

# Etude expérimentale de la mise en forme de composants micro-structurés en matériaux composites CNT/PMMA par estampage à chaud

J. Zhang<sup>a</sup>, J-C. Gelin<sup>a</sup>, et M. Sahli<sup>a</sup>

a. Institut FEMTO-ST, Départ. Mécanique Appliquée, 24, chemin de l'épitaïphe, 25000 Besançon France.

## Résumé :

L'estampage à chaud des polymères et polymères chargés de microparticules peut être utilisé pour réaliser des microcomposants fonctionnels. Le principe consiste à porter à chaud une plaque thermoplastique à une température proche voisine de la température de transition vitreuse du polymère pour réaliser des répliques micro-structurées. La présente étude vise à analyser les possibilités de réplification, pour des polymères chargés de nanotubes de carbone. Une analyse des propriétés rhéologiques et mécaniques des composites (CNT/PMMA) a été réalisée et est discutée. Des composites à base de polymères amorphes ont été élaborés pour différents taux de charge. Enfin, une analyse qualitative et quantitative par microscopie mécanique à balayage a été réalisée sur les composants micro-structurés afin d'apprécier la quantité de réplification.

## Abstract:

The hot embossing of polymers and polymers filled with micro-particles can be used to realize functional micro-components. The idea is to heat a thermoplastic plate to reach a temperature close to the glass transition temperature of the polymer to get micro-structured replicas. This study analyzes the possibilities of replication by using hot embossing which is applied to polymers loaded with carbon nanotubes. In this contribution, an analysis of rheological and mechanical properties of composites (CNT/PMMA) was performed and discussed. Composites based on polymer with amorphous structure were prepared at different loading rates. Finally, a qualitative and quantitative analysis by scanning mechanical microscopy was performed on micro-structured components and compared to the mold cavity profiles.

**Mots clefs :** estampage à chaud, polymères, mélangeage, rugosité, nanotubes en carbone.

## 1 Introduction

Ces dernières années, parmi les nombreux procédés de mise en forme des polymères thermoplastiques, le moulage par injection, le coulage du PDMS et l'estampage à chaud se sont imposés comme procédés intéressants pour la fabrication de composants de très petites tailles, de formes complexes et de nature très variées, et ce à moindres coûts [1-3]. Ces techniques sont souvent employées pour la fabrication des micro-composants et des systèmes micro-fluidiques [4]. Dans cette analyse, l'estampage à chaud a été choisi comme procédé de réplification pour la fabrication de microcomposants polymères, du fait des possibilités d'obtenir des empreintes à hautes résolutions. Dans le procédé d'estampage à chaud, une pré-compression est dans un premier temps imposée pour mettre le moule micro-structuré et le substrat thermoplastique en contact. Ensuite, un chauffage est appliqué afin de porter l'ensemble, moule/polymère à une température de mise en forme supérieure à la température de transition vitreuse du polymère. A ce stade, le polymère devient déformable. L'application d'une pression suffisante permet au substrat thermoplastique de prendre une nouvelle forme en conformité avec la topographie de la surface du moule micro-structuré. Enfin, après refroidissement, le moule et le polymère sont ensuite séparés laissant sur la plaque de polymère, la forme imposée par estampage à chaud (Figure 1).

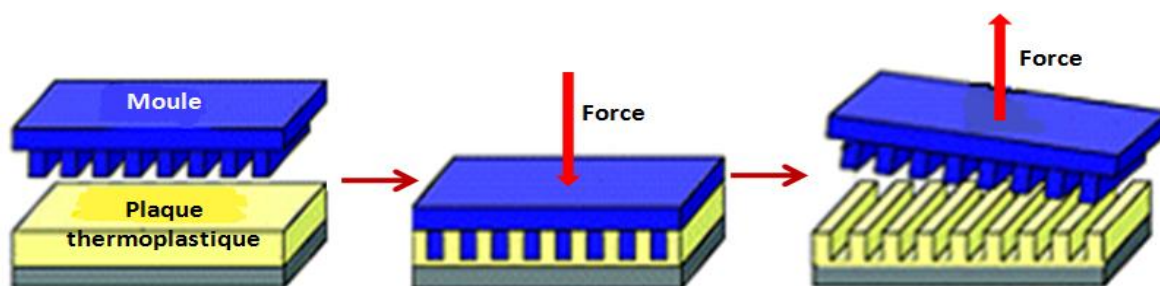


FIG. 1 Schéma descriptif des différentes étapes de mise en forme par estampage à chaud [5].

Récemment, les nanotubes de carbone (NTC) ont fait l'objet d'une attention particulière en raison de leurs propriétés physiques remarquables [6, 7]. La combinaison de leurs propriétés mécaniques, thermiques et électriques y compris en densités très faibles dans un mélange à base de polymères thermoplastiques, permet de produire des composants mécaniques fonctionnels de haute performance. Ces composites sont constitués d'une phase conductrice électrique (polymère + charges) et d'une matrice polymère isolante. Dans ce contexte, notre contribution vise à étudier les propriétés mécaniques de composants micro-structurés en composites à base de polymères chargés de nanoparticules. Dans cet objectif, des mélanges homogènes de polymères PMMA avec des taux de charge compris entre 1 et 20% de nanotubes de carbone ont été élaborés et caractérisés. Une analyse quantitative et qualitative associée au procédé d'estampage à chaud a été conduite, pour évaluer l'étape de remplissage et la qualité finale de réplifications par microscopie mécanique à balayage.

## 2 Matériaux et procédures expérimentales

### 2.1 Matériaux

Le Polyméthylméthacrylate (PMMA) utilisé dans cette étude a été fourni par la société Altuglas<sup>®</sup>, sa densité est égale à 1.19g/cm<sup>3</sup>. Les nanotubes de carbone (MWNT) NC7000 ont été fournis par NANOCYL<sup>™</sup>, leur densité est égale à 0.06g/cm<sup>3</sup> avec une pureté égale à 90%. La morphologie des nanotubes de carbone a été observée par microscopie électronique à balayage (Figure 2).

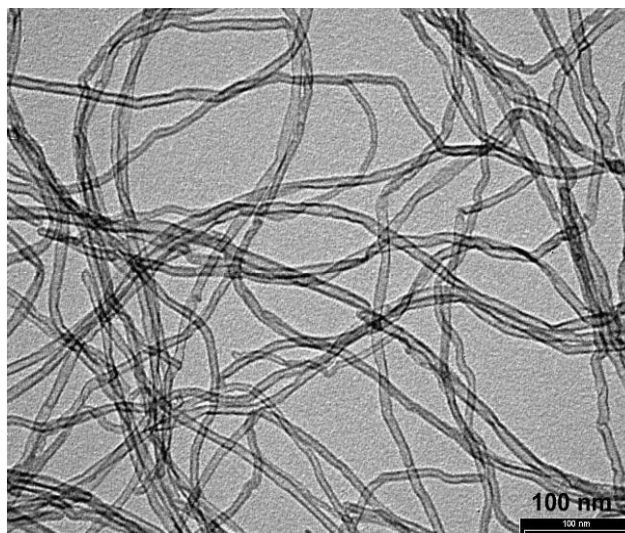


FIG. 2 Photo MEB des nanotubes de carbone NC7000.

### 2.2 Procédures expérimentales

#### 2.2.1 Elaboration des mélanges

La mise au point des mélanges est effectuée à l'aide d'un mélangeur Brabender<sup>®</sup> constitué d'un système bi-vis contrarotative (Figure 3). Les mélanges sont élaborés pour différents taux de charge dans une fourchette comprise entre 1 à 20%, en utilisant les paramètres relatés dans le tableau 1. Le couple PMMA/MWNT a été

introduit progressivement dans un mélangeur à une température égale à 260°C durant 30 minutes. Un séchage du mélange à 80°C pendant 3h est ensuite appliqué en utilisant une étuve pour éliminer l'humidité et faciliter leur dispersion.

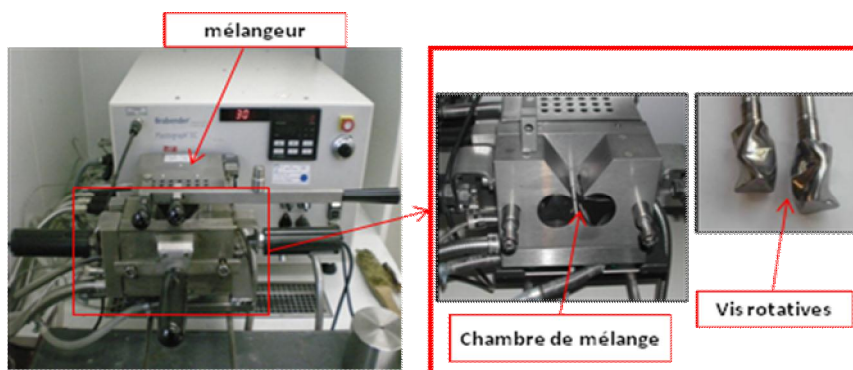


FIG. 3 Photographie du mélangeur Brabender®.

TAB. 1. Paramètres expérimentaux retenus pour élaborer les composites.

Paramètres	Temps de mélangeage	Vitesse de mélangeage	Température de mélangeage
Valeurs	30 min	30 tr/min	260°C

## 2.2.2 Caractérisations rhéologiques et mécaniques

Pour mesurer les propriétés rhéologiques des mélanges polymères-nanotubes, nous avons utilisé un rhéomètre capillaire - Bohlin® bi canal. Le mélange est extrudé à une température égale à 240°C à travers une filière cylindrique à fond plat, de diamètre égal à 1mm et de longueur égale à 16 mm. Les propriétés mécaniques des matériaux composites ont été déterminées à partir d'éprouvettes en forme haltère obtenues par moulage par injection à une température et pression d'injection correspondant respectivement à 240°C et 80 MPa (Figure 4). Des essais de traction uni-axiale ont été réalisés à température ambiante à l'aide d'une machine de traction DMA instrumentée. Une vitesse de déformation égale à  $1.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  a été imposée.

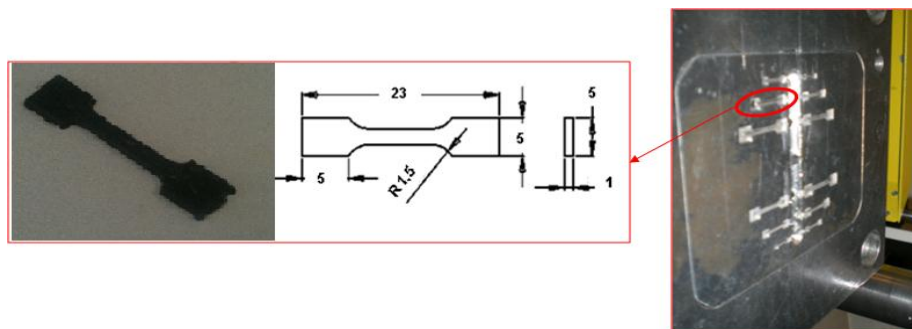


FIG. 4 (a) Epreuves de traction obtenues par moulage par injection, (b) dimensions de l'éprouvette, (c) empreinte de moule.

## 2.2.3 Estampage à chaud

Une presse d'estampage à chaud a été utilisée pour réaliser des composants en matériaux composites. Cette presse est équipée de deux plateaux rigides indéformables de 100x100 mm pouvant être commandés séparément en température, la compression peut être réalisée entre la température ambiante et 250°C. Une série d'essais de compression sur des plaques de dimension égale à 50x50x1 mm<sup>3</sup> a été réalisée en utilisant un moule micro-structuré (Figure 5), par application d'une force variant entre 8 à 12 kN pour une température de mise en forme et un temps de maintien fixé respectivement à 160°C et 2 minutes.

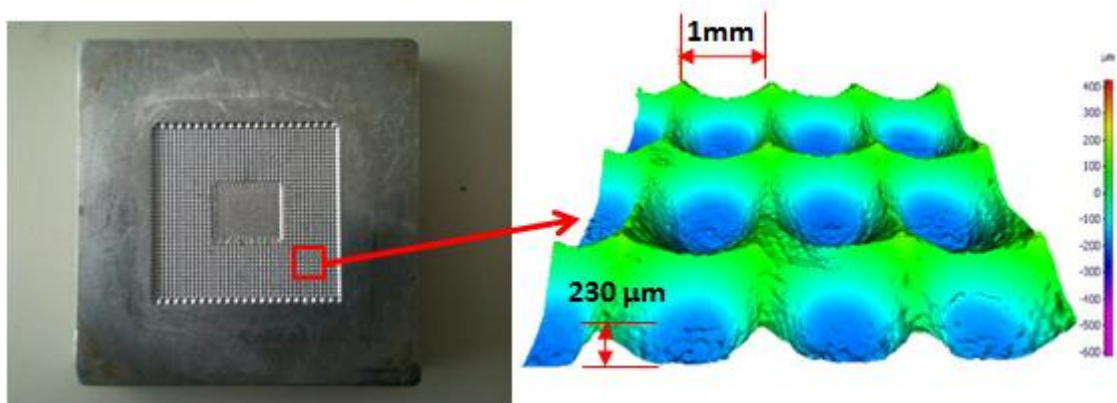


FIG. 5 (a) Moule en Al micro-structuré obtenu par usinage sur une machine à commande numérique (CNC), (b) topographie 3D d'une empreinte du moule.

### 3 Résultats et discussions

#### 3.1 Elaboration des mélanges

Des mélanges ont été élaborés à partir des granules de PMMA de diamètre moyen égal à 3mm avec un taux de charge de nanotubes de carbone comprise entre 1 à 20%. La figure 6 illustre l'évolution du couple de mélangeage en fonction du temps. Les pics de couple observés sont dus à l'introduction de petites quantités de nanotubes de carbone dans mélangeur. On peut remarquer que le mélange avec un taux de charge de 1% correspond au couple d'homogénéisation le plus faible, il atteint une valeur constante égale à 3,5 N.m.

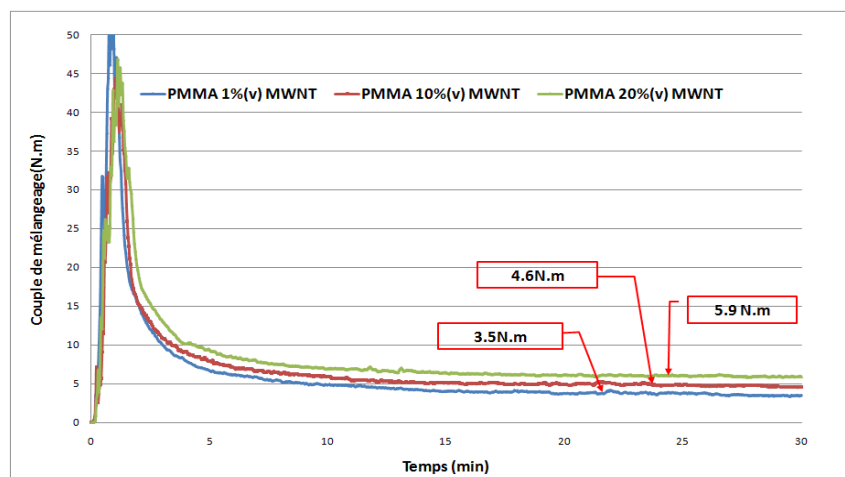


FIG. 6 Evolution du couple de mélangeage en fonction du temps, pour des mélanges élaborés à différents taux de charge à la température de 260°C.

#### 3.2 Caractérisations rhéologiques et mécaniques

Des mesures de viscosité de cisaillement ont été réalisées sur des composites à différents taux de charge grâce à un rhéomètre capillaire. On remarque que la viscosité de cisaillement diminue lorsque le taux de charge diminue (Figure 7a). Cette tendance est la même que celle observée lors de la mesure du couple de mélangeage.

Les résultats des essais de traction sont présentés sur la figure 7b, ils décrivent l'évolution de contraintes normales en fonction des déformations normales pour deux taux de charges différents. On peut observer que la variation du taux de charge en nanotubes de carbone conduit à une augmentation rapide du niveau maximal de la contrainte sensible. L'ajout des nanotubes de carbone permet d'accroître sensiblement les propriétés mécaniques des composants finaux obtenu par estampage à chaud.



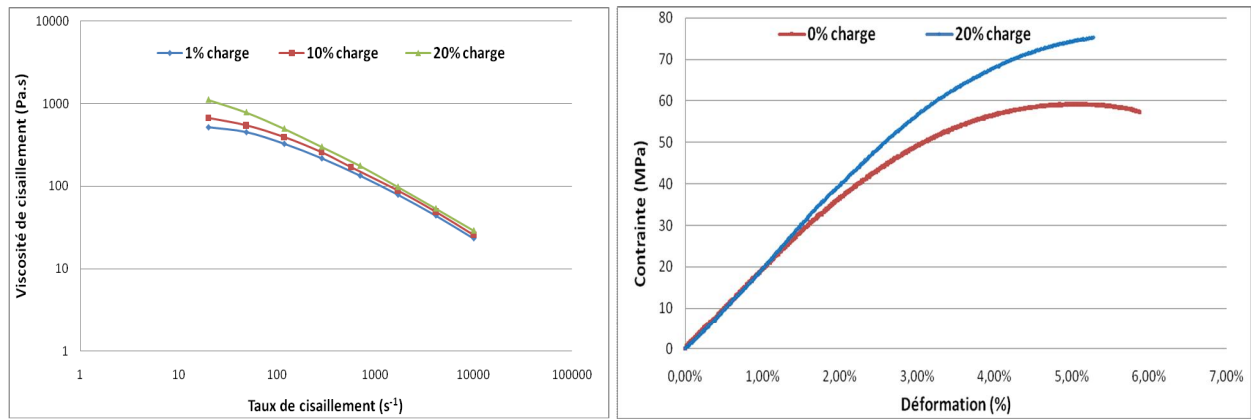


Figure 7 : (a) Evolution de viscosité de cisaillement en fonction du taux de cisaillement pour trois taux de charge en nanotubes de carbone, (b) évolution de la contrainte en fonction de la déformation pour un composite chargé en nanotubes de carbone.

### 3.3 Estampage à chaud

Les résultats des essais d'estampage à chaud sont relatés sur la figure 8 a et b. Ces données ont été obtenues à une température égale à 160°C. Après plusieurs essais, on a constaté que le remplissage est très sensible à la température de mise en forme et au taux de charge en nanotubes de carbone dans le mélange. Cette observation est corrélée à la viscosité du mélange. La figure 9 illustre bien l'évolution du remplissage des cavités de moule en fonction du taux de charge en nanotubes de carbone. Les conditions de réplcation sont correctement validées pour une température et un effet de compression correspondant respectivement à 160°C et 12kN.

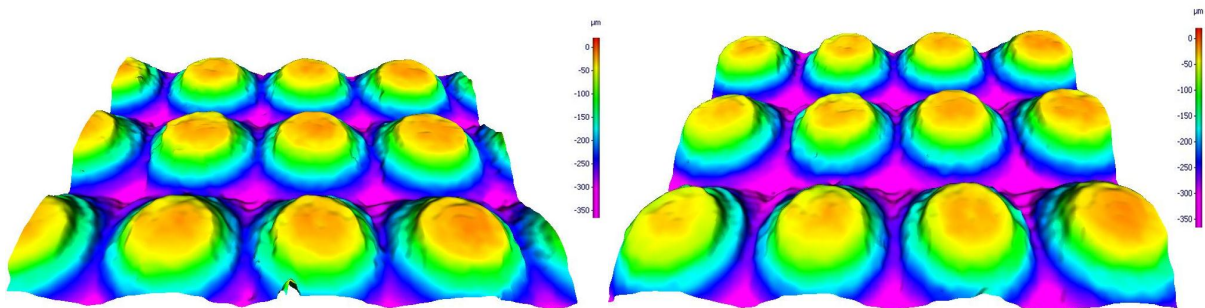


Figure 8. Contours topographiques 3D des répliques en composites chargés en nanotubes de carbone (a) 1% et (b) 20% obtenues par estampage à chaud.

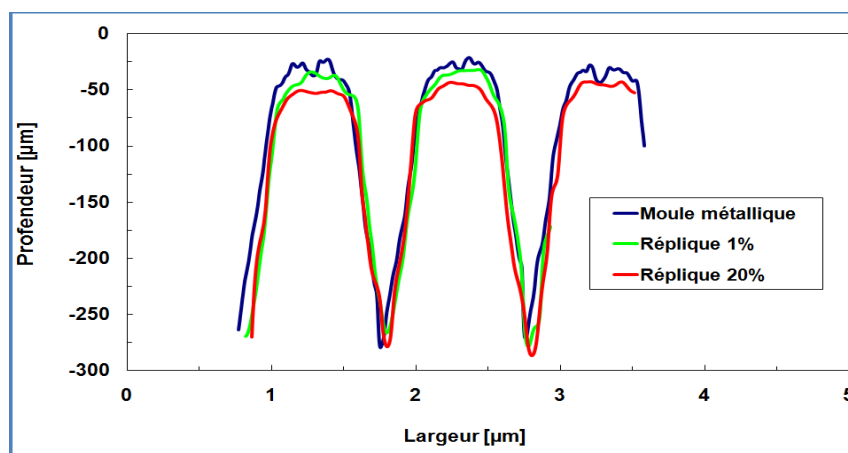


Figure 9. Profil 2D des répliques obtenues par estampage à chaud pour différents taux de charge.

## 4 Conclusion

On montre dans cet article que des matériaux composants PMMA/Nanotubes de carbone, réalisés avec taux de charge en nanotubes de carbone (1%, 10%, 20%) peut être obtenus par mélangeage en utilisant une procédure adéquate, puis ensuite mis en forme par moulage par injection, ou bien encore par compression à chaud. Les caractéristiques rhéologiques ont été déterminées, ainsi que les caractéristiques mécaniques résultantes. On montre également qu'il existe une plage en pression et température qui permet d'obtenir des répliques micro-structurées présentant de bonnes qualités géométriques. Le procédé de micro réplcation par estampage à chaud ouvre la voie à la réalisation au service de composants fonctionnels.

## Références

- [1] Sahli M., Millot C., Roques-Carmes C., Khan Malek C., Barriere T. and Gelin J.C., Quality assessment of polymer replication by hot embossing and micro-injection moulding processes using scanning mechanical microscopy, *Journal of Materials Processing Technology*, 209, 5851-5861, 2009.
- [2] Yu Chuan S., Jatan S., Liwei L., Implementation and analysis of polymeric microstructure replication by micro injection molding, *J. Micromech. Microeng.*, 14, 4156422, 2004.
- [3] McDonald J.C., Duffy D.C., Anderson J.R., Chiu D.T., Wu H., Schueller O.J. A., Whitesides G.M., Fabrication of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane), *Electrophoresis*, 21, 27-40, 2000.
- [4] Becker H., Gärtner C., Polymer microfabrication methods for microfluidic analytical applications, *Electrophoresis*, 21, 12-26, 2000.
- [5] Liu C., Li J.M., Liu J.S., Wang L.D., Deformation behavior of solid polymer during hot embossing process, *Microelectronic Engineering*, 87, 2006207, 2010.
- [6] Thiébaud F., Gelin J.C., Characterization of rheological behaviors of polypropylene/carbon nanotubes composites and modeling their flow in a twin-screw mixer, *Composites Science and Technology*, 70, 6476 656, 2010.
- [7] Ma P.C., Siddiqui N.A., Marom G., Kim J.K., Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review, *Composites: Part A*, 41, 134561367, 2010.