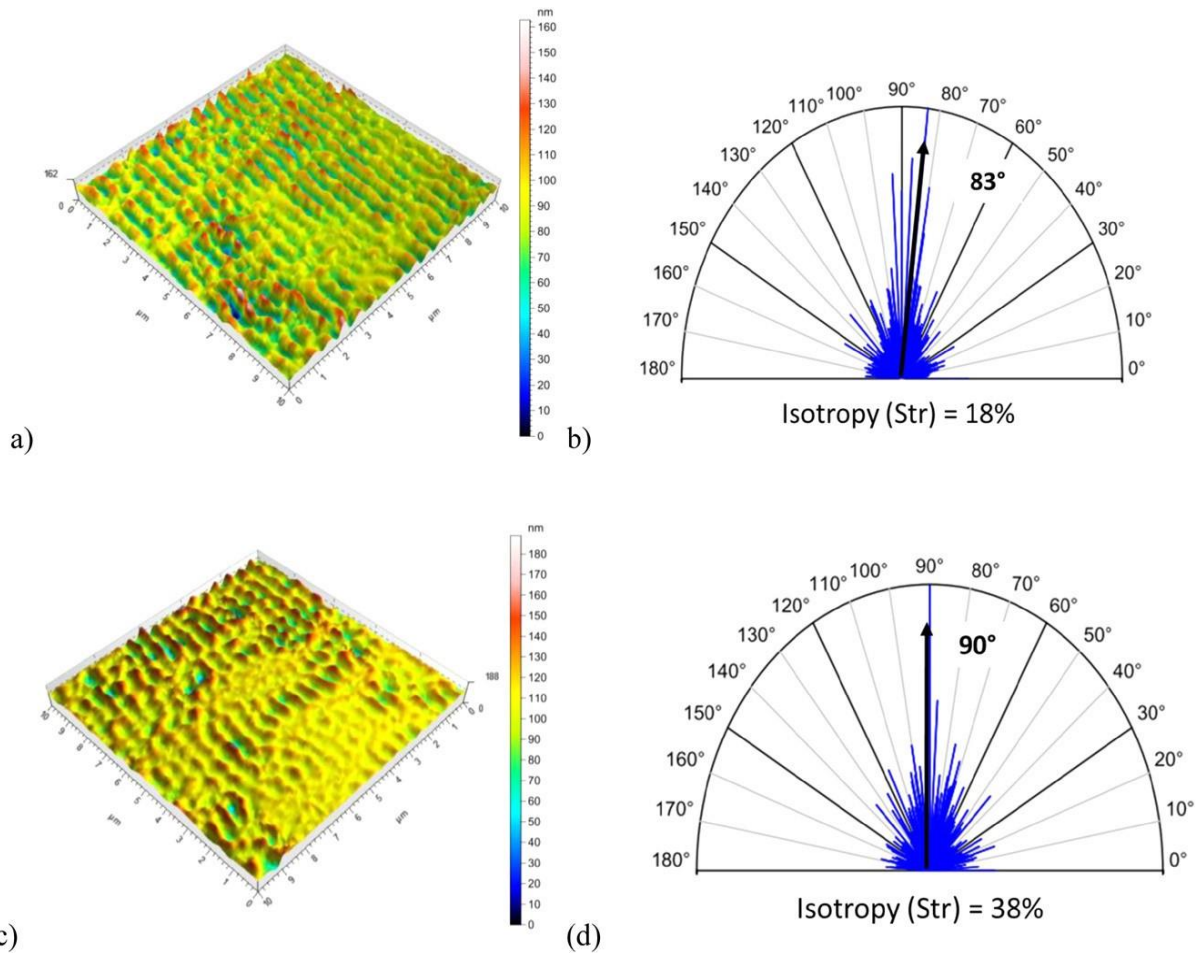


Figure 8: 3D graph of the textured surfaces (a) the PP 25 and (c) the PP5.7 and principle of the direction isotropic rate for (b) the PP 25 and (d) the PP5.7.

The spectral analysis (figure 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; the wavelength of PP5.7 is four times smaller than the insert.

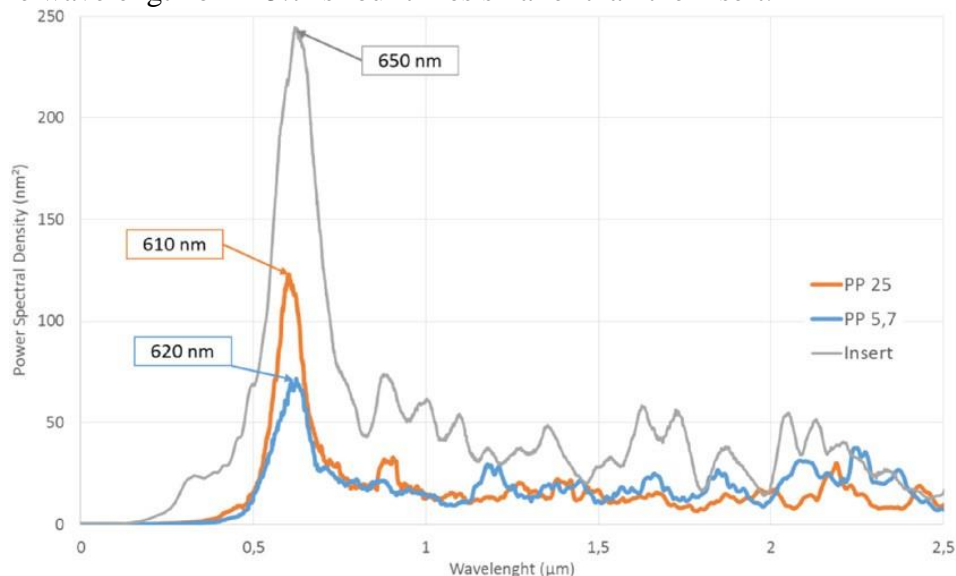


Figure 9: Spectral analysis of the insert, the PP 578N (grade 25) and the PP571P (grade 5.7).

Table 5: Fourier analysis of the insert and polymer textures.

	% of isotropy	Dominant Wavelength (nm)	Power spectral density maximum (nm ²)	S _a (nm)
Insert	22	650	250	21
PP25	18	610	120	13
PP5.7	38	620	70	10

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 therefore 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 8000 s⁻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.

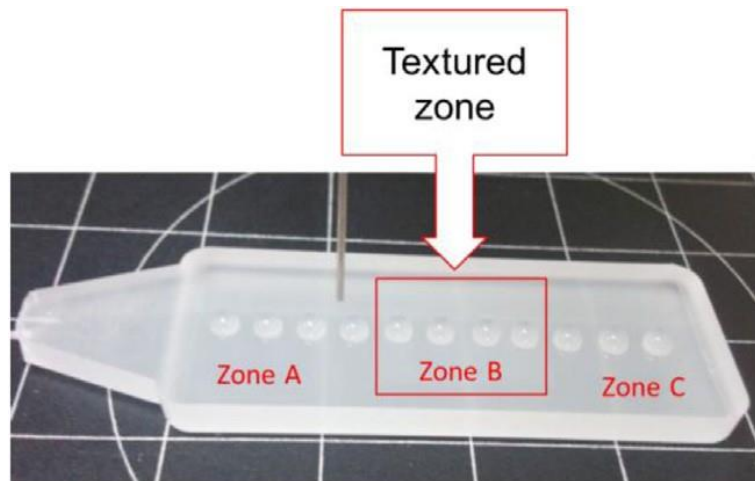


Figure 10: Sample with droplets on smooth surface (zone A and zone C) and on textured surface (zone B).

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.

2.1.3.5 Wettability

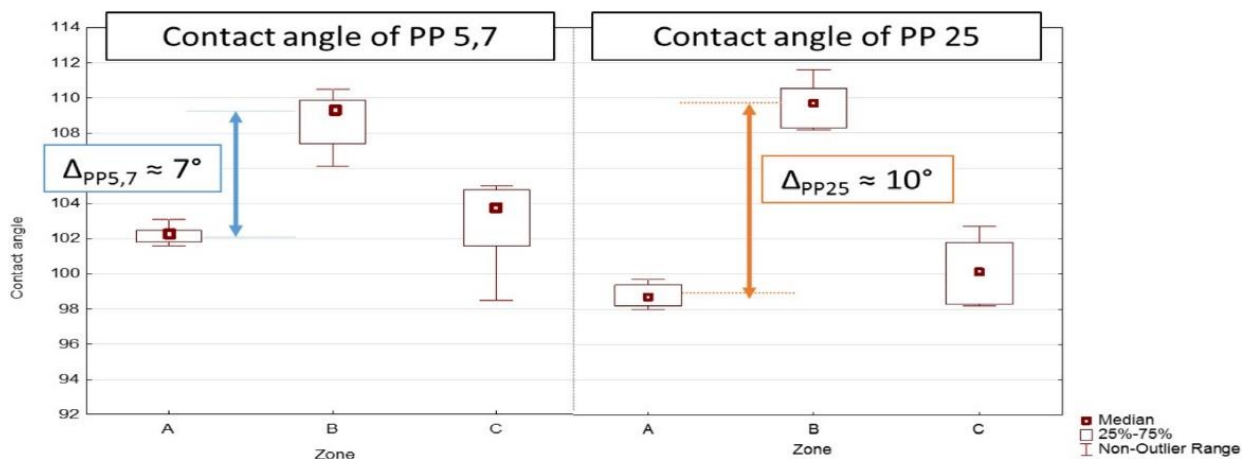


Figure 11: Contact angle of PP5.7 and PP25.

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 four samples for each material (figure 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 threshold (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 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.

2.1.4 Conclusions

This paper investigates the capability of two PPs to replicate submicrometer features under standard injection molding conditions. In this study, we succeed in replicating submicrometer ripples using two isotactic PPs 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.

Acknowledgments

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] Anne-Marie Kietzig 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, Stremstoerfer 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 2007 Transparent thermoplastics: replication of diffractive optical elements using micro-injection molding *Opt. Mater.* 30 285–91
- [7] Belaud V, Valette S, Stremstoerfer G, Bigerelle M and Benayoun S 2015 Wettability versus roughness: multi-scales approach *Tribol. Int.* 82 343–9
- [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. Micromech. Microeng.* 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. Micromech. Microeng.* 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] Vite M 2009 Relations entre microstructure, propriétés mécaniques et résistance à la rayure du polypropylène injecté PhD Thesis Université de Savoie
- [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 NPL Measurement Good Practice Guide 116

- [21] Ferg E and Bolo 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) (Berlin: Springer) 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, Hietala J, Pääkkönen E J, Pääkkönen P, Jääskeläinen T and Kaikuranta T 2002 Replication of sub-micrometer features using amorphous thermoplastics Polym. Eng. Sci. 42 1600–8

Annexe 3. Article: Wetting of polymer melts on coated and uncoated steel surfaces.

Julie VERA, Elise CONTRAIRES, Anne-Catherine BRULEZ, Mathieu LAROCLETTE, Stéphane VALETTE, Stéphane BENAYOUN

Applied Surface Science, vol. 410, p. 87-98, juill. 2017,
DOI: [10.1016/j.apsusc.2017.02.067](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.02.067).

3.1.1 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].

3.1.1.1 *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 1.

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

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

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:

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

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]:

$$\gamma_L = 235.85 \left(\frac{374-T}{647.15}\right)^{1.256} \left[1 - 0.625 \left(\frac{374-T}{647.15}\right)\right], \quad (\text{Eq. 2})$$

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]:

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

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]:

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

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:

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

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:

$$\gamma_i = \gamma_i^d + \gamma_i^p \quad (\text{Eq. 6})$$

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:

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

From the Young equation, it follows that:

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

$$\text{And } \gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^p \quad (\text{Eq. 9})$$

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.

3.1.2 Materials and Methods

3.1.2.1 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 ± 4 nm, measured by AFM of the different coatings. Thus, surfaces were considered as rigid, smooth and chemically homogeneous.

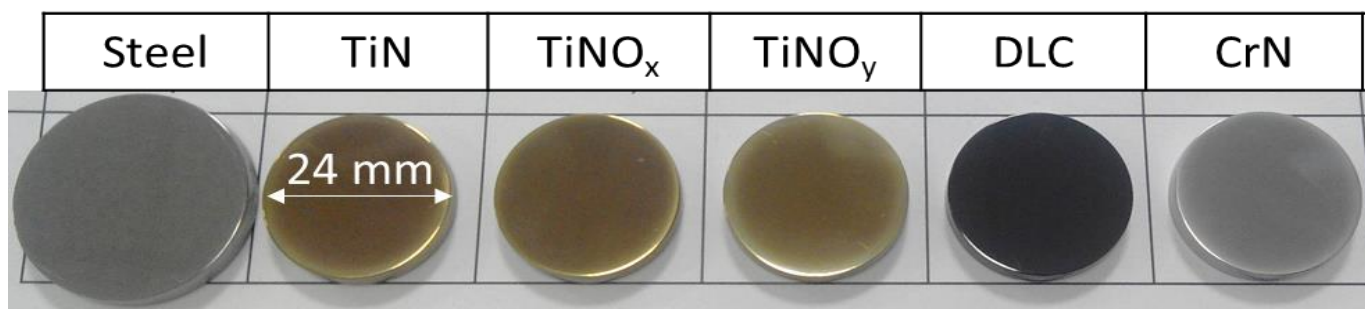


Figure 1: Substrates with different coating used.

3.1.2.2 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 2 presents the data sheets of the three polymers provided by the suppliers.

Tableau 2: Data sheets for PP, ABS and PC from 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

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 3 presents the molar mass and the molar mass distribution for PP, ABS and PC.

Tableau 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.

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

3.1.2.3 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.

3.1.2.4 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 ($t < 20s$) 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.

3.1.2.5 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 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.

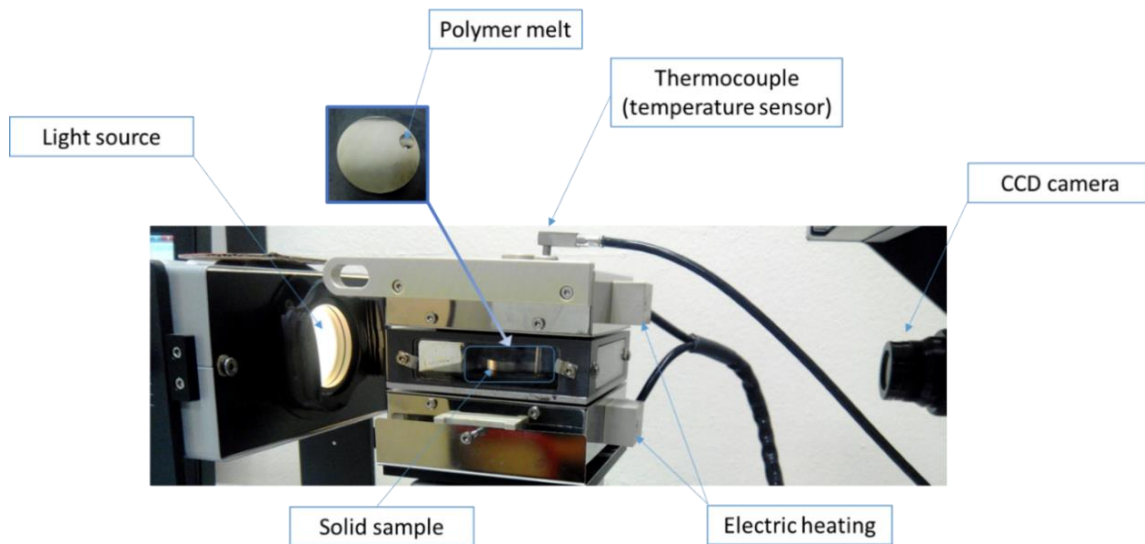


Figure 2: *Experimental setup for the determination of the contact angle of the polymer melts.*

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:

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

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].

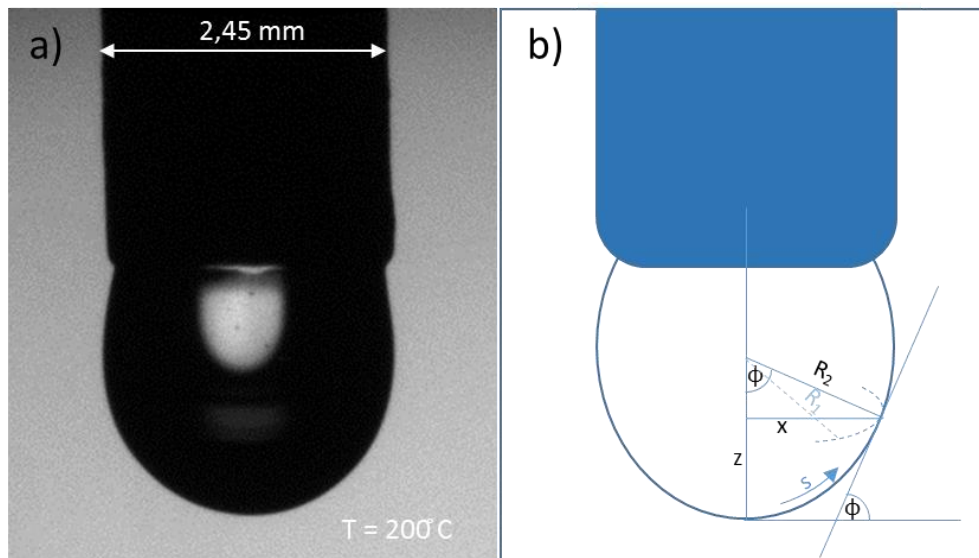


Figure 3: *a) Photograph of the pendant drop and b) the Laplace fit on the pendant drop.*

3.1.3 Results

3.1.3.1 Analysis of coatings (Surface analysis)

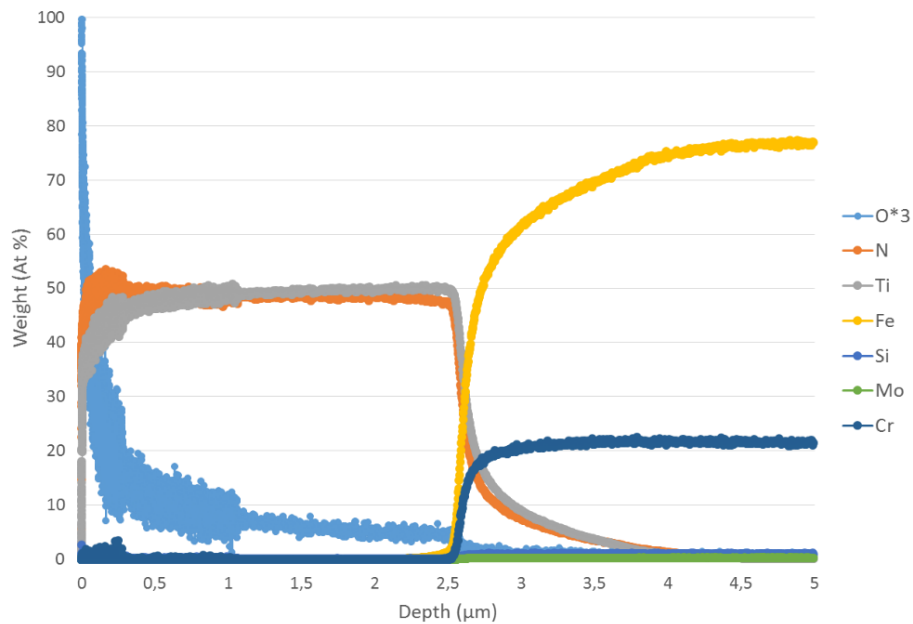


Figure 4: Compositional depth profile obtained using GD-OES of a TiN coating.

Figure 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 ($<0.5 \mu\text{m}$) 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.

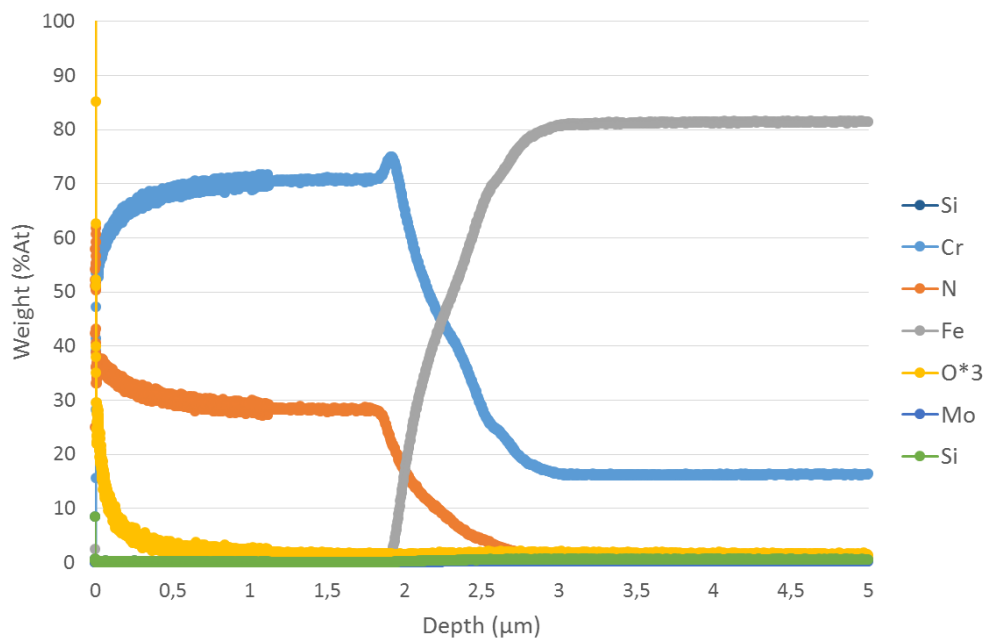


Figure 5: Compositional depth profile obtained using GD-OES of a CrN.

Figure 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.

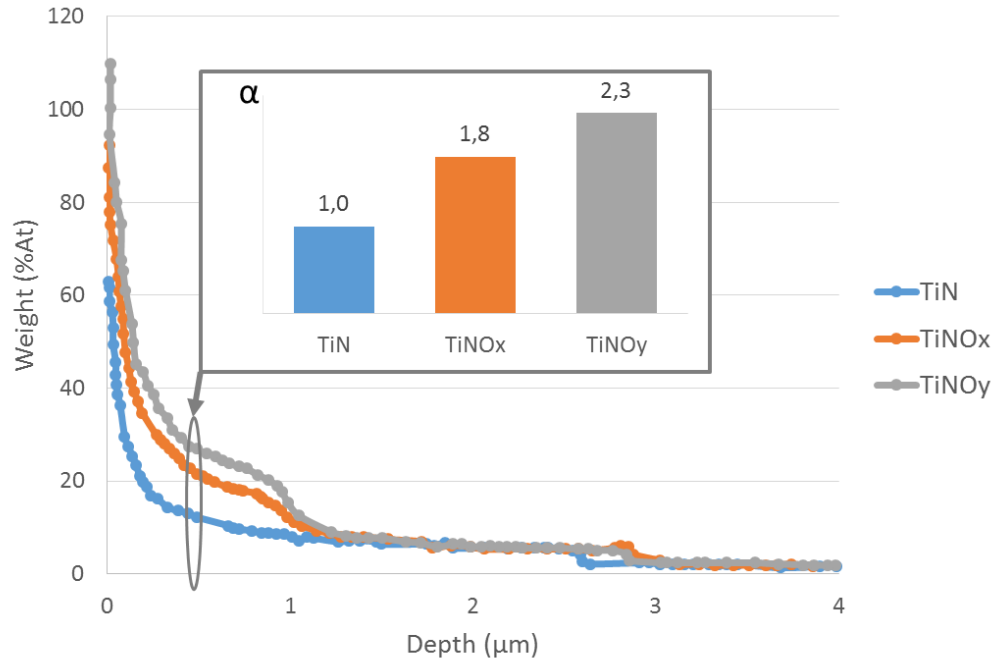


Figure 6: *Oxygen depth profiles obtained using GD-OES of a TiON coatings and different levels of oxygen, α , corresponding to the difference oxygen levels between the three titanium coatings and the TiN coating.*

Figure 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.

3.1.3.2 Surface free energy of polymers melt

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

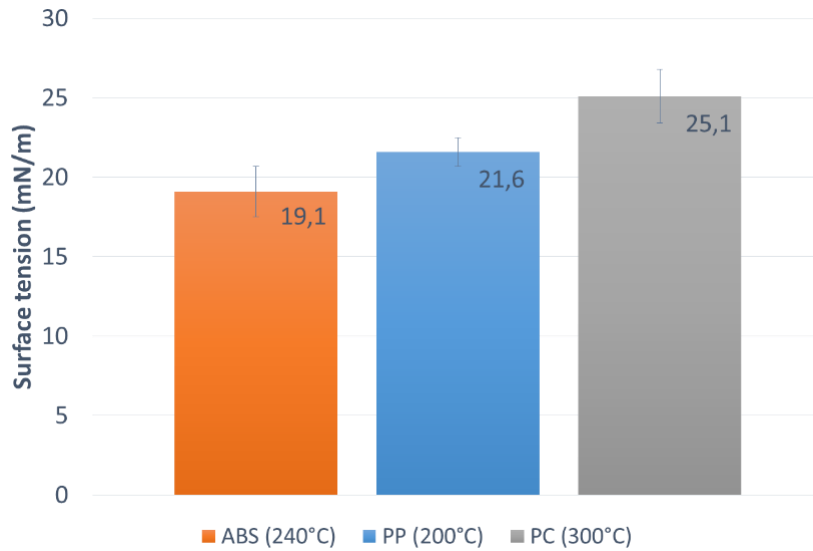


Figure 7: Surface tension of the different polymer melt (PP at 200°C, ABS at 240°C and PC at 300°C).

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:

$$\lambda_c = \sqrt{\frac{\gamma_L}{\rho g}} \quad (\text{Eq. 11})$$

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:

$$m_p = \frac{4}{3}\pi R^3 \rho \quad (\text{Eq. 12})$$

Where $R = \lambda_c$

All results are summarized in Tableau 4.

Tableau 4: Results of surface tension measurements of different polymers.

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

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

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

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

To neglect gravitational forces (see equation (Eq. 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, Tableau 5.

3.1.3.3 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.

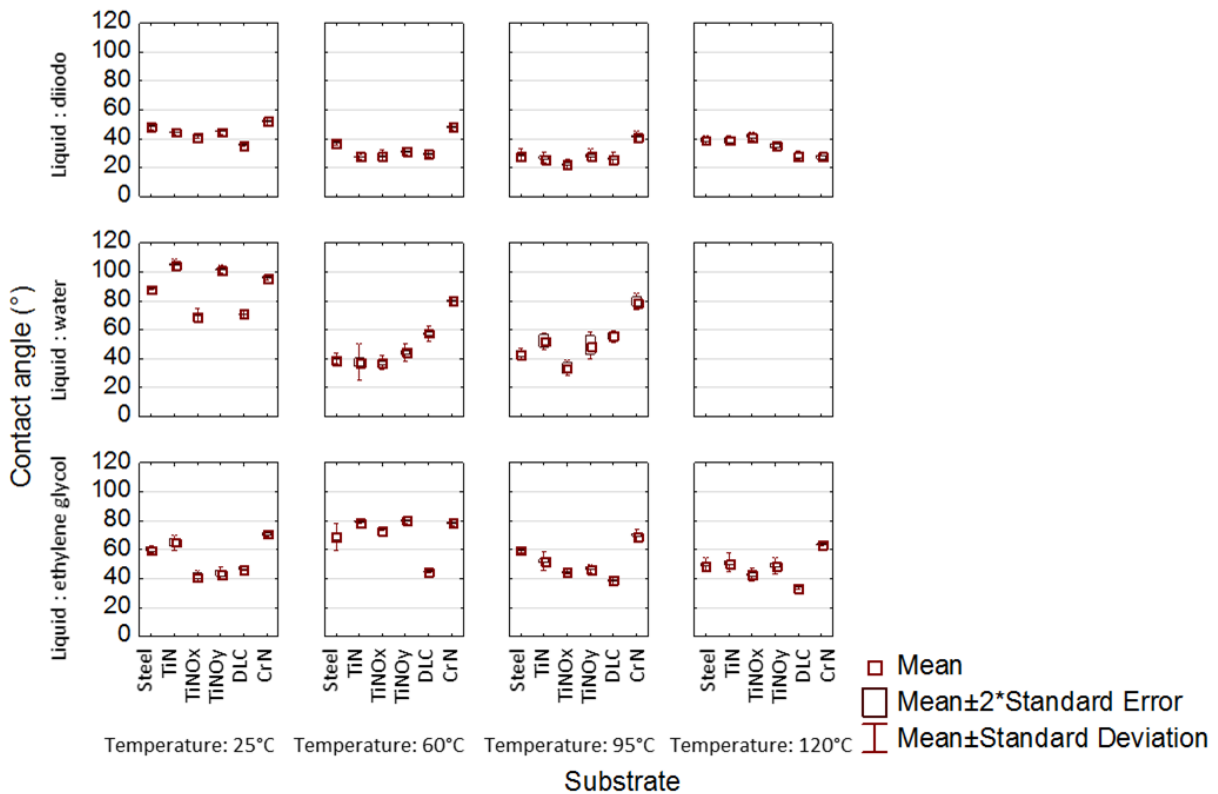


Figure 8: Box Plot of Contact angles grouped by Substrate categorized by Temperature and Liquid.

Figure 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 9. These results were calculated for four temperatures (25°C, 60°C, 95°C and 120°C).

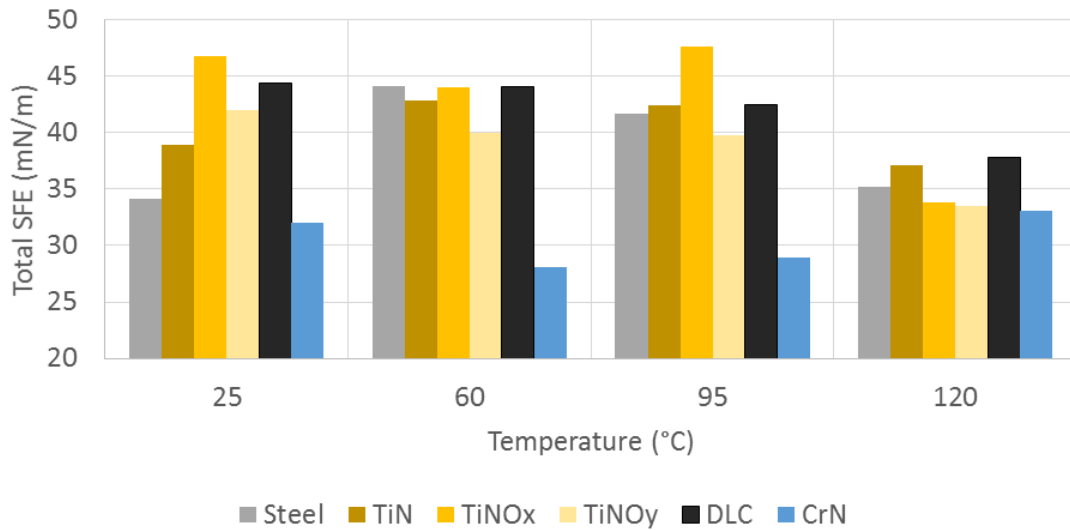


Figure 9: Surface Free Energy (SFE) of the different substrate at different temperature.

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].

3.1.3.4 Wettability of polymers melt on coatings

3.1.3.4.1 Contact angle dependence with time

PP, ABS and PC materials exhibited a decrease in the contact angle over time. Figure 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.

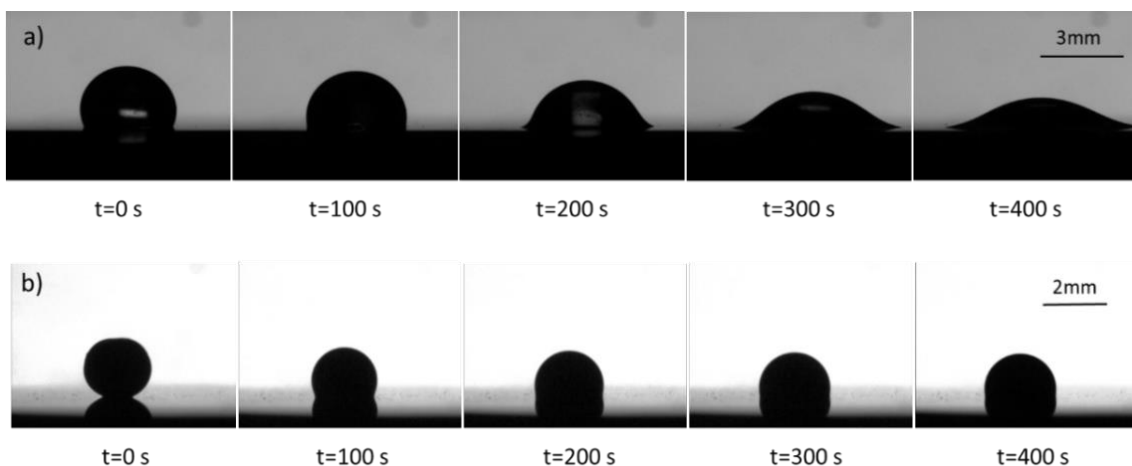


Figure 10: Drop shape of a) the PP melt on TiNOy at 200°C and b) the ABS on CrN at 240°C after different measuring times.

A stable contact angle of PP was obtained after approximately 350 s. 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 TiNO_y 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 3.1.4.1. 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.

3.1.3.4.2 Steady state values

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

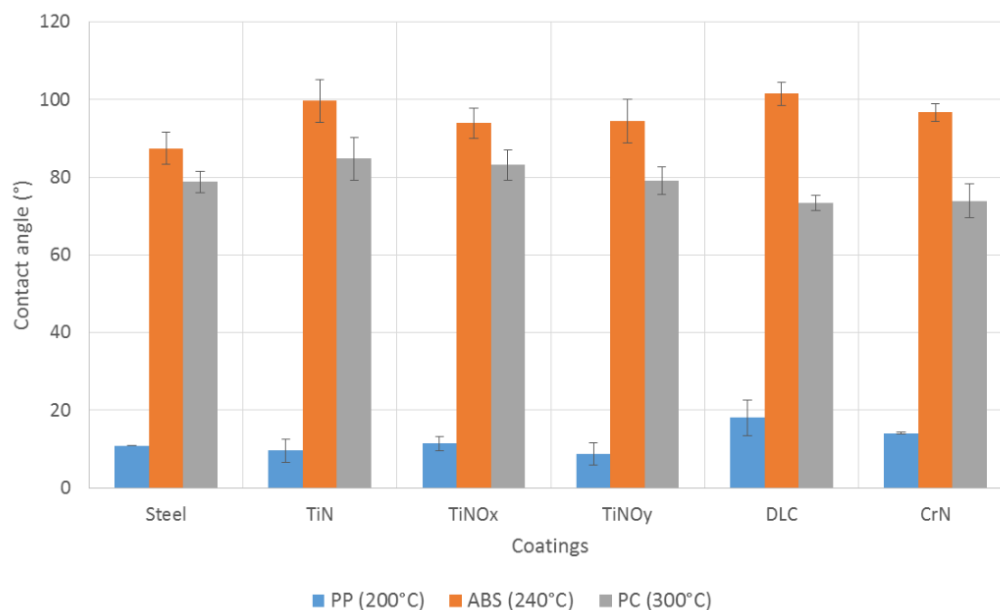


Figure 11: Contact angle of the PP, ABS and PC melt on the different surfaces at a temperature of 200°C, 240°C and 300°C, respectively.

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 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.

3.1.4 Discussion

3.1.4.1 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:

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

where r is the cooling coefficient such that $r = (h \cdot S) / C_p$

Results are presented in Tableau 6.

Tableau 6: *Time taken for granulate is totally molten (using equation (Eq. 13)).*

	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

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.

3.1.4.2 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:

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

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

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

Results are presented on Figure 12.

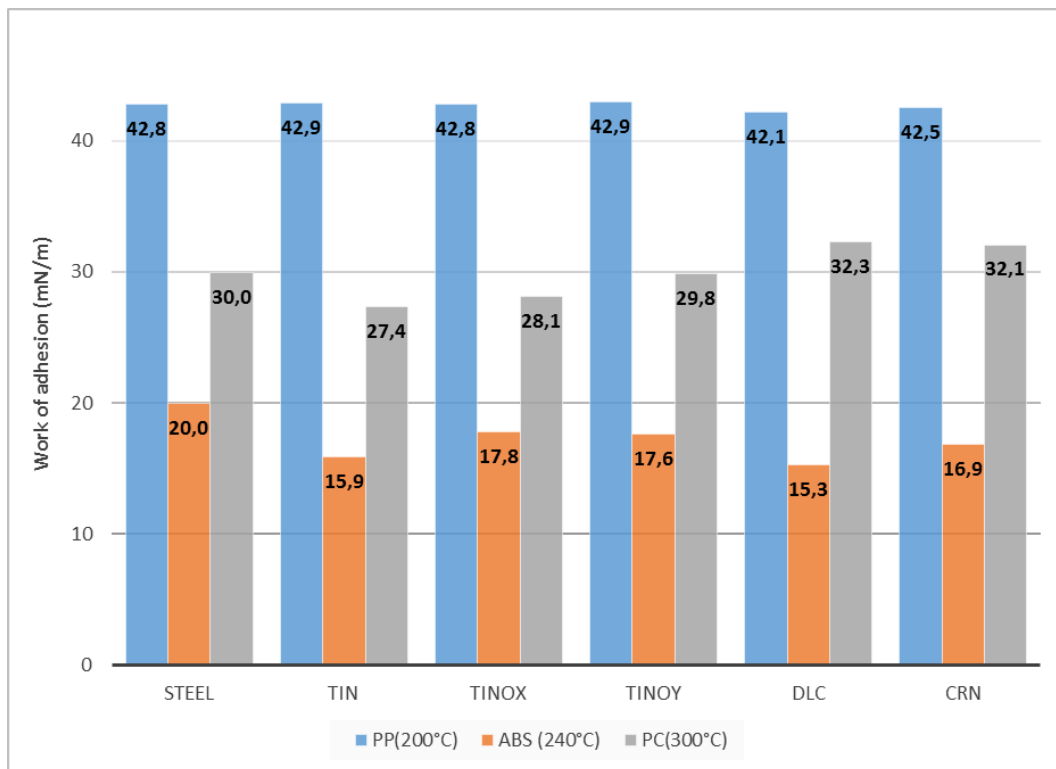


Figure 12: Works of adhesion W_{AB} on the different coatings with the three polymers.

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 property. Indeed, these kind of nitride coatings are “hard coatings”, which could notably extend the molds’ lives.

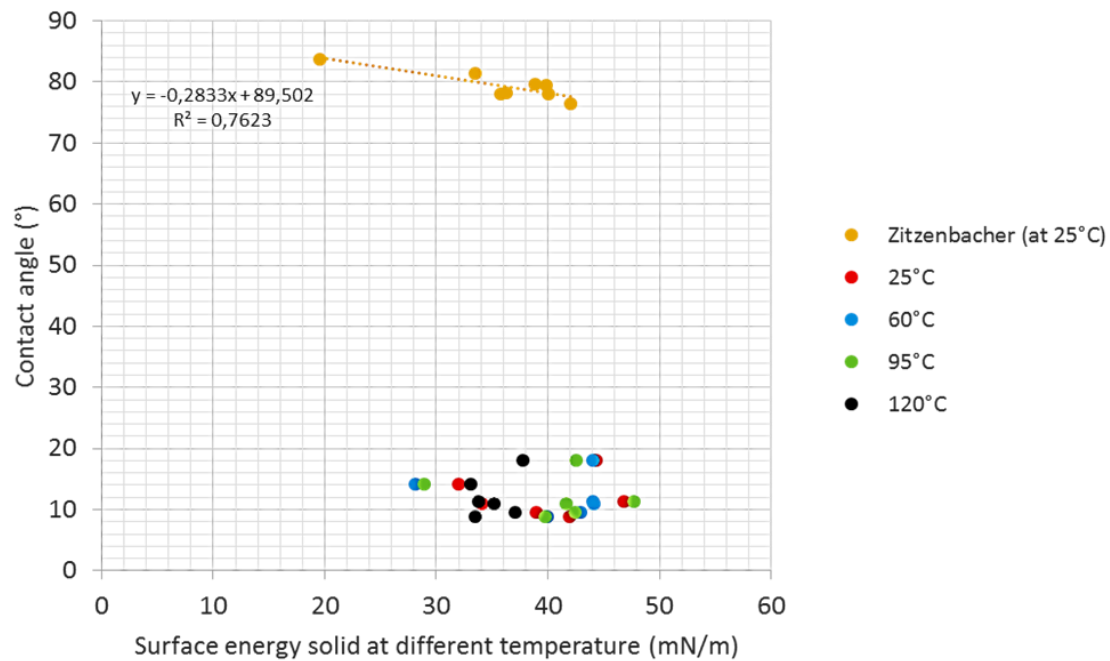


Figure 13: Contact angle of the PP from Zitzenbacher and al. and the PP melt dependent on the surface free energy of the solid substrate (R^2 = coefficient of determination).

Figure 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.

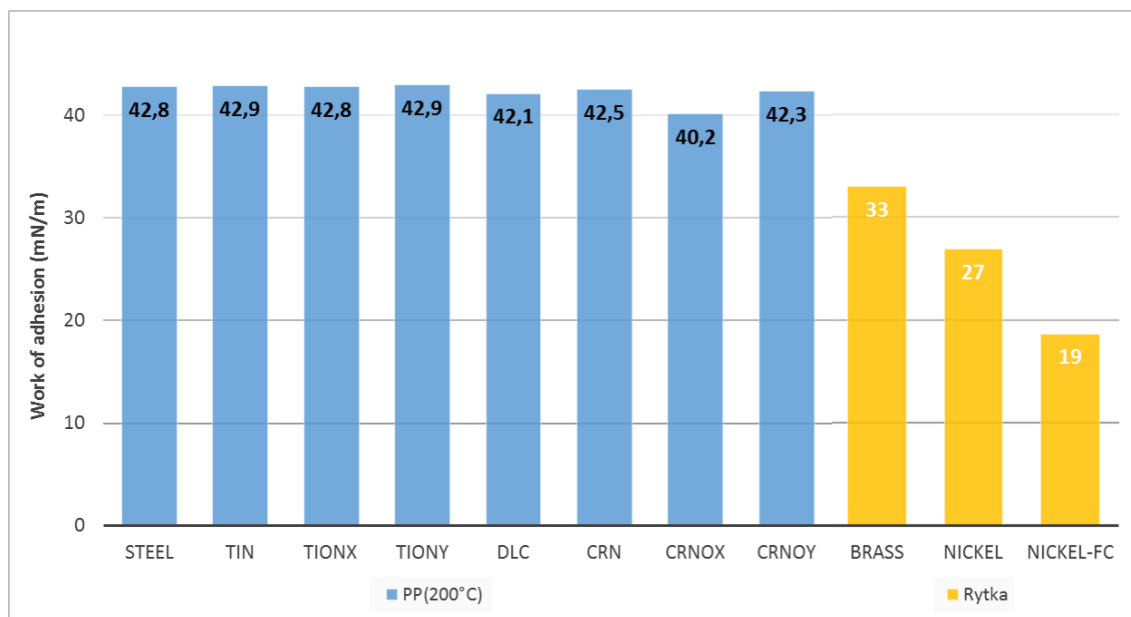


Figure 14: Works of adhesion of PP at 200°C from Rytka et al. and the PP melt on the different substrates.

Figure 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 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.

3.1.5 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.

References

- [1] Vera J, Brulez A-C, Contraires E, Larochette M, Valette S, Benayoun S. Influence of the polypropylene structure on the replication of nanostructures by injection molding. *J Micromech Microeng.* 2015;25(11):115027. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/25/11/115027>
- [2] Belaud V, Valette S, Stremstoerfer G, Bigerelle M, Benayoun S. Wettability versus roughness: Multi-scales approach. *Tribology International.* 2015;82, Part B:343–349. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2014.07.002>
- [3] Rankl M, Laib S, Seeger S. Surface tension properties of surface-coatings for application in biodiagnostics determined by contact angle measurements. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces.* 2003;30(3):177–186. [https://doi.org/10.1016/S0927-7765\(03\)00085-7](https://doi.org/10.1016/S0927-7765(03)00085-7)
- [4] Zhao Q, Liu Y, Abel EW. Effect of temperature on the surface free energy of amorphous carbon films. *Journal of Colloid and Interface Science.* 2004;280(1):174–183. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.07.004>
- [5] Brulez A-C, Larochette M, Vera J, Benayoun S. Influence of process parameters on the multi-scale texturing replication quality obtained by femtosecond laser ablation. *IFSTTAR. JIFT 2015.* 2015.
- [6] Kwok DY, Cheung LK, Park CB, Neumann AW. Study on the surface tensions of polymer melts using axisymmetric drop shape analysis. *Polym Eng Sci.* 1998;38(5):757–764. <https://doi.org/10.1002/pen.10241>
- [7] Chiu SM, Hwang SJ, Chu CW, Gan D. The influence of Cr-based coating on the adhesion force between epoxy molding compounds and IC encapsulation mold. *Thin Solid Films.* 2006;515(1):285–292. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.12.141>
- [8] Serro AP, Completo C, Colaço R, et al. A comparative study of titanium nitrides, TiN, TiNbN and TiCN, as coatings for biomedical applications. *Surface and Coatings Technology.* 2009;203(24):3701–3707. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.06.010>
- [9] Zhang X, Sun B, Zhao N, Li Q, Hou J, Feng W. Experimental study on the surface characteristics of Pd-based bulk metallic glass. *Applied Surface Science.* 2014;321: 420–425. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.09.189>
- [10] Bagecivan N, Bobzin K, Brögelmann T, Kalscheuer C. Development of (Cr, Al) on coatings using middle frequency magnetron sputtering and investigations on tribological behavior against polymers. *Surface and Coatings Technology.* n.d. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.09.016>
- [11] Zitzenbacher G, Huang Z, Längauer M, Forsich C, Holzer C. Wetting behavior of polymer melts on coated and uncoated tool steel surfaces. *J Appl Polym Sci.* 2016;133(21): n/a-n/a. <https://doi.org/10.1002/app.43469>
- [12] Rytka C, Opara N, Andersen NK, Kristiansen PM, Neyer A. On The Role of Wetting, Structure Width, and Flow Characteristics in Polymer Replication on Micro- and Nanoscale. *Macromol Mater Eng.* 2016; n/a-n/a. <https://doi.org/10.1002/mame.201500350>
- [13] Griffiths CA, Dimov SS, Rees A, et al. A novel texturing of micro injection moulding tools by applying an amorphous hydrogenated carbon coating. *Surface and Coatings Technology.* 2013;235: 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.07.006>
- [14] Rytka C, Kristiansen PM, Neyer A. Iso- and variothermal injection compression moulding of polymer micro- and nanostructures for optical and medical applications. *J Micromech Microeng.* 2015;25(6):065008. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/25/6/065008>
- [15] Saha B, Liu E, Tor SB, Khun NW, Hardt DE, Chun JH. Anti-sticking behavior of DLC-coated silicon micro-molds. *J Micromech Microeng.* 2009;19(10):105025. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/19/10/105025>
- [16] Stormonth-Darling JM, Pedersen RH, How C, Gadegaard N. Injection moulding of ultra high aspect ratio nanostructures using coated polymer tooling. *J Micromech Microeng.* 2014;24(7):075019. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/24/7/075019>

- [17] Young T. An Essay on the Cohesion of Fluids. *Phil Trans R Soc Lond.* 1805;95: 65–87. <https://doi.org/10.1098/rstl.1805.0005>
- [18] Owens DK, Wendt RC. Estimation of the surface free energy of polymers. *J Appl Polym Sci.* 1969;13(8):1741–1747. <https://doi.org/10.1002/app.1969.070130815>
- [19] Vargaftik NB, Volkov BN, Voljak LD. International Tables of the Surface Tension of Water. *Journal of Physical and Chemical Reference Data.* 1983;12(3):817. <https://doi.org/10.1063/1.555688>
- [20] Ueber den Zusammenhang der Oberflächenspannung der Flüssigkeiten mit ihrem Molecularvolumen - Eötvös - 1886 - *Annalen der Physik* - Wiley Online Library. n.d.
- [21] Guggenheim. *The Principle of Corresponding States: The Journal of Chemical Physics: Vol 13, No 7.* n.d.
- [22] Berthier J, Silberzan P. *Interfaces, Capillarity, and Microdrops. Microfluidics for Biotechnology.* Artech House; 2010:76–78.
- [23] Sun C-C, Lee S-C, Dai S-B, Fu Y-S, Wang Y-C, Lee Y-H. Surface free energy of CrN_x films deposited using closed field unbalanced magnetron sputtering. *Applied Surface Science.* 2006;252(23):8295–8300. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.10.055>
- [24] Jho C, Carreras M. The effect of viscosity on the drop weight technique for the measurement of dynamic surface tension. *Journal of Colloid and Interface Science.* 1984;99(2):543–548. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(84\)90141-3](https://doi.org/10.1016/0021-9797(84)90141-3)
- [25] Fowkes FM. Determination of interfacial tensions, contact angles, and dispersion forces in surface by assuming additivity of intermolecular interactions in surfaces. *J Phys Chem.* 1962;66(2):382–382. <https://doi.org/10.1021/j100808a524>
- [26] Amirfazli A, Hänig S, Müller A, Neumann AW. 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.* 2000;16(4):2024–2031. <https://doi.org/10.1021/la990609h>
- [27] J. Gaydos, A.W. Neumann. *Line Tension in Multiphase Equilibrium Systems.* Marcel Dekker. *Applied Surface Thermodynamics,* Marcel Dekker. New York: A.W. Neumann, J.K Spelts; 1996:169–238.
- [28] Lam CNC, Wu R, Li D, Hair ML, Neumann AW. Study of the advancing and receding contact angles: liquid sorption as a cause of contact angle hysteresis. *Advances in Colloid and Interface Science.* 2002;96(1–3):169–191. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(01\)00080-X](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(01)00080-X)
- [29] Rotenberg Y, Boruvka L, Neumann AW. Determination of surface tension and contact angle from the shapes of axisymmetric fluid interfaces. *Journal of colloid and interface science.* 1983;93(1):169–183.
- [30] Barranco J, Barreras F, Lozano A, Maza M. Influence of CrN-coating thickness on the corrosion resistance behaviour of aluminium-based bipolar plates. *Journal of Power Sources.* 2011;196(9):4283–4289. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.11.069>
- [31] Härth M, Schubert DW. Simple Approach for Spreading Dynamics of Polymeric Fluids. *Macromol Chem Phys.* 2012;213(6):654–665. <https://doi.org/10.1002/macp.201100631>
- [32] Yang D, Xu Z, Liu C, Wang L. Experimental study on the surface characteristics of polymer melts. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 2010;367(1–3):174–180. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.07.008>
- [33] Grundke K, Uhlmann P, Gietzelt T, Redlich B, Jacobasch H-J. Studies on the wetting behaviour of polymer melts on solid surfaces using the Wilhelmy balance method. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 1996;116(1–2):93–104. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(96\)03624-2](https://doi.org/10.1016/0927-7757(96)03624-2)
- [34] Brochard F, de Gennes PG. Spreading laws for liquid polymer droplets: interpretation of the « foot ». *Journal de Physique Lettres.* 1984 ;45(12) :597–602. <https://doi.org/10.1051/jphyslet:019840045012059700>

- [35] Polypropylène - catalogue en-ligne - fournisseur de matériaux en petites quantités pour la recherche - Goodfellow. n.d.
- [36] Acrylonitrile butadiène styrène (ABS) Propriétés types Generic ABS | UL Prospector. n.d.
- [37] Polycarbonate - catalogue en-ligne - fournisseur de matériaux en petites quantités pour la recherche - Goodfellow. n.d.
- [38] Zhang N, Chu JS, Byrne CJ, Browne DJ, Gilchrist MD. Replication of micro/nano-scale features by micro injection molding with a bulk metallic glass mold insert. *Journal of Micromechanics and Microengineering*. 2012 ; 22(6): 065019. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/22/6/065019>
- [39] Bouteau M. Propriétés de mouillage de surfaces chimiquement hétérogènes. Cergy-Pontoise ; 2007
- [40] Athanase M. Dupré PD. Théorie mécanique de la chaleur. Gauthier-Villars ; 1869

Annexe 4. Article: Factors influencing microinjection molding replication.

Julie VERA, Elise CONTRAIRES, Anne-Catherine BRULEZ, Mathieu LAROCLETTE, Stéphane VALETTE, Stéphane BENAYOUN

Journal of Applied Surface Science, vol. 28, n° 1, p. 015004, janv. 2018,
DOI: [10.1088/1361-6439/aa9a4e](https://doi.org/10.1088/1361-6439/aa9a4e).

4.1.1 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 1 summarizes (in a non-exhaustive manner) the overall results reported in the literature.

Tableau 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).*

Features	Polymer	Process parameters				Conclusions	References
		V_{inj} ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	T_b	T_m	P_p		
Micro pins	PP	+				Main factors are: process parameters, size of micro-features and the position of these features	[12]
	POM		+	+			
	ABS		+				
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	+				-Replication rate: PC > SAN	[16]
	COP	+				-Replication is better for the	
	SAN	+				largest width channels (except for	
	HFP-TFE-Et	+				the semicrystalline polymer)	

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 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 perfluoroochyl) 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.

4.1.2 Materials and method

4.1.2.1 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].

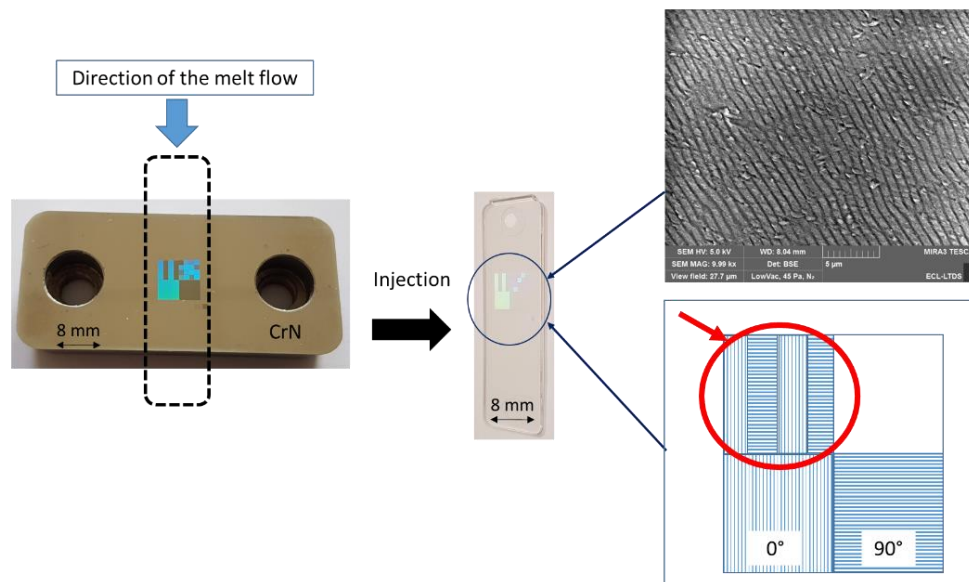


Figure 1: *Substrate with CrN coating and a photograph of the injected PC sample and the corresponding SEM image of the replicated ripples features.*

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 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.

4.1.2.2 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 2 presents the data sheets of the three polymers provided by the suppliers.

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

Property	Unit	PP	ABS	PC
Molding shrinkage	%	ISO 294.4	0.7- 2.5	ISO 294.4
Density	kg.m ⁻³	ASTM D792	900	ISO 1183
Melt Flow Rate	g/10 min	ASTM D1238	35 (203°C/ 2.16 kg)	ISO 1133
Vicat (softening temperature)	°C	ISO 306	88 (50N; 50°C/h)	ISO 306
Melt temperature range	°C	-	no data from the supplier but usually 180 - 220	-

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].

4.1.2.3 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.

4.1.2.4 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 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.

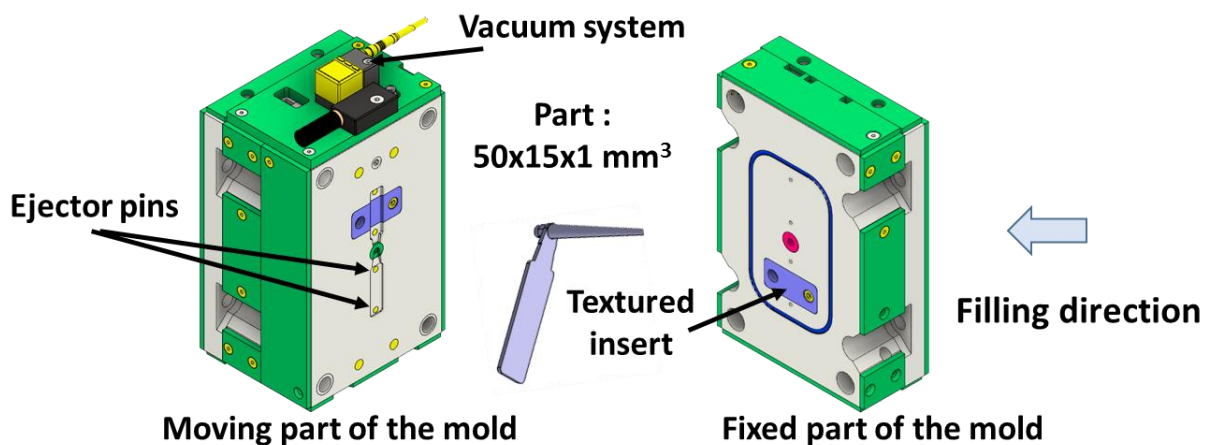


Figure 2: *Scheme of the molded system and the molded part.*

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 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.

4.1.2.5 *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 3 and Tableau 4.

Tableau 3: *Experimental design matrix.*

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

Tableau 4: *Range of machine parameter settings.*

Polymers	Level	Vacuum	Flow rate (cm³.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%

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%.

4.1.2.6 *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.

4.1.2.7 *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].

4.1.3 Results

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

Figure 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 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.

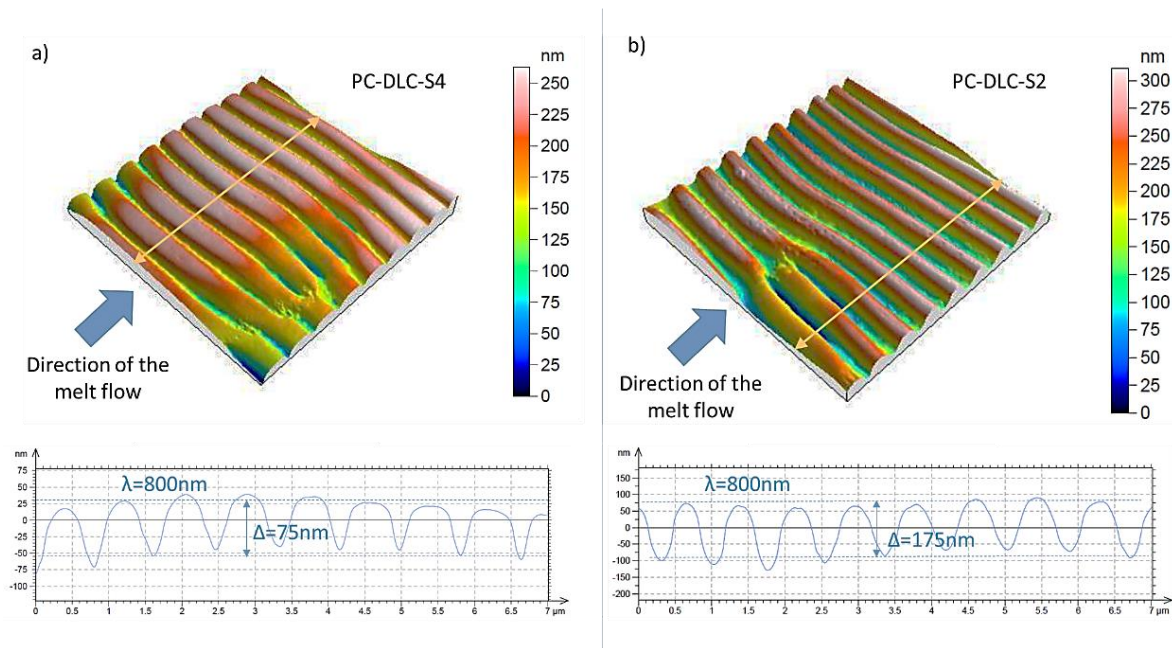


Figure 3: 3D graphs (obtained by AFM measurements) of the PC-textured surfaces replicated from DLC insert a) series 4 (+ - - -), b) series 2 (+++ -) and the corresponding profile.

4.1.3.1 Analysis of replicated features

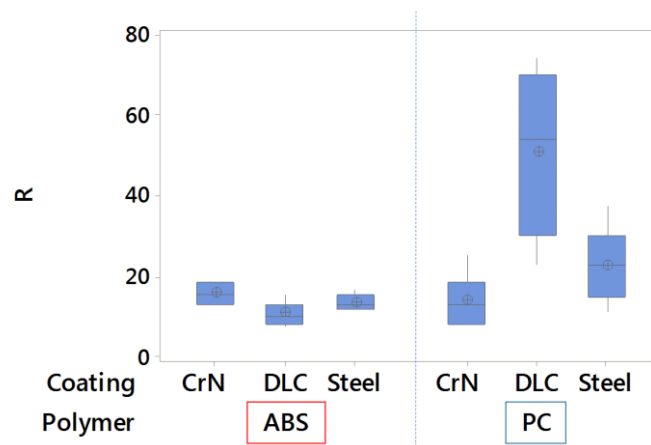


Figure 4: Ripples replication quality: filling percentage (R).

Figure 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.

4.1.3.2 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]:

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

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.

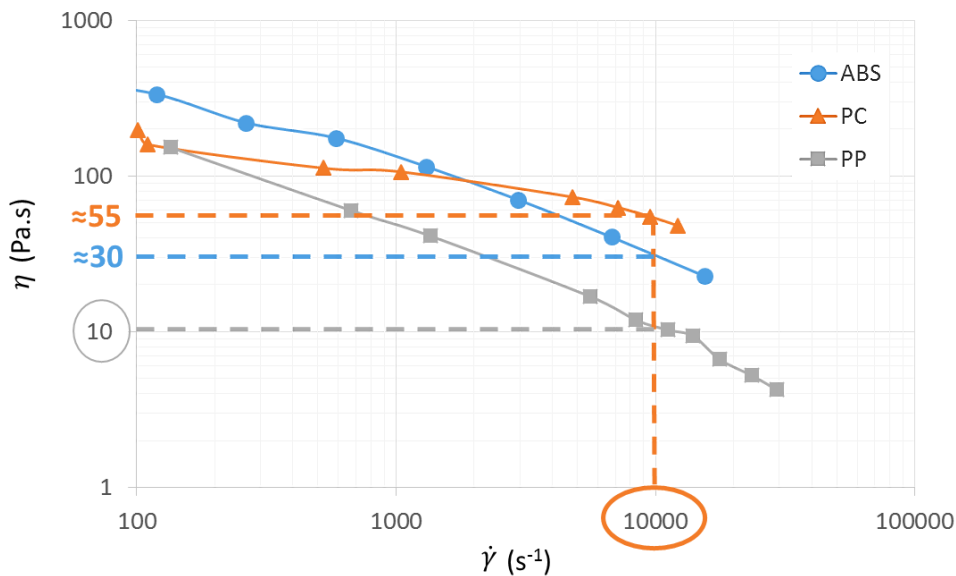


Figure 5 : Shear viscosity (η) as a function of shear rate ($\dot{\gamma}$) at 200°C for PP, 240°C for ABS and 300°C for PC.

Figure 5 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.

4.1.3.3 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 4.1.2.6, 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 Tableau 5. We can note that the thermal conductivity of DLC is slightly weaker than that of CrN.

Tableau 5: Thermal conductivity.

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

4.1.3.4 Detailed analysis of replicated features

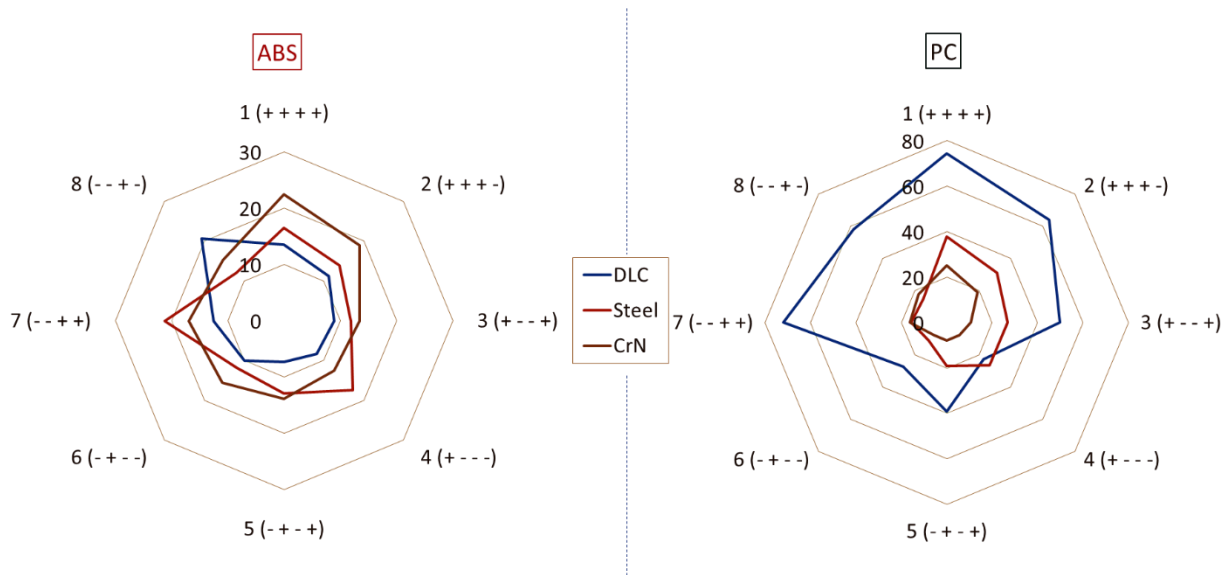


Figure 6: Average of replication rate for each substrate (steel, DLC and CrN) and polymers (PC and ABS) according to the nomenclature (see tableau 3).

Figure 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. [37] 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.

4.1.3.5 Analysis of Taguchi matrix

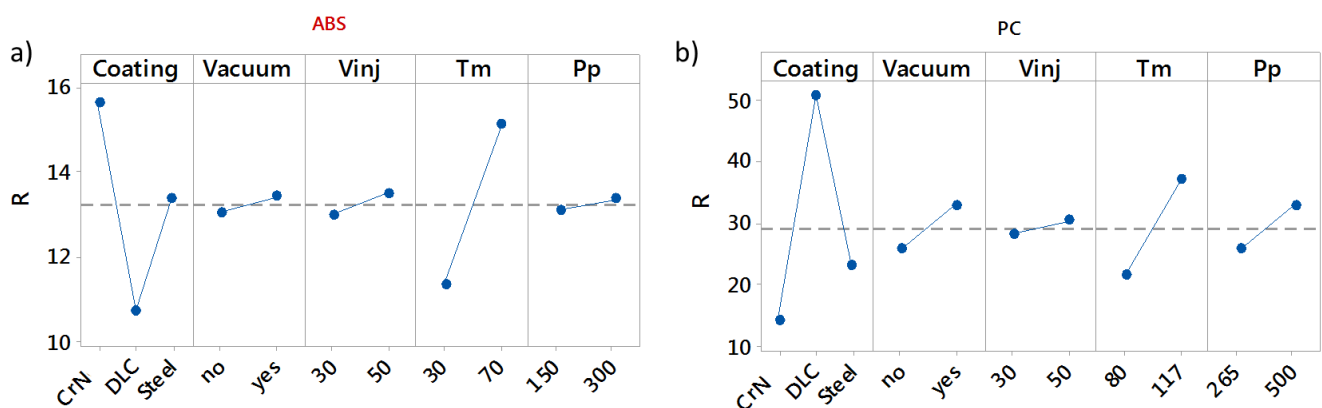


Figure 7: Main effect plot for a) ABS samples and b) PC samples.

Figure 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 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 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 (T_m). 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.

4.1.3.6 *Taguchi analysis for each polymer and each substrate*

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

- **ABS**

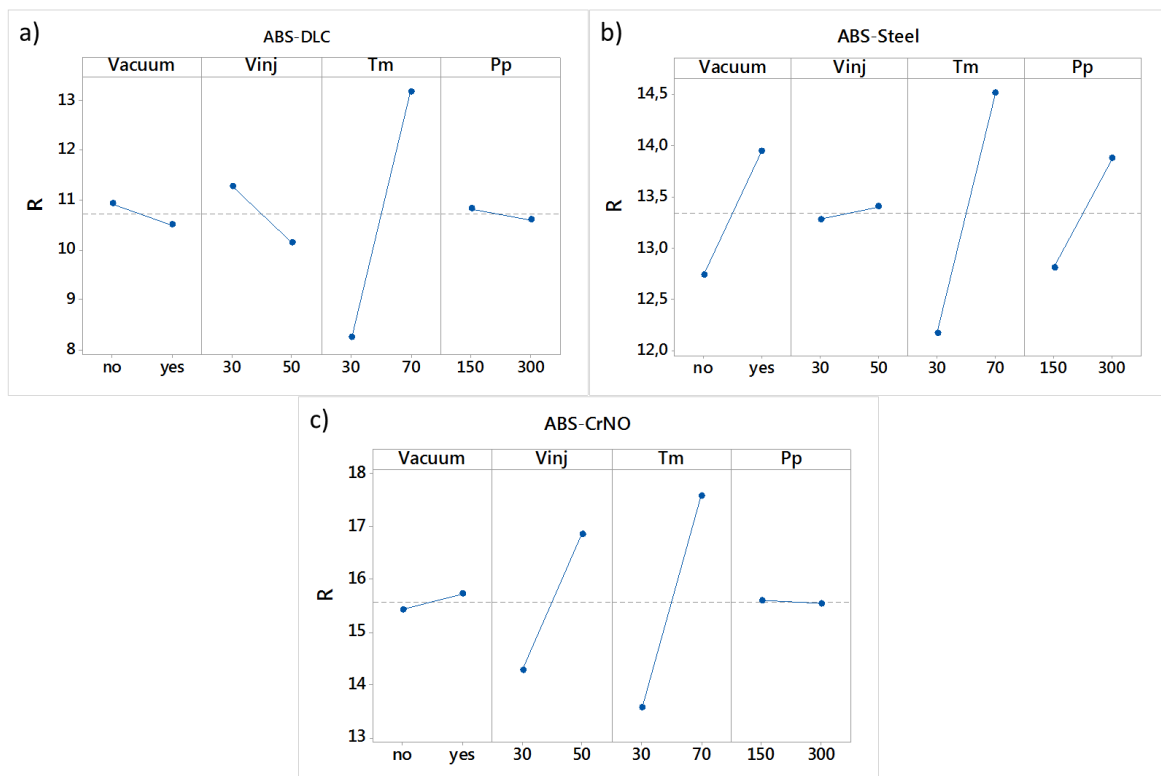


Figure 8: *Diagrams of main effects for ABS samples.*

Figure 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

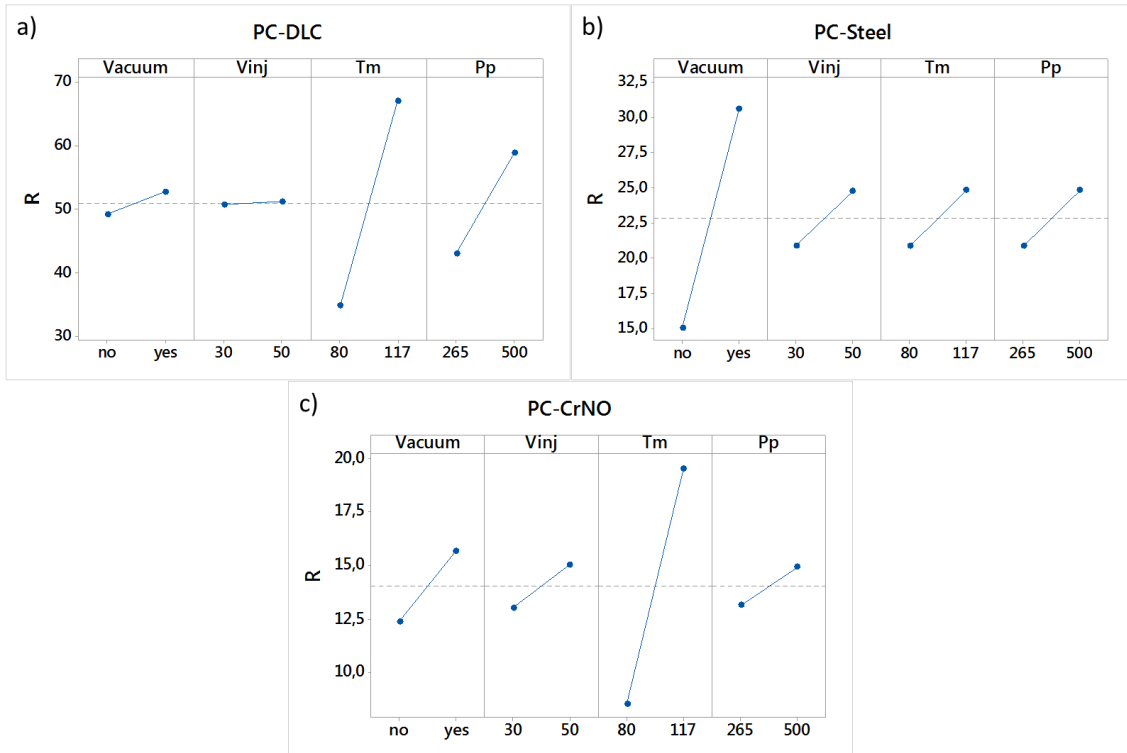


Figure 9: Diagrams of main effects of PC samples.

Figure 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.

4.1.3.7 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 (Vinj30) to 50 cm³/s (Vinj50).

Tableau 6: Replication Rate of PP sample on DLC insert.

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

Tableau 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.

4.1.4 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 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.

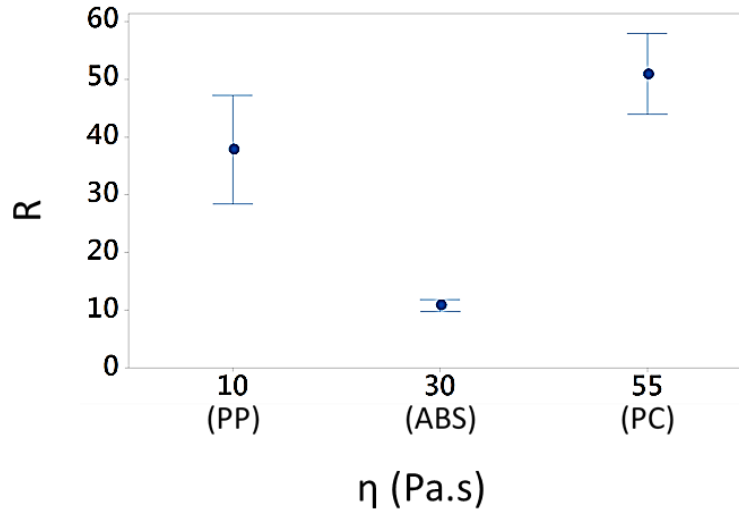


Figure 10: Rate of replication (R) as a function of the value of experimental shear viscosity (η) for the three polymers using the DLC-coated mold insert.

Figure 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 11 summarizes Figure 8 and 9. 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.

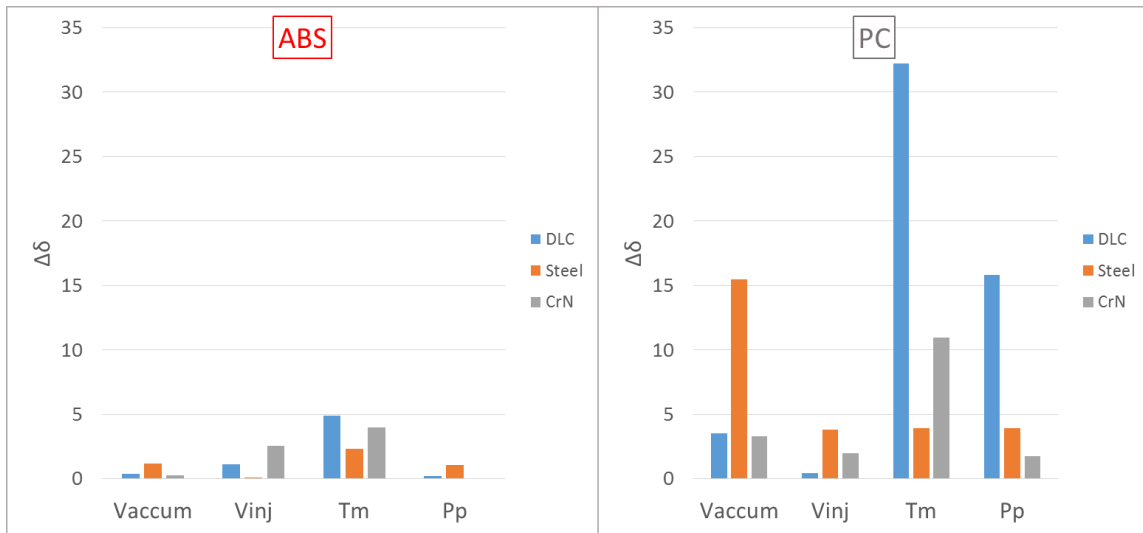


Figure 11: *Difference of main effect for ABS and PC.*

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.

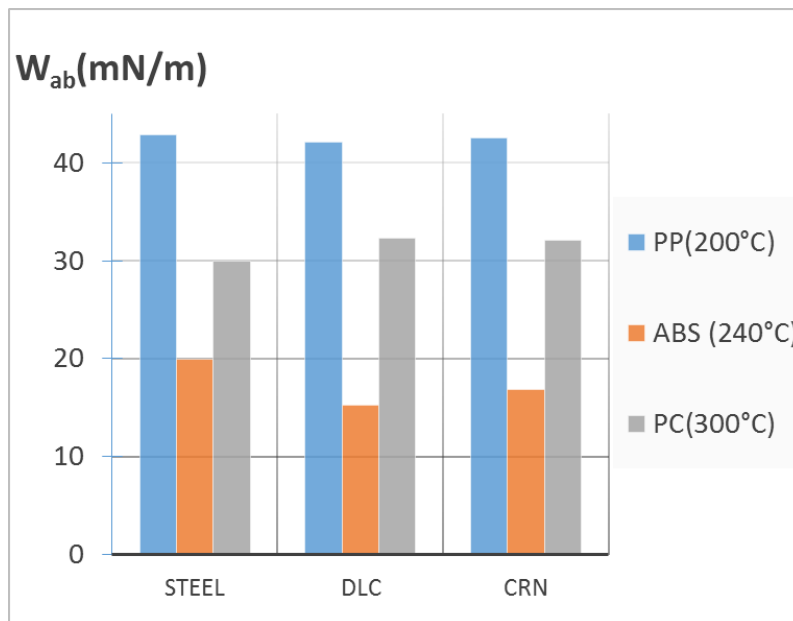


Figure 12: *Work of adhesion (W_{ab}) between each polymer and each substrate.*

Figure 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.

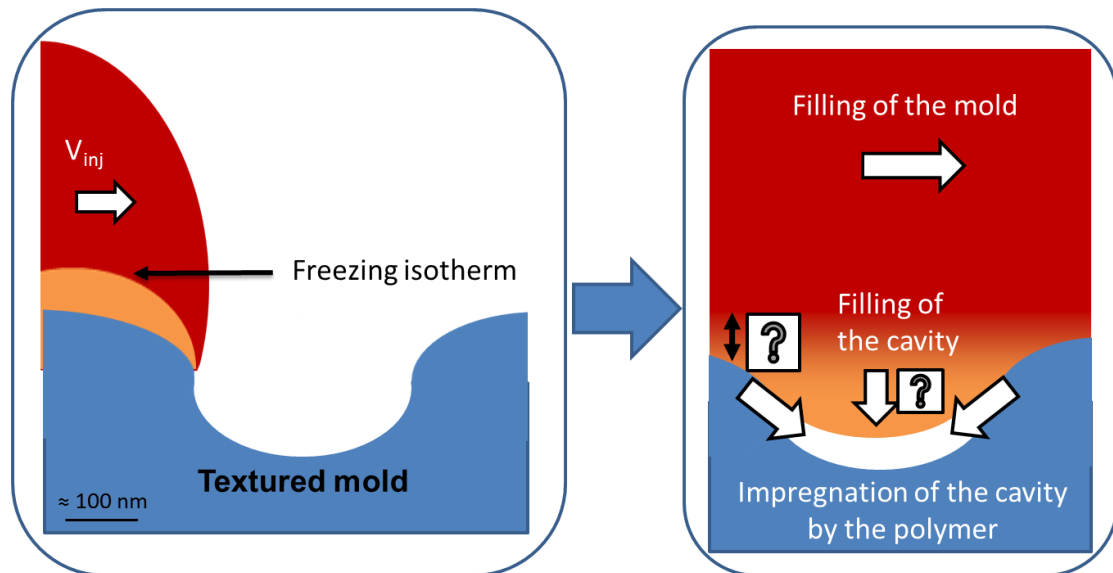


Figure 13: Scheme gathering the assumptions related to the filling of the ripples.

Figure 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).

4.1.5 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

$2.2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 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] Chandekar A, Alabran M, Sengupta SK, et al. Fabrication of stamps for microcontact printing by injection molding. *Microelectronic Engineering*. 2008;85(1):187–194. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2007.05.008>
- [2] Whiteside BR, Martyn MT, Coates PD, Allan PS, Hornsby PR, Greenway G. Micromoulding: process characteristics and product properties. *Plastics, Rubber and Composites*. 2003;32(6):231–239. <https://doi.org/10.1179/146580103225002650>
- [3] Ruprecht R, Gietzelt T, Müller K, Piötter V, Haußelt J. Injection molding of microstructured components from plastics, metals and ceramics. *Microsystem Technologies*. 2002;8(4–5):351–358. <https://doi.org/10.1007/s00542-001-0153-7>
- [4] Chu J, Kamal MR, Derdouri S, Hrymak A. Characterization of the microinjection molding process. *Polym Eng Sci*. 2010 ;50(6):1214–1225. <https://doi.org/10.1002/pen.21632>
- [5] Griffiths CA, Dimov SS, Brousseau EB, Hoyle RT. The effects of tool surface quality in micro-injection moulding. *Journal of Materials Processing Technology*. 2007;189(1–3):418–427. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.02.022>
- [6] Giboz J, Copponnex T, Mélé P. Microinjection molding of thermoplastic polymers: morphological comparison with conventional injection molding. *J Micromech Microeng*. 2009;19(2):025023. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/19/2/025023>
- [7] Versavaud S, Régnier G, Gouadec G, Vincent M. Influence of injection molding on the electrical properties of polyamide 12 filled with multi-walled carbon nanotubes. *Polymer*. 2014;55(26):6811–6818. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.10.038>
- [8] Huang M-S, Li C-J, Yu J-C, Huang Y-M, Hsieh L-C. Robust parameter design of micro-injection molded gears using a LIGA-like fabricated mold insert. *Journal of Materials Processing Technology*. 2009;209(15–16):5690–5701. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2009.05.032>
- [9] Bizi-bandoki P, Valette S, Audouard E, Benayoun S. Effect of stationary femtosecond laser irradiation on substructures' formation on a mold stainless steel surface. *Applied Surface Science*. 2013;270: 197–204. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.12.168>
- [10] Raimbault O, Benayoun S, Anselme K, et al. The effects of femtosecond laser-textured Ti-6Al-4V on wettability and cell response. *Materials Science and Engineering: C*. 2016;69: 311–320. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.06.072>
- [11] Hammouti S, Beaugiraud B, Salvia M, et al. Elaboration of submicron structures on PEEK polymer by femtosecond laser. *Applied Surface Science*. 2015;327: 277–287. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.11.163>
- [12] Sha B, Dimov S, Griffiths C, Packianather MS. Investigation of micro-injection moulding: Factors affecting the replication quality. *Journal of Materials Processing Technology*. 2007;183(2–3):284–296. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2006.10.019>
- [13] Zhao J, Mayes RH, Chen G, Xie H, Chan PS. Effects of process parameters on the micro molding process. *Polym Eng Sci*. 2003 ;43(9):1542–1554. <https://doi.org/10.1002/pen.10130>
- [14] Matschuk M, Larsen NB. Injection molding of high aspect ratio sub-100 nm nanostructures. *J Micromech Microeng*. 2013;23(2):025003. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/23/2/025003>
- [15] Ito H, Suzuki H, Kazama K, Kikutani T. Polymer structure and properties in micro- and nanomolding process. *Current Applied Physics*. 2009;9(2):e19–e24. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2008.12.024>
- [16] Kalima V, Pietarinen J, Siitonen S, et al. Transparent thermoplastics: Replication of diffractive optical elements using micro-injection molding. *Optical Materials*. 2007;30(2):285–291. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2006.11.046>
- [17] Zhang N, Chu JS, Byrne CJ, Browne DJ, Gilchrist MD. Replication of micro/nano-scale features by micro injection molding with a bulk metallic glass mold insert. *Journal of Micromechanics and Microengineering*. 2012;22(6):065019. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/22/6/065019>

- [18] Attia UM, Marson S, Alcock JR. Micro-injection moulding of polymer microfluidic devices. *Microfluid Nanofluid*. 2009;7(1):1. <https://doi.org/10.1007/s10404-009-0421-x>
- [19] Saha B, Toh WQ, Liu E, Tor SB, Hardt DE, Lee J. A review on the importance of surface coating of micro/nano-mold in micro/nano-molding processes. *J Micromech Microeng*. 2016;26(1):013002. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/26/1/013002>
- [20] Griffiths CA, Dimov SS, Rees A, et al. A novel texturing of micro injection moulding tools by applying an amorphous hydrogenated carbon coating. *Surface and Coatings Technology*. 2013; 235:1–9. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.07.006>
- [21] Rytka C, Kristiansen PM, Neyer A. Iso- and variothermal injection compression moulding of polymer micro- and nanostructures for optical and medical applications. *J Micromech Microeng*. 2015;25(6):065008. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/25/6/065008>
- [22] Stormonth-Darling JM, Pedersen RH, How C, Gadegaard N. Injection moulding of ultra high aspect ratio nanostructures using coated polymer tooling. *J Micromech Microeng*. 2014;24(7):075019. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/24/7/075019>
- [23] Saha B, Liu E, Tor SB, Khun NW, Hardt DE, Chun JH. Anti-sticking behavior of DLC-coated silicon micro-molds. *J Micromech Microeng*. 2009;19(10):105025. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/19/10/105025>
- [24] Bizi-Bandoki P, Benayoun S, Valette S, Beaugiraud B, Audouard E. Modifications of roughness and wettability properties of metals induced by femtosecond laser treatment. *Applied Surface Science*. 2011;257(12):5213–5218. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.12.089>
- [25] Vera J, Contraires E, Brulez A-C, Larochette M, Valette S, Benayoun S. Wetting of polymer melts on coated and uncoated steel surfaces. *Applied Surface Science*. 2017 ; 410 : 87–98. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.02.067>
- [26] Mauclair C, Pietroy D, Di Maio Y, et al. Ultrafast laser micro-cutting of stainless steel and PZT using a modulated line of multiple foci formed by spatial beam shaping. *Optics and Lasers in Engineering*. 2015; 67:212–217. <https://doi.org/10.1016/j.optlaseng.2014.11.018>
- [27] Houzet J, Faure N, Larochette M, Brulez A-C, Benayoun S, Mauclair C. Ultrafast laser spatial beam shaping based on Zernike polynomials for surface processing. *Opt Express, OE*. 2016 ; 4(6): 6542–6552. <https://doi.org/10.1364/OE.24.006542>
- [28] Trotignon J-P, Verdu J, Piperaud M, Dobraczynski A. *Précis de matières plastiques - Structures - Propriétés - Mise en œuvre et normalisation*. 4ème Edition. Paris: NATHAN; 1989
- [29] Sharma P, Verma A, Sidhu RK, Pandey OP. Process parameter selection for strontium ferrite sintered magnets using Taguchi L9 orthogonal design. *Journal of Materials Processing Technology*. 2005;168(1):147–151. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2004.12.003>
- [30] Yang WH, Tarng YS. Design optimization of cutting parameters for turning operations based on the Taguchi method. *Journal of Materials Processing Technology*. 1998;84(1–3):122–129. [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(98\)00079-X](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(98)00079-X)
- [31] Vera J, Brulez A-C, Contraires E, Larochette M, Valette S, Benayoun S. Influence of the polypropylene structure on the replication of nanostructures by injection molding. *J Micromech Microeng*. 2015;25(11):115027. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/25/11/115027>
- [32] Dinwiddie RB, Pylkki RJ, West PE. Thermal conductivity contrast imaging with a scanning thermal microscope. *Thermal conductivity*. 1993; 22:668–668.
- [33] Borca-Tasciuc T. Scanning probe methods for thermal and thermoelectric property measurements. *Annual Review of Heat Transfer*. 2013;16(1):211–258. <https://doi.org/10.1615/AnnualRevHeatTransfer.v16.80>
- [34] Guo FA, Trannoy N, Gerday D. An application of scanning thermal microscopy: Analysis of the thermal properties of plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia thermal barrier coating. *Journal of the European Ceramic Society*. 2005;25(7):1159–1166. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.04.026>

- [35] Guo FA, Trannoy N, Lu J. Characterization of the thermal properties by scanning thermal microscopy in ultrafine-grained iron surface layer produced by ultrasonic shot peening. *Materials Chemistry and Physics*. 2006;96(1):59–65. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.05.055>
- [36] Dealy J M 1982 *Rheometers for Molten Plastics: A Practical Guide to Testing and Property Measurement* (New York: Springer).
- [37] Lucchetta G, Masato D, Sorgato M, Crema L, Savio E. Effects of different mould coatings on polymer filling flow in thin-wall injection moulding. *CIRP Annals - Manufacturing Technology*. 2016;65(1):537–540. <https://doi.org/10.1016/j.cirp.2016.04.006>
- [38] Sorgato M, Babenko M, Lucchetta G and Whiteside B 2017 Investigation of the influence of vacuum venting on mould surface temperature in micro injection moulding *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 88 547–55

|

Annexe 5. Article: Ultrafast laser spatial beam shaping based on Zernike polynomials for surface processing.

J. Houzet, N. Faure, M. Larochette, A.-C. Brulez, S. Benayoun, and C. Mauclair

Optics Express, vol. 24, n° 6, p. 6542, mars 2016,
DOI: 10.1364/OE.24.006542.

5.1.1 Introduction

Femtosecond laser utilization for surface micromachining has been widely studied in past years [1–3]. The main advantage of ultrashort light pulses lies in their particular interaction with materials where very restricted thermal and collateral effects are observed compared to longer irradiations (nanosecond and beyond). Very accurate ablation profiles with a precise control of the removed layer thickness (down to a few tens of nm) can thus be achieved. Spatial beam shaping aims at controlling the intensity distribution in the processing plane by means of wave-front modulation [4]. Dynamic wavefront modulators can be divided in two main families, the Spatial Light Modulators (SLM) based on an addressable liquid crystal layer and Deformable Mirrors (DM) based on a reflective surface.

Due to their high resolution, SLMs permit to deal with high spatial frequency phase masks involving sharp phase jumps. SLMs are highly suitable for multispot operation processes [5], [6].

This has a major interest in reducing the processing time and cost of femtosecond machining [7]. However, due to their imperfect optical response, these devices induce deformations of the experimental intensity distribution when compared to the desired one [8].

To compensate for these shaping discrepancies, research groups have proposed optical feed-back loops based on a measurement of the experimental intensity distribution enabling homogenization of multispot distributions [9,10]. In the case of continuous intensity targets, solutions based on averaging the shaping discrepancies by beam scanning on the sample [11], phase mask change during irradiations [8] or spatial filtering in a Fourier plane [12] have been reported, though adding a constraint to the laser process. Nevertheless, the calculated phase mask (using Iterative Fourier Transform Algorithm, lens and grating [5], Multi Fresnel lenses [4]) cannot be perfectly reproduced by the SLMs. There is a need of a phase mask calculation strategy that takes into account the limitations of the SLMs optical response. These limitations, regardless of their physical origin, can be described with the help of Zernike polynomials [13] as they constitute an orthogonal basis of surface functions on the unit circle. Thus the limitations of any modulator's optical response can be defined evaluating the ability of the modulator to correctly reproduce a set of Zernike polynomials [14, 15]. This characterization can also be conducted on any other orthogonal basis, e.g the spatial modes of a DM [16].

The DM can also be used to perform laser spatial beam shaping [17]. Currently, the maximum resolution is attained by MEMS DM having a few thousands of actuators of 300 μ m pitch. If DM are able to generate continuous phase modulations, their restricted resolution limits their optical response and their capacity to reproduce a calculated phase mask. Since both DMs and SLMs cannot perfectly reproduce phase masks for beam shaping, there is a need to consider the wavefront modulator limitations in the phase mask computation.

We propose a calculation strategy of the modulation phase mask for a desired target intensity that takes into account the limited optical response of the phase modulator in terms of Zernike polynomials. We apply it to generate arbitrary continuous intensity shapes. It is an alternative to other phase mask calculation algorithms (such as Iterative Fourier Transform Algorithm, lens and grating, Multi Fresnel lenses...) that disregard the phase modulator ability to reproduce the phase mask. The advantage of our method is that the number of Zernike polynomials coefficients involved in the calculation can be adjusted to the performance of the wavefront modulator that is employed. Indeed, the optical performance of a wavefront modulator is often characterized by the number of well-reproduced Zernike polynomials [15], [16]. Taking this optical response into account is not easily achievable with the usual phase mask calculation algorithms. The proposed calculation determines the coefficients of a chosen number of Zernike polynomials, each of them having an effect on the laser intensity distribution after propagation [18]. To illustrate the technique, an optically addressed liquid-crystal light valve is used as a programmable wavefront tailoring device [19]. The phase mask is calculated using a least-square fitting algorithm on an adjustable number of Zernike polynomials coefficients [13], optimized to generate a user-defined intensity distribution in the far field. The latter is related to a desired groove profile on steel by the experimental ablation rate [11]. We demonstrate the efficiency of the technique with numerical calculations of phase

masks for target intensities and experimental intensity shaping along with characterizations of the laser-processed surfaces. We point out that no wavefront measurements was necessary as the phase modulation is numerically calculated and then displayed on the SLM for experimental evaluation of intensity distribution shaping.

The comparison between experimental and numerically calculated laser distributions reveals a low RMS error ($< 5\%$) on cross section. The technique is demonstrated in the case of surface processing, where laser-machined grooves and dimples on steel molds are evaluated using classic and interferometric microscopy. The groove depth closely matches the expected profile (RMS $< 4\%$). As a further illustration, the surface of the corresponding injected polycarbonate is presented, showing the desired profile as well.

5.1.1.1 *Experimental details*

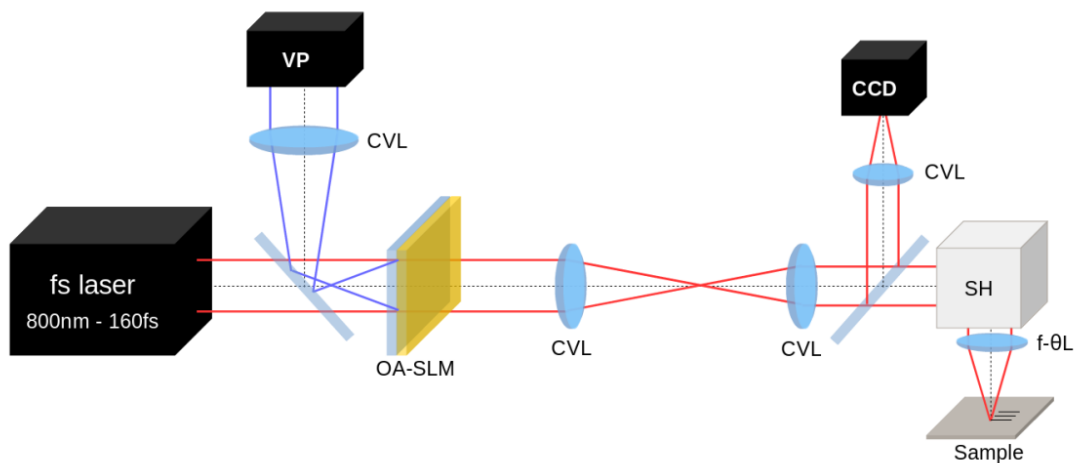


Figure 1: *Scheme of the experimental set-up. The femtosecond laser wavefront is spatially modulated by the optically addressed spatial light modulator (OA-SLM). The phase mask displayed by the video projector (VP) is imaged on the OA-SLM by a converging lens (CVL). The plane OA-SLM plane is optically conjugated with the object focal plane of the scanner head (SH) f -theta lens (f - θ L) through a telescope (100 cm and 75 cm focal lengths). The shaped intensity distribution is employed to process the sample surface and is observed at the focal plane of a lens on a CCD sensor. Also a home made beam analysis set up (not shown) with the same CCD sensor has been used to measure the intensity in the focal plane of the f -theta lens.*

As depicted on Figure 1, a femtosecond amplified laser system (Thales Bright) operating at a repetition rate of 5 kHz delivers 160 fs light pulses at 800 nm with a maximum average power of 2 W, a linear polarization and a spectral bandwidth of 8 nm. The laser beam goes through an optically addressed SLM (OA-SLM). The phase modulation is achieved with a blue light beam impinging a photo-conductive layer stuck to the liquid crystal layer (parallel nematic). The nonpixelated OA-SLM has a spatial resolution close to 100 μm on a 1 cm diameter pupil. Its measured dynamic phase range, linked to the thickness of the liquid-crystal layer, is 6π or 3λ at 800 nm. The device can handle 1 W of the femtosecond laser power. We have experimentally verified that the OA-SLM does not affect the laser pulse duration with autocorrelation measurements. Further details can be found in [19]. By displaying a grey level mask with a video projector imaged on the OA-SLM, the optical retardation due to the liquid crystal molecules orientation is modulated in two dimensions. The femtosecond beam wavefront thus is modulated and therefore spatially shapes the beam intensity distribution in the far field. The beam is enlarged before the OA-SLM and truncated by an iris of 1 cm diameter just before passing through the OA-SLM in order to approach an uniform illumination. Considering the 100 μm spatial resolution over the 1 cm active area

and the phase stroke, we can securely say that this modulator permits to address a very large number of Zernike polynomials, up to at least 30. After the OA-SLM, the beam is reduced in size passing through a telescope constituted of two converging lenses of 75 cm and 100 cm focal lengths. The telescope is positioned to optically conjugate the SLM plane with the object focal plane of the F-theta lens of a scanner (ScanLab). This lens focuses (focal length = 88 mm) the laser beam on a steel surface and allows for rapid beam scanning on the surface for groove micro processing. The beam profile is measured with a CCD sensor (Thorlabs DCU224M) at the focal plane of a long focal length lens and as well in the focal plane of the F-theta lens using a home made beam analyser. The steel (X105CrMo17) is a specific metal for injection molds.

First, the steel ablation rate (i.e the depth of ablated material per pulse with respect to the laser fluence [20]) was experimentally determined for fluences below 1 J/cm². For fluences below 1 J/cm², in the so-called gentle ablation region on steel (see [20]), the empirical relationship between the ablated depth per pulse and the laser fluence can be approximated with a logarithmic function [11]. For the X105CrMo17 steel, the ablation rate relating the laser peak fluence F in J/cm² to the depth D of the ablated layer per pulse in nm could be experimentally approximated by $D = 40 \times \log F + 45$. This permits to calculate the target fluence distribution from a desired ablation profile, see Figure 2 (I) and 2 (II). Then, a numerical optimization algorithm (detailed hereafter) determines the Zernike polynomials coefficients permitting to obtain the intensity target, see Figure 2 (III). The corresponding phase mask, see Figure 2 (IV), is displayed on the OA-SLM. By going through the OA-SLM, the femtosecond beam is spatially modulated and reaches the surface to be processed with the desired intensity profile.

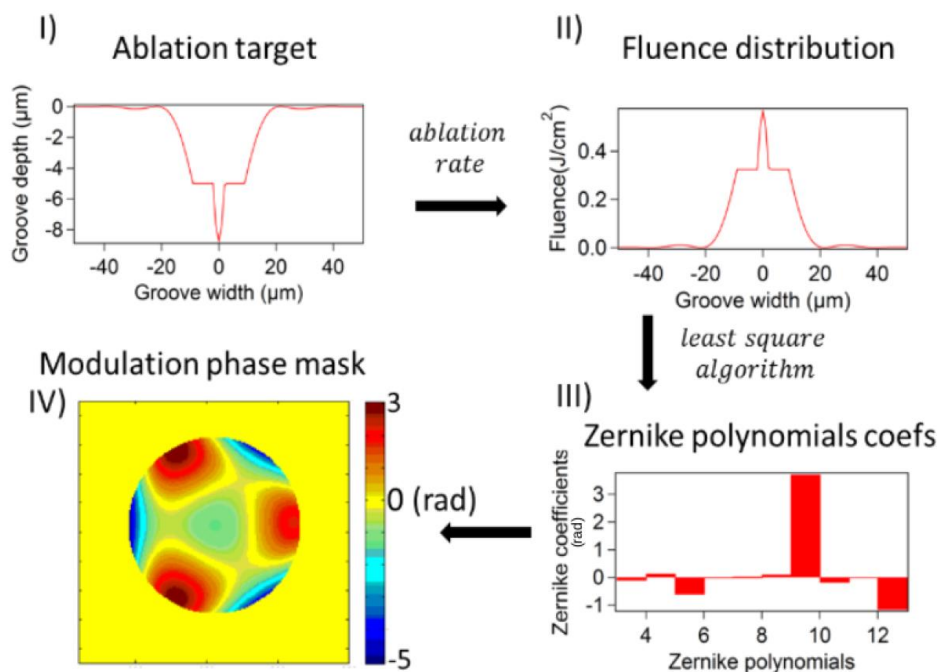


Figure 2: Calculation strategy for the modulation phase mask I) desired groove profile II) numerical calculation of corresponding fluence distribution based on the empirical ablation rate [11] III) Zernike polynomials coefficients obtained by least square fitting from II) IV) corresponding phase mask obtained numerically that can be applied to the phase modulator. The number of optimized Zernike polynomials can be adjusted according to the performances of the phase modulator.

The optimization algorithm consists of a least square fitting method coupled to a Fresnel propagation code. The least square fitting algorithm iteratively optimizes a vector of Zernike polynomials coefficients C_j (radians) of the wavefront function in radians $W(r,\theta) = \sum_j C_j Z_j(r,\theta)$ where r and θ are polar coordinates on the unity disk and $Z_j(r,\theta)$ a Zernike polynomial following the Noll's sequential indices convention in

[13]. At each iteration, the intensity is numerically calculated for the current C_j and the 2D root mean square (RMS) error ϵ_{RMS} between the calculated intensity $I(i, j)$ and the target intensity $I_t(i, j)$ is evaluated following:

$$\epsilon_{RMS} = \frac{\sum_{i,j} (I(i,j) - I_t(i,j))^2}{\sum_{i,j} I_t(i,j)^2} \quad (\text{Eq. 1})$$

The least square fitting algorithm iteratively minimizes ϵ_{RMS} by optimizing the vector of C_j . The starting vector is constituted of zeros for each Zernike coefficient. Each run of the least square fitting algorithm produces a new vector that is the starting vector for the subsequent run. We have performed 30 to 50 iterations for the results presented hereafter, lasting altogether a few minutes on a standard PC. We mention here that we have also used a simulated annealing approach with very similar phase mask results requiring however a few hundreds of iterations (thus lasting a few tens of minutes on the same PC). The stopping point of the algorithm was defined by the user, when the ϵ_{RMS} started to show little improvement (less than a few %).

The least square fitting method (see Figure 2) determines the C_j by iteratively reducing ϵ_{RMS} to numerically determine the C_j yielding the desired beam shaping. The optimization is implemented from the third to the twentieth polynomials as the first (piston) and second (tilt) do not modify the shape of the diffracted beam. The piston only creates a constant phase shift equal for every part of the incident beam, and the tilt spatially shifts the diffracted beam.

We underline here that the least square fitting algorithm is not employed with a wavefront sensor for an experimental verification of the applied phase mask on the laser wavefront as for adaptive beam shaping. Instead, the least square fitting method is used for an optimization of the C_j , i.e the calculation of the phase mask. The corresponding calculated phase mask is applied to the optical valve that modulates the femtosecond laser wavefront. The experimental verification of the beam shaping success is conducted by recording the laser intensity distribution in the focal plane of a lens on a CCD sensor. Micro grooves were machined by scanning the shaped beam on the steel sample at a speed of 25mm/s with 500 passages.

5.1.2 Results and discussion

5.1.2.1 Phase mask calculations

The numerical results of optimization of C_j to generate a phase mask producing a top hat intensity distribution in the far field are shown in Figure 3. The target includes the point spread function associated with the focusing lens by a convolution. The influence of number of optimized C_j on the beam shaping accuracy is numerically studied. As the top hat distribution has a circular symmetry, we have used only polynomials with a spherical symmetry, i.e defocus and spherical aberrations (C4, C11 and so on). When calculating the phase mask generating a top hat distribution with a minimum number of Zernike coefficients (see Figure 3 first and second rows), we were not able to lower the 2D ϵ_{RMS} between the top hat target and the calculated intensity below 6%. When using just one Zernike coefficient (defocus - Noll's index C4), it is clear that a top hat distribution is out of reach as adding an aberration of defocus simply enlarges the spot size in the geometrical focal plane of a lens, see Figures 3(b) and 3(c). In that case, the algorithm finds a coefficient that enlarges the spot size to its best fit with the top hat distribution yielding a ϵ_{RMS} of 11%. When the optimization is conducted on the 3 first spherical Zernike polynomials coefficients, the ϵ_{RMS} drops to 6.4%, see Figures 3(e) and 3(f). When 5 coefficients are involved, the performance increases with a reduced root mean square errors to 3.1%, see Figures 3(h) and 3(i). The corresponding optimized phase masks are shown in Figures 3(a), 3(d), and 3(g). Clearly, this numerical study shows that by using an increased number of optimized C_j , the beam shaping quality is superior in the case of the top hat target.

Additional results are depicted on Figure 4 for the top hat 4(a) and the three-steps 4(b) intensity profiles. The number of optimized C_j was 5 and 10 respectively. The number of optimized C_j was determined after several trials of the optimization with various number of C_j just as for Figure 3.

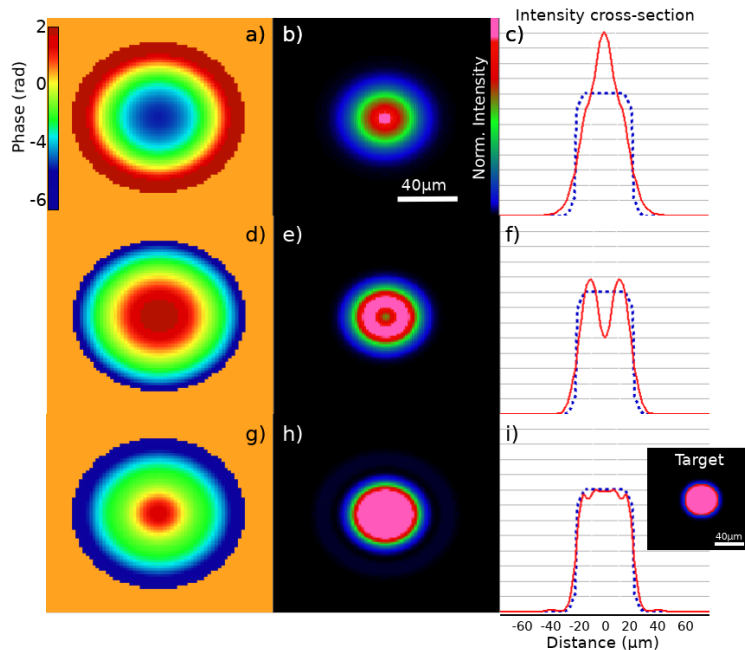


Figure 3: *Numerical results of phase mask calculation through optimization of C_j to achieve a top hat disk intensity distribution for an increasing number of optimized C_j (due to the circular symmetry of the target, only the spherical C_j terms were included here). a) d) and g) Optimized calculated phase modulation shown on the unit circle, b) e) and h) optimized calculated intensity distribution, c), f) and i) cross section of the intensity distribution compared with the target shown in the inset bottom right. First row, optimization of the first spherical term C_4 alone (defocus) yielding a ϵ_{RMS} of 11%. Second row, optimization with the 3 first spherical terms yielding 6.4% ϵ_{RMS} . Third row, with the 5 first spherical terms yielding 3.1% ϵ_{RMS} .*

Here also, the targets include the point spread function influence. The ϵ_{RMS} between the target and the intensity distribution obtained after phase mask optimization is below 5% in both cases. We point out here that the ϵ_{RMS} is calculated slightly differently for the three steps shape. This target comes from a desired ablation profile obtained by beam scanning on a surface. Thus, the calculated intensity levels are accumulated along the direction of beam scanning yielding a vector of accumulated intensity levels. The ϵ_{RMS} is calculated following (Eq. 1) in only one dimension. The benefit of the method is that the number of optimized C_j can be tuned according to the SLM or DM's ability to achieve high orders of Zernike polynomials. Naturally, for a SLM or a DM with a limited number of correctly reproduced Zernike polynomials, some intensity targets may remain out of reach. The Figure 4(c) addresses this point for the three-steps target intensity and the top hat target. Figure 4 (c) is a numerical calculation of the dependence of best attainable ϵ_{RMS} with the number of C_j . ϵ_{RMS} decreases with the number of optimized C_j for both targets. This result strengthens the intuitive expectation that the more C_j are optimized, the more precise the beam shaping is. Noteworthy, a higher number of optimized C_j is required to obtain a satisfactory three-steps profile (ϵ_{RMS} below 5% for 10 C_j and more), than for the top-hat profile (ϵ_{RMS} below 5% for 4 C_j and more). As a rule of thumb, one may infer that a more complex target (e.g with multiple fluence levels, as for the three-steps profile) requires a higher number of optimized C_j than a 'simple' target.

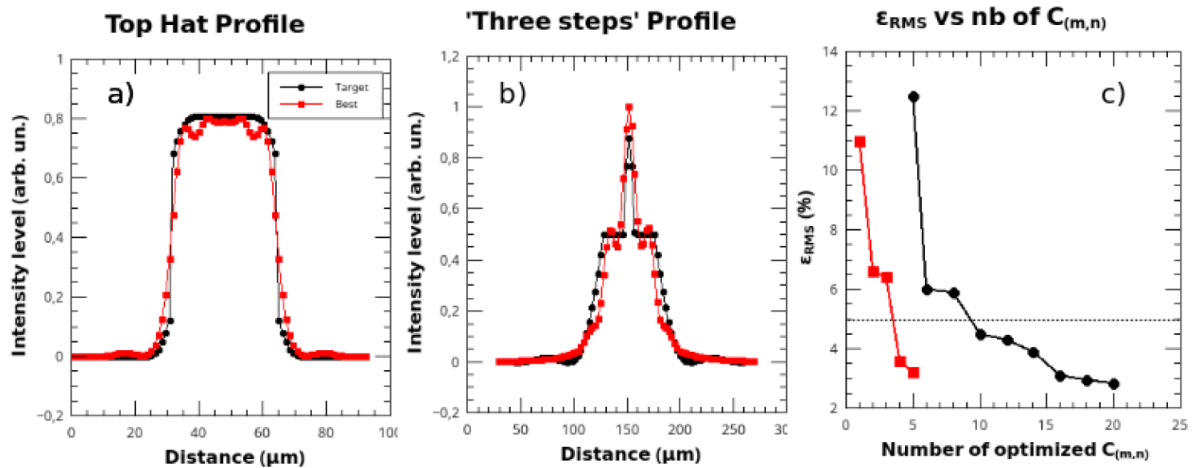


Figure 4: Numerical results of phase mask calculation through optimization of C_j . Comparison of the calculated intensity cross section (red squares) and the target (black disks) for a top-hat distribution a) and 'three steps' intensity distribution b) at the focal plane of a lens. c) Evaluation of the best attainable RMS error ϵ_{RMS} with the number of C_j involved in the optimization for the top-hat (red squares) and three-steps (black disks) target. A higher number of optimized C_j is required to obtain a satisfactory three-steps profile (ϵ_{RMS} below 5% for 10 C_j and more), than for the top-hat profile (ϵ_{RMS} below 5% for 4 C_j and more).

Though, a detailed study of this possible trend is outside the scope of this paper. In practice, the number of optimized C_j is a trade-off between a sufficiently low ϵ_{RMS} numerically and the number of C_j correctly reproduced by the SLM.

Among the limitations of the proposed technique, one should mention the reduction of the calculation performance when reducing the number of Zernike coefficients. Also, the computation cost may greatly increase for a large number of C_j and high resolution modulator requiring high sampling rates for the beam propagation calculations. Also, we mention here that this method requires that the phase modulator to be well described by its ability to reproduce Zernike polynomials [3,14] or other functions forming a basis (e.g spatial modes of a DM [16]) on which the same optimization can be conducted.

5.1.2.2 Experimental intensity profiles and surface processing

Experimental intensity distributions are compared to calculated distributions in Figure 5. The C_j represented on Figure 2 (III) and the phase mask represented on Figure 2 (IV) are those that permitted to obtain the experimental shaped beam on Figure 5(b). The intensity distributions are close to the theoretical ones, although residual aberrations of the optical system worsen the comparison. The spatially shaped beam in a) was obtained by applying 3.7 of vertical trefoil (C_9), -1.17 of 1st order spherical aberration (C_{11}) and -0.61 of vertical astigmatism (C_6). The spatially shaped beam in c) was obtained by applying 2.3 of astigmatism in the x direction (C_5), -3.7 of astigmatism in the y direction (C_6), 0.3 of coma in the y direction (C_7), -0.8 of coma in the x direction (C_8) and 2.8 of 2nd order astigmatism in the x direction (C_{13}). The RMS error between experimental (a) and calculated (b) right spatial is calculated as follows. We recall that the scope of this beam shaping is to generate a groove with a controlled section (three-steps shape). For that, the beam is translated during laser machining along the horizontal direction of Figure 5. Therefore, for both calculated and experimental beam profiles, a sum of the intensity levels along the scanning direction is achieved, yielding an accumulated intensity profile, similarly to our previous work [11]. The RMS error is then calculated between the two profiles and is below 3%.

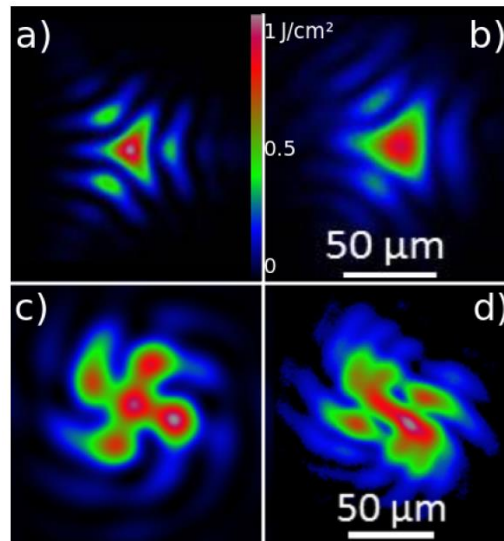


Figure 5: *a), c) theoretical and b), d) experimental intensity distributions of spatially shaped beams in the processing focal plane obtained with phase modulation by the SLM. The beam shape in a) is the intensity distribution that permits to generate a three step shaped micro-groove by scanning the beam on the steel surface along the horizontal direction of this Figure. The Zernike polynomials coefficients C_j permitting to obtain a) are represented in Figure 2 (III) and the corresponding phase in Figure 2 (IV).*

This is a sufficient precision for the surface machining reported hereafter. We underline here that the experimental verification does not require any wavefront sensor, nor adaptive optics loop, which eases the applicability of this method. Naturally, as for any wavefront modulation system, the experimental beam shaping quality can be improved by using an adaptive loop for corrections of the aberrations of the optical system (e.g as we have previously employed [19], [21]). This correction can also be done with the help of Zernike polynomials [14], [22]. However, this not the scope of this paper that presents a phase mask calculation based on Zernike polynomials as an alternative to more common techniques (Iterative Fourier Transform Algorithm, Lens an gratings...) and demonstrate its applicability to surface machining. Also, this would add complexity to the experimental set up by adding a wavefront sensor and running the adaptive loop. Lastly, the obtained beam shaping quality is more than sufficient for the surface machining application that is discussed hereafter.

To illustrate the potential of this technique in surface machining, some surface processing results (grooves and dimples) achieved using this beam shaping technique are presented in Figure 6. With rather low peak fluences (below 1 J/cm²), the interaction takes place in the gentle ablation regime where the ablation shows very low collateral effects [20]. It is well-known that a variety of detrimental effects take place during the light matter interaction e.g nonlinear propagation in the air before reaching the target [23], heat accumulation or particle shielding effect in the case of multiple pulses irradiation [24] with consequences on the energy coupling efficiency and on the post-irradiation surface topology. However, using the empirical fluence/ablation depth relationship presented above is sufficient to assess for the efficiency of the laser beam shaping technique presented here. Moreover, the fairly low repetition rate (5 kHz), peak fluence (1 J/cm²) and pulse energy puts the interaction on steel in a regime where any nonlinear propagation, heat accumulation or particle shielding effects can be neglected [23], [24].

Figure 6 shows an example of micro-groove (a) and dimples (b) machined on steel observed

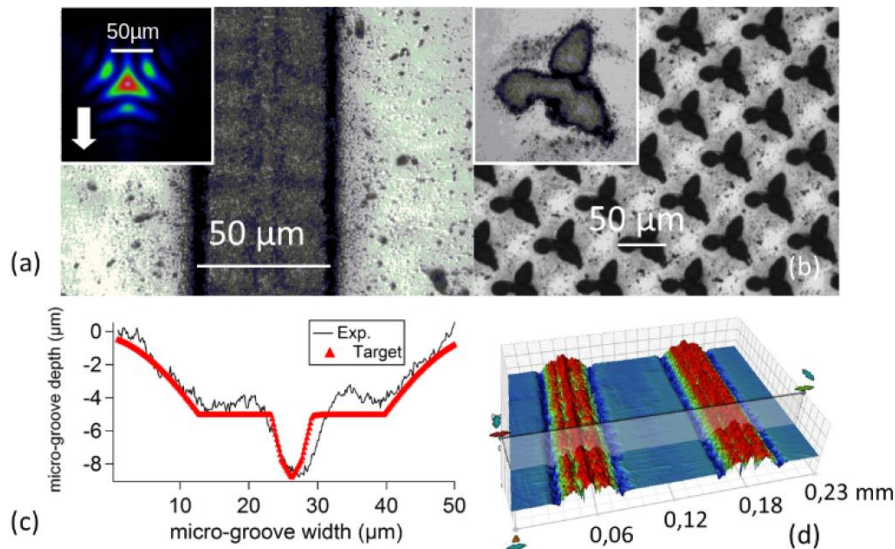


Figure 6: *a): "three-steps" shape micro-groove (optical microscopy) processed by translating the spatially shaped beam illustrated in the insert corresponding to the beam in Figure 5 (b), b): micro-dimples achieved with the same beam (zoom in the insert). c) horizontal profile of the micro-groove (black line) a) compared to the targeted ablation profile (red triangles), RMS error is below 4%. d) corresponding injected polycarbonate topology (interferometric microscopy).*

by optical microscopy. The inset shows the experimental beam profile. The horizontal profile of the micro-groove (a) compares well to the ablation target in Figure 6(c). The goal here is to obtain a three-steps shaped groove. The micro-groove is obtained by translating the beam in the insert in Figure 6(a) along the white arrow at a speed of 25mm/s. The desired three-steps section appears clearly. The RMS error between these the target profile (red triangles) and the actual micro-groove profile (black line) is below 4%. We point out here that the beam was translated with respect to the sample surface with the scanner head while keeping small scanning angles to avoid beam distortions at high scanning angle. In practice the laser-induced micro grooves appeared uniform all along their length (2 cm). The spatially shaped beam was also implemented to generate dimples shown in Figure 6(b). The resulting three-steps cross sectional profile can not be easily obtained without spatial shaping considering the different intensity levels inside the distribution. These ablation profiles have a strong interest in machining injection molds to confer specific wettability properties on polymer parts. A detailed study of these surface effects will be the subject of a future report. We point out here that this technique is not limited to ultrafast lasers as it relies on a modulation of the spatial wavefront. Indeed, lasers having a thinner spectral bandwidth are more adapted to spatial beam shaping [25]. However, the possibility offered by ultrafast lasers to finely control the ablated layer with the number of pulses and the laser fluence level makes easier the illustration of the possibility to control the ablation profile according to a user-defined fluence distribution, which is a key element of this report.

5.1.3 Conclusion

We report on an efficient method to implement Zernike polynomials for ultrafast laser machining of surfaces, and experimentally demonstrate its efficiency with an optically addressed spatial light modulator. An wavefront modulation function resulting from the sum of different balanced Zernike polynomials is used to modulate the spatial phase of an incident femtosecond beam. The weight of each polynomial is determined by a least square algorithm to fit a user defined target intensity, matching an arbitrary ablation profile. This method allows for unique machining profiles very difficult to reproduce without spatial tailoring because of the different intensity levels inside the distribution. Thanks to the possibility to adjust

the number of optimized Zernike coefficients, it can be implemented taking into account the optical performance of the phase modulator. Microtexturations with arbitrary profiles are achieved using this technique on steel injection molds for the fabrication of polymer objects.

Acknowledgments

We gratefully thank Kassem Saab and Razvan Stoian for fruitful discussions. The financial support of ANR Topoinjection (ANR-13-RMNP-0010) and Equipex Manutech-USD (ANR-10-EQPX-36-01) are gratefully acknowledged.

References

- [1] B. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. von Alvensleben, and A. Tuennermann, “Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids,” *Appl. Phys. A* 63, 109–115 (1996).
- [2] Y. D. Maio, J. Colombier, P. Cazottes, and E. Audouard, “Ultrafast laser ablation characteristics of pzt ceramic: Analysis methods and comparison with metals,” *Opt. Lasers Eng.* 50, 1582–1591 (2012).
- [3] X. Zhu, A. Y. Naumov, D. M. Villeneuve, and P. B. Corkum, “Influence of laser parameters and material properties on micro drilling with femtosecond laser pulses,” *Appl. Phys. A* 69, S367–S371 (1999).
- [4] S. Hasegawa, Y. Hayasaki, and N. Nishida, “Holographic femtosecond laser processing with multiplexed phase fresnel lenses,” *Opt. Lett.* 31, 1705–1707 (2006).
- [5] A. Jesacher and M. J. Booth, “Parallel direct laser writing in three dimensions with spatially dependent aberration correction,” *Opt. Express* 18, 21090–21099 (2010).
- [6] C. Mauclair, D. Pietroy, Y. D. Mao, E. Baubeau, J.-P. Colombier, R. Stoian, and F. Pigeon, “Ultrafast laser micro-cutting of stainless steel and pzt using a modulated line of multiple foci formed by spatial beam shaping,” *Opt. Lasers Eng.* 67, 212–217 (2015).
- [7] C. Mauclair, G. Cheng, N. Huot, E. Audouard, A. Rosenfeld, I. V. Hertel, and R. Stoian, “Dynamic ultrafast laser spatial tailoring for parallel micromachining of photonic devices in transparent materials,” *Opt. Express* 17, 3531–3542 (2009).
- [8] J. P. Parry, R. J. Beck, J. D. Shephard, and D. P. Hand, “Application of a liquid crystal spatial light modulator to laser marking,” *Appl. Opt.* 50, 1779–1785 (2011).
- [9] S. Hasegawa and Y. Hayasaki, “Adaptive optimization of a hologram in holographic femtosecond laser processing system,” *Opt. Lett.* 34, 22–24 (2009).
- [10] M. Silvennoinen, J. Kaakkunen, K. Paivasaari, and P. Vahimaa, “Parallel femtosecond laser ablation with individually controlled intensity,” *Opt. Express* 22, 2603–2608 (2014).
- [11] C. Mauclair, S. Landon, D. Pietroy, E. Baubeau, R. Stoian, and E. Audouard, “Ultrafast laser machining of micro grooves on stainless steel with spatially optimized intensity distribution,” *J. Laser Micro Nanoen.* 8, 11–14 (2013).
- [12] V. Arrizón, U. Ruiz, R. Carrada, and L. A. González, “Pixelated phase computer holograms for the accurate encoding of scalar complex fields,” *J. Opt. Soc. Am. A* 24, 3500–3507 (2007).
- [13] R. J. Noll, “Zernike polynomials and atmospheric turbulence,” *J. Opt. Soc. Am.* 66, 207–211 (1976).
- [14] A. Jewel, V. Akondi, and B. Vohnsen, “A direct comparison between a mems deformable mirror and a liquid crystal spatial light modulator in signal-based wavefront sensing,” *J. Eur. Opt. Soc, Rapid Publ. A* 8 (2013).
- [15] L. Zhu, P.-C. Sun, D.-U. Bartsch, W. R. Freeman, and Y. Fainman, “Wave-front generation of zernike polynomial modes with a micromachined membrane deformable mirror,” *Appl. Opt.* 38, 6019–6026 (1999).
- [16] E. J. Fernández and P. Artal, “Membrane deformable mirror for adaptive optics: performance limits in visual optics,” *Opt. Express* 11, 1056–1069 (2003).
- [17] K. Nemoto, Y. kazu Kanai, T. Fujii, N. Goto, and T. Nayuki, “Transformation of a laser beam intensity profile by a deformable mirror,” *Opt. Lett.* 21, 168–170 (1996).
- [18] C. Schulze, A. Dudley, D. Flamm, M. Duparré, and A. Forbes, “Reconstruction of laser beam wavefronts based on mode analysis,” *Appl. Opt.* 52, 5312–5317 (2013).
- [19] N. Sanner, N. Huot, E. Audouard, C. Larat, J.-P. Huignard, and B. Loiseaux, “Programmable focal spot shaping of amplified femtosecond laser pulses,” *Opt. Lett.* 30, 1479–1481 (2005).
- [20] P. Mannion, J. Magee, E. Coyne, G. O. Connor, and T. Glynn, “The effect of damage accumulation behaviour on ablation thresholds and damage morphology in ultrafast laser micro-machining of common metals in air,” *Appl. Surf. Sci.* 233, 275–287 (2004).

- [21] N. Sanner, N. Huot, E. Audouard, C. Larat, P. Laporte, and J. Huignard, "100-khz diffraction-limited femtosecond laser micromachining," *Appl. Phys. B* 80, 27–30 (2004).
- [22] J. Hahn, H. Kim, K. Choi, and B. Lee, "Real-time digital holographic beam-shaping system with a genetic feedback tuning loop," *Appl. Opt.* 45, 915–924 (2006).
- [23] D. Pietroy, E. Baubeau, N. Faure, and C. Mauclair, "Intensity profile distortion at the processing image plane of a focused femtosecond laser below the critical power: analysis and counteraction," *Opt. Lasers Eng.* 66, 138–143 (2015).
- [24] A. Ancona, F. Röser, K. Rademaker, J. Limpert, S. Nolte, and A. Tünnermann, "High speed laser drilling of metals using a high repetition rate, high average power ultrafast fiber cpa system," *Opt. Express* 16, 8958–8968 (2008).
- [25] C. J. Zapata-Rodríguez and M. T. Caballero, "Ultrafast beam shaping with high-numerical-aperture microscope objectives," *Opt. Express* 15, 15308–15313 (2007).

Notations utilisées dans les annexes

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 Styène
AFM	Microscope à Force Atomique
b	pente de log en fonction de log δ (similaire à la correction de Rabinowitch)
c	Chaleur spécifique
COC	Copolymère cyclo-oléfine
CrN	Nitruure 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
$F_é$	Force nécessaire à l'éjection de la pièce
$FOTS$	revêtement fluorotétrichlorosilane
FS	revêtement fluorosilane
$GD-OES$	Spectroscopie à décharge lumineuse
$h_{r, R}$	Hauteur de réplique (sur la pièce), r, du motif initial (sur le moule) R
HSQ	Revêtement Hydrogen Sisesquioxane
<i>indice m</i>	Concerne le moule
<i>indice p</i>	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 nitruure 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

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

Elaboration de surfaces texturées par micro-injection de polymères thermoplastiques : analyse critique des paramètres et de la dynamique du procédé, apport des caractérisations in operando.

RESUME : La fonctionnalisation des surfaces des pièces plastiques permet de répondre à des cahiers des charges innovants sans utilisation de solvants ou de traitements chimiques. Une large gamme de propriétés est réalisable allant des propriétés optiques à des améliorations techniques concernant la mouillabilité, la gestion des frottements ou l'adhésion. La solution envisagée pour répondre à une production de masse à coût maîtrisé est la réplique par injection plastique d'une empreinte de moule microtexturée. Cependant, le principal challenge est le changement d'échelle qui existe entre une pièce de dimension dite « macro » (quelques cm³ et plus) et des microtextures de quelques dizaines de micromètres. Cette méthode de fabrication impose de contrôler la réplique des textures durant l'injection et donc de comprendre et maîtriser le comportement de la matière durant sa mise en œuvre. Afin de répondre à cette problématique, un outillage de visualisation instrumenté, comportant deux empreintes de formes différentes, permettant une analyse in operando des paramètres de mise en œuvre a été conçu et développé. Une méthodologie de réglage originale a été utilisée et a permis de mettre en évidence qu'à partir d'une valeur seuil de vitesse d'injection, les paramètres température outillage et pression de maintien ont un rôle secondaire dans la réplique de microtextures de 30 µm de profondeur. En effet, la viscosité in operando du polymère amorphe injecté, diminue fortement lors de l'augmentation de la vitesse de cisaillement. La prédiction de remplissage d'une microcavité en simulation rhéologique nécessite une analyse poussée des conditions limites du calcul. Une méthodologie d'ingénierie inverse, couplée à l'utilisation des mesures des vitesses d'écoulement effectuées avec le dispositif de visualisation développé, a permis la mise en évidence de l'importance de la détermination du coefficient d'échange thermique, h_{ic} . Une bonne corrélation, des hauteurs de remplissage d'une microrrainure (de 370 µm de large et un rapport de forme de 3,6), entre les simulations numériques avec le logiciel Moldflow et les expérimentations, a été obtenue avec une valeur $h_{ic} = 30\ 000\ \text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ dans la phase de remplissage, affectée aux mailles de la microcavité.

Mots clés : Micro-injection, microtextures, acrylonitrile butadiène styrène, mesures in operando, visualisation, simulation numérique.

Textured surface elaboration by thermoplastic polymer micro-injection molding: critical analysis of process parameters and dynamics, contribution of in operando characterizations.

ABSTRACT: Functionalization of plastic part surfaces enables us to meet an innovative technical requirement without the use of solvents or chemical treatments. A wide range of properties are achievable, ranging from optical properties to technical improvements in wettability, friction management or adhesion. The considered solution to respond to the problem of mass production at a controlled price is manufacturing using a micro-textured mold with an injection molding machine. However, the main challenge is the change in scale, between a "macro part" (a few cm³ or more) and a micro-texture which is a few tens of micrometers. This manufacturing requires controlling texture replication during the injection cycle and therefore understanding and mastering the material's behavior during the process. In order to solve this problem, an instrumented visualization mold, made up of two different shapes of cavity, has been designed and developed. This mold allowed for an in operando analysis of the process parameters. An innovative setting methodology was used and highlighted that above a certain injection velocity threshold, the mold temperature and holding pressure parameters held a secondary role in the 30µm micro-texture replication. Indeed, the in operando viscosity of the injected amorphous polymer drastically decreases as the shear rate increases. The rheological simulation filling forecast of this micro-feature requires an in-depth analysis of the boundary conditions of the calculation. A reverse engineering methodology, linked with the use of the flow velocity measurements in the visualization mold, highlighted the importance of determining the heat transfer coefficient h_{ic} . A good correlation of the filling height of a micro-texture (370 µm wide and a 3.6 aspect ratio) between the rheological simulation with the Moldflow software and the experiments were with a set h_{ic} of 30 000 W.m⁻².K⁻¹ during the filling phase set on the micro-feature's meshes.

Keywords: Micro-injection, micro-textures, Acrylonitrile Butadiene Styrene, in operando measures, visualization, numerical simulation.

AUTORISATION DE SOUTENANCE

Vu les dispositions de l'arrêté du 25 mai 2016,

Vu la demande du directeur de thèse

Monsieur S. BENAYOUN

et les rapports de

Mme E. PEUVREL-DISDIER
Chargée de recherche CNRS - MINES ParisTech – CEMEF - 1 rue Clause Daunesse –
CS 10207- 06904 Sophia Antipolis

et de

M. G. REGNIER
Professeur - ENSAM - Laboratoire PIMM – Groupe Polymères & Composites –
151 bd de l'Hôpital - F-75013 Paris

Madame BRULEZ Anne-Catherine

est autorisée à soutenir une thèse pour l'obtention du grade de **DOCTEUR**

Ecole doctorale MATERIAUX

Fait à Ecully, le 12 juillet 2021

P/Le directeur de l'E.C.L.
Le directeur des Formations



Grégory VIAL