

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

FABRICATION DE STRUCTURES TRIDIMENSIONNELLES DE
NANOCOMPOSITES POLYMÈRES CHARGÉS DE
NANOTUBES DE CARBONE À SIMPLE PAROI

LOUIS LABERGE LABEL

DÉPARTEMENT DE GÉNIE MÉCANIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION DU
DIPLÔME DE PHILOSOPHIAE DOCTOR (Ph.D.)
(GÉNIE MÉCANIQUE)

JUIN 2009



Library and Archives
Canada

Published Heritage
Branch

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque et
Archives Canada

Direction du
Patrimoine de l'édition

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file *Votre référence*
ISBN: 978-0-494-53800-5
Our file *Notre référence*
ISBN: 978-0-494-53800-5

NOTICE:

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

AVIS:

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.


Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Cette thèse intitulée :

FABRICATION DE STRUCTURES TRIDIMENSIONNELLES DE
NANOCOMPOSITES POLYMÈRES CHARGÉS DE NANOTUBES
DE CARBONE À SIMPLE PAROI

présentée par : LABERGE LEBEL Louis

en vue de l'obtention du diplôme de : Philosophiae Doctor

a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de :

M. DUBOIS Charles, Ph.D., président

M. THERRIault Daniel, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. EL KHAKANI My Ali, Doct., membre et codirecteur de recherche

M. BOUKHILI Rachid, Ph.D., membre

M. HUBERT Pascal, Ph.D., membre

Dédicace

À Raquel.

Remerciements

En premier lieu, j'aimerais remercier mon superviseur, le professeur Daniel Therriault, pour m'avoir donné l'opportunité de mener à bien ce projet de recherche passionnant. Son soutien au niveau du financement et des infrastructures a rendu possible l'atteinte de mes objectifs. M. Therriault a fait preuve de générosité par ses nombreux conseils pertinents et sa disponibilité indéfectible. Enfin, il m'a donné l'opportunité d'élargir mon expertise dans toutes sortes de domaines tels que la gestion de projet, l'usinage laser et l'enseignement.

J'aimerais aussi remercier mon codirecteur, le professeur My Ali El Khakani, pour ses conseils, sa collaboration et pour l'approvisionnement en nanotubes de carbone nécessaires au projet. De plus, son expérience a été très utile pour la rédaction des articles.

Le quatrième membre de l'équipe, dans ce projet de recherche, était M. Brahim Aissa. J'aimerais le remercier tout d'abord pour le travail au laboratoire réalisé dans le cadre du projet mais aussi pour sa présence et ses conseils lors de nombreuses discussions durant mon parcours de thèse.

J'aimerais aussi remercier les professeurs Hiroyuki Hamada et Asami Nakai de l'institut technologique de Kyoto pour m'avoir accueilli à l'été 2008, dans le cadre d'un échange chapeauté par la Société japonaise pour la promotion des sciences.

J'aimerais souligner l'apport du professeur Charles Dubois pour des travaux préliminaires sur l'intégration des nanotubes à la matrice de polyuréthane. Il faut aussi

mentionner ici la collaboration de M. Jean-Philippe Masse et Mme Weawkamol Leelapornpisit pour la caractérisation sous TEM des nanotubes et nanocomposites. Le professeur Martin Lévesque a aussi apporté son grain de sel par des discussions enrichissantes.

L'aide reçue de la part du Professeur Bernard Riedl et de son étudiante Mme Caroline Sow de l'Université Laval a été très appréciée pour réaliser les expériences de calorimétrie différentielle sous rayonnement UV. L'appareillage de FED-UV a été réalisé avec l'aide de M. Joseph Lacerte, son aide d'un point de vue technique a assuré l'évolution de la technologie.

J'aimerais remercier mes correctrices pour la révision des textes, Mme Marie-Claude Laberge, en français et Mme Raquel C. Trentin, en anglais.

De nombreux stagiaires ont collaboré de près ou de loin à ce projet de recherche. J'aimerais remercier M. Omar Almincar Paez, M. Benoît Fortin, M. Marc Vaillant, Mme Annie McKen, M. Nicolas Dupras, M. Elie Agha, M. Abdulkarim Lamin et M. Guillaume Godbout. Un merci tout spécial est destiné à mes collègues et amis du groupe de recherche à l'École Polytechnique de Montréal. Ils ont contribué à créer un environnement de travail motivant et passionnant.

Finalement, j'aimerais remercier le Fond québécois de la recherche sur la nature et les technologies et le Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada pour leur support financier qui a permis de mener à bien le projet de recherche présenté dans cette thèse.

Résumé

Partout dans le monde, des recherches de pointe s'effectuent en micro et nanotechnologies en raison de leur extraordinaire potentiel d'applications, dans des domaines aussi variés que les micro systèmes électromécaniques (MEMS), l'électronique organique ou les microstructures de renfort pour l'aérospatiale. Dans ces diverses applications, les nanocomposites polymériques à base de nanotubes de carbone présentent un grand intérêt pour leurs propriétés mécaniques et électriques améliorées comparativement aux résines traditionnelles. Cependant, la recherche dans ce domaine comprend des défis importants pour en arriver rapidement à la fabrication de nouvelles structures nanocomposites performantes, fiables et économiques. Depuis plusieurs années, un grand nombre de procédés de fabrication ont été développés pour la création de structures nanocomposites en une ou deux dimensions (1D/2D) mais rares sont ceux qui peuvent être adaptés à la fabrication de véritables structures fonctionnelles tridimensionnelles (3D). L'objectif principal du projet de recherche présenté dans cette thèse a pour objectif de développer des techniques de fabrication permettant la fabrication de structures nanocomposites 3D à base de nanotubes de carbone à simple paroi (NTCSPs) et d'une matrice de polymère.

La fabrication par écriture directe assistée par rayonnement ultraviolet (FED-UV), rapportée dans cette thèse, permet la création de structures 3D de nanocomposites à base de nanotubes de carbone. La FED-UV consiste en l'extrusion robotisée d'un nanocomposite polymérisant sous UV. La polymérisation rapide des filaments extrudés,

grâce à un rayonnement UV qui suit le point d'extrusion, permet la création de formes filamenteuses 3D.

Les NTCSPs sont synthétisés par ablation laser, purifiés par un traitement à l'acide nitrique et caractérisés dans leurs formes brutes et purifiés par microscopie électronique à transmission et spectroscopie Raman. Le traitement de purification greffe des fonctions chimiques carboxyliques de manière covalente aux parois des NTCSPs, ce qui est indiqué par les observations par spectroscopie photoélectronique aux rayons X. Un nanocomposite comprenant des NTCSPs et du polyuréthane photopolymérisant au rayonnement UV est développé. La méthode d'intégration utilise une fonctionnalisation non-covalente avec la molécule de protoporphyrin de zinc (ZnPP) et un mélangeur à rouleaux pour réduire la taille des agrégats de NTCSPs et disperser les NTCSPs dans le polymère. La viscosimétrie capillaire effectuée sur le nanocomposite montre une augmentation de la viscosité et l'apparition d'un comportement rhéofluidifiant.

La polymérisation rapide sous UV du nanocomposite est caractérisée par calorimétrie différentielle assistée par UV. L'ajustement de la rhéologie du nanocomposite par l'ajout de particules de silice sublimée permet la fabrication de micro-poutres nanocomposites par FED-UV. La mesure des propriétés mécaniques en tension montre que les micro-poutres nanocomposites possèdent une rigidité de plus de 15 fois supérieure et une résistance de plus de 64% supérieure aux micro-poutres ne contenant pas de NTCSPs. Cette augmentation est attribuée aux fonctionnalisations covalentes et non-covalentes des NTCSPs. La FED-UV est aussi employée pour fabriquer des réseaux de micro-ressorts spiralés triangulaires qui sont sollicités

mécaniquement en compression. La constante de rigidité est mesurée à environ 11,5 mN/mm. De plus, une micro-bobine de 6 spires est déposée entre deux électrodes. Sa conductivité électrique est mesurée à 10^{-6} S/cm. Enfin, des échafaudages microscopiques de fibres sont aussi déposés par FED-UV.

Cette thèse rapporte aussi la fabrication de structures nanocomposites 3D par une approche d'infiltration de réseau microfluidique. Les réseaux microfluidiques sont construits par l'extrusion robotisée de micro-filaments d'encre organique fugitive pour construire des échafaudages microscopiques. Ces échafaudages sont encapsulés avec une résine époxy qui est polymérisée à température ambiante. L'encre fugitive est ensuite enlevée par chauffage et succion pour produire un réseau microfluidique 3D à l'intérieur de la pièce d'époxy. Le nanocomposite est infiltré dans le réseau microfluidique pour fabriquer des poutres renforcées de fibres nanocomposites dont l'architecture est adaptée pour la sollicitation en flexion. La caractérisation mécanique par analyse mécanique dynamique montre une augmentation du module de recouvrement de 12,5% pour des températures en dessous de 35°C pour les poutres infiltrées de nanocomposite en comparaison aux poutres infiltrées par un polymère non-chargé de NTCSsPs.

Les techniques de fabrication présentées dans cette thèse peuvent produire des microstructures nanocomposites pour des applications en microélectronique organique, en ingénierie tissulaire, pour les microsystèmes électromécaniques ainsi que les microstructures de renfort dans des applications aérospatiales.

Abstract

There is currently a worldwide effort for advances in micro and nanotechnologies due to their high potential for technological applications in fields such as microelectromechanical systems (MEMS), organic electronics and structural microstructures for aerospace. In these applications, carbon nanotube/polymer nanocomposites represent interesting material options compared to conventional resins for their enhanced mechanical and electrical properties. However, several significant scientific and technological challenges must first be overcome in order to rapidly and cost-effectively fabricate nanocomposite-based microdevices. Fabrication techniques have emerged for fabricating one- of two-dimensional (1D/2D) nanocomposite structures but few techniques are available for three-dimensional (3D) nanocomposite structures. The overall objective of this thesis is the development of a manufacturing technique allowing the fabrication of 3D structures of single-walled carbon nanotube (C-SWNT)/polymer nanocomposite.

This thesis reports the development of a direct-write fabrication technique that greatly extends the fabrication space for 3D carbon nanotube/polymer nanocomposite structures. The UV-assisted direct-write (UV-DW) technique employs the robotically-controlled micro-extrusion of a nanocomposite filament combined with a UV exposure that follows the extrusion point. Upon curing, the increased rigidity of the extruded filament enables the creation of multi-directional shapes along the trajectory of the extrusion point.

The C-SWNT material is produced by laser ablation of a graphite target and purified using a nitric acid reflux. The as-grown and purified material is characterized under transmission electron microscopy and Raman spectroscopy. The purification procedure successfully graphed carboxylic groups on the surface of the C-SWNTs, shown by X-ray photoelectron spectroscopies. An incorporation procedure in the polymer is developed involving a non-covalent functionalization of the nanotubes by zinc protoporphyrin IX molecule and high shear mixing using a three-roll mill. The incorporation of the C-SWNTs into the resin led to an increase of the viscosity and the apparition of a shear thinning behaviour, characterized by capillary viscometry.

The nanocomposite UV-curing behavior is characterized under differential scanning calorimetry coupled with a UV source. A further adjustment of the shear thinning behavior using fumed silica enabled the UV-DW fabrication of microbeams. Mechanical characterization reveals significant increase in both strength (by ~64%) and modulus (by more than 15 times). These mechanical enhancements are attributed to both the covalent and the non-covalent functionalizations of the C-SWNTs. Nanocomposite spring networks composed of three micro-coils fabricated using the UV-DW technique are mechanically tested under compression and show a rigidity of ~11.5 mN/mm. A micro-coil is also deposited between two uneven electrodes and a 10^{-6} S/cm electrical conductivity is measured. Nanocomposite scaffold structures are also deposited using the UV-DW technique.

This thesis also reports the fabrication of 3D micro structured beams reinforced with the C-SWNT/polymer nanocomposite by using an approach based on the

infiltration of 3D microfluidic networks. The 3D microfluidic network is first fabricated by the direct-write assembly method, which consists of the robotized deposition of fugitive ink filaments on an epoxy substrate, forming a 3D micro structured scaffold. After encapsulating the 3D micro-scaffold structure with an epoxy resin, the fugitive ink is liquefied and removed, resulting in a 3D network of interconnected microchannels. This microfluidic network is then infiltrated by the C-SWNT/polyurethane nanocomposite and subsequently cured. The final samples consist of rectangular beams having a complex 3D-skeleton structure of C-SWNT/polymer nanocomposite fibers, adapted to offer better performance under flexural solicitation. Dynamic mechanical analysis in flexion show an increase of 12.5% in the storage modulus under 35°C compared to the resin infiltrated beams.

The manufacturing techniques demonstrated here, i.e. UV assisted direct writing and the infiltration of 3D microfluidic networks, open new prospects for the achievement of 3D reinforced micro structures that could find application in organic electronics, MEMS, sensor, tissue engineering scaffolds and aerospace.

Table des matières

Dédicace.....	iv
Remerciements.....	v
Résumé.....	vii
Abstract.....	x
Table des matières.....	xiii
Liste des tableaux.....	xvii
Liste des figures.....	xviii
Liste des sigles et abréviations.....	xxiv
Liste des annexes.....	xxix
Introduction.....	1
Chapitre 1: Revue critique de la littérature pertinente.....	7
1.1 Nanotubes de carbone.....	7
1.1.1 Structure.....	7
1.1.2 Synthèse.....	10
1.1.3 Purification.....	11
1.1.4 Propriétés mécaniques.....	12
1.1.5 Propriétés électriques.....	13
1.2 Nanocomposites pour les applications mécaniques.....	14
1.2.1 Concentration de nanotubes.....	15
1.2.2 Densité volumique de l'interface.....	19
1.2.3 Types de matrices et de nanotubes.....	22

1.2.4 Propriétés mécaniques	23
1.2.5 Interaction mécanique nanotube-matrice.....	27
1.2.6 Orientation	31
1.3 Nanocomposites pour les applications électriques.....	32
1.3.1 Théorie de la percolation	33
1.3.2 Percolation électrique dans les nanocomposites à base de nanotubes de carbone.....	37
1.3.3 Influence des propriétés des nanotubes	39
1.4 Intégration	42
1.4.1 Mise en solution.....	44
1.4.2 Fonctionnalisations	44
1.4.3 Techniques de mélange	45
1.5 Techniques de fabrication	47
1.5.1 Techniques de fabrication conventionnelles.....	47
1.5.2 Stéréolithographie.....	48
1.5.3 Écriture directe	49
Chapitre 2: Démarche, organisation et cohérence des articles.....	56
2.1 Démarche scientifique et organisation de la recherche	56
2.2 Présentation des articles et cohérence avec les objectifs.....	58
2.2.1 Article 1: Preparation and Mechanical Characterization of Laser Ablated Single-Walled Carbon-Nanotubes/Polyurethane Nanocomposite Microbeams.....	58

2.2.2 Article 2: Three-dimensional micro structured nanocomposite beams by
microfluidic infiltration62

2.2.3 Article 3: Nanocomposite micro coils by ultraviolet assisted direct write....64

Chapitre 3: Article 1: Preparation and Mechanical Characterization of Laser Ablated
Single-Walled Carbon-Nanotubes/Polyurethane Nanocomposite Microbeams67

3.1 Introduction68

3.2 Experimental70

3.2.1 C-SWNT Synthesis, purification and characterizations70

3.2.2 Nanocomposite preparation71

3.2.3 Viscosity characterization.....72

3.2.4 Mechanical Characterization73

3.3 Results and discussion.....74

3.3.1 Carbon nanotube characterizations.....74

3.3.2 Nanocomposite preparation.....78

3.3.3 Viscosity characterization.....79

3.3.4 Nanocomposite Microbeams Tensile Response83

3.4 Conclusions87

Chapitre 4: Article 2 : Three-dimensional micro structured nanocomposite beams by
microfluidic infiltration.....88

4.1 Introduction89

4.2 Experimental92

4.3 Results and discussion.....95

4.4 Conclusion.....	102
Chapitre 5: Article 3 : Ultraviolet-assisted direct-write fabrication of carbon nanotube/polymer nanocomposite micro-coils	103
5.1 Main text.....	104
5.2 Experimental	113
Chapitre 6: Résultats complémentaires.....	117
Chapitre 7: Discussion générale.....	119
7.1 Intégration de nanotubes de carbone à un polymère	119
7.2 Fabrication de structures 3D.....	120
7.2.1 Infiltration de réseaux microfluidiques 3D.....	121
7.2.2 Fabrication par écriture directe assistée par UV.....	121
7.3 Applications.....	128
Conclusion et recommandations	130
Références.....	135
Annexes.....	161

Liste des tableaux

Tableau 1.1: Types de matrices et nanotubes employés pour fabriquer des nanocomposites.	23
Tableau 1.2 : Rigidité idéalisée d'un composite dont la matrice a une rigidité de 1 GPa pour différents types de renfort cylindriques.	26
Tableau 1.3 : Seuils et exposants de percolation provenant de différentes études expérimentales.....	39
Tableau 1.4 : Types d'encres employées pour l'écriture directe en relation avec le mécanisme physico-chimique utilisé et une application technologique.	51
Table 3.1 : Viscosity indexes of nanocomposite blends.	81

Liste des figures

- Figure I.1 :** Exemple d'intégration de nanotubes de carbone dans un produit macroscopique 3D en contrôlant trois échelles dimensionnelles.....3
- Figure 1.1:** a) Liaisons entre atomes de carbone d'un plan graphitique. Les atomes de carbone sont représentés par les cercles pleins. Les orbitales π en dehors du plan sont délocalisées (lignes tiretées) et les liens σ connectent les atomes de carbone [6]. b) Schémas d'un NTCSP. c) Schéma d'un NTCMP [1].7
- Figure 1.2 :** a) Microscopie MET d'un NTCMP, chaque frange représente un feuillet graphitique d'un NTC concentrique [10]. b) Microscopie MET d'un faisceau de NTCSP [11].....9
- Figure 1.3 :** (a) Représentation des chiralités possibles (a,b) avec l'enroulement d'un plan graphitique selon les directions des vecteurs unitaires \bar{x} et \bar{y} . (b) Trois NTCSPs de différentes chiralités [6].....9
- Figure 1.4 :** Relation entre la fraction volumique maximale et le rapport du diamètre sur l'interface pour un arrangement hexagonal compact. Les fractions volumiques maximales théoriques sont représentées pour les rapports $r = 0,1$ et $r = 10^5$ dans les encadrés tiretés.17
- Figure 1.5 :** Exemple d'un enveloppement possible d'un polyvinyl pyrrolidone autour de NTCSP (8,8) calculé par simulation moléculaire [62]19
- Figure 1.6 :** Représentation de la fraction volumique de l'interface en fonction du diamètre d'un renfort cylindrique (diamètre \ll longueur) pour une interface de 5

nm et une fraction volumique de fibre de 0,005. Les encadrés tiretés montrent les cas d'un nanocomposite à base de NTCSPs de 1,2 nm de diamètre et celui d'un composite à base de fibres de 6 μm de diamètre.....21

Figure 1.7: Facteurs de variation de la rigidité (a) et de la résistance (b) en fonction de la concentration massique pour les nanocomposites présentés au Tableau 1.1.

L'encadré dans le graphique (a) est une vue agrandie des facteurs de variation de la rigidité à faible concentration massique.....24

Figure 1.8 : Modélisation d'un NTC avec une variation de diamètre qui se déplace

entre 2 brosses de chaînes polymériques. A est l'état initial et B est la position après plusieurs incréments de déplacement du NTC [26].....29

Figure 1.9 : a) Image de faisceaux de NTC couverts de polystyrène [26] b) Image d'une

surface fracturée d'un nanocomposite époxy/NTC. Les flèches indiquent un espacement entre la matrice et le NTC [81].....31

Figure 1.10 : Percolation de liens sur un réseau triangulaire (a,b et c) et de sites sur un

réseau rectangulaire (d, e et f). Probabilités : a) $p = 0,25$, b) $p = 0,3473 = p_c$, c) $p = 0,45$, d) $p = 0,45$, e) $p = 0,5927 = p_c$, f) $p = 0,7$. [105].....34

Figure 1.11 : Fraction volumique critique de percolation [106].....35

Figure 1.12 : Représentation de la percolation électrique dans un nanocomposite37

Figure 1.13 : Agrégat de NTCMPs agissant comme défaut concentrateur de contrainte

dans une matrice de polystyrène [26].43

Figure 1.14 : a) Déposition d'un filament en ligne droite. b) Illustration des contraintes dans le filament déposé après changement de direction perpendiculaire au filament précédemment déposé.....	53
Figure 1.15 : Spirale en encre polymère thermoplastique fabriquée par écriture directe [149]......	55
Figure 2.1: Deux stratégies de fabrication de micro structures nanocomposites en 3D : (a) la fabrication par infiltration d'un réseau microfluidique réalisé par écriture directe, (b) la fabrication par écriture directe.....	56
Figure 3.1: TEM images of (a) AG and (b) PU C-SWNTs.	75
Figure 3.2: (a) Raman spectra and (b) Photoelectron spectra of C1s of AG and PU C-SWNTs.....	76
Figure 3.3 : Thermogravimetric analysis of AG and PU C-SWNT materials.	77
Figure 3.4: Optical microscope images of the (a) 0.5 wt% AG C-SWNT and (b) 0.5 wt% PU C-SWNT nanocomposite blends after the complete mixing procedure.	79
Figure 3.5: Viscosity characterizations of (a) AG and (b) PU nanocomposite blends. ..	80
Figure 3.6: Mechanical characterization of the nanocomposite blends: (a) mechanical coupon comprising three suspended microbeams over a three mm gap between the fixing tabs, (b) Typical stress-strain curves, (c) Bar graphs showing the values of initial modulus and ultimate stress, (d) Fracture plane of a 0.5 wt%PU nanocomposite microbeam.	84

Figure 3.7: Schematic of two proposed interaction mechanisms between polyurethane and C-SWNT using grafted carboxylic group (covalently bonded) on the C-SWNT wall [74] or through the non-covalently attached zinc protoporphyrin IX molecule to the C-SWNT wall.....85

Figure 4.1: Schematic illustration of the manufacturing process of a microfluidic infiltrated beam. (a) Direct-write of fugitive ink scaffold on a epoxy slide. (b) The fugitive ink scaffold has different numbers of longitudinal fibers depending of the layer. (c) Encapsulation of the 3D network using epoxy resin. (d) Removal of the liquefied fugitive ink at moderate temperature ($T = 80^{\circ}\text{C}$). (e) Infiltration of the network by the nanocomposite reinforcement followed by curing. (f) Cut beam to final dimensions.91

Figure 4.2: TEM image of the purified C-SWNT deposit.95

Figure 4.3: Spectroscopic characterizations of the C-SWNTs. (a) typical Raman spectrum of purified C-SWNTs. (b) X-ray Photoelectron spectrum of C1s core level of purified C-SWNTs.96

Figure 4.4: (a) Optical microscope image of a $10\ \mu\text{m}$ thick film of C-SWNTs/polyurethane nanocomposite blend. (b) TEM micrograph taken on a microtomed slice of C-SWNTs/polyurethane nanocomposite.....98

Figure 4.5: Morphology of the microfluidic infiltrated beams. (a) Partial Isometric view of a 0.5wt% C-SWNT/polyurethane nanocomposite infiltrated beam. (b) Typical cross-section of a microfluidic infiltrated beam. (c) Top view of microfluidic beams showing the different infiltration conditions: no infiltration (empty), pure

polyurethane infiltration (0 wt%), and C-SWNT/polyurethane nanocomposite infiltration (0.5 wt%).....99

Figure 4.6: Microfluidic infiltrated beams storage (a) and loss (b) modulus for different conditions: empty, infiltrated with pure polyurethane resin (0 wt%) and infiltrated with C-SWNT/polyurethane nanocomposite (0.5 wt%). 101

Figure 5.1: The UV-assisted direct-write fabrication of micro-coils is shown using a UV photocurable carbon nanotube nanocomposite ink. The method employs the robotically-controlled micro-extrusion of a filament combined with a UV exposure that follows the extrusion point. Upon curing, the increased rigidity of the extruded filament enables the creation of multi-directional shapes along the trajectory of the extrusion point. 104

Figure 5.2: Schematic representation of the UV-assisted fabrication of a nanocomposite coil. The UV-curable nanocomposite is extruded through a micronozzle and exposed to UV radiation using a set of optical fibers linked with the extrusion device. The fast curing allows the production of a spiral-shaped structure along the path of the UV-DW tool..... 107

Figure 5.3: UV-DW ink characterization. (a) Process-related apparent viscosity and (b) exothermic heat flux measured under DSC coupled with a 50 mWcm^{-2} intensity UV lamp for 30 seconds..... 109

Figure 5.4: Micro-coil spring manufactured by UV-DW: (a) Virtual image of the programmed path of the UV-DW tool. (b) SEM image of the actual deposited

nanocomposite coils. (c) Mechanical solicitation of a triangular micro-coil spring network. The inset SEM image shows a typical network. 110

Figure 5.5: Nanocomposite coil fabrication and electrical characterization. (a) Virtual image showing the programmed UV-DW fabrication of the coil. (b) Optical microscope image of the actual deposited coil. (c) Measured current circulating in the coil upon voltage application. 112

Figure 6.1 : Image de microscope électronique à balayage d'un échafaudage de 4 étages de poutres nanocomposites en vue isométrique (a) et en vue de dessus (b). 118

Figure 7.1 : a) Filament construit par FED-UV présentant 2 zones de rigidité : une petite partie de faible rigidité près de l'embout d'extrusion (en rouge) et une partie de grande rigidité après polymérisation sous l'action du rayonnement UV. b) Représentation des contraintes dans le filament après un changement de direction de l'embout d'extrusion : même si les contraintes sont faibles (bleu foncé) près de l'embout d'extrusion, la flexion se produit tout de même à la transition entre les zones de faible et haute rigidité. 123

Figure 7.2 : Diagramme présentant les paramètres interdépendants intervenant dans la FED-UV avec le principe de base de calibration des vitesses pour la fabrication de pièces avec des trajectoires curvilignes. 125

Liste des sigles et abréviations

Symbole	Définition
β	Exposant critique de percolation
η_{app}	Viscosité apparente d'un nanocomposite
$\dot{\gamma}$	Taux de cisaillement
π	Orbitale perpendiculaire à un atome de carbone hybridé sp ²
ϕ	Concentration d'une charge conductrice dans un composite
ϕ_c	Concentration critique de percolation d'un charge conductrice dans un composite.
σ	Liaison sigma dans un cycle aromatique d'atomes de carbone et conductivité électrique dans un composite
σ_i	Conductivité électrique dans un composite à caractère isolant
σ_c	Conductivité électrique dans un composite à caractère conducteur
a	Premier indice de chiralité d'un nanotube de carbone
b	Deuxième indice de chiralité d'un nanotube de carbone
c	Distance séparant les surfaces de renforts cylindriques dans un arrangement hexagonal compact.
d	Diamètre d'un renfort cylindrique.

E^*	Module d'élasticité complexe
E'	Module d'élasticité réel ou de recouvrance
E''	Module d'élasticité imaginaire ou de perte
I	Épaisseur de l'interface enrobant une particule dans un composite
l	Longueur d'une micro-poutre nanocomposite
L	Longueur d'un renfort cylindrique dans un composite
m	Ordonnée à l'origine de la courbe de viscosité apparente pour un matériau à loi de puissance
n	Indice de loi de puissance pour la courbe de viscosité apparente pour un matériau à loi de puissance
N_c	Concentration critique pour la percolation (nombre/volume).
p	Probabilité de percolation.
p_c	Probabilité critique de percolation.
r	Rapport de la distance séparant les surfaces de renforts cylindriques sur le diamètre des mêmes renforts cylindriques.
T_g	Température de transition vitreuse
V_f	Fraction volumique de renforts cylindriques

$V_{f,max}$	Fraction volumique maximale de renforts cylindriques dans un arrangement hexagonal compact
$V_{f,max,c=0}$	Fraction volumique maximale de renforts cylindriques dans un arrangement hexagonal compact lorsque les renforts se touchent.
$V_{interface}$	Fraction volumique occupée par l'interface dans un composite.
$\langle V \rangle$	Volume exclu moyen
$\langle V_{ex} \rangle$	Volume exclu critique moyen
\bar{x}	Premier vecteur unitaire de chiralité d'un nanotube de carbone
\bar{y}	Deuxième vecteur unitaire de chiralité d'un nanotube de carbone

Abréviation	Définition
1D	Unidimensionnel
2D	Bidimensionnel
3D	Tridimensionnel
3D	Mélangeur à trois rouleaux
AG	Nanotube à l'état brut (<i>as-grown nanotube</i>)
CVD	Décomposition chimique en phase vapeur (<i>chemical Vapor Deposition</i>)
C-SWNT	Nanotubes de carbone à simple paroi (<i>single-walled carbon nanotube</i>)

DCM	Di chloro méthane
DEL	Diode électroluminescente
DMA	Analyse mécanique dynamique (<i>dynamic mechanical analysis</i>)
DMF	diméthyle formaldéhyde.
DTGA	Analyse thermogravimétrique différentielle (<i>differential thermogravimetric analysis</i>)
FED-UV	Fabrication par écriture directe assistée par ultraviolet.
FS	Silice sublimée (<i>fumed silica</i>)
LED	Diode électroluminescente (Light emitting diode)
MET	Microscope électronique à transmission
NTC	Nanotube de carbone
NTCMP	Nanotube de carbone multiparois
NTCSP	Nanotube de carbone a simple paroi
PEEK	poly éther éther kétone
PET	poly(téréphtalate d'éthylène)
PMMA	poly méthyle méthacrylate
PmPV	poly(m-phenylenevinylene-co-2,5-dioctoxy-phenylenevinylene)
PU	Nanotubes purifiés (Purified nanotubes)

RBM	Mode de vibration radiale (Radial Breathing Mode)
TEM	Microscope électronique à transmission (Transmission electron microscopy)
THF	tétrahydrofurane
TGA	Analyse thermogravimétrique (Thermogravimetry analysis)
UV	Ultraviolets
UV-DW	Fabrication par écriture directe assistée par ultraviolets (ultraviolet-assisted direct write)
XPS	Spectroscopie photoélectronique au rayon X (X-ray photoelectron microscopy)
ZnPP	Protoporphyrin de zinc.

Liste des annexes

Annexe 1: Single-Walled Carbon Nanotubes / Polymer Nanocomposites Microbeams by Means of Ultraviolet-Assisted Direct-Write Assembly	161
Annexe 2: Installation, fonctionnement et calibration de l'appareillage de FED-UV ..	175
Annexe 3: Viscosimétrie capillaire des résines nanocomposites reliée à la fabrication par écriture directe assistée par UV.....	193
Annexe 4: Fabrication de l'échantillon de micro poutre et procédure de test pour la caractérisation mécanique	200
Annexe 5: Tridimensional microstructures of SWCNT reinforced polymer nanocomposite by means of a microfluidic infiltration approach.....	207
Annexe 6: Procédure de fabrication de structures filamenteuses par FED-UV.	220

Introduction

I Mise en contexte

Les micro et nanotechnologies offrent un immense potentiel pour des applications technologiques dans plusieurs domaines stratégiques allant de la micro-électronique organique jusqu'aux microstructures aux performances mécaniques inégalées pour l'aérospatiale. Dans ce contexte, l'utilisation du nanotube de carbone (NTCs), ayant une résistance mécanique estimée entre 100 et 600 gigapascal, une rigidité se situant autour du térapascal [1], et une conductivité électrique balistique, c'est-à-dire sans mécanisme de diffusion, constitue un choix incontournable. Considérant l'effort mondial en recherche consacré à cet allotrope du carbone, celui-ci sera sans nul doute l'un des matériaux les plus importants du 21ème siècle [2]. Pour combler le fossé immense qui sépare le monde « nano » et ses propriétés intrinsèques et le monde « macro » plus proche des besoins et des applications pratiques, la formation d'un matériau nanocomposite qui intègre les NTCs à une matrice polymérique est une avenue prometteuse. Par contre, même si de nouveaux composites aux propriétés électriques, thermiques et mécaniques exceptionnelles ont été réalisés dans plusieurs cas, le réel potentiel des nanocomposites à base de NTCs n'a pas encore été atteint [3].

Depuis plusieurs années, un grand nombre de procédés de fabrication ont été développés pour la création de structures nanocomposites en une ou deux dimensions (1D/2D) mais rares sont les procédés qui peuvent être adaptés à la fabrication de véritables structures tridimensionnelles (3D). De nouvelles méthodes de fabrication

doivent émerger pour maximiser l'utilisation de cette nanoparticule dans des applications variées. En mécanique, la 3^{ième} dimension offre la possibilité de créer des structures de renfort complexes adaptées à une sollicitation donnée. En microélectronique et en biotechnologies, la 3^{ième} dimension ouvre la voie à une densité accrue de fonctionnalités pour améliorer la miniaturisation. En ingénierie tissulaire, la fabrication de structures poreuses 3D complexes permettra la construction et la réparation de tissus humains.

II Problématique

Des défis sont présents à chaque échelle de grandeur entre les propriétés nanoscopiques des NTCs jusqu'à la construction d'un produit en 3D. À l'échelle nanoscopique, ce sont les interactions moléculaires qui dominent, ce qui complexifie l'individualisation et la dispersion des NTCs dans des matrices. Aussi, il faut fonctionnaliser les NTCs pour les rendre plus réactifs avec la matrice. L'interface doit être organisée de manière à préserver les propriétés mécaniques et électriques individuelles du nanotube et les transmettre efficacement au milieu continu dont ils feront partie dans un nanocomposite. Finalement, étant donné le grand rapport de forme des NTCs, leur diamètre étant beaucoup plus petit que leur longueur, leur orientation influence significativement les performances du nanocomposite.

À l'échelle macroscopique, un grand nombre de procédés de fabrication ont été développés pour la création de structures nanocomposites sous forme 1D comme une fibre ou sous forme 2D comme un film mince. Par contre, ces fibres et films doivent

toujours être assemblés avec des étapes de fabrication subséquentes pour obtenir une microstructure 3D. Une technique de fabrication simple et efficace doit être développée pour créer des microstructures 3D qui lieront efficacement le monde nanoscopique et le monde macroscopique.

III Objectifs

L'objectif principal de ce travail de recherche est le développement d'une méthode de fabrication efficace de structures tridimensionnelles en nanocomposite intégrant des nanotubes de carbone à simple paroi (NTCSP) à une matrice polymère. Cet objectif principal est divisé en trois objectifs spécifiques associés aux trois échelles de grandeurs impliquées tel qu'illustré à la Figure I.1.

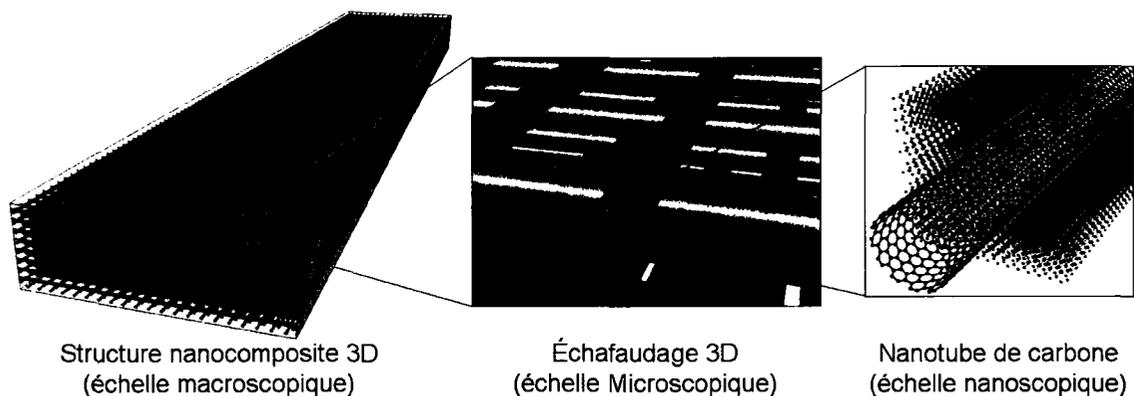


Figure I.1 : Exemple d'intégration de nanotubes de carbone dans un produit macroscopique 3D en contrôlant trois échelles dimensionnelles

Premièrement, à l'échelle nanoscopique, il faudra développer une méthode d'intégration des NTCSPs à une matrice polymérique qui garantira une dispersion efficace et une interaction accrue avec le polymère hôte. Deuxièmement, à l'échelle microscopique, une fibre de nanocomposite devra être produite qui constituera la brique

élémentaire d'un assemblage plus complexe. Finalement, le développement d'un procédé de fabrication, qui disposera des fibres nanocomposites dans l'espace en 3D dans un arrangement sous forme d'échafaudage ou autre, permettra la construction d'un produit macroscopique.

IV Méthodologie

Par rapport au premier sous objectif portant sur l'intégration des NTCSPs à des polymères pour former des nanocomposites, le travail de recherche s'appuiera sur la littérature avec comme approche l'amélioration des procédures existantes. Pour le deuxième sous objectif, la fabrication de fibres microscopiques se fera principalement par extrusion ou par infiltration de microcanaux. Quant au troisième sous-objectif, soit la mise en forme de structures en 3D, le point de départ est l'écriture directe puisque cette méthode présente de nombreuses solutions pour la fabrication de micro structures. L'écriture directe consiste en la déposition robotisée d'encre sous forme de filaments que l'on peut assembler à l'échelle microscopique pour former des architectures en échafaudage constituées de micro poutres empilées. L'encre déposée peut être structurelle. Dans ce cas, une encre nanocomposite est développée dans laquelle les NTCSPs sont intégrés à un polymère pour fabriquer par écriture directe des produits en trois dimensions en une seule étape. L'encre déposée par écriture directe peut aussi être sacrificielle. Dans ce deuxième cas, on se sert d'une encre fugitive organique pour former des échafaudages de micro poutres que l'on enveloppe d'un polymère que l'on laisse durcir. En retirant ensuite cette encre par chauffage et succion, il est possible d'obtenir un réseau de micro canaux à l'intérieur d'un bloc de polymère. Ces réseaux

sont ensuite infiltrés par un nanocomposite afin d'obtenir un produit macroscopique renforcé en son sein par une micro structure nanocomposite.

Ensuite, les propriétés mécaniques et électriques sont étudiées pour vérifier la fonctionnalité des structures tridimensionnelles construites, qui dépendront de la méthode de fabrication et de la méthode d'intégration des NTCSPs.

V Organisation de la thèse

Le premier chapitre comprend une revue de littérature couvrant le sujet des NTCs et leurs nanocomposites polymériques et les méthodes de fabrication 3D en soulignant les enjeux inhérents à ces thèmes de recherche. Premièrement, la description de la structure du NTC et ses propriétés mécaniques et physiques sont abordées. Ensuite, les différents travaux et défis que comportent les nanocomposites pour des applications mécaniques sont présentés. Cette section est suivie d'une explication des concepts et travaux concernant l'utilisation des NTCs dans les matrices polymériques pour des applications électriques. Les méthodes d'intégration de NTCs aux matrices polymériques et les différentes approches de fabrication 3D sont ensuite revues.

Le Chapitre 2 met en scène la démarche du travail de recherche et l'organisation de la thèse. Les articles soumis dans des revues scientifiques avec comité de lecture sont introduits et mis en relation avec les objectifs de ce travail. Ces articles constituent le corps du travail de recherche et seront présentés aux Chapitres 3, 4 et 5. Le Chapitre 3 comprend un article scientifique sur l'écriture directe de fibres microscopiques et porte surtout sur la méthode d'intégration des NTCs à un polymère en évaluant les propriétés

mécaniques de fibres nanocomposites. Le Chapitre 4 contient un article sur une méthode de fabrication de structures 3D par infiltration de réseaux microfluidiques. Le Chapitre 5 présente l'article sur la fabrication par écriture directe assistée par UV, qui constitue une autre méthode de fabrication de structures 3D en nanocomposite. Au Chapitre 6, des résultats complémentaires non publiés partant sur la fabrication d'échafaudages microscopiques seront montrés pour compléter le propos. Précédant la conclusion, une discussion générale sera faite au Chapitre 7 pour montrer le travail accompli en fonction des objectifs de départ et mais mettra aussi l'accent sur les principales contributions scientifiques et les voies de recherches futures.

Chapitre 1: Revue critique de la littérature pertinente

1.1 Nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone sont connus depuis les années 50 [4]. C'est le Dr. Sumio Iijima [5] qui, en 1991, a propulsé la recherche pour ce nanomatériau composé d'atomes de carbone arrangés sous forme de tube. Cette section est consacrée à la description des diverses configurations et des propriétés des NTCs ainsi que leur synthèse, leur purification et séparation.

1.1.1 Structure

La structure et la configuration globale d'un NTC sont définies par différentes caractéristiques de base comme le nombre de parois, le diamètre, la longueur et la chiralité. La Figure 1.1 présente un cycle graphitique et des schémas de NTCs.

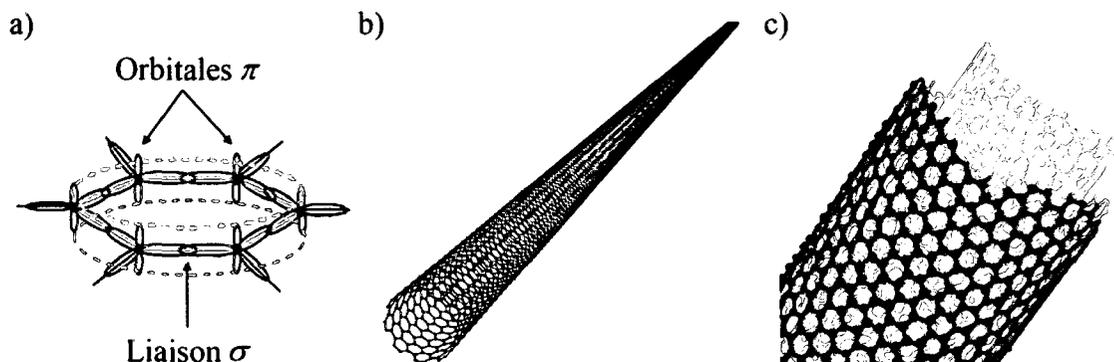


Figure 1.1: a) Liaisons entre atomes de carbone d'un plan graphitique. Les atomes de carbone sont représentés par les cercles pleins. Les orbitales π en dehors du plan sont délocalisées (lignes tiretées) et les liens σ connectent les atomes de carbone [6]. b) Schémas d'un NTCSP. c) Schéma d'un NTCMP [1].

L'atome de carbone, la brique primitive qui forme le NTC, a six électrons et sa structure atomique par $1s^2 2s^2 2p^2$ [6]. Dans la forme du graphite, les atomes de carbone se combinent dans un processus d'hybridation sp^2 . Ainsi trois orbitales sp^2 sont créées à 120° dans le même plan qui procure les liaisons covalentes solides avec les atomes de carbone voisins, qu'on appelle liaison σ . Dans ce même processus, un lien π perpendiculaire au plan graphitique est aussi créé avec l'orbitale p restante qui est responsable des interactions entre les couches graphitiques (Voir Figure 1.1a). La forme tubulaire du NTC provient de l'enroulement autour d'un axe d'un feuillet graphitique. Les NTCs se retrouvent sous forme simple paroi (NTCSP, voir Figure 1.1b), ayant un diamètre variant entre 1 et 3 nm [2, 6] ou encore sous forme multiparois (NTCMP, voir Figure 1.1c) avec un diamètre de quelques dizaines de nanomètres [6].

Décrits en premier par Iijima [5], les NTCMPs sont composés de deux à une trentaine de couches de graphite concentriques ou quasi-concentriques. Des nanotubes multi-feuillets composés d'un plan graphitique enroulé plusieurs fois autour du même axe ont aussi été observés. Lorsque regardé au microscope électronique à transmission (MET), le nombre de paires de lignes correspond au nombre de couches du NTCMP (voir Figure 1.2a). L'espacement entre les feuillets d'un même mur d'un NTC est d'environ 0.34 nm et correspond à l'espacement (002) des feuillets graphitiques [7].

Les NTCSPs, synthétisés pour la première fois en 1993 par Iijima *et al.* [8] et presque simultanément par Bethune *et al.* [9] se retrouvent la plupart du temps en faisceaux car ils sont sujets aux forces d'agglomération de van der Waals comme observé à la Figure 1.2b.

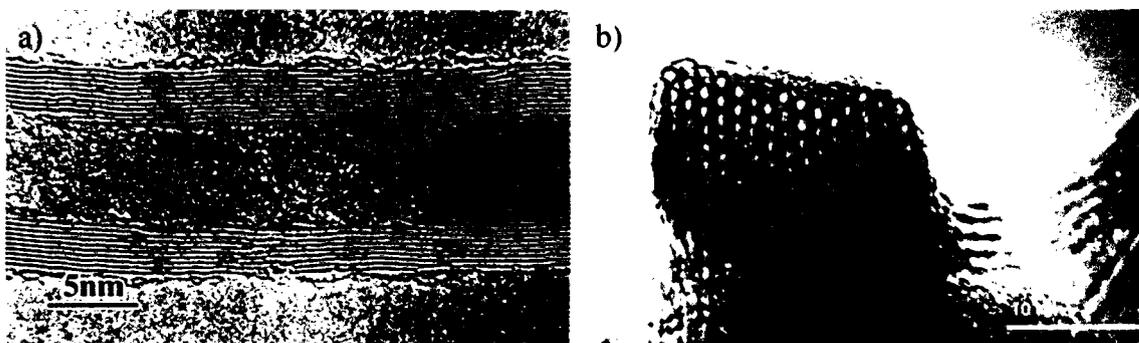


Figure 1.2 : a) Microscopie MET d'un NTCMP, chaque frange représente un feuillet graphitique d'un NTC concentrique [10]. b) Microscopie MET d'un faisceau de NTCSP [11].

L'interaction faible de van der Waals provient de la création instantanée d'un dipôle lors de la déformation d'un nuage électronique autour d'un atome. Ce dipôle induira ainsi un dipôle dans un atome voisin ce qui résultera en une attraction entre les deux atomes [12]. Cette interaction lie entre elles les parois d'un NTCMP. Encore sous son action, les NTCSPs assemblés en faisceaux peuvent se déformer jusqu'à adopter une forme hexagonale [13].

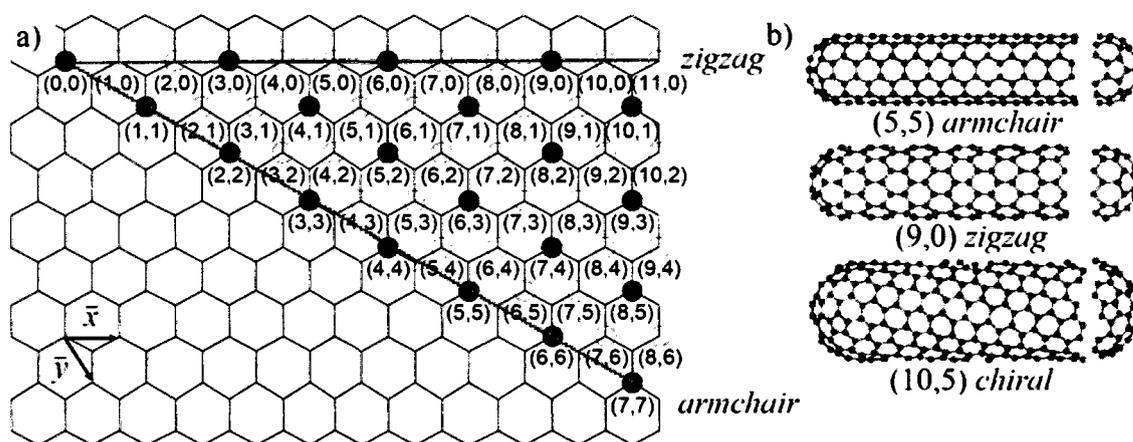


Figure 1.3 : (a) Représentation des chiralités possibles (a,b) avec l'enroulement d'un plan graphitique selon les directions des vecteurs unitaires \bar{x} et \bar{y} . (b) Trois NTCSPs de différentes chiralités [6].

La longueur des NTCs est dans l'ordre de grandeur du micron [6]. Leur allongement (rapport de leur longueur sur leur diamètre) est donc très élevé, particulièrement pour les NTCSs que l'on pourrait qualifier de matériaux situés à mi-chemin entre la molécule et le milieu continu [2] desquels on doit s'attendre à des propriétés nouvelles.

La chiralité d'un NTC représente l'enroulement du plan graphitique autour de l'axe central du tube. L'enroulement peut se faire en surimposant un hexagone situé à un point d'origine à un autre hexagone situé aux coordonnées (a,b) du premier où a et b sont des entiers [14] (Voir Figure 1.3). Les indices (a,b) sont généralement utilisés pour référer à la chiralité particulière d'un NTC. Les nanotubes $(a,0)$ sont appelés nanotubes *zigzag* et les nanotubes (a,a) , *armchair*. Tous les autres nanotubes (a,b) sont hélicoïdes.

1.1.2 Synthèse

Trois techniques sont disponibles pour fabriquer des NTCs : par arc électrique [2], par ablation laser [11, 15-17] ou par décomposition de vapeur chimique (Chemical Vapor Deposition – CVD) [18]. La technique de CVD possède actuellement le plus grand potentiel de production de nanotubes à grande échelle car la source de carbone est sous forme gazeuse. Les techniques par arc électrique et ablation laser utilisent quant à elles des sources de carbone sous forme solide qui doivent être remplacées après épuisement. Par contre, la CVD est réputée pour produire des nanotubes contenant des défauts structurels [19] et des NTCs emmêlés [20].

Dans la suie collectée à l'étape de production des NTCs, toutes sortes de contaminants sont retrouvés : des fullerènes, du graphite turbostratique, des nanoparticules de carbone polyédrique, du carbone amorphe et aussi des particules de catalyseur métallique [21].

1.1.3 Purification

Les techniques de purification traditionnelles commencent majoritairement par une oxydation thermique ou chimique. L'oxydation thermique permet de se débarrasser des nanoparticules de carbone mais pas des particules métalliques de catalyseur. Les deux types d'oxydation réduisent la longueur des NTCs et sont susceptibles de créer des défauts sur les murs des NTCs. Pour l'oxydation chimique, de l'acide nitrique (HNO_3) [22-26] et sulfurique (H_2SO_4) sont généralement utilisés. Ces acides ont le mérite d'attaquer les particules métalliques et d'attacher des groupes carboxyliques sur les NTCs pouvant servir à des étapes ultérieures de fonctionnalisation.

Les NTCs peuvent aussi être purifiés par des techniques de filtration diverses telles que la filtration magnétique [27, 28] ou électrique [29]. Ensuite, d'autres techniques ont été développées pour non seulement purifier mais aussi discriminer certains NTCs par rapport à d'autres selon un critère particulier comme la longueur, le diamètre ou son caractère métallique ou semi-conducteur (voir section 1.1.5). Il y a par exemple la filtration radiale en continu, le fractionnement champ-écoulement (field-flow fractionation) [30-32], l'utilisation de techniques de filtration électriques ou magnétiques, la fonctionnalisation chimique [21, 33], l'électrophorèse [34-37] et les

techniques laser [38]. La centrifugation permet aussi de purifier les nanotubes en dispersant la poudre résultant de la synthèse dans un solvant. Ensuite, les agrégats et les faisceaux de NTCSPs sont précipités avec les forces centrifuges créées par une centrifugeuse [39]. Lorsque les NTCs sont solubilisés avec des surfactants dans un solvant à gradient de densité, la technique appelée «ultracentrifugation à gradient de densité» permet aussi de discriminer les NTCs selon leur diamètre ou leurs propriétés électroniques [40]. Cette dernière technique sépare les nanotubes car la densité de flottaison des NTCs varie en fonction du diamètre du NTC, du type de surfactant et de l'arrangement de la couche de surfactant.

1.1.4 Propriétés mécaniques

La résistance des NTCs est estimée entre 100 et 600 Gpa [1]. La rigidité (module d'élasticité) se situe autour du térapascal [1]. La densité des NTCs dépend du type de NTC et varie généralement de 1200 kg/m^3 [41] à 1500 kg/m^3 [42].

Même si le NTC est très solide et rigide, le glissement entre les couches d'un NTCMP ou entre les NTCSPs d'un même faisceau, régi par les interactions faibles de van der Waals, peuvent influencer les propriétés mécaniques observées de ces structures. Pour les NTCMPs, le glissement survient quand la contrainte de cisaillement entre les couches devient supérieure à une valeur qui a été quantifiée de 0,08MPa à 0,66 MPa [43, 44]. Dans le cas d'un faisceau de NTCSPs plutôt court sur lequel une contrainte en tension est appliquée sur les NTCSPs extérieurs seulement, les interactions de van der Waals faibles ne permettent pas de transmettre les efforts de tension à l'ensemble des

NTCSPs par cisaillement. Des modélisations ont déterminé que pour sectionner tous les nanotubes du faisceau à une contrainte égale à la contrainte de rupture intrinsèque d'un seul NTCSP, la distance de contact entre les NTCSP du faisceau devrait être entre 10 et 120 μm [6].

1.1.5 Propriétés électriques

La chiralité et le diamètre d'un NTC sont directement responsables de sa structure électronique. La physique quantique permet de déduire les propriétés électroniques en fonction de leur géométrie unique. Premièrement, les NTCs sont presque infinis si l'on compare leur longueur à leur diamètre. De plus, l'épaisseur de la paroi provoque un confinement dans la direction radiale. Finalement, ils ont une structure périodique courte selon la direction circonférentielle. La structure de bandes énergétiques résultant de cet arrangement physique possède un nombre infini de valeurs permises dans la direction de l'axe longitudinal et un nombre fini de valeurs permises selon la circonférence. Autrement dit, les NTCs peuvent être considérés comme des fils quantiques cohérents car les électrons peuvent être délocalisés en 1D sur la longueur du tube. Pour toutes les chiralités possibles, 1/3 des NTCs seront de type métallique et les 2/3 restants, de type semi-conducteur [45].

Les NTCs métalliques présentent des propriétés de conduction balistique. Dû au confinement 1D sur un nombre réduit de bandes de conduction [46], les mécanismes de diffusion d'énergie sont peu disponibles. Ce régime de conduction ne varie pas selon la longueur du tube étant donné que le libre parcours moyen d'un électron est plus long que

la structure elle-même. Des manifestations de conduction balistique ont été observées expérimentalement sur des NTCSPs [47] et NTCMPs [48]. Aussi, en raison du fort lien carbone-carbone et aussi aux faibles mécanismes de diffusion électrons-phonons, les NTCs peuvent résister à des densités de courant excédant 10^9 A/cm² [46].

Les propriétés de conduction peuvent être amoindries si la structure du NTC métallique est désordonnée par une lacune d'un atome de carbone, une impureté de substitution (atome d'azote ou de brome) ou encore un changement dans la chiralité [46]. La différence de chiralité dans les différentes couches d'un NTCMP peut aussi détruire la condition de conduction balistique.

1.2 Nanocomposites pour les applications mécaniques

Les matériaux composites sont constitués d'une charge incorporée à une matrice avec une interface discrète entre les deux [49]. La charge et la matrice conservent leur identité physique et chimique mais leur combinaison produit de nouvelles propriétés qui ne peuvent être atteintes si elles agissent seules. Dans le cas des applications mécaniques, la charge est un renfort et la matrice possède plusieurs rôles : elle garde le renfort dans la position désirée et la forme voulue, elle agit comme milieu de transfert de charge entre les éléments renforçants et les points d'application de contrainte et protège le renfort contre les dommages environnementaux.

Indépendamment de la force des liens reliant ses éléments constituants, la résistance d'un matériau dépend de ses mécanismes l'affaiblissant, c'est-à-dire les défauts et les fissures de surface ou internes. La réduction de la taille d'un matériau

diminue la probabilité d'inclusion de défauts et augmente ainsi sa résistance [41]. Ce raisonnement a guidé le développement des renforts micrométriques dans les composites industriels et pousse actuellement la recherche vers les renforts nanométriques. De plus, la petitesse des nanorenforts permet le renforcement de structures fines telles que les fibres, les films ainsi que les matrices des matériaux composites traditionnels. Enfin, les techniques de fabrication (extrusion, moulage par injection, etc.) et de recyclage conventionnelles pourraient être employées sans souci de briser le nanorenfort [50].

1.2.1 Concentration de nanotubes

Les concentrations de NTCs utilisés dans les nanocomposites sont faibles et très loin du 60% en volume qui est retrouvé en aéronautique avec les composites traditionnels. Les concentrations typiques sont entre 0 et 10% en masse [3, 20, 42, 51]. Cela s'explique en partie car ils sont dispendieux, parce que la viscosité des matrices augmente dramatiquement même avec un petit chargement et parce qu'ils tendent à s'agglomérer lorsque leur concentration augmente.

Plusieurs chercheurs ont affirmé avoir produit des nanocomposites contenant des taux massiques autour du 50% en masse de NTCs [52-54], mais les observations par imagerie électronique les faibles rigidités mesurées de ces nanocomposites montrent que la matrice n'est pas continue sur l'ensemble du matériau. La matrice ne touche pas tous les NTCs incorporés et plusieurs de ceux-ci sont en contact. Toutefois, Mamedov *et al.* ont fabriqué une membrane contenant 50% en masse de NTCs avec un procédé appelé

l'assemblage couche-par-couche (*layer-by-layer assembly*) présentant des propriétés mécaniques qui s'apparentent à celles des céramiques [55].

Coleman *et al.* ont calculé la fraction volumique maximale théorique de NTCs que l'on peut intégrer à une matrice polymère en s'assurant d'une continuité de la phase matricielle. Ils ont calculé cette valeur théorique pour un arrangement hexagonal compact des NTCs dans le nanocomposite en incluant une distance séparant les nanotubes permettant l'insertion de polymère. La valeur du rayon de giration d'un polymère a été employée comme distance minimale qu'occuperait un polymère entre les surfaces des renforts cylindriques. Cette valeur est définie par la moyenne quadratique des distances de chaque monomère par rapport au centre de masse d'une chaîne polymérique [56] et varie généralement entre 3 et 30 nm [57]. En prenant la valeur du rayon de giration de 5 nm comme distance d'interface entre les renforts cylindriques pour un nanocomposite formé de NTCSPs d'environ 1,2 nm de diamètre, la fraction volumique théorique maximale calculée est d'environ 1% [58]. Sandler *et al.* soutiennent aussi qu'un taux volumique de 1% de NTCSP placerait toutes les molécules du polymère à une distance d'au plus un rayon de giration de polymère (d'environ 5 nm) des NTCSPs. Compte tenu de ces constatations, il sera difficile de faire des nanocomposites à haut taux volumique de NTCSPs par les moyens conventionnels. Sandler *et al.* considèrent que l'intégration de NTCMPs ayant un diamètre de 5 nm serait peut-être plus aisée en utilisant des procédés de fabrication traditionnels avec des matrices thermoplastiques tels que l'extrusion de fibres ou de films et le moulage par compression [20].

Pour bien comprendre le raisonnement qu'ont suivi Coleman, Sandler et leurs collègues, l'équation de la fraction volumique maximale théorique est ici exprimée par:

$$V_f = \frac{\pi r^2}{2\sqrt{3}(1+r)^2} \quad (1.1)$$

où r exprime le rapport entre le diamètre de l'inclusion cylindrique d par rapport à la distance c séparant celles-ci, tel que $r = d/c$. Ainsi, la fraction volumique maximale théorique sera alors indépendante des valeurs spécifique de l'interface et du diamètre des fibres cylindriques. La Figure 1.4 présente la relation entre la fraction volumique maximale théorique et le rapport r .

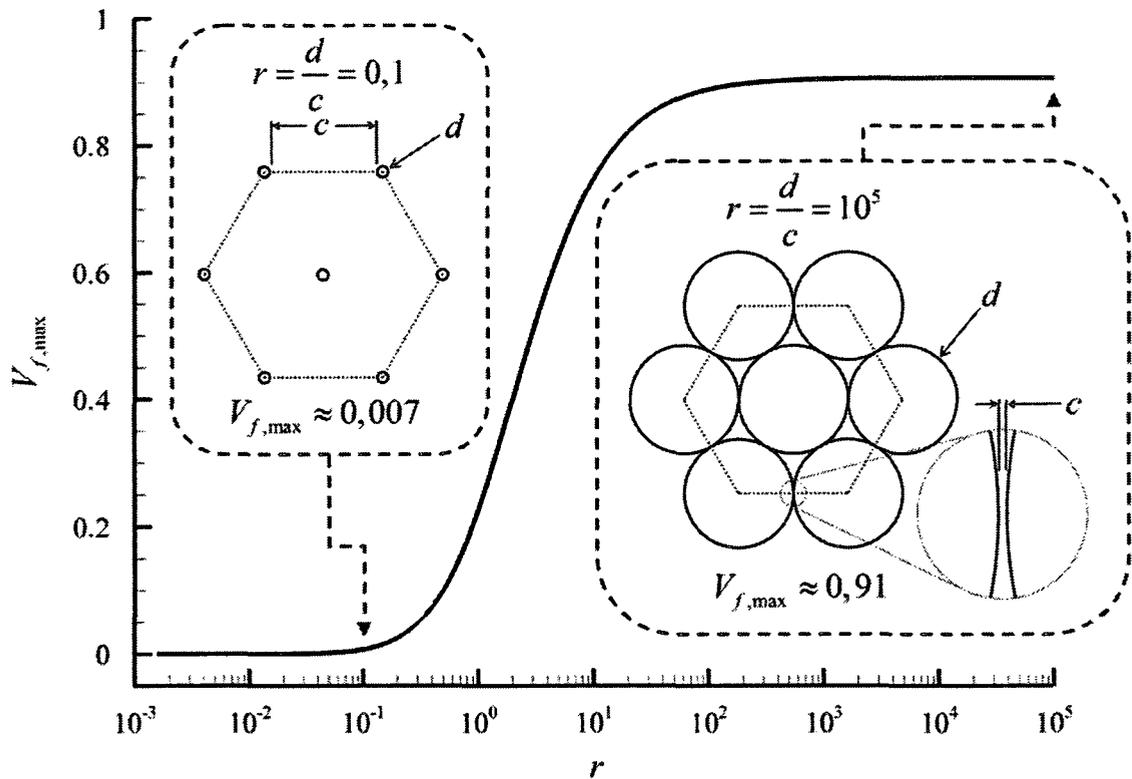


Figure 1.4 : Relation entre la fraction volumique maximale et le rapport du diamètre sur l'interface pour un arrangement hexagonal compact. Les fractions volumiques maximales théoriques sont représentées pour les rapports $r = 0,1$ et $r = 10^5$ dans les encadrés tiretés.

En observant le graphique présenté à la Figure 1.4, on constate que la fraction volumique maximale théorique pour un arrangement hexagonal compact diminue drastiquement lorsque le rapport $r = d/c$ diminue. Si l'on considère un rayon de giration de 5 nm comme distance séparant des nanotubes de 1,2 nm, le rapport $r = d/c$ devient inférieur à 1 et la fraction volumique maximale théorique sera très faible.

Par contre, l'emploi du rayon de giration d'un polymère comme valeur de distance entre les nanotubes peut être critiqué. La conformation d'un polymère est généralement affectée par la présence d'une surface ou d'un corps étranger à proximité [59, 60]. Plusieurs polymères contenant des cycles aromatiques au sein de leur chaîne, peuvent s'enrouler autour d'un NTC. Un exemple de ce type de conformation polymérique est présenté à la Figure 1.5.

Cette conformation particulière a aussi été observée expérimentalement pour le polyaniline (PANI) [61], le polyvinyl pyrrolidone (PVP) [62], et le sulfonate de polystyrène (PSS) [62]. Ainsi, pour maximiser la concentration de NTCs dans un polymère, le nanocomposite idéal aurait un arrangement hexagonal compact de NTCs avec une chaîne polymérique seulement qui les sépare. L'atteinte de ce nanocomposite idéal représente un défi scientifique et technologique certain. D'un point de vue plus général, le raisonnement suivi dans cette section démontre que la quantité de NTCs individuels qu'il sera possible de mettre dans un composite sans avoir de contact entre les nanotubes, sera de plus en plus petite avec la diminution du diamètre des nanotubes.

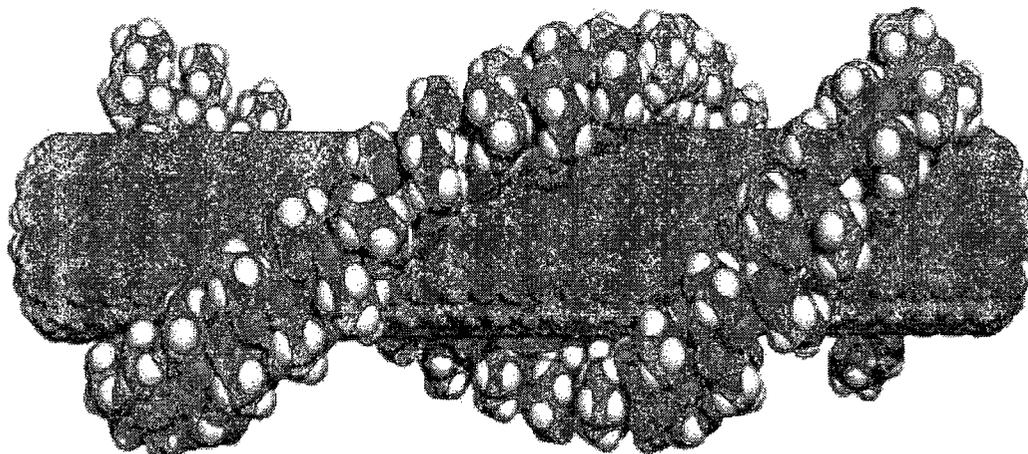


Figure 1.5 : Exemple d'un enveloppement possible d'un polyvinyl pyrrolidone autour de NTCSP (8,8) calculé par simulation moléculaire [62]

1.2.2 Densité volumique de l'interface

Une nanoparticule est un agrégat d'atomes possédant une de ses dimensions entre 1 et 100 nm [63]. À cette taille, le rapport d'atomes localisés à la surface de la particule sur tous les atomes constituant se rapproche de 100% ce qui donne de l'importance aux phénomènes de surface. L'emploi de nanoparticules à titre de renfort est justifié puisque le transfert de charges dans les matériaux composites dépend directement de l'interface renfort/matrice. Par exemple, si on compare un matériau composite renforcé aux fibres de carbone micrométriques à un composite renforcé de NTCs, le renfort de NTCs offrira 500 fois plus de surface de contact avec la matrice pour le même taux volumique de renfort [64].

Dans les matériaux composites, l'interface est définie comme étant la région à proximité d'une particule où les propriétés du polymère seront altérées par rapport au reste du volume [65]. Dépendamment de la nature chimique intrinsèque de la surface du

renfort, ou encore de la présence de groupes chimiques extrinsèques fonctionnalisant la surface, les chaînes polymériques enveloppant la charge nanométrique seront affectées par cette présence [59, 60]. Les propriétés de la matrice dans l'interface diffèrent donc de celles observées dans le reste du volume de la matrice car la conformation des chaînes polymériques est différente.

Par un raisonnement analogue à celui de Coleman *et al.* présenté à la section 1.2.1, Winey et Vaia montrent qu'avec des charges nanoscopiques, le volume total constitué de toutes les interfaces peut vite occuper la majorité du volume du nanocomposite [57]. La fraction volumique qu'occupe l'interface dans un matériau composite peut être calculée avec la relation suivante :

$$V_{\text{interface}} = \frac{4(\pi dI + I^2)}{\pi d^2} \cdot V_f \quad (1.2)$$

où I représente l'interface, d le diamètre de l'inclusion cylindrique et V_f , la fraction volumique de renfort dans le composite. Cette relation est présentée dans un graphique à la Figure 1.6, avec une valeur de l'interface de 5 nm pour des composite avec une fraction volumique de 0,005.

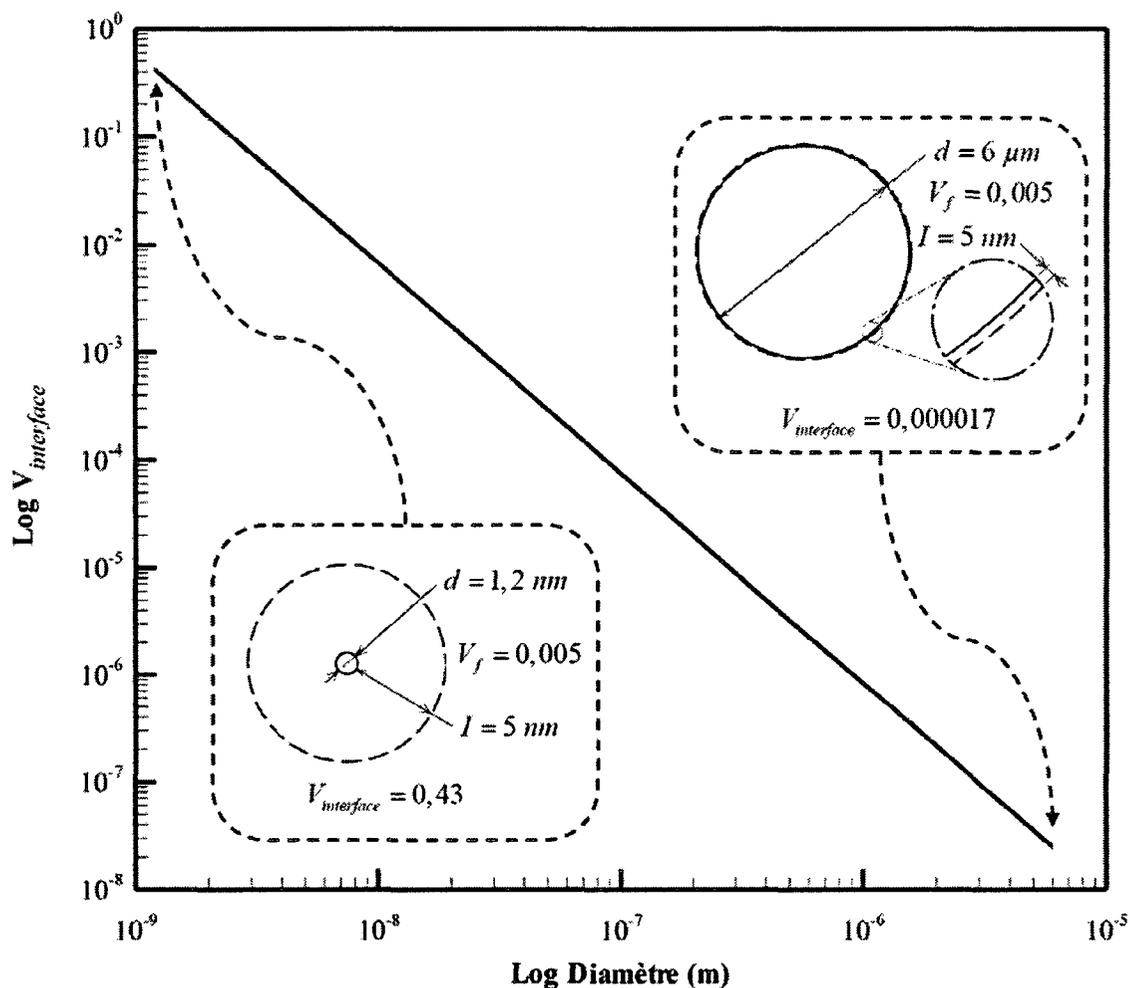


Figure 1.6 : Représentation de la fraction volumique de l'interface en fonction du diamètre d'un renfort cylindrique (diamètre \ll longueur) pour une interface de 5 nm et une fraction volumique de fibre de 0,005. Les encadrés tiretés montrent les cas d'un nanocomposite à base de NTCSPs de 1,2 nm de diamètre et celui d'un composite à base de fibres de 6 μm de diamètre.

En regardant le graphique présenté à la Figure 1.6, on constate que lorsque le diamètre de la fibre est dans l'ordre du micron et une interface de 5 nm entourant la fibre, l'interface occupera un pourcentage infime du composite. Ensuite, l'interface prendra de plus en plus d'importance avec une diminution du diamètre du renfort cylindrique jusque dans l'ordre du nanomètre. A 1,2 nm, l'interface occupera 43% de l'ensemble du nanocomposite. Ce constat complique donc l'évaluation des propriétés

mécaniques par de simples lois de mélange car les propriétés effectives de la matrice d'un nanocomposite seront différentes de celles du même polymère seul.

1.2.3 Types de matrices et de nanotubes

Le Tableau 1.1 présente une liste de différentes matrices et nanotubes qui sont mélangés pour fabriquer des nanocomposites dans le but de dresser un portrait général des différents matériaux utilisés dans diverses études.

Les polymères employés proviennent autant de la famille des matrices thermoplastiques que celles de thermodurcissables. Ensuite, les NTCMPs sont plus souvent utilisés que les NTCSPs car ces derniers sont en général plus dispendieux. La majorité des NTCs sont synthétisés par CVD bien que certains sont synthétisés par Arc électrique (Arc). Peu d'études intègrent des NTCSP synthétisés par ablation laser (Laser) à des matrices pour des applications nanocomposites. Quelquefois, des nanofibres de carbone (NFC) [20] produites par CVD sont employées. Les NFC, ayant un diamètre entre 50 et 200 nm et une longueur autour de 100 microns [50], ont des dimensions beaucoup plus grandes que les NTCs, mais sont quand même considérées comme des nanorenforts. Finalement, les études recensées montrent que la charge de nanotubes est habituellement faible. La concentration massique varie entre 0% et 18% en masse, mais la moyenne se situe autour de 3,5%.

Tableau 1.1: Types de matrices et nanotubes employés pour fabriquer des nanocomposites.

Matrice		Nanorenfort		Charge (wt%)	Ref.
Type	Polymère	Type	synthèse		
Thermoplastique	Polystyrène	NTCMP	CVD	0,1%-5%	[3, 26]
	Nylon	NTCSP	Arc	0,1%-1,5%	[66]
			Arc	1,25%-5%	[20]
		NTCMP	CVD	1,25%-5%	[20]
			NFC	CVD	5%-15%
	Polyéthylène	NTCSP	Laser	1%-5%	[67]
		NTCMP	CVD	0,1%-7%	[68, 69]
	PMMA	NTCSP	Laser	1%-8%	[70]
	PEEK	NFC	CVD	5%-15%	[50]
	Polyuréthane	NTCSP	CVD	0,1%-2,6%	[71]
		NTCMP	CVD	0,5%-18%	[72-76]
	PLA	NTCSP	CVD	5%	[77]
PVA	NTCSP	CVD	5%	[78]	
Thermodurcissable	Epoxy	NTCSP	Arc	5%-9%	[51]
			CVD	0,2%-0,5%	[79]
		NTCMP	Arc	-	[80]
			CVD	0,05%-0,5%	[81-85]
		NFC	CVD	1%-3%	[86]
	Polyester	NTCMP	CVD	2%	[87]
	Polyuréthane	NTCSP	CVD	0,03%-1%	[88, 89]

1.2.4 Propriétés mécaniques

Les résultats mécaniques des différents mélanges nanocomposites présentés au Tableau 1.1 sont représentés à la Figure 1.7. Les facteurs de variation de la rigidité et de la résistance expriment la différence mesurée entre le nanocomposite et la résine pure, normalisée par la valeur initiale de la résine pure. Certains résultats montrent une grande

augmentation de la rigidité et de la résistance avec une concentration massique très faible de NTCs. Par contre, il est aussi observé qu'une augmentation de la charge de NTCs dans la matrice conduit à une diminution des propriétés mécaniques puisque le facteur de variation est inférieur à zéro. La grande variabilité dans les résultats mécaniques peut être expliquée par une foule de facteurs.

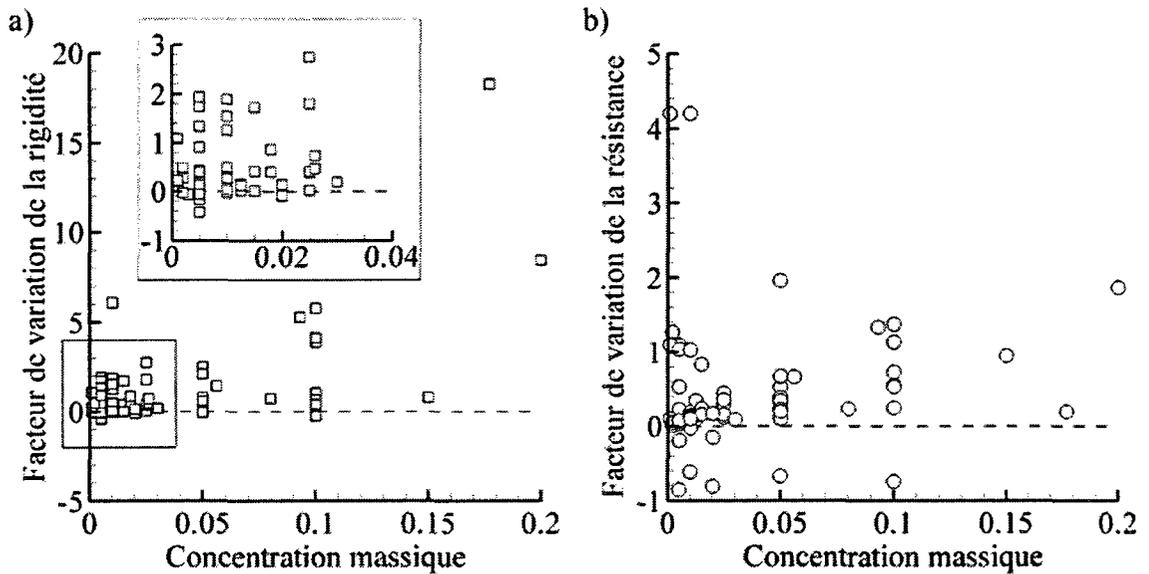


Figure 1.7: Facteurs de variation de la rigidité (a) et de la résistance (b) en fonction de la concentration massique pour les nanocomposites présentés au Tableau 1.1. L'encadré dans le graphique (a) est une vue agrandie des facteurs de variation de la rigidité à faible concentration massique.

En premier lieu, la technique de mesure et la forme de l'échantillon peut faire varier les résultats. Des fibres nanocomposites fabriquées par filature et étirement peuvent contenir des NTCs alignés selon la direction du chargement [66, 70, 75]. Ces structures sont plus efficaces mécaniquement que des pièces moulées qui ont un arrangement aléatoire des NTCs. D'autres sources de variations proviennent des méthodes de préparation et d'intégration des NTCs aux matrices polymères. La revue de

littérature de Coleman *et al.* effectue une comparaison entre les propriétés mécaniques de différents nanocomposites en tenant compte des procédés de fabrication et de techniques de préparation et intégration [58].

Dépendamment des études, les propriétés mécaniques des nanocomposites mesurés sont variées. Par exemple, Sandler *et al.* [20] ont obtenu une augmentation du module élastique de 100% avec 10% en masse de NTCs dans une matrice de nylon, Ayutsede *et al.* [42] ont par contre obtenu une augmentation de 460% du module élastique avec une charge de 1% en masse dans une matrice de soie. [26, 42]. De plus, lorsqu'il y a amélioration, elle est rarement à la hauteur de ce que l'on pourrait s'attendre si les NTCs agissaient comme des fibres solides au module élastique de 1 TPa [3].

En utilisant la loi de mélange, il est possible de déterminer la rigidité d'un matériau composite en fonction de la fraction volumique de renfort qu'elle possède. Cette relation mathématique simple considère que les fibres sont toutes alignées dans le sens de l'application de la charge et que la longueur de la fibre permet un transfert de charge total de la matrice à la fibre. Coleman *et al.* ont utilisé cette relation pour prédire les propriétés maximales envisageables d'un nanocomposite, selon le type de renfort utilisé. Ils ont relativisé les propriétés maximales avec le raisonnement sur la fraction volumique maximale théorique qui tient compte d'une zone d'interface finie entre les renforts cylindriques dans un matériau composite (voir section 1.2.1) [58]. En prenant la valeur de 5 nm comme distance séparant les nanotubes, la concentration maximale de nanotubes en arrangement hexagonal compact sera limitée selon le diamètre du renfort

fibreuse. Les résultats de cette analyse sont présentés au Tableau 1.2, où la rigidité du composite est calculée avec une loi de mélange et une valeur de la rigidité de la matrice de 1 GPa.

Tableau 1.2 : Rigidité idéalisée d'un composite dont la matrice a une rigidité de 1 GPa pour différents types de renfort cylindriques.

Type de renfort cylindrique	Diamètre (nm)	Fraction volumique maximale théorique (%)	Rigidité du renfort (GPa) [Réf]	Rigidité idéalisée du composite (GPa)
NTCSP	1,2	1	1000 [58]	11
NTCMP	10	23	1000 [58]	227
NFC	100	75	240 [90]	180
Fibres de carbone	6000	90	300 [49]	271

Cette analyse permet de quantifier les propriétés idéalisées d'un composite en ne prenant pas en compte l'effet de la particule sur la matrice. Ainsi, dans le même sens que Sandler *et al.*, Coleman *et al.* suggèrent que l'emploi des NTCMP serait plus avantageuse pour des applications mécaniques car avec un taux de charge raisonnable (i.e., inférieure à la fraction volumique maximale), un matériau nanocomposite à matrice polymérique pourrait présenter une rigidité qui se compare à celle d'un métal [58]. Par contre, cette analyse peut-être critiquée car la valeur de 5 nm d'interface pourrait être plus petite en considérant seulement une chaîne polymérique qui sépare les NTCs, ce qui ferait augmenter la fraction volumique maximale en arrangement hexagonal compact. Tout de même, cette analyse permet de jeter un regard critique sur les propriétés mécaniques maximales envisageables d'un nanocomposite à base de NTCs.

1.2.5 Interaction mécanique nanotube-matrice

Des décennies de recherche sur les composites renforcés de fibres micrométriques ont montré que la contrainte maximale en cisaillement à l'interface fibre/matrice est un paramètre critique influençant les propriétés mécaniques d'un matériau composite comme le module d'élasticité, la contrainte maximale en tension, la ténacité et les propriétés en fatigue [26]. Dans le cas d'un NTC et la matrice qui l'entoure, la physique des interactions et les méthodes pour contrôler les caractéristiques de cette interface sont à élaborer [26]. L'adhésion et la résistance en cisaillement à l'interface sont assurées par une affinité chimique de l'interface, la rugosité de surface du renfort [91] ou encore des effets thermiques.

1.2.5.1 Physisorption

La physisorption est la fixation physique de substances à la surface d'un solide qui met en jeu les forces intermoléculaires faibles comme par exemple les forces de van der Waals, les forces hydrophobiques et les forces électrostatiques. Basiuk *et al.* [92] ont observé que les groupes aminés d'un durcisseur di éthylène tri amine (DETA) employé avec l'époxy, avaient tendance à s'insérer dans les cavités à l'intérieur des NTCs oxydés. Ce phénomène serait dû aux interactions hydrophobiques entre les chaînes hydrocarbonées du DETA et les murs du NTC. Plusieurs composés chimiques peuvent aussi adhérer aux NTCs de façon non-covalente. Par exemple, il a été démontré que des particules aromatiques polycycliques telles que les pyrènes [93] et les porphyrines [94, 95] s'attachent aux parois d'un NTC au moyen d'interactions $\pi - \pi$ [96]. Cette

interaction survient entre des cycles aromatiques de carbone superposés. Les orbitales π (voir Figure 1.1) de chacun des cycles de l'empilement interagissent ensemble en créant un lien plus ou moins fort selon le nombre de cycles juxtaposés qui participent à l'interaction. La compatibilité de polymères comprenant des cycles aromatiques avec les NTCs constitue aussi un moyen d'augmenter l'interaction de la matrice avec le polymère [97, 98].

1.2.5.2 Fonctionnalisation covalente

Une liaison covalente forte entre la matrice et le NTC est susceptible d'augmenter l'efficacité du transfert de charges mécaniques. La fonctionnalisation covalente se fait par l'introduction d'hybridations sp^3 à la surface du NTC. Frankland *et al.* [99] ont simulé un NTC (10,10) dans une matrice polyéthylène avec des liens covalents liant les deux constituants. Ils ont conclu qu'une liaison chimique covalente avec la matrice de moins de 1% des atomes de carbone du NTC contribuerait à une augmentation de la contrainte maximale en cisaillement d'un ordre de grandeur, sans toutefois réduire significativement la résistance en tension du NTC. Plusieurs recherches aussi utilisent la fonctionnalisation covalente des NTC avec un groupe chimique, tel que le carboxyle, qui interagira avec le polymère au moyen de liaisons hydrogènes pour augmenter le transfert de charge de la matrice au nanotube [66, 74, 80].

1.2.5.3 Blocage mécanique

Le blocage d'un NTC présentant des variations de forme dans son étui matriciel aide au transfert de charges mécaniques. Plus de travail doit être fait pour arracher un

NTC d'une matrice s'il possède des variations de diamètre ou des coudes résultant de défauts au sein des cycles de carbone comparé à un NTC avec une surface lisse. Ce phénomène a été illustré par Wong *et al.* avec la modélisation moléculaire [26]. La Figure 1.8 présente la modélisation moléculaire d'un NTC avec une variation de diamètre se déplaçant entre deux brosses de chaînes polymériques.

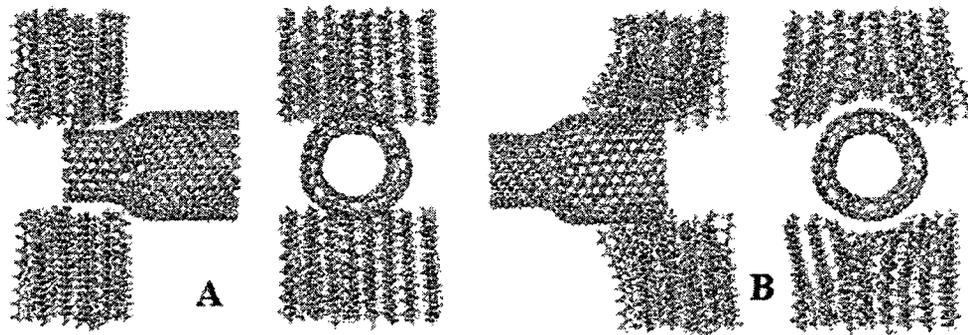


Figure 1.8 : Modélisation d'un NTC avec une variation de diamètre qui se déplace entre 2 brosses de chaînes polymériques. A est l'état initial et B est la position après plusieurs incréments de déplacement du NTC [26].

À chaque incrément de déplacement imposé au nanotube avec une variation de diamètre, une minimisation de l'énergie a été réalisée pour calculer l'arrangement des chaînes polymériques. Plus d'énergie est nécessaire pour déformer les chaînes polymériques lorsqu'elles sont à proximité du changement de diamètre du nanotube modélisé. Cette démonstration suggère que la présence de défauts, de variations de forme ou de diamètre pourrait contribuer à une meilleure interaction mécanique entre le renfort nanoscopique et son polymère hôte [26].

1.2.5.4 Effets thermiques

Lors de la mise en forme d'un composite, la matrice et le renfort sont soumis à des variations de température importantes. Les contraintes de retrait et les contraintes

dues aux différences dans les coefficients d'expansion thermique ont une importance sur les contraintes internes d'un composite [100]. Wong *et al.* suggèrent que la différence de coefficients d'expansion thermique du NTC par rapport à sa matrice applique une contrainte de compression lorsque la matrice refroidit, de la température de mise en forme jusqu'à la température ambiante [26]. Cette contrainte de compression augmente l'aire de contact entre les NTCs et la matrice et améliore ainsi les performances mécaniques générales du composite. L'observation de ce phénomène est présentée à la Figure 1.9a où des faisceaux de NTCs sont couverts de polystyrène dû aux interactions de van der Waals et au retrait du polymère sur les NTCs.

Ci *et al.* ont varié les rapports durcisseur/matrice afin de voir l'effet de la dureté de la matrice sur l'interaction matrice/NTC [81]. Ils constatent que l'effet renforçant diminue avec l'augmentation de la rigidité de la matrice. Lors de l'observation sous MEB à haute résolution de nanocomposites avec des matrices rigides (concentration de durcisseur élevée), ils ont constaté un espacement entre la matrice et les NTCs à cause d'un taux de polymérisation plus élevé et un retrait de la matrice autour du NTC (voir Figure 1.9b). Lorsque le taux de polymérisation est faible (petite concentration de durcisseur), les molécules de polymère peuvent bien entourer le NTC avec les attractions moléculaires et ainsi former une interface matrice/nanotube valable qui permet aux nanotubes de contribuer aux propriétés mécaniques du composite.

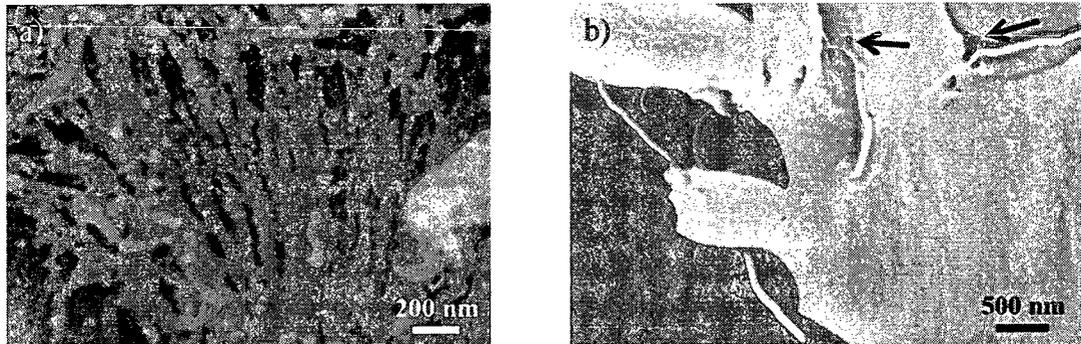


Figure 1.9 : a) Image de faisceaux de NTC couverts de polystyrène [26] b) Image d'une surface fracturée d'un nanocomposite époxy/NTC. Les flèches indiquent un espace entre la matrice et le NTC [81].

1.2.6 Orientation

Le contrôle de l'alignement des NTCs dans la matrice est crucial pour utiliser les propriétés mécaniques, électriques et thermiques isotropes transverses des NTCs, mais aussi pour comprendre les fondements du processus de renfort dans une matrice polymérique [3]. Cependant, le mouvement brownien des particules, qui bombardent et tamponnent les nanotubes lorsque incorporés à une matrice, tendent à placer les nanotubes dans des orientations aléatoires. Plusieurs stratégies sont utilisées pour bien orienter les NTCs dans une matrice comme les forces de cisaillement d'un écoulement lors de l'extrusion [26] et l'étirement [3, 20, 42] de fibres ou de films ou lors de recouvrement rotatif [70] (spin-coating). Des champs électriques [41, 42, 88] ou des champs magnétiques [87, 101] sont aussi utilisés. Un autre phénomène favorisant l'alignement des NTCs est le confinement dans les petites configurations. Ayutsede *et al.* affirment que les NTCs s'alignent dans l'axe d'une fibre ayant un diamètre moyen de 147 nm produite par électro-filature [42]. Avec leur rapport de forme élevé, les positions possibles du NTC dans une fibre au diamètre petit sont limitées. De plus,

l'analogie de la « pitoune en rivière » (« log in the river » analogy) est utilisée pour décrire l'enlèvement graduel des nanotubes dans l'écoulement à l'intérieur du cône d'électro-filature qui produit la fibre.

1.3 Nanocomposites pour les applications électriques

Les polymères conducteurs sont prometteurs pour toutes sortes d'applications telles que les films antistatiques [102] et le blindage des radiations électromagnétiques [103]. Une des façons de rendre un polymère conducteur est d'y ajouter une charge de particules conductrices. L'augmentation soudaine de la conductivité électrique à partir d'une certaine concentration critique de particules est décrite par la théorie classique de la percolation. Le NTC de type métallique, excellent conducteur électrique et avec un facteur de forme élevé, constitue un candidat idéal pour rendre des matrices polymériques conductrices électriquement. Selon la matrice utilisée, le type de NTCs et la technique de fabrication, l'ajout de NTCs dans des polymères permet de rendre le composite conducteur électrique à de très faibles concentrations. Des films transparents et conducteurs peuvent être obtenus avec des NTCSPs à cause de la formation d'un réseau de fils conducteurs nanoscopiques. Si des NTCMPs sont employés, la transparence de la matrice est généralement perdue [102]. Cette section s'emploiera à décrire la percolation électrique dans un système nanocomposite à matrice organique chargée de NTCs. La théorie de percolation est d'abord abordée d'un point de vue général jusqu'à l'application au système particulier des NTCs dans une matrice polymérique. Finalement, un survol des facteurs influençant la percolation électrique dans ce système particulier sera fait.

1.3.1 Théorie de la percolation

Lorsque l'on ajoute une concentration de particules conductrices dans un milieu isolant, il existe une transition brutale appelée transition de percolation entre un comportement isolant et conducteur à partir d'une certaine concentration $\phi = \phi_c$ [104].

Cette transition est bien représentée par une loi de puissance telle que :

$$\phi \propto (\phi - \phi_c)^\beta \quad (1.3)$$

Ce phénomène, posé dès 1956 par le mathématicien Hammersly [104], s'applique à toutes sortes de problèmes comme la magnétisation, la propagation de feux de forêt, d'épidémies, etc. Une conception plus générale de la percolation serait alors une description statistique d'un système contenant un grand nombre d'objets qui ont entre eux une relation à courte distance. Dépendant de cette description statistique, il peut aussi y avoir une relation à grande distance. Ainsi, la percolation décrit la transition de phase simple pour un comportement critique non trivial dans un matériau [105].

Le concept de la percolation a premièrement été établi par un réseau de liens probables ou de sites probables. Dans le premier cas (Figure 1.10a, b et c), entre chacun des sites de ce réseau, il existe une probabilité p , située entre 0 et 1, d'avoir un lien inter-reliant par lequel un phénomène est transporté. Dans le deuxième cas (Figure 1.10d, e et f), tous les liens sont actifs, mais la probabilité p détermine si le site permet le transport du phénomène. Ensuite, un amas est défini comme étant un certain nombre fini de sites inter-reliés par des liens permettant le transport du phénomène d'un bout à l'autre de cet amas. À une certaine probabilité critique p_c , la taille de l'amas deviendra

infinie sur le domaine. C'est à ce moment que l'on obtient la percolation, puisque le phénomène peut se propager entre les limites du domaine.

Cette probabilité critique dépend de la dimension de l'espace (1D à 3D), du type de problème (sites ou liens) et du type de réseau. Elle peut être calculée exactement pour certains réseaux en 2D seulement [105] et estimée par expansion en séries ou par simulations Monte Carlo. En trois dimensions, on ne peut savoir exactement la probabilité critique de percolation et il faut alors faire appel à des méthodes numériques ou bien des simulations.

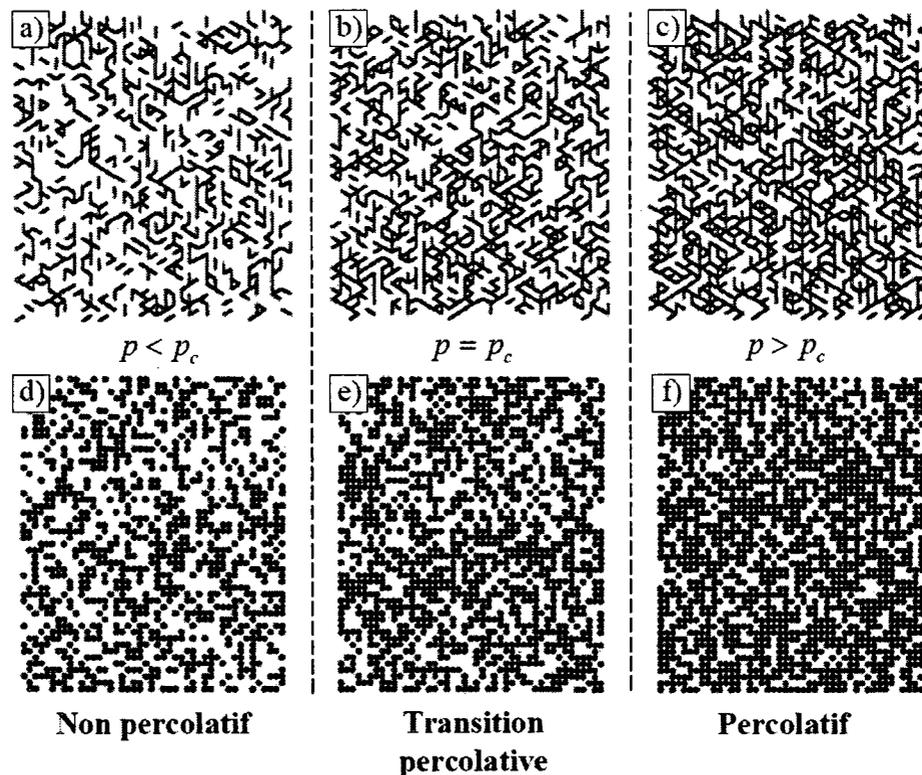


Figure 1.10 : Percolation de liens sur un réseau triangulaire (a,b et c) et de sites sur un réseau rectangulaire (d, e et f). Probabilités : a) $p = 0,25$, b) $p = 0,3473 = p_c$, c) $p = 0,45$, d) $p = 0,45$, e) $p = 0,5927 = p_c$, f) $p = 0,7$. [105]

1.3.1.1 Fraction volumique critique de percolation

En 1970, Scher et Zallen [106], ont introduit le concept de fraction volumique critique, en remplaçant chaque site du réseau par un cercle (une sphère en 3D) d'un diamètre équivalent à la distance inter-site. Comme vu à la Figure 1.11, tous les cercles pleins permettent le transport et les cercles vides identifient les sites ne le permettant pas. Avec la probabilité critique de percolation p_c , qui représente aussi le rapport de cercles pleins sur le nombre total de cercles, et avec la fraction volumique V_f occupée par tous les cercles (plein et vides) dans le plan, il est possible de calculer une fraction volumique critique de percolation $\phi_c = V_f \cdot p_c$. Avec cette valeur, indépendamment du type de réseau et du diamètre des cercles ou des sphères, il a été déterminé que la fraction volumique critique de cercles était de $\phi_c = 0,44 \pm 0,02$ en 2D et qu'elle était de $\phi_c = 0,154 \pm 0,005$ pour des sphères dans un réseau en 3D [106].

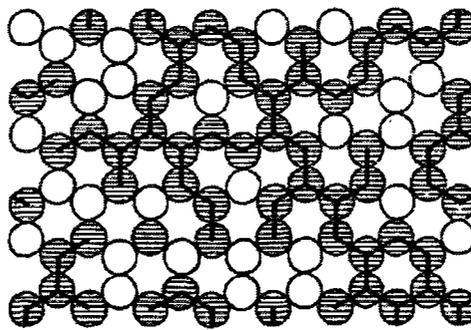


Figure 1.11 : Fraction volumique critique de percolation [106]

Même si la formulation en réseau du problème de percolation est très pratique, la plupart des systèmes naturels désordonnés n'ont pas cette structure parfaite. De plus, l'universalité des exposants critiques de percolation ou encore la fraction volumique

critique de percolation permet une certaine accommodation même avec des corrélations à petite échelle ou encore en changeant le type de réseau 2D ou 3D. Ainsi, d'autres façons de modéliser la géométrie percolative sont avancées comme par exemple les fractals aléatoires [105]. La dénomination percolation de milieux continus désigne ce type de problème.

1.3.1.2 Percolation en milieux continus : concept de volume exclu critique moyen

Balberg a introduit une façon de visualiser la percolation dans les milieux continus en considérant un volume exclu critique moyen. Pour un seul objet, le volume exclu est le volume dans lequel le centre d'un autre objet n'est pas admis si les objets ne peuvent se chevaucher. Dans les milieux continus, ces objets peuvent avoir une distribution aléatoire de formes, d'orientations et de dimensions. On peut alors déterminer un volume exclu moyen $\langle V \rangle$ qui est une moyenne des volumes exclus sur la distribution d'objets dans le milieu. Finalement, le volume exclu critique moyen est défini par la relation suivante :

$$\langle V_{ex} \rangle = \langle V \rangle N_c \quad (1.4)$$

où N_c est la concentration critique pour obtenir la percolation (nombre par volume). En faisant varier la forme des objets (sphères ou cylindres) et leur orientation (parallèle ou aléatoire), des simulations Monte Carlo ont été réalisées pour comparer les volumes exclus critiques moyens. L'universalité du phénomène de percolation a encore été

démontrée pour des systèmes continus où seule la location dans l'espace était variée. De plus, deux conclusions majeures ressortent :

- Si les objets sont alignés de façon aléatoires dans l'espace, $\langle V_{ex} \rangle$ diminuera de même que le seuil de percolation correspondant.
- Si les dimensions des objets changent selon une distribution tout en conservant leur facteur de forme, $\langle V_{ex} \rangle$ restera constant [107].

1.3.2 Percolation électrique dans les nanocomposites à base de nanotubes de carbone

La théorie classique de percolation permet de décrire le comportement de la conductivité électrique σ dans les polymères chargés de NTCs à une concentration ϕ selon l'équation 1.3. La Figure 1.12 présente le comportement percolatif typique, où un nanocomposites isolant (σ_i) devient conducteur (σ_c) à partir de la concentration critique ϕ_c .

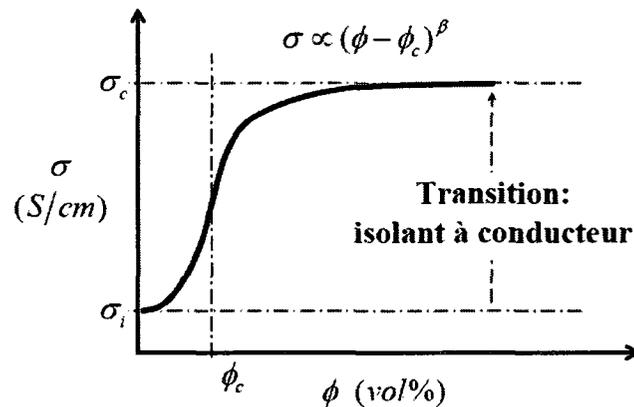


Figure 1.12 : Représentation de la percolation électrique dans un nanocomposite

La concentration critique ϕ_c et l'exposant β sont des valeurs intrinsèques au système. Pour une distribution aléatoire de cylindres à grand rapport d'allongement, (rapport de la longueur sur le diamètre : L/d), l'exposant de percolation $\beta \approx 2$ et la concentration critique dépendent de l'allongement des cylindres [108]. Les concentrations critiques de percolation, calculées par la méthode du volume exclu critique moyen, sont entre 0.1 et 1 vol% pour des aiguilles dispersées aléatoirement avec des allongements entre 1000 et 100 [109].

Des études numériques [110-113] et expérimentales sur la conductivité électriques de différents polymères chargés de NTCs ont été réalisées. Dans les études expérimentales, la théorie de percolation sert alors de comparaison afin de comprendre le système étudié. L'analyse des résultats présentés au Tableau 1.3 permet de constater que les concentrations critiques de percolation mesurées varient beaucoup et que les exposants supposés universels selon la théorie ne sont pas toujours aux alentours de 2. De plus, la conductivité mesurée du nanocomposite est bien souvent de plusieurs ordres de grandeur plus faibles que la conductivité attendue d'un réseau de NTCs métalliques qui sont des conducteurs balistiques.

Les facteurs expliquant ces différences proviennent des propriétés des NTCs utilisés, de l'influence du procédé de fabrication et du mécanisme de conduction électrique à l'interface entre les NTCs.

Tableau 1.3 : Seuils et exposants de percolation provenant de différentes études expérimentales.

Type de NTCs	Matrice	Seuil de percolation [vol%]	Exposant de percolation	Conductivité maximale [S/cm]	Ref.
NTCMP	PET	0,6	2,2	10-4	[114]
NTCSP	Polyimide	0,05	2,21	3.2	[115]
NTCMP	Epoxy	0,002	1,2	2	[102]
NTCSP	Epoxy	0,2	1,44	10-4	[103]
NTCSP	PMMA	0,1	1,3	17	[116]
NTCSP	PMMA	0,3	2,3	10-5	[117]

1.3.3 Influence des propriétés des nanotubes

1.3.3.1 Nanotubes métalliques et semi-conducteurs

Les chiralités et les diamètres, donc la nature métallique ou semi-conductrice des NTCs utilisés ne sont généralement pas connus lors de la fabrication expérimentale d'un nanocomposite conducteur. Les NTCs semi-conducteurs contribuent peu à la conduction électrique. De plus, bien que la mécanique quantique pour les différentes chiralités de NTCs prévoit que seulement 1/3 des NTCs seraient métalliques [45], la structure de bande d'énergie d'un NTC peut être affectée par la présence de défauts [118] ou de dopants [119]. Aussi, l'agglomération en faisceaux des NTCSPs peut permettre d'obtenir des faisceaux métalliques même si certains NTCs sont semi-conducteurs [120]. Tous ces facteurs font diverger les concentrations critiques ϕ_c observées par rapport à ce que la théorie classique de percolation prévoit [114].

1.3.3.2 Facteur de forme et ondulation

L'agglomération de NTCSP en faisceaux et l'ondulation selon l'axe de la fibre [113] ont un effet sur le facteur de forme de la particule conductrice. Les calculs de concentration critique ϕ_c pour une suspension de tiges rigides [113], montrent que la concentration critique de percolation est inversement proportionnelle au facteur de forme. Il est utile de calculer une limite inférieure et supérieure à la concentration critique de percolation en tenant compte de l'agglomération [115]: une dispersion aléatoire de NTCs individualisés ayant un facteur de forme $L/d = 2000$ ($L = 3 \mu\text{m}$ et $d = 1,5 \text{ nm}$) aura une $\phi_c = 0,05 \text{ vol\%}$ tandis qu'une dispersion de faisceaux aléatoire ayant un facteur de forme de $L/d = 20$ ($L = 3 \mu\text{m}$ et $d = 150 \text{ nm}$) aura une $\phi_c = 5 \text{ vol\%}$. Dans le cas où la concentration critique de percolation observée est en dessous de $\phi_c = 0,05 \text{ vol\%}$ [102, 115] et que le rapport de forme est bien inférieur à $L/d = 2000$, il peut être supposé que d'autres facteurs contribuent à la percolation (voir plus bas).

1.3.3.3 Influence du procédé de fabrication

Les procédés de fabrication des nanocomposites comprennent tous une étape de mélange où l'application de forces de cisaillement contribue à la dispersion des NTCs dans la matrice liquide. Lorsqu'il y a interaction entre les particules, cela peut avoir un effet sur le réseau de percolation. Wescott *et al.* [113] ont simulé la percolation avec un paramètre d'interaction entre les NTCs. Ils montrent que l'augmentation de l'interaction entre les NTCs tend à détruire le réseau de percolation à cause de l'agglomération des particules en amas isolés. Par contre, Sandler *et al.* [102] ont observé une concentration

critique ultra faible ($\phi_c = 0,002$ vol%). Ils postulent qu'après l'ajout du durcisseur dans la matrice d'époxy et le brassage à faible taux de cisaillement, les NTCs se ré-agglomèrent en un réseau conducteur ayant un arrangement spécifique non représentatif de la théorie classique de percolation.

L'application de champs électromagnétiques ainsi que les forces de cisaillement dans un écoulement orientent les NTCs dans une direction préférentielle. Si de telles forces sont présentes lors de la fabrication du nanocomposite, ϕ_c augmentera selon ce qui est prévu par la théorie, car le volume exclu critique moyen (voir section 1.3.1.2) augmentera.

1.3.3.4 Influence de l'interface entre nanotubes

Aussi, le transfert de charges entre NTCs voisins varie selon la commensurabilité, c'est-à-dire l'enlignement des réseaux graphitiques des NTCs en contact. Paulson *et al.* ont mesuré la résistance entre un NTC et une surface de graphite, ils ont déterminé que la résistance variait d'un facteur de 40 (de 1 à 45 k Ω) dépendamment de l'orientation du NTC avec le réseau graphitique de la surface [121]. Des calculs théoriques montrent que lorsque les NTCs sont en commensuralité, l'interface peut conduire l'électricité autant que le NTC lui-même [122]. De plus, cette conductivité peut varier de plusieurs ordres de grandeur lors d'infimes déplacements qui détruisent la jonction en commensuralité des NTCs.

Les NTCs possèdent une grande surface spécifique. Lorsqu'ils sont rapprochés, la surface disponible pour des échanges est plus grande que pour des particules de

grande taille. La probabilité de conduction par effet tunnel entre les NTCs augmente. Cet effet, qui n'est pas pris en compte dans la théorie de percolation, peut expliquer des concentrations critiques ϕ_c très basses [115]. Kilbride *et al.* [123] ont observé une faible conductivité électrique dans un nanocomposite avec un polymère conjugué (PmPV) comme matrice. Comme l'interaction forte entre le polymère conjugué et le NTC produit une couche de polymère qui enveloppe les NTCs, un contact adéquat entre les NTCs est empêché. La conductivité effective du composite serait limitée par l'effet tunnel [46] au travers de la barrière de potentiel de la couche polymérique autour des NTCs.

Sandler *et al.* ont observé que la percolation se produit même si la distribution de NTCs est composée d'amas isolés par une couche de matrice. Le mécanisme de transfert d'électrons par sauts (hopping) [46] entre les amas déconnectés ou faiblement connectés serait alors responsable de la percolation. Cette couche polymérique est jugée responsable de la diminution de l'exposant de percolation et de la faible conductivité maximum observée, autour de 0.02 S/cm [102].

1.4 Intégration

Les applications mécaniques et électriques des nanocomposites demandent une intégration réussie des NTCs dans les matrices polymériques. L'entremêlement et l'irrégularité des NTCs avant le mélange est parfois responsable d'une mauvaise dispersion [20]. Ensuite, à cause des interactions de van der Waals, les NTCs ont tendance à s'agglomérer lorsqu'ils sont dispersés dans une matrice polymérique. Sous forme d'agrégats de NTCMPs ou de faisceaux de NTCSPs, le facteur de forme et la

surface disponible pour l'interaction matrice/renfort sont tous les deux diminués significativement [3]. Une mauvaise dispersion peut provoquer des vides. Ainsi, au lieu de renforcer la matrice, les NTCs agglomérés agissent à titre de concentrateurs de contraintes. Un exemple d'agrégat de NTCMPs est présenté à la Figure 1.13.

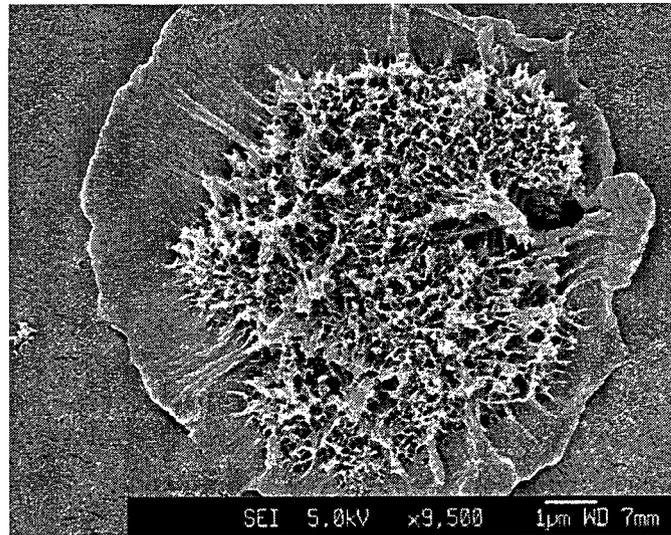


Figure 1.13 : Agrégat de NTCMPs agissant comme défaut concentrateur de contrainte dans une matrice de polystyrène [26].

Dans cette étude sur des nanocomposites de NTCMPs dans une matrice de polystyrène (voir Figure 1.13), la morphologie du plan de rupture indique une rupture de type fragile initiée par un défaut. L'agrégat de NTCMPs et les vides dans ce même agrégat ont causé une concentration de la contrainte initiatrice de la rupture. Le premier cercle autour de l'agrégat ceinture une zone de propagation lente de la rupture. Ensuite la fracture s'est propagée de façon rapide à l'ensemble du nanocomposites [26].

1.4.1 Mise en solution

La haute viscosité des mélanges matrice/NTC rend difficile les opérations de mélanges mécaniques ou ultrasoniques qui créent alors beaucoup de chaleur. Le fait de dissoudre la matrice et les NTCs dans un solvant réduit beaucoup la viscosité et aide les opérations de mélanges ultrasoniques ou mécaniques. Aussi, l'utilisation d'un solvant limite la manipulation risquée des NTCs dans l'air car ils sont très volatiles [3]. Le solvant utilisé varie en fonction de la matrice utilisée et de sa capacité à bien disperser les NTCs. Par exemple, le tétrahydrofurane (THF) [3] ou du toluène [26] a été employé avec du polystyrène, le diméthyle formaldéhyde [70] (DMF) avec du PMMA et le chloroforme [85] avec de l'époxy. L'évaporation complète du solvant dans un four sous vide ou simplement sous la hotte de laboratoire permet finalement de récupérer la matrice chargée de NTCs.

1.4.2 Fonctionnalisations

Un chauffage dans des acides inorganiques (sulfurique et nitrique) oxyde les NTCs préférentiellement par les extrémités et y greffe des groupes carboxyliques. Les répulsions stériques et électrostatiques de ces groupes fonctionnels aident à la dispersion des NTCs [80]. Par la suite, un traitement avec un produit aminé, comme par exemple l'octadécylamine [124], améliore davantage la solubilité des NTCs. Plusieurs recherches emploient des composés qui se greffent de façon non-covalente aux NTCs. Des surfactants tel que le dodécyl sulfate de sodium [125] ou le Triton-X 100 [126], qui sont des molécules avec une extrémité hydrophobe se liant au nanotube et l'autre

extrémité hydrophile, aident à la dispersion dans des milieux polaires tels que l'eau. Des polymères tel que le poly(phenylenevinylene) (PPV) [41], le sulfonate de polystyrène (PSS) [62] ou le sulfonate de polyaniline (SPAN) [97] sont employés pour envelopper les NTCs. Ce mécanisme, appelé enveloppement polymérique, serait dû aux forces thermodynamiques qui cherchent à éliminer l'interface hydrophobe entre les NTCs et l'eau [62]. Pour disperser les nanotubes dans des solutions organiques, l'emploi de molécules aromatiques polycycliques telles que les pyrènes [93] et les porphyrines [94, 95] a été démontré. Ces molécules s'attachent aux parois d'un NTC au moyen d'interactions $\pi - \pi$ [96].

1.4.3 Techniques de mélange

Une sonde ultrasonique est la plupart du temps utilisée pour aider la dispersion des NTCs durant la mise en solution [26, 42, 51, 81]. Mais cette technique est bien souvent jugée inadéquate car si elle disperse les NTCs sous forme de particules micrométriques, elle n'individualise pas les NTCs regroupés en faisceaux au niveau nanoscopique [3]. Aussi, une ré-agglomération des NTCs a été observée après l'arrêt des ultrasons [70].

Les forces de cisaillement dans un milieu fluide peuvent mener à la dispersion et l'exfoliation des NTC dans une matrice. Divers mélangeurs mécaniques sont utilisés pour cisailer des solutions de NTCs [26, 42, 81]. Par exemple, le mélangeur à cylindre est constitué de cylindres horizontaux parallèles séparés par quelques microns, qui tournent à sens opposés et à vitesses différentes. Les forces de cisaillement extrêmes qui

sont générées dans le fluide aux endroits de rapprochement entre les cylindres peuvent être utilisées pour disperser les NTCs [23]. Le mélangeur broyeur est aussi employé mais il a été observé que cette technique endommage les NTCs [127].

Lors de l'électro-filature, la différence de potentiel entre la filière et un substrat provoque l'éjection, de manière continue, d'une fibre nanocomposite de la filière vers le substrat. À ce moment, le nanocomposite est soumis à de grandes forces de cisaillement. Ayutsede *et al.* ont observé des structures en forme de toiles d'araignée lors de la production de fibres par électro-filature [42]. Ces structures sont attribuées à la séparation des faisceaux de NTCSPs lors de l'expulsion de la fibre du cône d'électro-filature.

Lorsque des matrices thermoplastiques sont utilisées, il peut être avantageux d'avoir recours à une machine à extrusion [3, 20] pour créer beaucoup de forces de cisaillement visqueuses nécessaires à la dispersion des NTCs dans la matrice. Avant l'extrusion, il suffit d'opérer la machine en mode mélange pour un certain temps. Dans le même ordre d'idées, Haggemuller *et al.* [70] brisent en petit morceaux un film thermoplastique chargé de NTCs et procèdent à son moulage par compression à l'aide d'une presse. La matière est placée entre les plateaux, qui sont chauffés jusqu'à ce que la matière atteigne la température où elle sera liquide, ensuite une pression est appliquée pour compresser la matière à épaisseur voulue. Après refroidissement, cette procédure peut être répétée jusqu'à ce que le mélange soit jugé satisfaisant.

1.5 Techniques de fabrication

Plusieurs techniques de fabrication sont disponibles pour fabriquer des produits et structures nanocomposites. Les techniques conventionnelles sont généralement employées mais des techniques émergentes offrent plus de possibilité de contrôle sur l'arrangement et la disposition des NTCs dans un produit nanocomposite.

1.5.1 Techniques de fabrication conventionnelles

Les NTCs peuvent être simplement dispersés dans une matrice thermodurcissable et obtenir un bloc nanocomposite [81] dans lequel l'alignement des nanotubes est aléatoire en 3D.

Pour tout type de matrice, des films sont aussi obtenus lors de l'évaporation d'un solvant sur un substrat plat [26, 70] ou encore par revêtement rotatif [70] (spin-coating). La technique d'assemblage couche-par-couche [55] quant à elle, immerge un substrat rigide dans des solutions électrolytes pour créer des couches successives et alternées de matrice et de NTCs d'épaisseurs très faibles. Lorsque la matrice est thermoplastique, une autre avenue est de produire des films par extrusion et étirement [3], ou par compression [70]. Ces techniques sont reconnues pour produire un alignement des nanotubes dans le plan en 2D.

La fibre renforcée de NTC est attrayante en ce sens qu'elle est plus facile à manipuler et pourrait faciliter le lien entre le nanoscopique et le macroscopique. À l'heure actuelle, ces fibres sont la plupart du temps fabriquées avec des matrices thermoplastiques par extrusion à travers une filière, suivi d'un étirement [26, 70, 128].

D'autres techniques de filature sont employées comme l'électro-filature [41]. L'orientation des nanotubes dans les fibres nanocomposites peut être en 1D selon l'axe de la fibre extrudée dépendamment des forces de cisaillement présentes lors de la production de la fibre [20].

Toutes les techniques précédentes présentent des limitations pour la fabrication en 3D. Les nanotubes sont difficilement orientés selon des diverses directions dans une pièce moulée en 3D. Dans le cas de films ou de fibres, des étapes de fabrication subséquentes doivent être réalisées. Les fibres et les films doivent être disposés selon la forme finale du produit 3D et les orientations spécifiques désirées.

1.5.2 Stéréolithographie

La stéréolithographie est une technique de fabrication qui permet la création de produits à partir de résines thermodurcissables polymérisant sous rayonnement UV [129]. Un rayonnement UV focalisé permet de polymériser une couche d'un produit à la surface d'un bain de résine. La construction d'un produit en 3D se fera par l'addition de couches successives qui seront durcies sur les couches précédentes [130]. Cette technique a été employée pour fabriquer des micro systèmes électromécaniques (MEMS) [131-133] et des systèmes microfluidiques [134]. La stéréolithographie peut aussi être utilisée pour former des microstructures 3D nanocomposites chargées de particules de céramique [135] ou de NTCs [136]. Par contre, du fait de l'empilement couche-par-couche, les surfaces courbes dans le plan vertical seront discrétisées en une succession d'angles droits dont la hauteur sera égale à l'épaisseur de la couche

polymérisée. De plus, l'alignement préférentiel de particules axisymétriques telles que le NTC est difficilement réalisable puisqu'elles seraient dispersées aléatoirement dans le bain de photo-lithographie et aucune force ne tendrait à les aligner.

1.5.3 Écriture directe

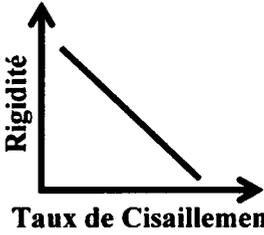
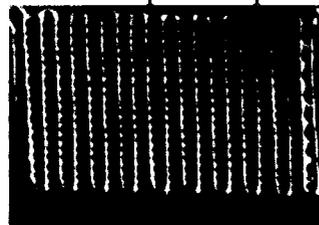
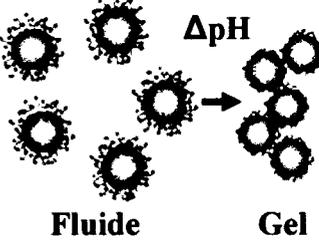
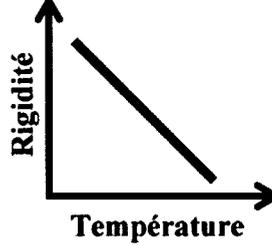
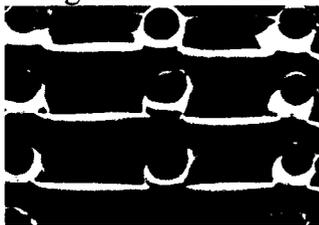
Le terme «écriture directe» décrit un ensemble de techniques de fabrication qui utilisent une plateforme de positionnement robotisée déplaçant un outil de génération de motifs, comme un embout d'extrusion, servant à la fabrication de produit en 3D [137]. L'écriture directe de filaments d'encre viscoélastique, extrudés à l'intérieur d'une aiguille dont le diamètre interne est micro ou nanoscopique, se fait sur un substrat reposant sur plateforme mobile. Une fois la couche initiale terminée, la plateforme se déplace dans la direction z et une autre couche est déposée. Cette procédure est répétée jusqu'à ce qu'une structure 3D sous forme d'échafaudage soit complétée. L'écriture directe a l'avantage d'être relativement simple et s'applique à une grande variété de matériaux et permet la fabrication d'architectures complexes en 3D avec une résolution typique proche du micron et même du nanomètre. Pour construire des structures en 3D à l'aide de l'écriture directe, l'encre déposée doit posséder des propriétés viscoélastiques particulières. Elle doit être fluide pour permettre son extrusion à l'intérieur de micro-aiguilles. Aussi, sa rigidité doit pouvoir augmenter dès la sortie de la micro-aiguille d'extrusion afin de former un filament qui gardera sa forme et pourra être déposé sans support continu entre des points d'appui. Divers stratégies et matériaux sont utilisés afin

d'obtenir ce type de comportement. Les matériaux, les mécanismes et les applications des encres déposées par écriture directe sont présentés au Tableau 1.4.

Des encres organiques rhéofluidifiantes ont une rigidité suffisante pour fabriquer des filaments suspendus et peuvent aussi s'écouler au travers d'une micro-aiguille car leur viscosité diminue sous l'action d'une contrainte de cisaillement [138]. L'encre organique fugitive sert principalement à fabriquer des structures en échafaudage qui sont utilisées comme moule sacrificiel pour fabriquer des réseaux microfluidiques. Après avoir polymérisé une matrice thermodurcissable infiltrée dans l'échafaudage, il est possible de liquéfier l'encre fugitive par chauffage et la retirer par succion. Des applications de mélangeurs microfluidiques [139], de matériaux auto-réparateurs [140] et de laboratoires sur puces électroniques [141] ont été démontrées à l'aide de cette encre.

Les encres poly électrolytiques ont une viscosité faible facilitant l'extrusion. Par contre, lorsqu'elles sont déposées dans un bain d'alcool mélangé avec de l'eau, un mécanisme de coagulation se produit agglomérant le matériau extrudé pour la formation d'un filament plus rigide [142]. Les encres poly électrolytiques ont permis la fabrication de structures très petites pouvant servir comme cristaux photoniques [143].

Tableau 1.4 : Types d'encre employées pour l'écriture directe en relation avec le mécanisme physico-chimique utilisé et une application technologique.

Type d'encre	Mécanisme de formation du filament	Application	Réf.
Encre organique fugitive	<p>Rhéofluidité</p>  <p>Taux de Cisaillement</p>	<p>Mélangeur microfluidique</p>  <p>Barre d'échelle : 500 μm</p>	[139]
Encre poly électrolytique	<p>Coagulation dans un liquide</p> 	<p>Cristaux photoniques</p>  <p>Barre d'échelle : 10 μm</p>	[142]
Encre colloïdale agglomérée	<p>Contrôle du pH</p>  <p>Fluide Gel</p>	<p>Micro connections électroniques</p>  <p>Barre d'échelle : 1 mm</p>	[144]
Encre thermoplastique ou hydrogel	<p>Changement de température</p>  <p>Température</p>	<p>Échafaudage poreux pour ingénierie tissulaire</p>  <p>Barre d'échelle : 500 μm</p>	[145]

Les forces de répulsion dans une suspension colloïdale peuvent être supprimées en contrôlant le pH. Ainsi, les colloïdes sont attirés par des forces de van der Waals, ce qui provoque l'agglomération des particules. Par contre, sous l'action d'une contrainte de cisaillement, les forces d'attraction peuvent être brisées ce qui permet l'écoulement au travers de la micro-aiguille [144, 146]. Les encres colloïdales agglomérées de particules métalliques ont servi à la fabrication de connections électroniques qui lient des diodes électroluminescentes (DELs) ou des cellules solaires microscopiques entre elles [144].

Finalement un autre mécanisme connu est la variation de rigidité constatée lorsque des hydrogels [147] ou des polymères thermoplastiques [148, 149] changent de température. Un thermoplastique peut être extrudé car sa viscosité diminue lorsqu'il est chauffé. Lors de sa sortie de l'embout d'extrusion, la diminution de la température provoque une densification des chaînes polymériques et donc une augmentation significative de la rigidité permettant l'écriture directe de filaments suspendus. Pour les hydrogels et les polymères thermoplastiques, ils sont surtout employés pour fabriquer des structures poreuses qui servent à la croissance cellulaire [145, 147, 149].

Une limitation est commune à tous les matériaux présentés précédemment pour l'écriture directe : l'augmentation de rigidité après la sortie de l'embout d'extrusion est quasi-instantanée. Dans le cas des encres organiques fugitives et des encres colloïdales agglomérées, c'est la réduction drastique des contraintes de cisaillement après extrusion qui provoque une augmentation de la rigidité de l'encre. Les encres poly électrolytiques coagulent dès qu'elles entrent en contact avec le liquide dans lequel elles sont déposées.

Les petits filaments de polymère thermoplastique ou hydrogel refroidissent rapidement dès que le matériau quitte la buse d'extrusion. Ainsi la rigidité du filament extrudé est constante du point d'extrusion jusqu'au point d'appui. Étant donné cette condition intrinsèque à chacun des matériaux, il est difficile de déposer un filament d'encre selon une trajectoire courbe ou en coin sans qu'il ne repose sur un substrat. Car si l'embout d'extrusion change de direction, une sollicitation en flexion du filament résultera en des contraintes qui seront maximales au point d'appui. Ce principe est présenté à la Figure 1.14 où l'on voit que les contraintes résultant de la flexion augmentent linéairement entre le point d'extrusion jusqu'au point d'appui.

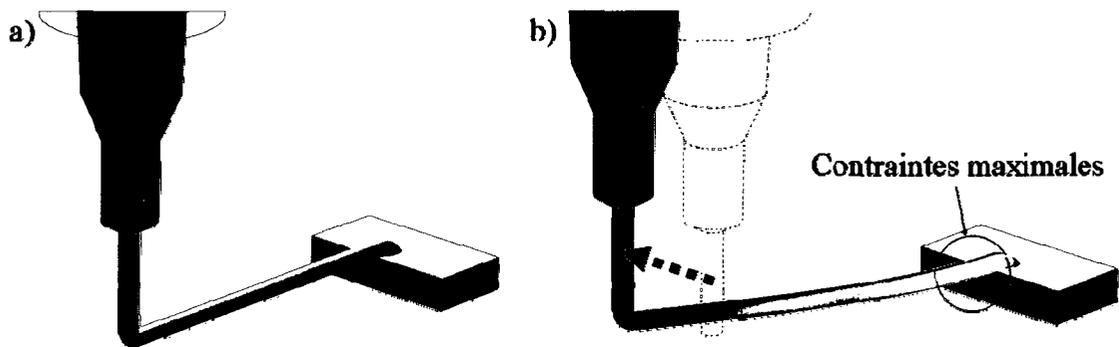


Figure 1.14 : a) Déposition d'un filament en ligne droite. b) Illustration des contraintes dans le filament déposé après changement de direction perpendiculaire au filament précédemment déposé.

L'analyse par élément fini présenté à la Figure 1.14 a été réalisée avec des éléments tétraèdres de petite taille. Le filament est fixé de façon rigide au substrat et une force est imposée à son autre extrémité en contact avec l'embout d'extrusion. À la Figure 1.14a, l'embout d'extrusion se déplace en ligne droite en s'éloignant du substrat. Ce déplacement crée une force axiale faible puisque de l'encre est extrudée constamment de l'embout et allonge le filament. Ainsi la trajectoire linéaire de l'embout

d'extrusion est bien reproduite par le filament. Lorsqu'une force transversale est appliquée au filament (Figure 1.14b) à cause du changement de direction de l'embout d'extrusion, il y a création d'un moment fléchissant dans le filament. Ce moment augmente linéairement dans la longueur du filament et est maximal au point de fixation sur le substrat. La déformation résultante du filament a pour conséquence que la trajectoire de l'embout d'extrusion n'est pas respectée. Donc, pour déposer des filaments selon une trajectoire contrôlée avec changement de direction entre les appuis, il faudrait que le filament possède une rigidité variable selon sa distance du point d'extrusion. En effet, une faible rigidité à proximité du point d'extrusion permettrait au filament de fléchir même si les contraintes de flexions sont faibles. Une grande rigidité pour le reste du filament lui donnerait une résistance aux contraintes de flexion pour garder sa forme originale. Il pourrait ainsi être formé un filament selon une trajectoire courbe entre les appuis. Ce principe est démontré par la fabrication d'une structure spiralée avec l'écriture directe d'encre thermoplastique par Yamada *et al.* [149] présentée à la Figure 1.15.

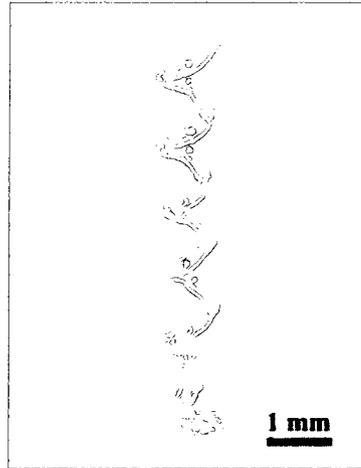


Figure 1.15 : Spirale en encre polymère thermoplastique fabriquée par écriture directe [149].

Dans ce cas particulier, le temps de refroidissement de l'encre thermoplastique est assez long pour permettre de changer de direction avant l'atteinte de la rigidité finale du matériau. Ainsi la flexion se produit dans le polymère encore chaud près de l'embout d'extrusion. Par contre, la spirale présentée à la Figure 1.15 présente des irrégularités dans sa morphologie. Cela est dû au manque de contrôle du refroidissement de l'encre thermoplastique.

Chapitre 2: Démarche, organisation et cohérence des articles

2.1 Démarche scientifique et organisation de la recherche

Pour répondre à l'objectif principal du projet de recherche que constitue la fabrication de micro structures nanocomposites, deux avenues de fabrication sont mises de l'avant et présentées à la Figure 2.1. Ces deux avenues, basées sur l'écriture directe, produisent des empilements filamentaires sous forme d'échafaudages microscopiques constituant une microstructure organisée en 3D.

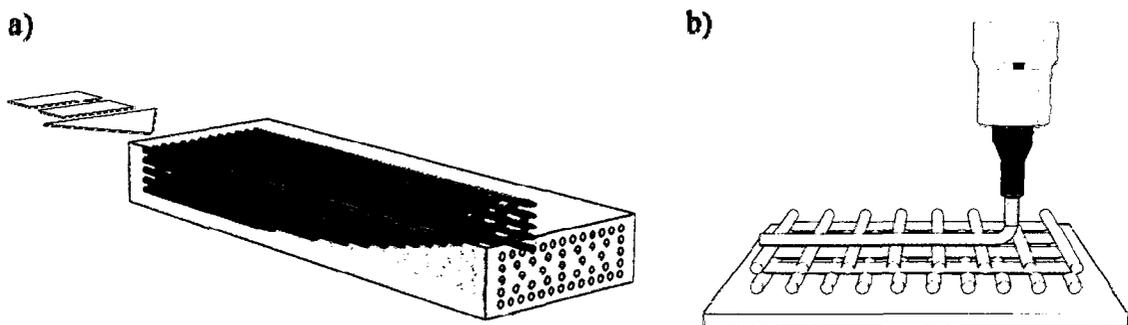


Figure 2.1 : Deux stratégies de fabrication de micro structures nanocomposites en 3D : (a) la fabrication par infiltration d'un réseau microfluidique réalisé par écriture directe, (b) la fabrication par écriture directe.

La première stratégie (Figure 2.1a) est une approche passive où un nanocomposite est formulé afin d'être infiltré dans un réseau microfluidique en 3 dimensions. Le réseau microfluidique est fabriqué par la méthode d'écriture directe d'encres organiques fugitives [139]. Le nanocomposite doit posséder une viscosité permettant l'infiltration à l'intérieur de micro canaux. Après infiltration, la polymérisation du nanocomposite à l'intérieur du réseau microfluidique forme un réseau de filaments qui renforce un produit macroscopique. La deuxième stratégie (Figure 2.1b)

consiste en une approche active où une encre nanocomposite sera formulée qui peut être déposée par écriture directe. Le mélange doit posséder des propriétés rhéologiques appropriées afin de former un filament d'encre pouvant être extrudé et disposé au moyen d'un robot de positionnement.

Les recherches présentées dans cette thèse sont au cœur d'une collaboration avec le professeur My Ali El Khakani de l'Institut National de la Recherche Scientifique (INRS), situé à Varennes, et les professeurs Martin Lévesque et Daniel Therriault de l'École Polytechnique de Montréal. Ce projet intitulé « Développement de structures tridimensionnelles à partir d'un nanocomposite polymère-nanotubes de carbone » est financé par le Fond québécois de la recherche sur les natures et technologies (FQRNT) sous le programme de financement « Projet de recherche en équipe ». Dans cette alliance, le professeur My Ali El Khakani et son étudiant M. Brahim Aissa, sont responsables de la synthèse des NTCSP, de leur caractérisation ainsi que de la caractérisation électrique des nanocomposites. Le professeur Martin Lévesque et son étudiant M. Hadi Moussadi se chargent des aspects de modélisation mécanique des nanocomposites à base des NTCSPs produits. Finalement, le professeur Daniel Therriault et l'auteur de cette thèse s'occupent du développement d'une méthode de fabrication de nanocomposite en 3D et la mise au point d'une méthode d'intégration des NTCs à une matrice polymérique. Ces deux dernières réalisations font l'objet de cette thèse et constituent la matière de trois articles scientifiques qui ont été soumis à des revues scientifiques.

2.2 Présentation des articles et cohérence avec les objectifs

La recherche est présentée en trois publications afin d'exposer les diverses étapes et avenues élaborées pour construire une microstructure en 3D à partir d'un nanocomposite polymérique. Le premier article porte sur la préparation d'une encre nanocomposite pouvant servir à l'écriture directe de micro poutres à section circulaire. En deuxième lieu, un article développe l'avenue d'infiltration dans un réseau microfluidique (Figure 2.1a) afin de fabriquer des poutres nanocomposites microstructurées. Et finalement, le troisième article, décrit l'approche active de déposition par écriture directe assistée par UV qui permet la fabrication de structures en 3 dimensions. Plusieurs redondances sont présentes dans les trois articles et sont inhérents au format de la thèse par articles. Dans les trois articles, la synthèse, la fonctionnalisation et la caractérisation des NTCSPs se recoupent. La méthode d'intégration des nanotubes développée est la même utilisée dans les trois articles à quelques variantes près. Les trois sections suivantes présentent les articles qui répondent aux trois objectifs spécifiques de cette thèse.

2.2.1 Article 1: Preparation and Mechanical Characterization of Laser Ablated Single-Walled Carbon-Nanotubes/Polyurethane Nanocomposite Microbeams

Cet article porte surtout sur la préparation d'une encre nanocomposite à base de NTCSPs pour la fabrication par écriture directe. Il est la suite des résultats préliminaires présentés à la conférence canado-japonaise sur les composites à Fujisawa au Japon à

l'été 2008 [150] (voir Annexe 1). Le texte explique en détail toute la caractérisation des NTCSPs fabriqués à l'INRS par nos partenaires. Cette caractérisation est importante car c'est la première fois que ces nanotubes sont utilisés pour faire des nanocomposites. Un polyuréthane thermodurcissable est sélectionné comme matrice car il polymérise sous UV et sa viscosité est facilement modifiable. Ensuite, l'article introduit l'utilisation du composé chimique ZnPP afin de fonctionnaliser de façon non-covalente les NTCSPs pour une meilleure interaction mécanique avec le polyuréthane. La méthode d'incorporation des NTCSPs à la matrice polymère à l'aide d'un mélangeur à rouleaux y est aussi montrée. L'emploi du ZnPP et l'utilisation du mélangeur à rouleaux ont fait leurs preuves dans d'autres polymères mais n'ont jamais été utilisés pour le polyuréthane thermodurcissable sous UV. Enfin, le texte présente la fabrication de micro-poutres filamenteuses par écriture directe entre deux supports. Cette structure permet de mesurer l'effet de l'ajout des NTCSPs sur les propriétés mécaniques d'un nanocomposite à l'échelle microscopique. Voici les principales réalisations décrites dans cet article :

- Fonctionnalisation covalente des NTCSPs par traitement à l'acide.
- Fonctionnalisation non-covalente des NTCSPs avec du protoporphyrin de zinc.
- Développement d'une encre pour fabriquer des micro-poutres nanocomposites par écriture directe. Cette méthode a l'avantage de produire

rapidement des échantillons mécaniques pour le développement de nanocomposite à base de NTCSPs

- Caractérisation de la rhéologie de l'encre aux diverses étapes de mélange qui montre :
 - L'augmentation de la viscosité apparente avec une dispersion des NTCSPs à l'aide d'un mélangeur à rouleaux.
 - L'apparition d'un comportement rhéofluidifiant avec l'ajout de particules de silice sublimée.
- Augmentation des propriétés mécaniques du nanocomposite par rapport à la résine.
- Proposition d'un mécanisme d'interaction entre les NTCSPs et le polyuréthane au moyen des groupements carboxylique et de la molécule de protoporphyrin de zinc.

L'article a été soumis au journal «Composite Science and Technology» (facteur d'impact : 2.171) le 23 mars 2008. Ce journal porte spécifiquement sur les matériaux composites dans une perspective d'ingénierie. Plusieurs articles déjà parus dans cette publication sont dédiés aux nanocomposites à base de NTCs, où la description de l'intégration des nanotubes à la matrice, le procédé de fabrication et la mesure des propriétés mécaniques y sont présentés. Le développement d'une méthode d'intégration des NTCSPs à un polymère et la caractérisation mécanique de micro poutres nanocomposite convient donc tout à fait à cette publication.

Dans cet article, la rédaction a été effectuée en presque totalité par le premier auteur, excepté la partie sur la production et la caractérisation des nanotubes qui a été rédigée en collaboration avec M. Brahim Aissa. En ce qui concerne le travail expérimental, la production, la fonctionnalisation et la caractérisation des nanotubes ont été réalisés à l'INRS par M. Aissa. Le développement de la méthode d'intégration des nanotubes et le développement de l'encre nanocomposite, la caractérisation de la viscosité apparente, la fabrication des micro poutres et la caractérisation mécanique ont été faits par le premier auteur.

Les détails des méthodes expérimentales sont ajoutées en annexe pour compléter le propos. L'installation et la calibration du montage de fabrication par écriture directe sont présentées à l'Annexe 2. La méthode de caractérisation de la viscosité des mélanges nanocomposites est détaillée à l'Annexe 3. Finalement, la procédure de fabrication de l'échantillon mécanique de micro poutres et la procédure de test mécanique sont montrées à l'Annexe 4.

Ce premier article décrit donc le travail qui remplit les premier et deuxième objectifs spécifiques de cette thèse, soit le développement d'une méthode d'intégration des NTCSPs à un polymère et la fabrication de micro poutres filamenteuses. Ces micro poutres serviront, plus tard, à la construction de structures 3D.

2.2.2 Article 2: Three-dimensional micro structured nanocomposite beams by microfluidic infiltration

Cet article présente la fabrication de poutres ayant une microstructure interne 3D constituée de fibres nanocomposites au moyen de l'avenue d'infiltration de réseaux microfluidiques. Ces travaux constituent la suite de résultats préliminaires présentés à la conférence automnale de la société de la recherche sur les matériaux tenue à Boston (*MRS Fall Meeting*) en 2007 [151] (voir Annexe 5). Cette technique utilise la même méthode d'intégration des nanotubes à la matrice de polyuréthane présentée au premier article, sauf que le comportement viscoélastique n'a pas été modifié pour réaliser des filaments avec l'écriture directe. Cette différence limite l'augmentation de la viscosité et permet ainsi l'infiltration de réseau microfluidiques complexes. Les principales réalisations présentées dans cet article sont :

- Préparation d'une encre nanocomposite de polyuréthane chargée de NTCSPs avec une viscosité faible permettant l'infiltration d'un réseau microfluidique complexe.
- Développement d'une approche de fabrication de poutres renforcées par un nanocomposite avec une architecture 3D.
- Propriétés mécaniques effectives supérieures pour les poutres renforcées avec un réseau de fibres nanocomposites, comparées aux poutres vides et renforcées par une résine polyuréthane.

Cet article a été soumis dans le « Journal of Micromechanics and Microengineering » (facteur d'impact : 1.930). Ce journal multidisciplinaire sur la science des matériaux a publié de nombreux articles sur les nanocomposites. Plus particulièrement, il met en relation la fabrication de structures micromécaniques et leurs capacités à créer de nouveaux systèmes. Donc, ce journal est approprié pour la publication d'un procédé de fabrication original de microstructures 3D de nanocomposites par infiltration de réseaux microfluidiques.

Cet article a été rédigé en presque totalité par l'auteur de cette thèse, sauf la section sur la production et la caractérisation des nanotubes. Du point de vue expérimental, la méthode d'intégration, la caractérisation du mélange, le développement de l'architecture du renfort nanocomposite, l'infiltration des réseaux microfluidiques, la préparation des échantillons et les tests mécaniques ont été réalisés par le premier auteur. L'inspection des nanotubes sous microscope électronique à transmission a été faite au Centre de Caractérisation Microscopique des Matériaux (CM²) de l'École Polytechnique de Montréal par M. Jean-Philippe Masse avec la présence du premier auteur. La production, la purification et la majorité de la caractérisation des nanotubes ont été réalisées par M. Brahim Aissa (2ième auteur). La fabrication des réseaux microfluidiques a été réalisée par M. Omar Almincar Paez (3ième auteur) lors d'un projet de laboratoire dans le cadre de sa maîtrise cours.

Cet article traite de l'objectif principal de cette thèse car il propose une méthode de fabrication d'un produit nanocomposite dans lequel la microstructure de fibres nanocomposites polymériques est organisée en 3D. La méthode développée correspond

à la première approche méthodologique proposée (voir Figure 2.1a), où la structure 3D est créée par l'infiltration d'un nanocomposite dans un réseau microfluidique suivie de sa polymérisation.

2.2.3 Article 3: Nanocomposite micro coils by ultraviolet assisted direct write

Cet article met en valeur la formation de structures nanocomposites en 3D par l'approche d'écriture directe assistée par ultraviolets. Cette technique nouvelle combine les concepts développés pour l'écriture directe plus conventionnelle avec la polymérisation rapide du nanocomposite sous l'effet d'un rayonnement UV localisé sur le fil extrudé. L'encre nanocomposite présentée à l'Article 1 (Chapitre 3) est utilisée pour fabriquer des structures spiralées que sont un micro-ressort et une bobine électromagnétique. Les principales réalisations décrites dans cet article sont les suivantes :

- Développement d'un procédé de fabrication d'écriture directe assistée par UV. Ce procédé permet la fabrication de structures nanocomposites en 3D.
- Présentation de l'encre nanocomposite développée et caractérisation de ses propriétés critiques en relation avec le procédé de fabrication: la rhéologie et la polymérisation sous UV.
- Fabrication de micro-ressorts spiralés de façon rapide et sans nécessité de moules.

- Fabrication de réseaux de micro-ressorts spiralés, caractérisés mécaniquement, qui montre la répétitivité du procédé de fabrication ainsi qu'une application en micromécanique.
- Fabrication et caractérisation électrique d'une micro-bobine entre deux électrodes illustrant une application de ce procédé de fabrication pour l'électronique organique hors substrat.

Cet article a été soumis au journal «Advanced Materials» (facteur d'impact: 8.191) qui est aussi un journal multidisciplinaire sur la science des matériaux. Son facteur d'impact élevé est une garantie de rejoindre plus de lecteurs afin de montrer la technique de fabrication nouvelle qu'est l'écriture directe assistée par UV. Aussi, comme le sujet de l'écriture directe a été l'objet de plusieurs publications dans ce journal, il constitue donc une voie privilégiée pour présenter ces travaux de recherche.

Cet article a été rédigé en presque totalité par le premier auteur. M. Brahim Aissa a collaboré à la caractérisation des bobines électromagnétiques électroniques. D'un point de vue expérimental, l'encre nanocomposite utilisée est la même que celle développée pour l'article 1. La caractérisation de la polymérisation sous rayonnement UV a été réalisée à l'Université Laval par le premier auteur avec la collaboration du Professeur Bernard Riedl et de son étudiante Mme Caroline Sow de la Faculté de foresterie et de géomatique. Toutes les fabrications ont été réalisées par le premier auteur avec un équipement développé à l'École Polytechnique de Montréal en collaboration avec un étudiant du baccalauréat, M. Benoît Fortin. Finalement la synthèse et la caractérisation

des NTCSPs ont été faites à l'INRS par le deuxième auteur, M. Brahim Aissa, ainsi que la caractérisation électrique des bobines nanocomposites.

Pour compléter le propos, une procédure de fabrication par écriture directe assistée par UV est présentée à l'annexe 6. Cette procédure montre les principes de base qui permettent de fabriquer des structures filamenteuses en 3D.

Comme le deuxième article présenté au Chapitre 4, ce troisième texte rend compte également de l'objectif principal de cette thèse, soit la fabrication de structures tridimensionnelles à partir d'un nanocomposite à base de NTCSPs. Par contre, le procédé qui y est décrit est lié à la deuxième stratégie méthodologique de fabrication élaborée (voir Figure 2.1b), soit la fabrication par écriture directe de structures tridimensionnelles en nanocomposite.

**Chapitre 3: Article 1: Preparation and Mechanical
Characterization of Laser Ablated Single-Walled Carbon-
Nanotubes/Polyurethane Nanocomposite Microbeams**

Louis Laberge Lebel, Brahim Aissa, My Ali El Khakani, Daniel Therriault

Abstract:

We report on the preparation of nanocomposites consisting of laser synthesized single-walled carbon nanotubes (C-SWNTs) reinforcing a polyurethane. Prior to their incorporation into the polymer matrix, the C-SWNTs were purified, and characterized by means of various techniques. An incorporation procedure in the polymer was developed involving a non-covalent functionalization of the nanotubes by zinc protoporphyrin IX molecule, a covalent functionalization using carboxylic groups graphing and high shear mixing using a three-roll mill. The incorporation of the C-SWNTs into the resin led to an increase of the viscosity and the apparition of a shear thinning behavior. A further adjustment of the shear thinning behavior using fumed silica enabled the direct-write fabrication of microbeams. Mechanical characterization revealed significant increase in both strength (by ~64%) and modulus (by more than 15 times). These mechanical enhancements are believed to be a consequence of both the covalent and the non-covalent functionalizations of the nanotubes.

Keywords: Nano composites, Carbon nanotubes, Extrusion, Rheology, Mechanical properties

3.1 Introduction

Single-walled carbon nanotubes (C-SWNTs) [8, 9], with their high aspect ratio, outstanding mechanical [6] and electrical [47] properties, are excellent nanomaterial candidates for polymer nanocomposite reinforcing [58]. For an optimal incorporation of C-SWNTs in polymer matrices, dispersion at the nanoscale level, tailored interaction with the host polymer, and spatial orientation and disposition of this axisymmetric reinforcement are key issues to achieve high-performance nanocomposites. In this context, various dispersion techniques, such as sonication, mechanical shear flow provided by an extruder [3], or a three-roll mixing mill [23], have been investigated. To further disperse the carbon nanotubes into organic matrices, functionalization is often necessary in order to minimize their agglomeration while providing an efficient mechanical link between them and the host polymer matrix. For a polyurethane matrix, covalent functionalization with carboxylic group graphing has been employed [74]. However, extensive modification of the C-SWNT sidewall may destroy the delocalized π -electron system responsible for their properties [99]. A non-covalent functionalization is possible with polycyclic aromatic hydrocarbons such as pyrene [93], porphyrin [94, 95] molecules that adhere to the nanotube sidewall through π - π interaction [96].

To align the C-SWNT, shear flow combined with the constraining effect of a small-diameter capillary has been used in fiber spinning and stretching [20, 70]. This orientation mechanism may also occur during micro-extrusion processes such as the direct-writing [137]. This process consists of the extrusion and robotized deposition of

microbeams in a layer-by-layer fashion to form microscopic scaffold structures. During direct-writing, controlling the rheology is paramount to achieve the desired microbeam shape and periodic patterned structures. Ink with a shear-thinning behavior is preferable due to its ability to flow through the extrusion nozzle at high shear rates as viscosity decreases. After the material is pushed out of the extrusion nozzle, the shear rate it experiences returns to zero, and the deposited microbeam can thus keep its shape depending on the recovered viscosity and elasticity [138]. C-SWNTs can be used to tailor the rheological behavior of polymeric resins. There are indications that when they are added to a polymer, their high aspect ratio causes an increase in viscosity reaching a certain threshold where a rheological percolation network is formed. The latter is responsible for both a viscosity increase and the appearance of a shear-thinning behavior [117, 152].

In the present work, C-SWNT reinforced polyurethane nanocomposites were prepared for the direct write fabrication of microbeams followed by the assessment of their mechanical properties. The C-SWNTs were first synthesized by means of the UV-laser ablation method and then covalently and non-covalently functionalized to improve their dispersion within the host polymer matrix. The functionalization was achieved by using zinc protoporphyrin IX molecule (non-covalent) and through carboxylic groups attachment (covalent) to the nanotubes surface during their nitric acid purification process. These groups are expected to interact with the polar groups on the polyurethane backbone [74]. The mixing procedure presented herein resulted in a viscosity behavior suitable for the direct-write fabrication of microbeams. Their mechanical properties were

systematically tested, through their subjection to tensile loading. We were thus able to point out the beneficial effect of an enhanced interaction between the polymer and reinforcing nanotubes through additional covalent functionalization on the mechanical properties of the nanocomposite microbeams.

3.2 Experimental

3.2.1 C-SWNT Synthesis, purification and characterizations

The C-SWNTs were synthesized from the UV-laser (KrF excimer) ablation of a graphite target appropriately doped with Co/Ni metal catalyst. The synthesis was performed under a controlled argon atmosphere at a furnace temperature of 1100°C (more details on the C-SWNTs were reported elsewhere [16]). A reflux of five hours in a 3 molar HNO₃ (Sigma Aldrich) solution was used to purify the as-grown (AG) material. The purified (PU) C-SWNTs were then rinsed and filtered using a 0.22 μm porous poly-tetrafluoroethylene membrane (Filter type-GV, Millipore corp). The C-SWNTs were characterized by a variety of techniques, including bright field transmission electron microscopy (TEM by means of a Jeol JEM-2100F FEG-TEM 200 kV-microscope); Raman spectroscopy (microRaman, Renishaw Imaging Microscope Wire), in the backscattering geometry, using the 514.5 nm wavelength of an Ar⁺ laser as an excitation line; X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, Escalab 220i-XL system, VG instruments) using the monochromatic Al K α radiation as the excitation source (1486.6 eV, full width at half-maximum of the Ag 3d_{5/2} line = 1eV at 20 eV pass

energy); and thermogravimetry analysis (TGA 2950, TA Instruments) under air flow with a heat ramp of 15°C/min 900°C.

3.2.2 Nanocomposite preparation

The nanocomposite material is a mixture of the synthesized C-SWNTs with a commercially available UV-curable polyurethane matrix (NEA123MB, Norland Products). Zinc protoporphyrin IX (ZnPP, Sigma-Aldrich) was used to facilitate the dispersion of the C-SWNTs. A specific amount of C-SWNT was sonicated (Ultrasonic cleaner 8891, Cole-Parmer) in a solution of 0.1 mM of ZnPP in dichloromethane (DCM, Sigma-Aldrich) for 30 minutes. Polyurethane was then slowly added to the C-SWNT solution while mixing at 800 RPM for 30 min over a stirring hot plate (Model SP131825, Barnstead international). After complete solvent evaporation, the nanocomposite mixture was passed several times in a three-roll mixer mill (80E, Exakt) where the gap between the rolls and the speed of the apron roll were controlled [83]. The total procedure consisted of 5 passes at a gap of 25 µm and speed 200 rpm, 5 passes at a gap of 15 µm and speed 200 rpm, and 9 passes at a gap of 5 µm and speed 250 rpm. Fumed silica nanoparticles were also added to augment the viscosity and to yield a shear-thinning behaviour [153]. The nanocomposite was slowly added to a fumed silica nanoparticle (Aerosil 200, Degussa) solution in DCM while mixing over a stirring hot plate. Finally, the mixture was poured in syringe barrels (3cc, EFD) where the DCM solvent was fully evaporated. The whole procedure produced UV-Curable nanocomposites containing 0.5 wt% of C-SWNTs (either AG or PU) and 5 wt% of

Fumed silica. The microscopic scale dispersion was characterized by observing a ~ 10 μm thick film under transmission light optical microscope using the 40X objective (BX-61, Olympus) and image analysis software (Image-Pro Plus, Media Cybernetics Inc).

3.2.3 Viscosity characterization

An experimental method based on capillary viscosimetry was developed to measure the process-related apparent viscosity of the pure polyurethane, the polyurethane containing 5 wt% of fumed silica, and the nanocomposites at different stages of the mixing procedure. To obtain different strain rate and shear stress combinations, five continuous lines (length of 384 mm) of material were extruded through a micronozzle (5127-0.25-B, Precision Stainless Steel Tips, EFD) at 5 different pressures over glass substrates, with calibrated displacement speeds. Material depositions were done using a computer controlled robot (I&J220-4, I&J Fisnar) moving a dispensing apparatus (HP-7X, EFD) along the x , y and z principal axis. After deposition, the material was cured through its exposure to UV radiation emitted by two UV light emitting diodes (LED, wavelength of 365 nm, 70 mW/cm², NCSU033A, Nichia). The flow rate of the extrusion process was calculated by multiplying the displacement speed of the deposition apparatus to the cross section of the deposited filaments, characterized using a high resolution optical sensor (CHR 150, Stil). The wall shear rate, apparent wall shear stress and process apparent viscosity were calculated using a method inspired from the work of Bruneaux and co-workers [154].

3.2.4 Mechanical Characterization

The UV-assisted direct write method was used to fabricate mechanical coupons from the polyurethane, the AG and PU nanocomposites in order to assess the mechanical reinforcement of polyurethane by C-SWNTs. For all three materials, the viscosity enhanced formulations (i.e., containing fumed silica) were used due to their shear-thinning behavior, which is a prerequisite to the efficient direct-write manufacturing method. Three microbeams were suspended over the three mm gap between two rectangular pads of the same material. The microbeams were cured using UV exposure while being extruded over the gap by a robot that moved the extrusion apparatus in a linear direction. The deposited microbeams were tested in a dynamic mechanical analyzer (DMA, DMA2980, TA instruments) using a film tension clamp. The two pads were used to fix the microbeam. The two outer microbeams, deposited mainly to facilitate the manipulation of the whole coupon, were cut after the coupon installation in the DMA. After applying a pre-charge of five mN, the microbeams were tested in tension with a constant loading rate set to reach failure within ~ 20 seconds. Values of the breaking strength and initial modulus were calculated from the force/displacement response and the cross-section measurements of the failure plane. The microbeam cross-section dimensions were measured through digital image analysis of optical microscope images (BX-61, Olympus and using the software Image-Pro plus V5, Media Cybernetics).

3.3 Results and discussion

3.3.1 Carbon nanotube characterizations

Figure 3.1a shows a TEM micrographs of the AG nanotubes deposit, where bundles of C-SWNTs are clearly seen to consist of few single-walled nanotubes (the diameter of the single tubes is ~ 1.2 nm). In conjunction with the C-SWNTs, other carbon nanostructures (e.g., nanocages, nanonions, and nanohorns) can be also produced by the laser process, as previously reported [16].

Moreover, metal catalyst nanoparticles are also expected to be present in the AG C-SWNTs deposits. The darker spots of Figure 3.1a represent either dense C nanostructures or CoNi metal catalyst particles wrapped within C nanostructures. The nanotubes purification permit to eliminate a large part of the catalyst residues and other C nanostructures with a high density of structural defects, as illustrated in Figure 3.1b. The PU C-SWNTs are found to consist of bundles having diameters in the 2-10 nm range and lengths in the order of few μm s leading thereby to aspect ratios of at least 3 orders of magnitudes.

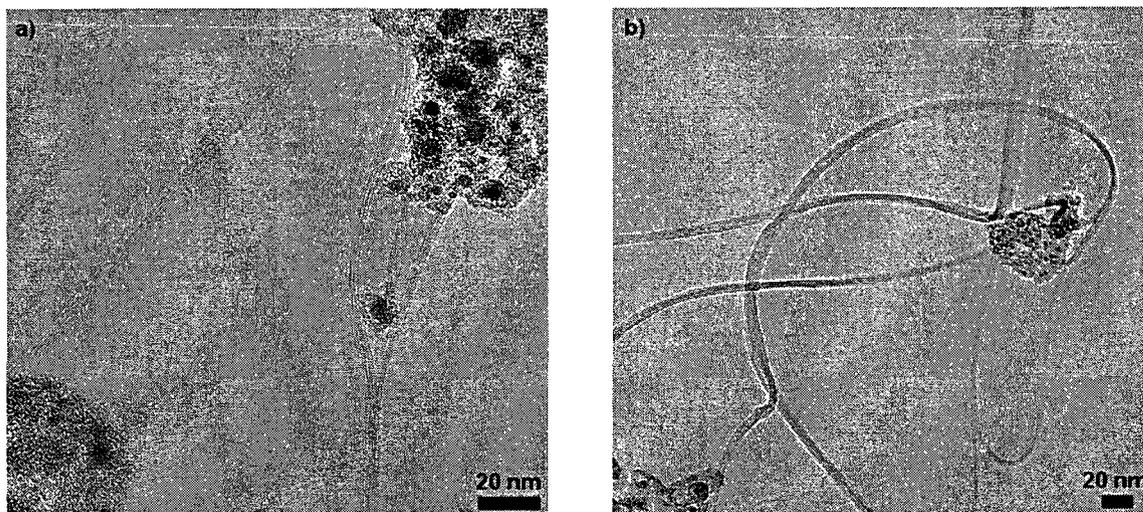


Figure 3.1: TEM images of (a) AG and (b) PU C-SWNTs.

Figure 3.2a shows typical Raman spectra of AG and PU C-SWNTs samples, where scattering peaks appearing in the low (100-300 cm^{-1}) and high ($\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$) frequency regions constitute the typical signature of the presence of SWNTs. These absorption bands correspond to the radial breathing mode (RBM) and the tangential vibrating mode (G), respectively. The RBM peak centered at 182 cm^{-1} is attributed to the strong presence of C-SWNTs having a mean diameter of 1.2 nm [155], in accordance with the measurements from direct TEM observations. The D peak centered around 1350 cm^{-1} is due to the presence of amorphous or disordered carbon structures. The rather high G-to-D peak intensity ratio for the AG samples indicates the overall good-quality of the C-SWNTs. Nevertheless, it is worth noting that this ratio is seen to increase after subjecting the nanotubes to the purification process (i.e., PU samples). This suggests that the nitric acid oxidization treatment created structural defects in the nanotubes. This interpretation is supported by the XPS data, which show that the C1s core level peak consists of three clear components, while that of AG-SWNTs samples

exhibit a relatively narrow C=C peak (Figure 3.2b). For the PU nanotubes, in addition to the main component centered around 284.5 eV, which is due to the sp² C=C bonding forming the bulk structure of C-SWNTs, the two shoulders appearing at 286 eV and 288 eV were attributed to C-O and/or C-NHx bonds and to COO group of carboxylic acid groups [156, 157]. The XPS results confirm that the purification process has led to carboxylic groups grafting onto the C-SWNTs surfaces (i.e., covalent functionalization).

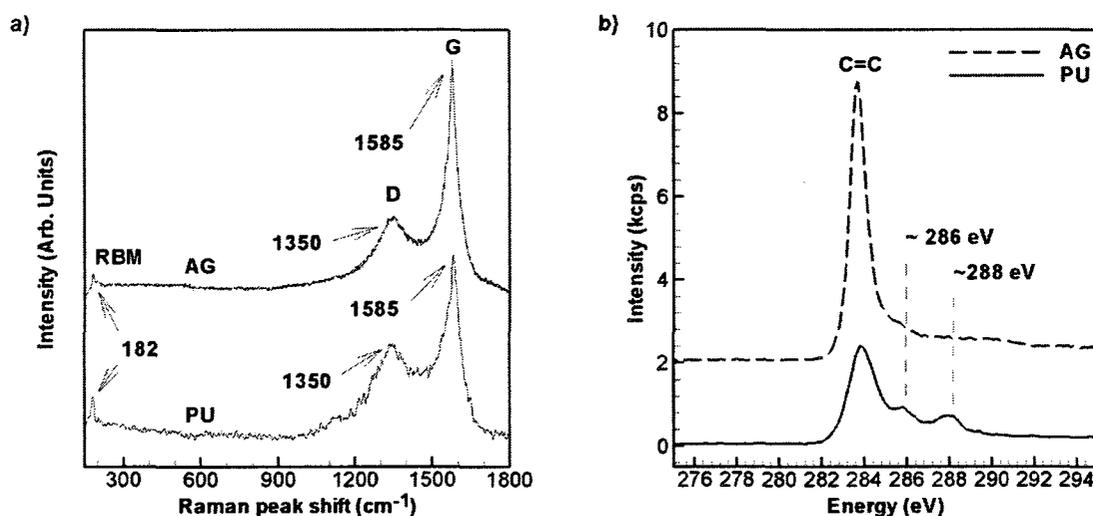


Figure 3.2: (a) Raman spectra and (b) Photoelectron spectra of C1s of AG and PU C-SWNTs.

Finally, our carbon nanotubes were also analyzed by means of thermogravimetry. Figure 3.3 shows TGA curves and their associated differentiated curves (DTGA) of both AG and PU C-SWNTs. For the AG material, some weight loss (only few % of the analyzed mass) starts at ~450°C while the main part of the deposit oxidizes in the 650-850°C range. For the PU nanotubes, the first oxidation starts at lower temperatures (~370°C) and represents almost 40% of the deposit, and the second oxidation occurs in the 650-850°C (as for the AG nanotubes but to a lesser extent). These results show that an important part of the PU nanotubes becomes more defective due to the acid nitric

oxidation and hence more vulnerable to oxidation. For both the AG and PU materials, the second oxidation occurring in the 650-850°C temperature range is believed to be due to non-defective nanotubes and other graphitized carbon nanostructures (Figure 3.1).

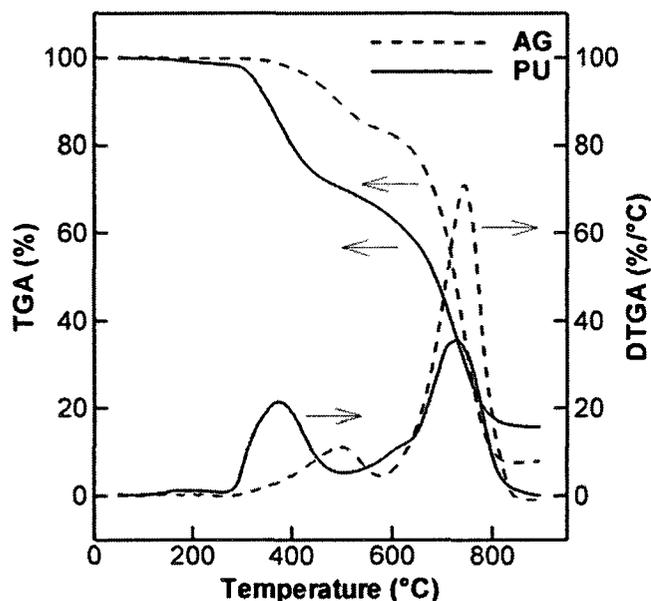


Figure 3.3 : Thermogravimetric analysis of AG and PU C-SWNT materials.

This temperature range corresponds to those reported elsewhere for the burning temperature of C-SWNT (of which ignition occurs $\sim 600^{\circ}\text{C}$ [158]) and the oxidation of highly-graphitized carbon fibers ($\sim 800^{\circ}\text{C}$ [159]). Moreover, our UV-laser synthesized C-SWNTs have been shown to exhibit a rather high oxidation resistance as some of them survived annealing temperatures in excess of 800°C [160]. The oxidation of an important part of the purified C-SWNTs at relatively low temperatures ($\sim 370^{\circ}\text{C}$) is a consequence of the presence of a higher density of defects produced by the nitric acid purification process, in accordance with the above-discussed XPS and Raman results.

3.3.2 Nanocomposite preparation

The AG and PU C-SWNTs were dispersed inside a UV-curable polyurethane resin according to the method described in the experimental section. Figure 3.4 shows optical microscope images of the obtained SWNTs/polymer nanocomposite films, in which dark spots are observed. These spots (of which average size was estimated to $\sim 1.3 \mu\text{m}$ for both AG and PU samples) are believed to be aggregates of carbonaceous materials or C-SWNTs entangled around larger carbon particles.

Nevertheless, the largest spots observed diminished in size from ~ 12 to $\sim 7.2 \mu\text{m}$ average diameter when the nanotubes are purified compared to AG samples (for the same 0.5 wt% C-SWNTs content in the polyurethane matrix). From Fig. 4 and through the distribution of the visible dark spots, one can assume that the C-SWNTs, along with their associated agglomerates, were uniformly dispersed in the polyurethane matrix. Nevertheless, it is difficult to ascertain that all the C-SWNTs are exfoliated and dispersed at the nanoscale level.

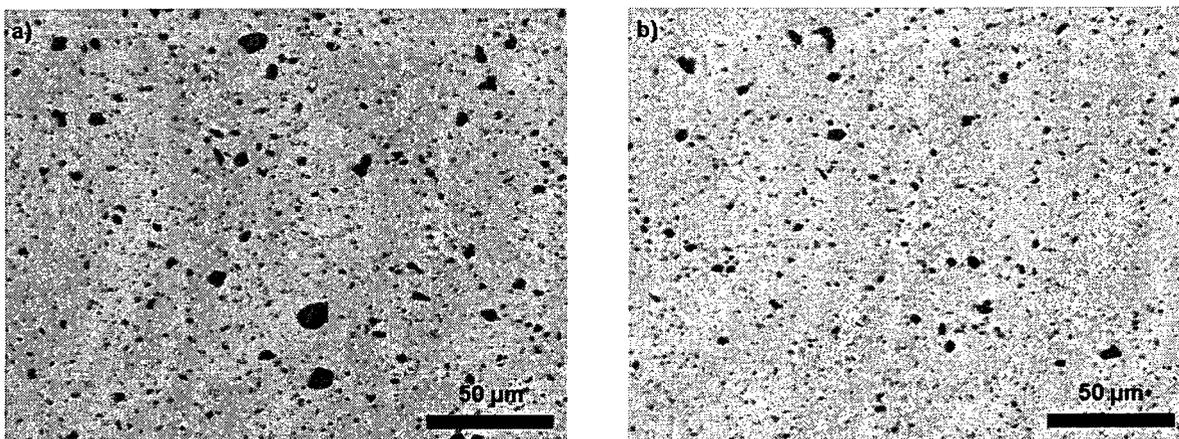


Figure 3.4: Optical microscope images of the (a) 0.5 wt% AG C-SWNT and (b) 0.5 wt% PU C-SWNT nanocomposite blends after the complete mixing procedure.

3.3.3 Viscosity characterization

Viscosity characterization was performed on the AG and PU nanocomposite materials at different stages during the mixing procedure since the apparent viscosity is a good indicator of the dispersion of the nanotubes. In addition, the direct-write assembly of nanocomposite materials requires viscous and shear-thinning behaviors.

The viscosity measurements of the polymer and the nanocomposite at different blending steps are presented in Figure 3.5. The indication 0 wt% stands for pure polyurethane, 0.5 wt%AG for the AG-C-SWNT/polyurethane blend (Figure 3.5a) and the 0.5 wt%PU for PU-C-SWNT/polyurethane blend (Figure 3.5b). The suffix 3R represents the three-roll mixing whereas FS indicates the addition of fumed silica stages.

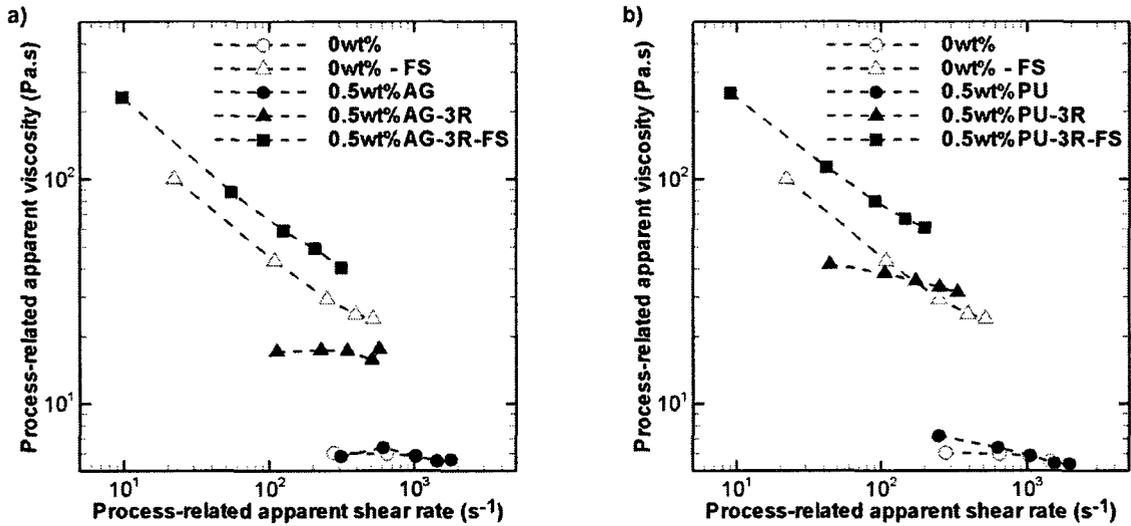


Figure 3.5: Viscosity characterizations of (a) AG and (b) PU nanocomposite blends.

The process related apparent viscosity (η_{app}) values were plotted on a log-log graph as a function of the shear rate ($\dot{\gamma}$) and fitted with a power law fluid relationship according to the following equation:

$$\eta_{app} = m(\dot{\gamma})^{(1-n)} \quad (3.1)$$

Table 1 lists the calculated values of the power-law indexes n as an indication of the viscosity behavior with respect to the strain rate. The samples 0 wt%, 0.5 wt%AG and 0.5 wt%AG-3R have an index near 1 showing a Newtonian behavior as the value of viscosity does not vary over the strain rates investigated.

Table 3.1: Viscosity indexes of nanocomposite blends.

Sample	Viscosity index n
0 wt%	0.95
0 wt% – FS	0.53
0.5 wt%AG	0.96
0.5 wt%AG – 3R	0.98
0.5 wt%AG – 3R – FS	0.50
0.5 wt%PU	0.85
0.5 wt%PU – 3R	0.86
0.5 wt%PU – 3R – FS	0.55

All the other measured samples have a calculated value of $n < 1$ due to their shear thinning behavior. The first mixing stage consisted of the incorporation of the AG and PU nanotubes in the polyurethane resin. After the nanotube incorporation (0.5 wt%AG and 0.5 wt%PU), the measured viscosity did not significantly increase compared to the unloaded polyurethane (0 wt%), and the rheological behavior of the AG-SWNTs/resin nanocomposite was still Newtonian. This was due to micro-sized aggregations of C-SWNT and impurities that could not form a viscosity percolated network. A slight shear-thinning behavior was observed for the PU-SWNTs/resin nanocomposite (0.5 wt%PU, $n \approx 0.85$). This can be explained by the higher quantity of nanotubes that forms a viscosity percolated network.

After the three-roll mixing, a dramatic viscosity increase was observed for both the AG and PU C-SWNT blends, indicating that the three-roll mill reduced the size of aggregates and successfully dispersed the added material. However, the calculated

viscosity indexes after this mixing stage remained unchanged. In fact, it has been observed that the shear-thinning behavior of a nanocomposite, caused by a rheological percolation network, occurs when the critical percolation concentration is reached [117]. The latter is, in turn, more sensitive to the aspect ratio (i.e.; length over diameter) of the reinforcing nanomaterial rather than to its actual size [108]. Thus, it can be argued that the three-roll mixing step did not generate more high-aspect-ratio entities (i.e., individual nanotubes).

The incorporation of fumed silica particles further increased the viscosity and changed the rheological behavior, as indicated by the viscosity index n which was found to be of ~ 0.5 . The same response is observed at different intensities for the three blends 0.5 wt%AG-3R-FS, 0.5 wt%PU-3R-FS and the 0 wt%-FS whose power-law index values are comparable. This effect is the result of a network formation of hydrogen bonded fumed silica particles that impart a gel-like rheological behavior to the mixture at rest. The apparent viscosity diminishes under application of a moderate shear force destroying the weakly bounded network [161]. The resulting shear-thinning behavior is a prerequisite for the successful manufacturing of the microbeams coupons used in the present work. This rheological property permitted the extrusion of the nanocomposite through a micronozzle, and, due to the reduction of the shear rate after extrusion, the viscosity increase allowed the curing of the microbeam with a defined shape through UV radiation exposure.

3.3.4 Nanocomposite Microbeams Tensile Response

The polyurethane, AG and PU mixtures containing fumed silica particles were successfully deposited between two tabs for the fabrication of cylindrical microbeams (diameter $d \approx 150 \mu\text{m}$ and length $l \approx 3 \text{mm}$). Figure 3.6 presents various aspects related to the mechanical characterization under DMA tensile tests comprising a typical image of the original microbeam coupons used in this study (Figure 3.6a), a representative set of stress-strain curves (Figure 3.6b), the calculated modulus and failure strength (Figure 3.6c), and a cross-sectional image of the microbeam failure (Figure 3.6d).

The stress strain curves (Figure 3.6b) indicate a clear change in the mechanical behavior between the unloaded polyurethane microbeams and the nanocomposite ones. The unloaded material (0 wt%-FS) exhibits a non-linear response of the stress under strain and experiences an elongation as long as $120\% \pm 20\%$ before rupture. In contrast, the nanocomposite response becomes elastic and linear until breakage, which is reached at rather shorter elongations of $12\% \pm 4\%$ for the 0.5 wt%AG-3R-FS and $7.2\% \pm 0.6\%$ for the 0.5 wt%PU-3R-FS. This radically different behavior in comparison with the unloaded polyurethane is attributed to the C-SWNT incorporation and a significant stress transfer between the host matrix and the nano-reinforcement.

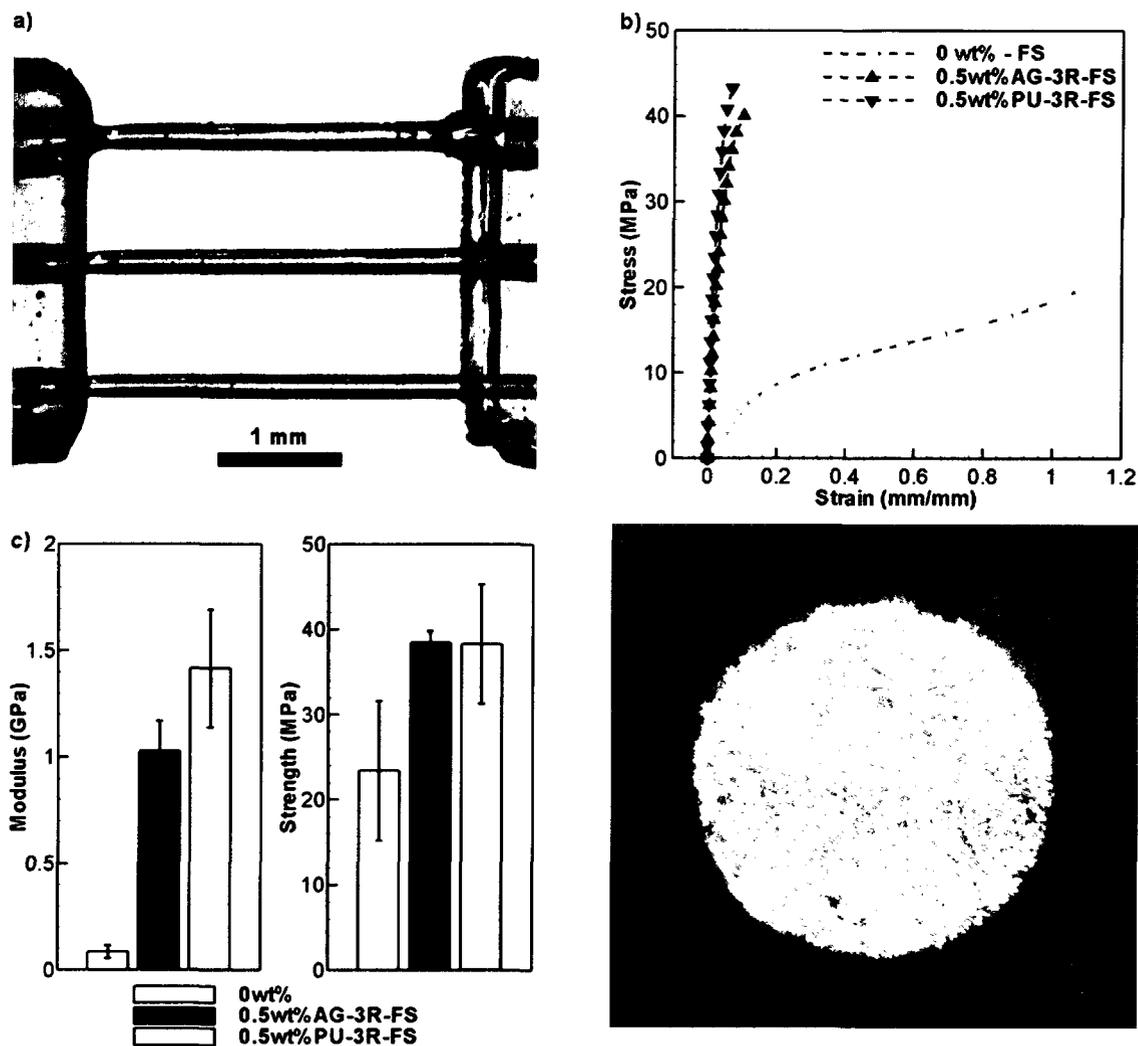


Figure 3.6: Mechanical characterization of the nanocomposite blends: (a) mechanical coupon comprising three suspended microbeams over a three mm gap between the fixing tabs, (b) Typical stress-strain curves, (c) Bar graphs showing the values of initial modulus and ultimate stress, (d) Fracture plane of a 0.5 wt%PU nanocomposite microbeam.

The improved mechanical interaction is indicated by the value of the initial modulus (Figure 3.6c) that is shown to increase by 10 times for the AG C-SWNT and more than 15-fold for the PU C-SWNT nanocomposite compared with the initial modulus of the 0 wt%-FS polyurethane. These increases are in accordance with the

beneficial effect on the elastic modulus observed when loading polymers with C-SWNTs [58]. Moreover, the failure strength of both AG and PU C-SWNTs nanocomposites (~ 40 MPa) also increased by $\sim 64\%$ in comparison with the value of the 0 wt%-FS. The average strength of the nanocomposite was the same for AG and PU C-SWNT nanocomposite materials since the same rupture mechanism was observed in all the nanocomposite microbeams. The rupture is most probably triggered by the presence of aggregates that act as stress concentrators. This is illustrated in Figure 3.6d, where a typical fracture surface is seen with three clearly discernable regions, namely, a crack initiator represented by a dark spot (upper right corner of the section), a region of slow crack propagation around this dark spot, and a region of dramatic crack propagation for the rest of the fracture surface.

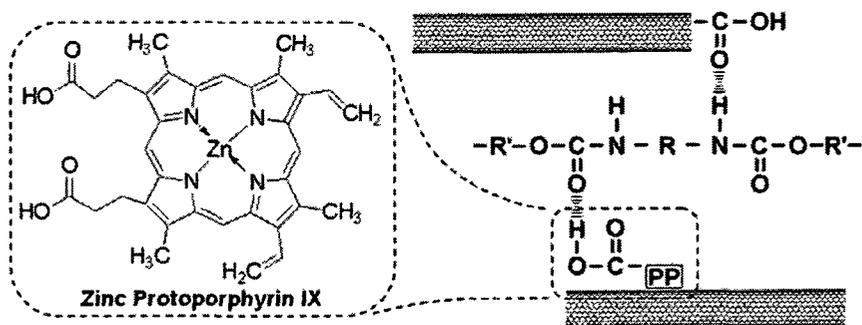


Figure 3.7: Schematic of two proposed interaction mechanisms between polyurethane and C-SWNT using grafted carboxylic group (covalently bonded) on the C-SWNT wall [74] or through the non-covalently attached zinc protoporphyrin IX molecule to the C-SWNT wall.

In an attempt to understand the possible interaction mechanisms governing the interaction of the C-SWNTs and the polyurethane matrix, the results presented in this study can be interpreted in the light of the mechanisms proposed by Sahoo *et al.* [74]. As summarized in Figure 3.7, the interaction between the polyurethane backbone and

reinforcing nanotubes is highly likely due to both non-covalent and covalent functionalizations of the C-SWNTs. For the AG-SWNTs, the interaction mechanism relies on the use of the ZnPP molecules that are composed of a series of flat cycles of carbon which, in turn, can interact with the nanotube walls through $\pi - \pi$ interactions. The other end of the molecules has two carboxylic groups, which are capable of interacting with the polyurethane $-\text{CONH}-$ groups on the polymer backbone. The formation of such chemical bonding through the use of the ZnPP non-covalent functionalization is believed to be at the origin of the significant rigidity increase exhibited by the nanocomposite microbeams compared to the unloaded polyurethane ones. For the PU-SWNTs, the purification induced covalent grafting of carboxylic groups at the surface of the nanotubes, as revealed by XPS analyses, offers additional interaction possibility with the polymer matrix. Hence, the higher increase in the initial modulus for the PU C-SWNT material compared to that of the AG material is attributed to two factors: (i) the purification procedure improved the C-SWNT concentration in the soot; and (ii) the carboxylic group grafting increased SWNTs anchoring to the polymer, leading thereby to an enhanced stress transfer between the polymer and the nanotubes. Another contribution may come from the beneficial orientation of the C-SWNTs that could occur during the extrusion of the nanocomposite through the micro-nozzle. However, other characterizations, such as polarized Raman spectroscopy [53], should be performed to quantify the orientation of the C-SWNT reinforcement with respect to the microbeam axis.

3.4 Conclusions

Nanocomposites were prepared for the successful fabrication of suspended microbeams made of polyurethane reinforced by either AG- or PU-laser-synthesized C-SWNTs. Challenging issues such as nanotubes functionalization and dispersion, controlled mixing of the nanotubes with the polyurethane matrix, optimizing the viscosity of the resulting nanocomposite, were dealt with. In particular, we pointed out that the concomitant covalent and non-covalent functionalizations of the nanotubes are at the origin of an enhanced stress transfer between the polymer and the nanotubes. The mechanical testing of the fabricated microbeams demonstrated the improvement (by more than 15 times) of the modulus of the PU-C-SWNT/polymer nanocomposite compared to the unloaded polyurethane resin. The failure strength was found to be limited probably by the presence of aggregates in the microbeams. The presence of such aggregates would also limit reaching the shear thinning behavior state of the nanocomposite because of the difficulty to form a viscosity percolated network. Using an ultracentrifugation step after the non-covalent functionalization would help remove the aggregates, and potentially lead to a strong shear-thinning behavior without the assistance of fumed silica particles. Finally, even if the nanocomposite ingredients and their optimized mixing need to be further improved, the material preparation demonstrated here opens new prospects for the direct-write microfabrication of C-SWNT based nanocomposites for the achievement of tailored microstructures for micromechanical applications.

Chapitre 4: Article 2 : Three-dimensional micro structured nanocomposite beams by microfluidic infiltration

Louis Laberge Lebel, Brahim Aissa, Omar Almincar Paez, My Ali El Khakani and Daniel Therriault

Abstract: Three-dimensional (3D) micro structured beams reinforced with single walled carbon nanotube (C-SWNT)/polymer nanocomposite were fabricated by using an approach based on the infiltration of 3D microfluidic networks. The 3D microfluidic network was first fabricated by the direct-write assembly method, which consists of robotized deposition of fugitive ink filaments on an epoxy substrate, forming thereby a 3D micro structured scaffold. After encapsulating the 3D micro-scaffold structure with an epoxy resin, the fugitive ink was liquefied and removed, resulting in a 3D network of interconnected microchannels. This microfluidic network was then infiltrated by polymer loaded with C-SWNTs and subsequently cured. Prior to their incorporation in the polymer matrix, the UV-laser synthesized C-SWNTs were purified, functionalized and dispersed into the matrix by using a three-roll mixing mill. The final samples consist of rectangular beams having a complex 3D-skeleton structure of C-SWNT/polymer nanocomposite fibers, adapted to offer better performance under flexural solicitation. Dynamic mechanical analysis in flexion showed an increase of 12.5% in the storage modulus under 35°C compared to the resin infiltrated beams. The nanocomposite

infiltration of microfluidic networks demonstrated here opens new prospects for the achievement of 3D reinforced micro structures.

4.1 Introduction

Single-walled carbon nanotubes [8, 9] (C-SWNT) nanocomposites with polymer matrices receive much attention due to their high potential for application as actuators in microelectromechanical systems [162, 163], strain and damage sensing [164], electroactive shape-memory polymers [72], or electrostatic discharge and electromagnetic radio interference protection [102]. Nevertheless, several challenges have still to be addressed in order to obtain a functional product using C-SWNTs reinforced polymer nanocomposites. First, a controlled synthesis of high-quality C-SWNTs, with the highest aspect ratio possible and preferably the less-entangled possible has to be developed. Second, the nanotubes have to be appropriately dispersed in the polymer matrix. Third, a chemical interaction between the host polymer and the C-SWNTs is a prerequisite to ensure their appropriate anchoring with the polymer. Finally, the spatial orientation and layout of the axisymmetric reinforcement in a final product should be controlled for optimal mechanical reinforcement. To improve the dispersion of C-SWNTs, one possible approach is to use a non-covalent attachment of large π -system molecules such as zinc protoporphyrin IX [96] to C-SWNT wall. It has also been reported that acid treatments could introduce carboxyl groups along the tube walls [165]. This covalent modification of the nanotubes can significantly improve the dispersion, chemical, and mechanical interactions with polymers containing polar units in their

backbone such as polyurethane [74]. To address the problem of C-SWNTs orientation, shear flow [3] and electromagnetic fields [87, 88] along with dimensional constraints have proven their efficiency. To constrain C-SWNT orientation in 2D, compression molding of films or solvent casting of films techniques have been employed. To constrain the nanotube orientation in 1D, film extrusion, fiber spinning [20] and stretching, and fiber electrospinning [77] are among the approaches used so far. An approach was proposed where the nanocomposite was infiltrated in a 2D microfluidic system [151], that was created with the a substrate supported direct-write assembly of fugitive ink [139]. The resulting nanocomposite product had an internal micro-structure composed of 2 sets of parallel axial fibers, on the two opposite sides of a polymer substrate. Nevertheless, none of these techniques have successfully generated a final product with sufficient control on the three dimensional (3D) orientation and/or positioning of the nanotube reinforcement. In general, additional subsequent manufacturing steps are necessary to tailor the 3D layout of the nanocomposite fibers in the final product.

In this article, we propose an original approach which permits the fabrication of a 3D-reinforced product through the directed and localized infiltration of C-SWNT/polymer nanocomposites into a 3D microfluidic network. The reinforcing skeleton can be tailored at will by using the highly-flexible direct-write assembly method[139]. Figure 4.1 illustrates how the fugitive ink can be used to manufacture a 3D microfluidic scaffold network (Figure 4.1a-d). Infiltration of the scaffold network with a

C-SWNT/polymer nanocomposite fluid (Figure 4.1e) and its subsequent curing allows the fabrication of 3D-reinforced nanocomposite structures (Figure 4.1f).

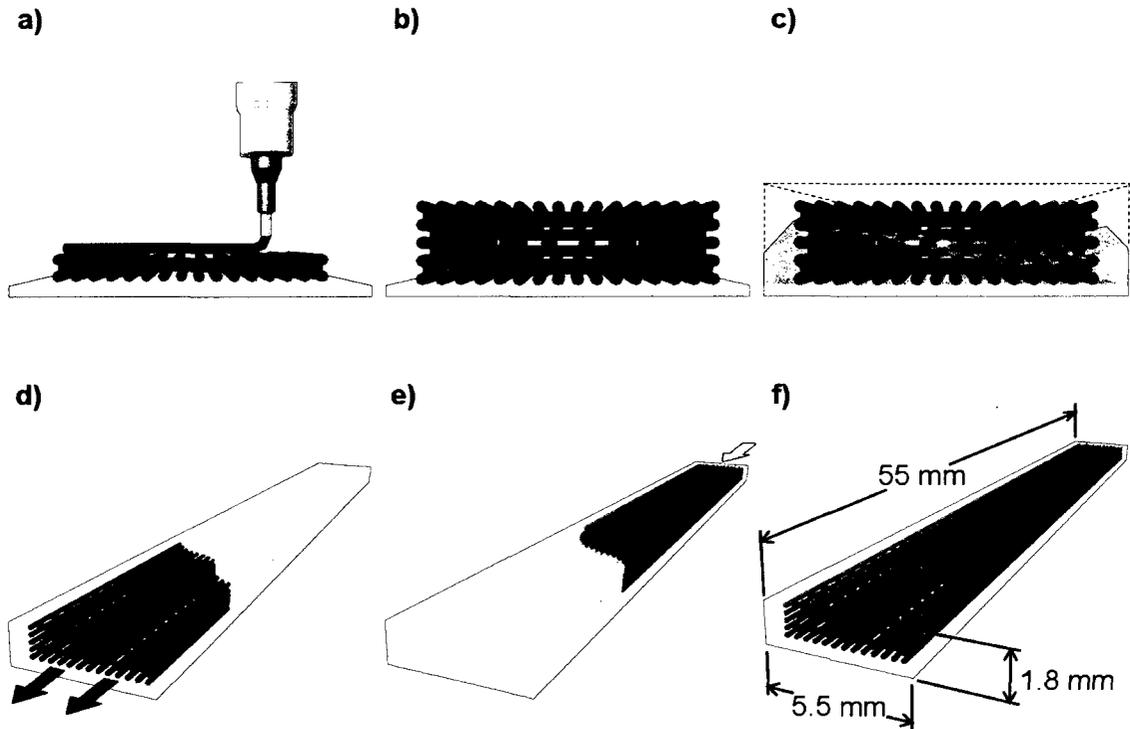


Figure 4.1: Schematic illustration of the manufacturing process of a microfluidic infiltrated beam. (a) Direct-write of fugitive ink scaffold on a epoxy slide. (b) The fugitive ink scaffold has different numbers of longitudinal fibers depending of the layer. (c) Encapsulation of the 3D network using epoxy resin. (d) Removal of the liquefied fugitive ink at moderate temperature ($T = 80^{\circ}\text{C}$). (e) Infiltration of the network by the nanocomposite reinforcement followed by curing. (f) Cut beam to final dimensions.

On the other hand, at the structural level, stress concentration will not occur due to the circular cross-section of the produced microfluidic channels. Flexural mechanical solicitation generates an axial stress distribution that linearly increases from the neutral mid-plane until reaching a maximum value at the outer surfaces. Thus, by using the technique depicted in Figure 4.1, nanocomposite reinforced rectangular beams were manufactured where the number of the axial reinforcing infiltrated microfibers was increased in higher stress regions of the cross-section. The infiltrated nanocomposite

was a blend of laser ablated C-SWNTs incorporated in a polyurethane matrix. The morphology of the beams was characterized using optical microscopy. The mechanical properties of the fabricated 3D-reinforced nanocomposite beams were characterized by means of a dynamic mechanical analyzer (DMA).

4.2 Experimental

The C-SWNT material was produced by using the UV-laser ablation of a graphite target appropriately doped with Co/Ni metal catalyst, under a controlled Argon atmosphere at a furnace temperature of 1100°C (more details on the C-SWNTs were reported elsewhere [16]). The as-grown C-SWNTs were purified by subjecting them to an acidic treatment where they were oxidized through refluxing in a 3M-HNO₃ (Sigma Aldrich) solution for 5 hours at 130° C and subsequently filtered (Filter type-GV, Millipore corp.). The nanostructural characteristics of the purified nanotubes were examined by means of bright field transmission electron microscopy (TEM) imaging by using a Jeol JEM-2100F FEG-TEM (200 kV) microscope. The C-SWNTs were also systematically analyzed by means of Raman spectroscopy (microRaman, Renishaw Imaging Microscope Wire), in the backscattering geometry, using the 514.5 nm wavelength of an Ar⁺ laser as an excitation line. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, Escalab 220i-XL, VG instruments) was used to characterize the chemical bonding of C-SWNTs samples.

The nanocomposite material was a mixture of C-SWNTs with a commercially available polyurethane matrix (NEA123MB, Norland Products) containing a UV

photoinitiator active at 365 nm and a heat catalyst active at 60° C. The weighted amount of C-SWNT was first dispersed in a solution of 0.1 mM of zinc protoporphyrin IX (ZnPP, Sigma-Aldrich) in dichloromethane (DCM, Sigma-Aldrich). After ultrasonication (Ultrasonic cleaner 8891, Cole-Parmer) for 30 minutes, polyurethane was slowly added in this solution over a stirring hot plate (Model SP131825, Barnstead international). After solvent evaporation under vacuum, the resulting nanocomposite having a 0.5% mass concentration (0.5 wt%) of C-SWNT inside polyurethane was passed several times in a three-roll mixing mill (Exakt 80E, Exakt Technologies) where the gap between the rolls and the speed of the apron roll were adjusted according to the method described by Thostenson and Chou [83]. The total procedure consisted of 5 passes at a gap of 25 μm and with a speed of 200 RPM, 5 passes at a gap of 15 μm with a speed 200 RPM and finally 9 passes at a gap of 5 μm with a speed 250 RPM. The microscopic scale dispersion was characterized by observing a ~ 10 μm thick film under transmission light optical microscope using the 40X objective (BX-61, Olympus) and image analysis software (Image-Pro Plus, Media Cybernetics). The nanoscopic scale dispersion was assessed using TEM observations on cryogenically microtomed slices of cured nanocomposites.

The microfluidic networks were fabricated by depositing a fugitive ink filament scaffold structure in a layer by layer fashion (as illustrated in Figure 4.1a-d) on a 1 mm thick epoxy substrate (Epon 828 / Epikure 3274, Miller-Stephenson Chemical). The fugitive ink was a 30 wt% binary mixture of microcrystalline wax (SP 18, Strahl & Pitsch) in a lower molecular weight organic phase (Vaseline petroleum jelly, Lever

Pond's)[138]. The deposition system consists of a computer controlled robot (I & J2200-4, I & J Fisnar) that moved a dispensing apparatus (HP-7X, EFD) along the x, y and z directions. The filament diameter was of $\sim 180 \mu\text{m}$. The overall dimensions of the deposited scaffold were 55 mm in length, 4.7 mm in width and 1.32 mm in thickness. The scaffold consisted of 9 layers of fugitive ink filaments, deposited alternatively along and perpendicular to the beam longitudinal axis. The incremental vertical distance between the layers was 80% of the filament diameter to insure a good connection between the layers. In addition, the number of longitudinal filaments in their respective layers changed depending on the layer position in the stack. The first and ninth layers comprised 16 filaments, the third and seventh layers had 12 filaments, and the central layer (fifth) had 8 filaments. The velocity of the dispensing apparatus was 5.8 mm/s, and the pressure for extruding the fugitive ink was set at 1.4 MPa for a total deposition time of a few minutes. After deposition, the scaffold was encapsulated into epoxy resin that was cured at room temperature. The microfluidic network was finally obtained after heating the whole construction at 80°C and applying vacuum to remove the liquefied fugitive ink.

Reinforced beams were produced by infiltrating C-SWNT/polyurethane nanocomposite (0.5 wt%) or pure polyurethane (0 wt%) inside the drained microfluidic networks. Shortly after filling of the microchannels, the beam was exposed to 365 nm ultraviolet light provided by a UV lamp (High intensity UV lamp, Cole-Parmer Canada) for 5 minutes. Empty, resin- and nanocomposite-reinforced beams were then post-cured at 90°C for three hours. Finally, four beams of each kind were cut and polished to test

dimensions (i.e. ~55 mm-long, ~5.5 mm-wide and ~1.8 mm-thick). The morphology of the beams was observed under optical microscopy.

The beam effective complex modulus ($E^* = E' + iE''$ where E' is the storage modulus and E'' is the loss modulus) was measured using a dynamic mechanical analyzer (DMA 2980, TA instruments) over the 0-100 °C temperature range. A temperature ramp of 4° C/min was applied at a frequency of 10 Hz with an amplitude of 25 μm . Pure epoxy and polyurethane coupons were also tested under the same conditions in order to identify their glass transition temperature (T_g), taken as the peak of the E'' curve.

4.3 Results and discussion

Prior their incorporation inside the polyurethane matrix, the laser-ablated material was characterized using various techniques. Figure 4.2 shows a TEM micrograph of the purified laser-synthesized deposits, where bundles of C-SWNTs are clearly seen to consist of few single-walled nanotubes.

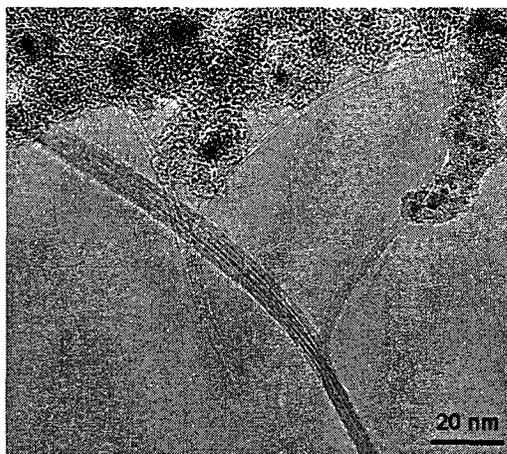


Figure 4.2: TEM image of the purified C-SWNT deposit.

In conjunction with the C-SWNTs, other carbon nanostructures (nanocages, nanonions, nanohorns, etc...) can be also produced by the laser process, as previously reported [16]. Some of these C nanostructures can also visible in Figure 4.2. These C-SWNTs feature a very high aspect ratio (up to 103) as their length can easily reach up to several micrometers and their diameter is in the nanometer range (bundles of ~ 2 to 10 nm-diameter and a C-SWNTs-diameter of ~1.2 nm were observed in the present case. A typical Raman spectrum (Figure 4.3a) of the purified C-SWNTs shows clear scattering peaks appearing in the low (100-300 cm^{-1}) and high (~1600 cm^{-1}) frequency regions, corresponding to the radial breathing mode (RBM) and the tangential vibrating mode (G), respectively, which are the fingerprint of the presence of C-SWNTs. The RBM peak centered at 182 cm^{-1} is attributed to the strong presence of C-SWNTs having a mean diameter of 1.2 nm according to the formula of Bandow *et al.* [155].

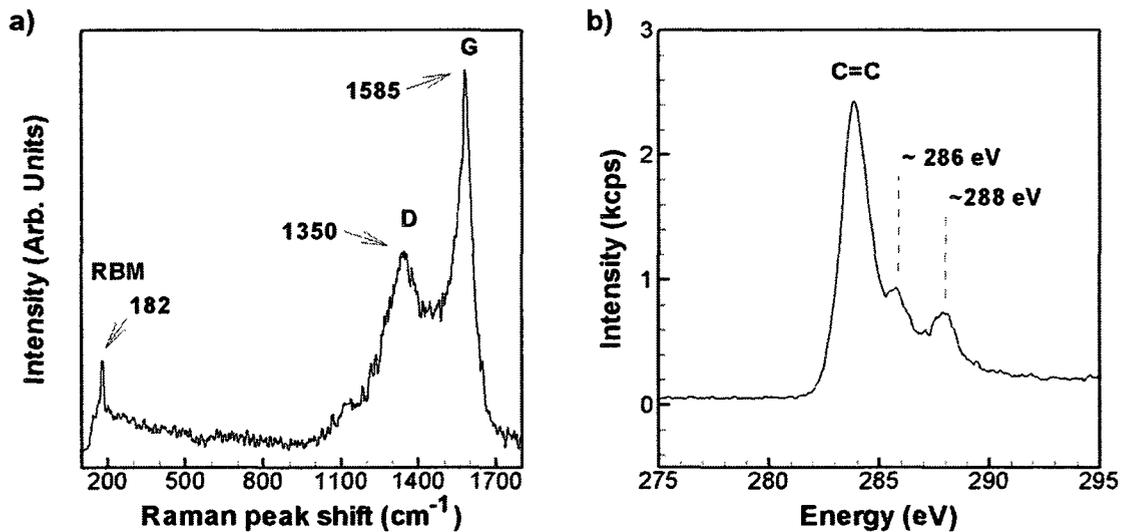


Figure 4.3: Spectroscopic characterizations of the C-SWNTs. (a) typical Raman spectrum of purified C-SWNTs. (b) X-ray Photoelectron spectrum of C1s core level of purified C-SWNTs.

The D peak centered around 1350 cm^{-1} is due to the presence of amorphous and/or disordered carbon structures (part of which might be produced during the acidic oxidization treatment). Nevertheless, it is worth noting the rather high G-to-D peak intensity ratios, which indicates the overall good-quality of the C-SWNTs. The bonding state of the purified C-SWNTs deposits were also characterized by high-resolution XPS, as shown in Figure 4.3b which shows the C1s core level spectrum of the purified C-SWNTs. The C1s peak was found to consist of three clear components. Indeed, in addition to the main component centered around 284.5 eV (which is due to the sp^2 C=C bonding forming the bulk structure of C-SWNTs), the two shoulders appearing at 286 eV and 288 eV can be attributed to C-O bonds and to COO group of carboxylic acid groups, respectively [156, 157]. These bonds are thought to be formed during the nitric acid based purification process. The covalent functionalization, revealed here by the XPS measurements, is expected to improve the dispersion and enhance the chemical (and hence mechanical) interaction of the C-SWNTs with the polyurethane host matrix.

To assess the quality of the blending process used, a 10 μm film of the C-SWNTs/polyurethane blend was deposited, cured and observed under transmission optical microscopy. Figure 4.4a shows the optically transparent polyurethane film where dark spots are observed. These spots (of which average size was estimated to $\sim 1.4 \mu\text{m}$) are believed to be aggregates of carbonaceous materials.

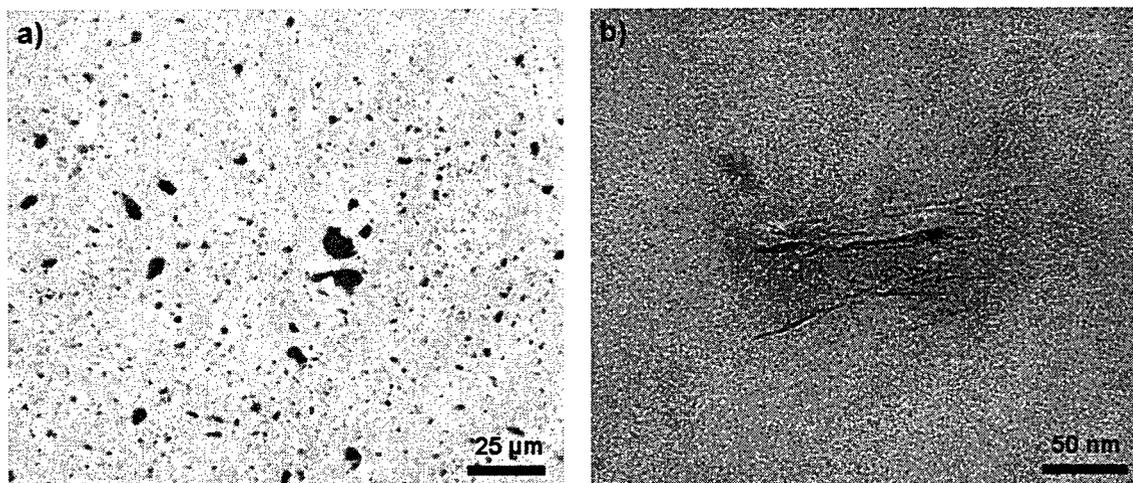


Figure 4.4: (a) Optical microscope image of a 10 μm thick film of C-SWNTs/polyurethane nanocomposite blend. (b) TEM micrograph taken on a microtomed slice of C-SWNTs/polyurethane nanocomposite.

Based on these observations, which does not pretend to be exhaustive, the whole incorporation process involving carboxylic groups graphing on C-SWNT during purification, a solubilization using the ZnPP non-covalent functionalization, and the high shear mixing using the three-roll mixer was efficient to obtain a fairly uniform dispersion at the microscopic scale. In attempt to gain more insight on the dispersion of C-SWNTs into the polyurethane matrix at the nanoscale, we have performed TEM observations on ultrathin slices of the nanocomposite. Some nanoaggregates (as illustrated in Figure 4.4b), probably consisting of few entangled C-SWNTs, were found in the polymer matrix. This observation indicates a certain degree of successful integration of the C-SWNTs inside the polyurethane matrix.

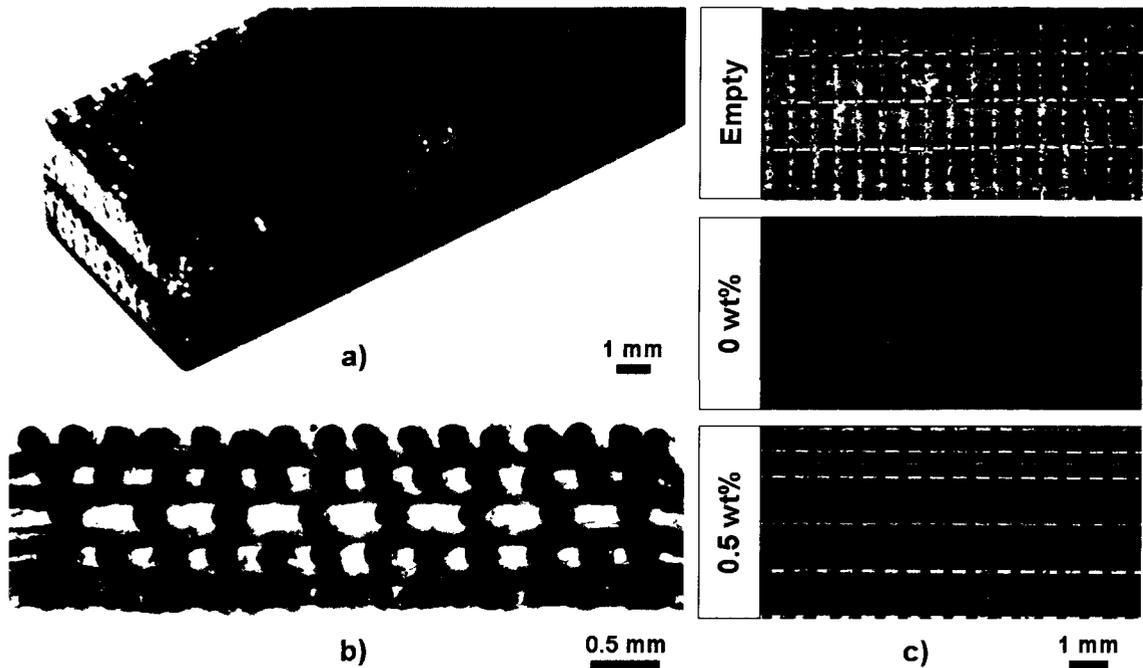


Figure 4.5: Morphology of the microfluidic infiltrated beams. (a) Partial Isometric view of a 0.5wt% C-SWNT/polyurethane nanocomposite infiltrated beam. (b) Typical cross-section of a microfluidic infiltrated beam. (c) Top view of microfluidic beams showing the different infiltration conditions: no infiltration (empty), pure polyurethane infiltration (0 wt%), and C-SWNT/polyurethane nanocomposite infiltration (0.5 wt%).

The nanocomposite was subsequently infiltrated in the microfluidic networks obtained after cleaning the fugitive ink inside the cured epoxy beams. Figure 4.5a shows an isometric view of the nanocomposite reinforced beam and Figure 4.5b its cross-section where the five layers of longitudinal reinforcing fibers are seen as dark circles of $180\mu\text{m}$ in diameter separated by four intermediate layers of perpendicular fibers. The repartition of the longitudinal fibers varies along the sample thickness and faithfully reproduces the original microfluidic network design. The quantity of fibers is higher near the top and bottom surfaces where axial stress resulting from flexural solicitation is greater. Figure 4.5c shows top views of the beams at different infiltration conditions, namely the non-infiltrated beam (Empty), the beam solely infiltrated by pure

polyurethane (0 wt%), and the C-SWNT/polyurethane nanocomposite infiltrated beam (0.5 wt% of C-SWNTs in the polyurethane matrix). The microfluidic channels can be observed through the surface of the empty beam. As the refractive index of the polyurethane reinforcement is similar to that of the epoxy envelope composing the beam, the internal microstructure of the polyurethane (0 wt%) infiltrated beam is barely visible. On the contrary, black orthogonal lines are observed through the surface of the nanocomposite infiltrated beam representing the longitudinal and perpendicular reinforcing nanocomposite fibers. The observation of the reinforced beam can also lead to the conclusion that the infiltration and curing conditions yield to a complete filling of the microfluidic network because no voids (or empty portions of channels) are seen.

The effective complex flexural modulus E^* measured under DMA was separated in its real part (E'), indicating the capacity of the beam to store and return energy, and its imaginary part (E''), which quantify the aptitude of the beams to lose and dissipate energy in friction and internal motion. Figure 4.6 shows the temperature dependence of the effective E' and E'' of the empty, polyurethane (0 wt%) and nanocomposite reinforced (0.5 wt%) beams, as obtained from the dynamic mechanical analysis. The empty beam E' undergoes a constant rate decrease until 60°C near the epoxy T_g , indicated by a single peak in E'' curve. For the reinforced beams, E' also decreases with the temperature until a major drop is observed at $\sim 60^\circ\text{C}$.

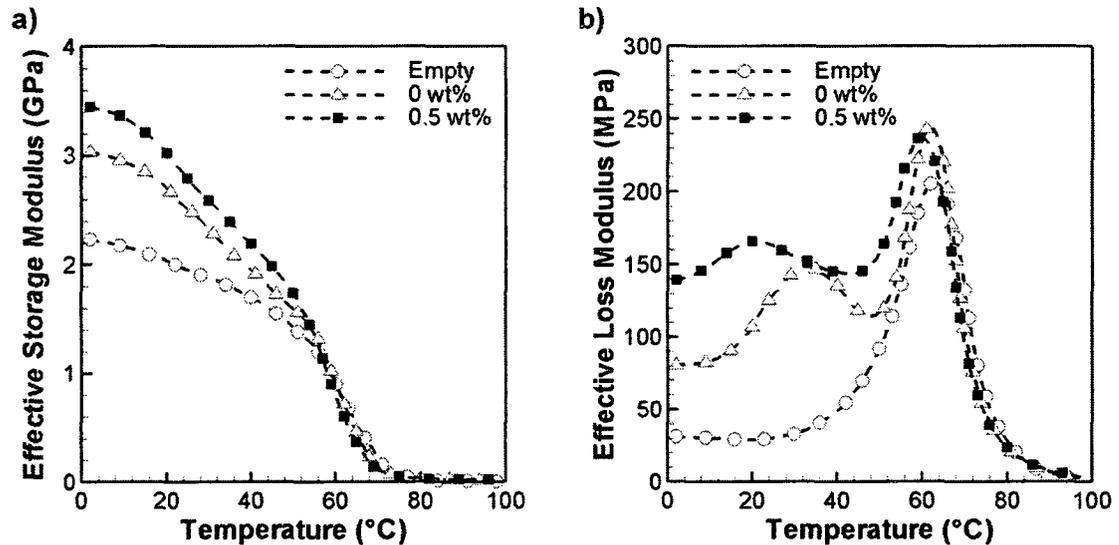


Figure 4.6: Microfluidic infiltrated beams storage (a) and loss (b) modulus for different conditions: empty, infiltrated with pure polyurethane resin (0 wt%) and infiltrated with C-SWNT/polyurethane nanocomposite (0.5 wt%).

However, the decreasing rates of the E' curves change because of the polyurethane transition to a rubbery behavior, being a constituent of the infiltrated fibers in both the 0 wt% and 0.5 wt% reinforced beams. These different slopes in the E' curves are related to peaks in the corresponding E'' curves, shown at Figure 4.6b. A T_g of 60° C was measured for the pure epoxy and a T_g of 35° C was measured for the pure polyurethane using DMA with similar conditions. Below the glass transition temperature of the polyurethane, an increase in E' of 12.5% is observed for the nanocomposite (0.5 wt%) reinforced beams compared to the unloaded-polyurethane reinforced beams (0 wt%). Such an increase in E' is attributed here to the reinforcing effect of the C-SWNTs in accordance with the beneficial effect on the elastic modulus observed when loading polymers with C-SWNTs [58]. Another important observation is made concerning the higher E'' of the nanocomposite and polyurethane reinforced beams in

comparison with the empty beams. Energy dissipation in friction might be occurring at the interface between the rigid infiltrated fibers and their epoxy sheath during mechanical solicitation. A poor mechanical shear stress transfer would be caused by both residual traces of fugitive ink (that acts as a lubricant) and the probable shrinkage-induced detachment of the fiber surface from the microfluidic channel walls.

4.4 Conclusion

Three dimensional microstructured reinforced beams have been manufactured using an original approach based on the nanocomposite infiltration of a microfluidic network. The resulting product is a nanocomposite beam of which the structure of its reinforcing fiber network can be tailored at will in the three-dimensions. The preliminary mechanical characterization performed here showed that the nanocomposite infiltrated beams have higher storage modulus due to the C-SWNTs reinforcement. However, a more systematic study comparing various C-SWNT concentrations is to be undertaken to establish the optimal reinforcement conditions. For the C-SWNTs, a more sophisticated purification methods permitting the exfoliation and separation of the nanotubes (ideally isolated tubes) has to be investigated. Finally, it is worth noting that the higher damping properties of these reinforced structures, as reflected by a higher loss modulus, may be useful in products where vibration absorption and management are important. Because of the wide range of viscosities and types of nanoreinforcements that could be used, the infiltration of complex microfluidic scaffolds represents a highly flexible technique for the achievement of a variety of functional 3D reinforced nanocomposite macroscopic products.

***Chapitre 5: Article 3 : Ultraviolet-assisted direct-write
fabrication of carbon nanotube/polymer nanocomposite micro-
coils***

Louis Laberge Lebel, Brahim Aissa, My Ali El Khakani, and Daniel Therriault

Abstract: The microfabrication of three-dimensional (3D) nanocomposite structures is essential to a broad range of technological applications including biotechnology, sensors, and organic electronics. In this manuscript, we report the development of a direct-write fabrication technique that greatly extends the fabrication space for 3D carbon nanotube/polymer nanocomposite structures. The UV-assisted direct-write (UV-DW) technique employs the robotically-controlled micro-extrusion of a nanocomposite filament combined with a UV exposure that follows the extrusion point. Upon curing, the increased rigidity of the extruded filament enables the creation of multi-directional shapes along the trajectory of the extrusion point. The nanocomposite viscosity and UV-curing behavior are characterized. Nanocomposite spring networks composed of three micro-coils fabricated using the UV-DW technique are mechanically tested under compression. A micro-coil is also deposited between two uneven electrodes and its electrical conductivity is characterized. The deposition of 3D coiled nanocomposite micro structures using our UV-assisted direct-write fabrication is a demonstration of geometrically complex structure that illustrates one of the multitude nanocomposite-based applications.

Keywords: Microfabrication, UV-Curing, Carbon Nanotube Composites

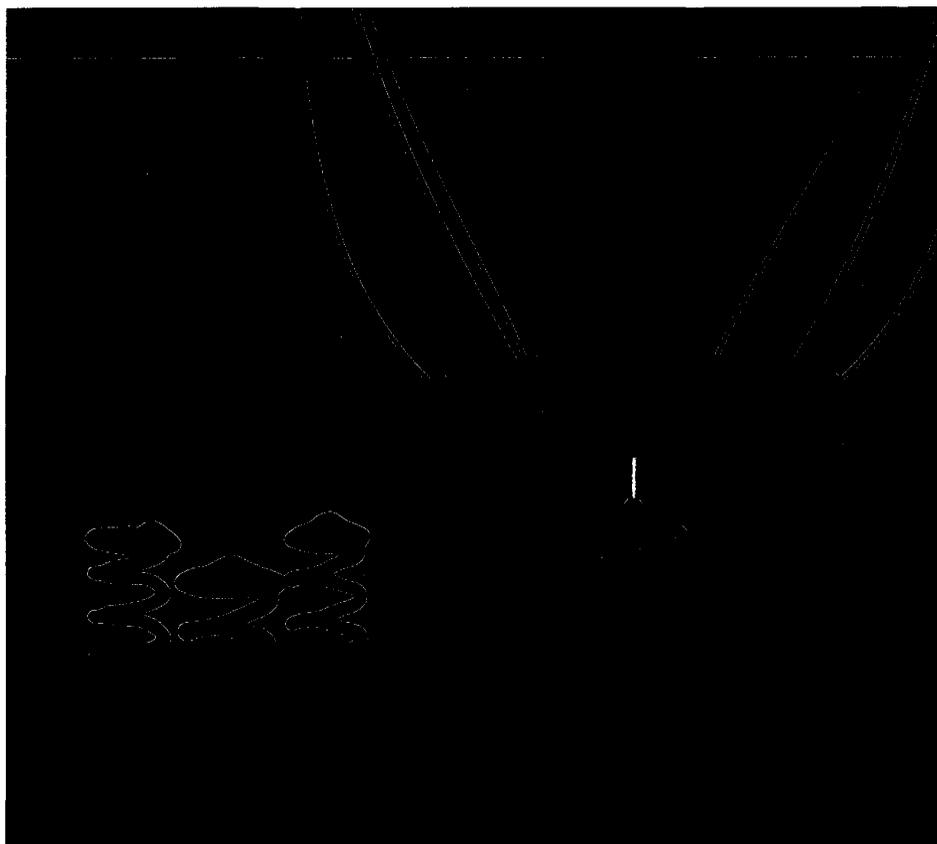


Figure 5.1: The UV-assisted direct-write fabrication of micro-coils is shown using a UV photocurable carbon nanotube nanocomposite ink. The method employs the robotically-controlled micro-extrusion of a filament combined with a UV exposure that follows the extrusion point. Upon curing, the increased rigidity of the extruded filament enables the creation of multi-directional shapes along the trajectory of the extrusion point.

5.1 Main text

There is currently a worldwide effort for advances in micro and nanotechnologies due to their high potential for technological applications in fields such as microelectromechanical systems (MEMS) and organic electronics. In these applications, carbon nanotube/polymer nanocomposites represent interesting material options compared to conventional resins for their enhanced mechanical [166] and electrical [116] properties. However, several significant scientific and technological challenges must first be overcome in order to rapidly and cost-effectively fabricate nanocomposite-

based microdevices. Fabrication techniques such as the direct-write of ink filaments [137] of various material types have emerged for fabricating two- and three-dimensional (2D/3D) miniature devices. These techniques consist of the robotized deposition of continuous ink filaments that allow the construction of 3D devices through a layer-by-layer building sequence. The techniques rely on specific ink viscoelastic properties. For example, low to moderate viscosity is required for the extrusion through capillary micro-nozzles, and an increase in rigidity after extrusion is necessary for shape retention of the deposited filament. There are various materials that possess these properties. Organic fugitive inks with superior stiffness are ideal for use as self-supporting spanning filaments and exhibit moderate shear yield stress to facilitate extrusion through a deposition nozzle [138]. This type of ink can be used to create a sacrificial scaffold enveloped in an epoxy matrix, in which the ink can be heated to liquid state and then drained to manufacture 3D microfluidic devices [139]. Low-viscosity polyelectrolyte inks have been developed for direct-write using the coagulation mechanism occurring when filaments are deposited in an alcohol/water reservoir [142]. The fivefold increase in rigidity after coagulation allows the deposition of microscopic woodpile structures for photonic crystal fabrication [143]. Flocculated colloidal suspensions have also been employed for direct-write. Appropriate pH calibration suppresses the repulsive forces between the particles, which allows the long-range van der Waals forces to drive the agglomeration [146]. Flow could also occur when the shear stress reaches a specific yield point due to the destruction of the agglomerated network, since the van der Waals forces are weak by nature. This preparation technique has been employed to prepare

silver nanoparticle inks for spanning electronic contacts in microelectronic applications [144]. Another approach is to use the rigidity increase after the temperature phase transition from liquid to solid that a hydrogel [147] or a thermoplastic polymer [149] undergoes in specific temperatures ranges, which is often applicable for the fabrication of tissue engineering scaffolds.

These various techniques have been limited mainly to supported structures in a layer-by-layer building sequence and straight spanning filaments between support points. This limitation comes from the fact that for the ink systems previously mentioned, the ink rigidity increases at the same moment that the ink exits the extrusion nozzle, that is, when the shear strain applied to the material returns to a near zero value. Therefore, the extruded filament has the same rigidity from its extrusion point to the previous support point. Given these conditions, the application of a side force due to the extrusion nozzle changing direction results in a bending moment that reaches a maximum at the support point, resulting in a deflection of the whole deposited filament. In order to create a curved shape by changing the moving path of the extrusion nozzle, another increase in rigidity has to occur slightly away from the extrusion point. As a result, the filament bending would occur at the transition zone due to the low bending rigidity of the newly-deposited material compared to the higher bending rigidity of the spanning filament previously deposited. A high increase in rigidity is naturally observed in cross-linking reactions of thermosetting polymers, in which the rigidity can rise several orders of magnitude from its liquid uncured state to its final polymerized state. Using this rigidity increase for the direct-write technique is dependent on the capability

of triggering the cross-linking reaction at the desired distance from the extrusion point and also of achieving the high rate of conversion from liquid to solid state that is required for the fast manufacturing conditions. Photocurable polymers are suitable candidates due to their localized curing abilities and rapid conversion rates [129].

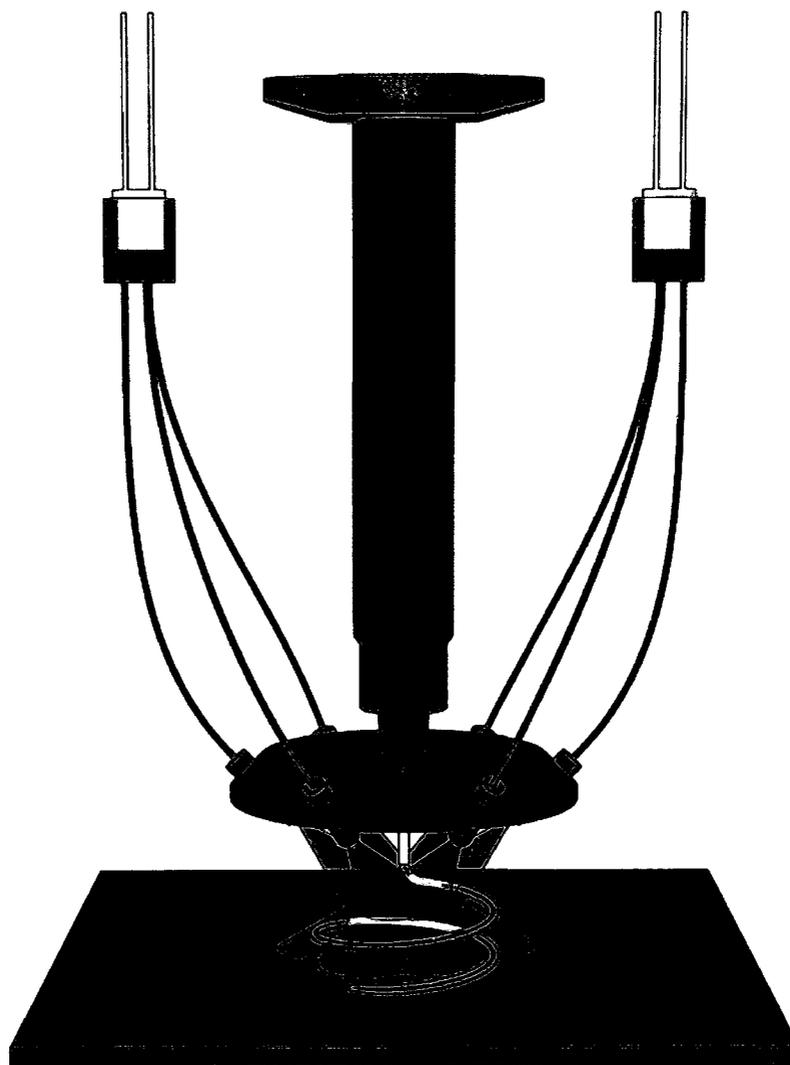


Figure 5.2: Schematic representation of the UV-assisted fabrication of a nanocomposite coil. The UV-curable nanocomposite is extruded through a micronozzle and exposed to UV radiation using a set of optical fibers linked with the extrusion device. The fast curing allows the production of a spiral-shaped structure along the path of the UV-DW tool.

The ultraviolet-assisted direct-write (UV-DW) fabrication method presented in this study was developed and used to build continuous 3D coiled geometries in a free-form fashion (see Figure 5.2). The method employs the robotically-controlled micro-extrusion of a UV-curable nanocomposite ink filament combined with a UV exposure that follows the extrusion point. Upon curing, the increased rigidity of the extruded filament enables the creation of multi-directional shapes along the trajectory of the extrusion point. The UV-DW apparatus consists of a syringe barrel containing the uncured material fitted with an extrusion nozzle having a defined cross-section (e.g., circular, square) and specific characteristic dimensions. The ink is extruded through a capillary nozzle by an applied pressure and forms a filament that is exposed to UV illumination by a set of six optical fibers arranged in a circular pattern by way of an attachment ring above the filament. The height of the ring, and thus the UV zone, is adjusted such that the filament is exposed to the UV radiation slightly after extrusion. This allows the increase in rigidity upon curing to occur away from the extrusion point. However, the UV radiation must nonetheless remain as close as possible to the extrusion point in order to reproduce the specific path of the moving extrusion device.

For successful UV direct writing, the extrusion point moving speed, the pressure applied to the material, and the UV illumination intensity and position have to be adjusted according to the rheological behavior and the curing rate of the extruded ink. A UV-curable nanocomposite consisting of a blend of single-walled carbon nanotubes (C-SWNT) in a polyurethane matrix was developed to manufacture the micro-coils. The viscoelastic behavior of the nanocomposite ink was tailored to form a continuous

filament once extruded through the micronozzle. The process-related rheological characterization of the nanocomposite ink developed in this study is presented in Figure 5.3a. A shear-thinning rheological behavior was observed as the process-related apparent viscosity decreased with increasing process-related shear rate. This crucial property, resulting from the addition of fumed silica nanoparticles [161], allows the material to be extruded from the capillary nozzle under high shear rates due to an increase in viscosity. Following extrusion, the shear rate at which the material is exposed drops to a near zero value leading to a viscosity increase. This phenomenon prevents sagging of the extruded filament prior to curing under UV exposure.

Another important property for UV-DW is the curing rate of the extruded material. Upon curing, the rigidity of the material increases and provides structural support for the material being deposited in a continuous manner and along different directions, therefore allowing for free-form writing in open air.

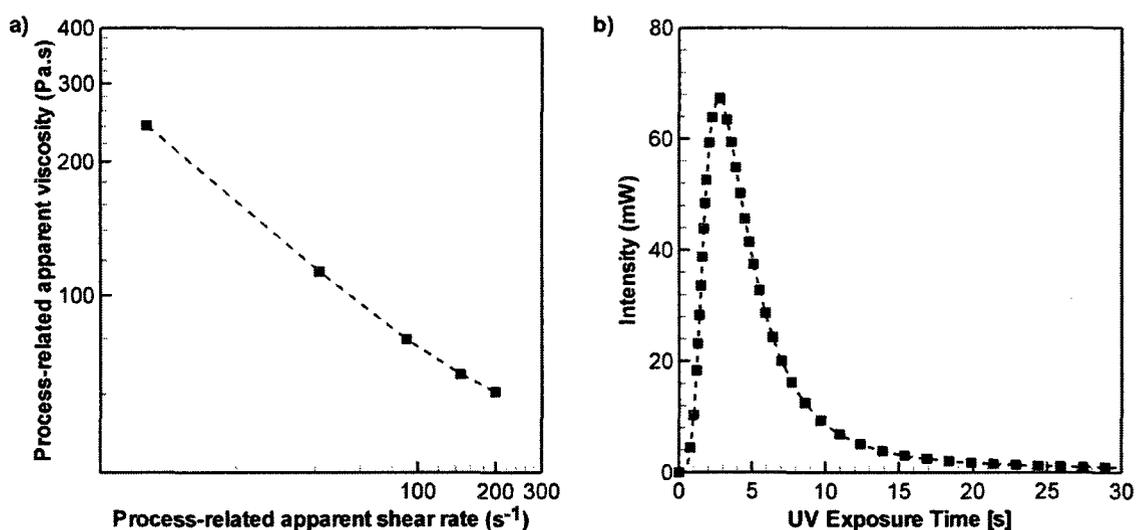


Figure 5.3: UV-DW ink characterization. (a) Process-related apparent viscosity and (b) exothermic heat flux measured under DSC coupled with a 50 mWcm⁻² intensity UV lamp for 30 seconds.

The curing behavior of a UV-curable resin can be characterized by measuring the heat generated by the cross-linking reaction using differential scanning calorimetry (DSC) coupled with a UV-radiation source. Figure 5.3b shows the exothermic heat flux measured for the nanocomposite ink exposed to 50 mWcm^{-2} of UV radiation. Upon UV exposure, the cross-linking reaction generates heat until most of the available reaction sites are joined to other molecules. The exothermic peak occurs 2.7 s after the beginning of the UV exposure and the heat flux subsequently diminishes towards the end of the reaction. The total heat of reaction after a 30 s exposure is $346 \pm 15 \text{ Jg}^{-1}$. This relatively fast curing reaction, shown by the rapid exothermic rise and subsequent drop, facilitate the UV-DW fabrication process.

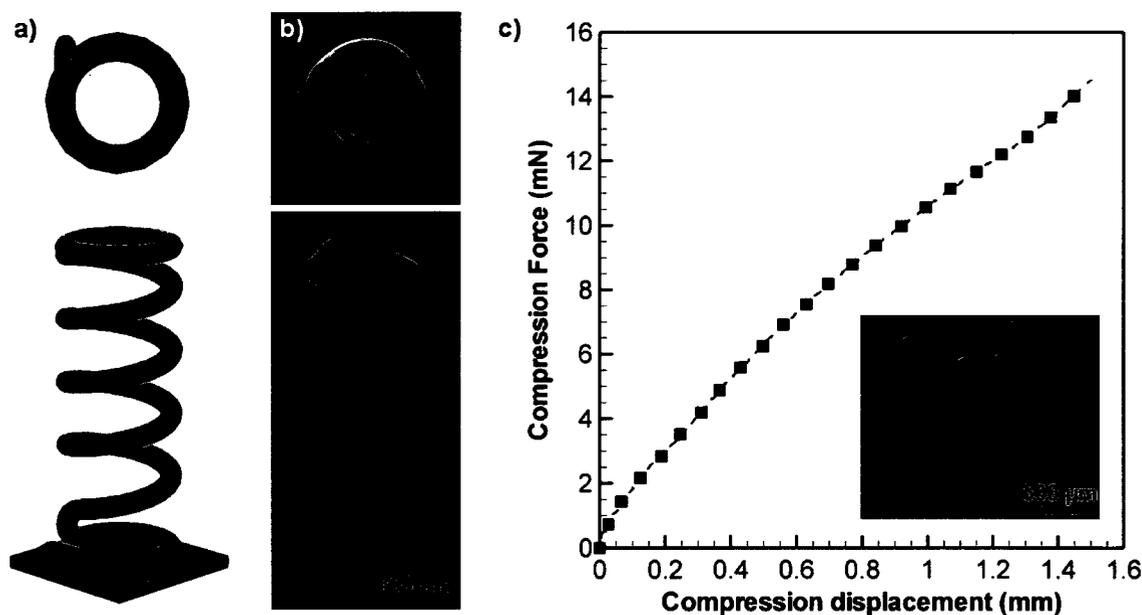


Figure 5.4: Micro-coil spring manufactured by UV-DW: (a) Virtual image of the programmed path of the UV-DW tool. (b) SEM image of the actual deposited nanocomposite coils. (c) Mechanical solicitation of a triangular micro-coil spring network. The inset SEM image shows a typical network.

The nanocomposite ink was used to fabricate micro-coiled structures. Figure 5.4a shows top and isometric views from a computer aided design (CAD) image of the programmed deposition path of the UV-DW apparatus to manufacture a micro-coil using six 0.8 mm diameter loops for a total height of 2 mm. Figure 5.4b presents the scanning electron microscope (SEM) top and isometric images of the coil actually deposited. Comparison between the CAD (Figure 5.4a) and the SEM (Figure 5.4b) images demonstrates a high fidelity of the manufacturing process. This repeatable process enables the integration of several coils side-by-side. Networks of 3 springs were deposited for mechanical solicitation. Figure 5.4c shows the force versus the compression distance of a typical network of nanocomposite coils. The inset shows an isometric SEM image of a three-coil triangular network similar to those mechanically tested. The mechanical response under compressive force was quasi-linear over the 1.5 mm compression distance with a micro-coil network rigidity of 11.5 ± 0.4 mNmm⁻¹. This specific rigidity could be decreased or increased by changing the C-SWNT loading or the coil geometry (e.g., pitch and diameter). The high flexibility of the UV-DW process could allow the integration of micro-coils on MEMS for their micro load bearing potential.

The UV-DW was also used to manufacture a nanocomposite micro-coil connected by the top end to an aluminum electrode exhibiting the capability of connecting two electrical components with a tortuous path. Figure 5.5a shows a CAD image of the 5-turn coil specified as the program path for the UV-DW apparatus. Figure

5.5b shows the actual deposited nanocomposite coil linking a filament deposited on a glass substrate with a 2.1 mm high aluminum electrode.

Current measurements were made upon voltage application between the two ends of the coil. The measurements are shown in Figure 5.5c where a linear correspondence can be observed between the applied voltage and the measured current, corresponding to a conductivity of 10^{-6} Scm^{-1} . The measured conductivity could be increased by improving the C-SWNT load and dispersion, or using other material systems, leading potentially to the UV-DW fabrication of organic inductors for radio frequency filters.

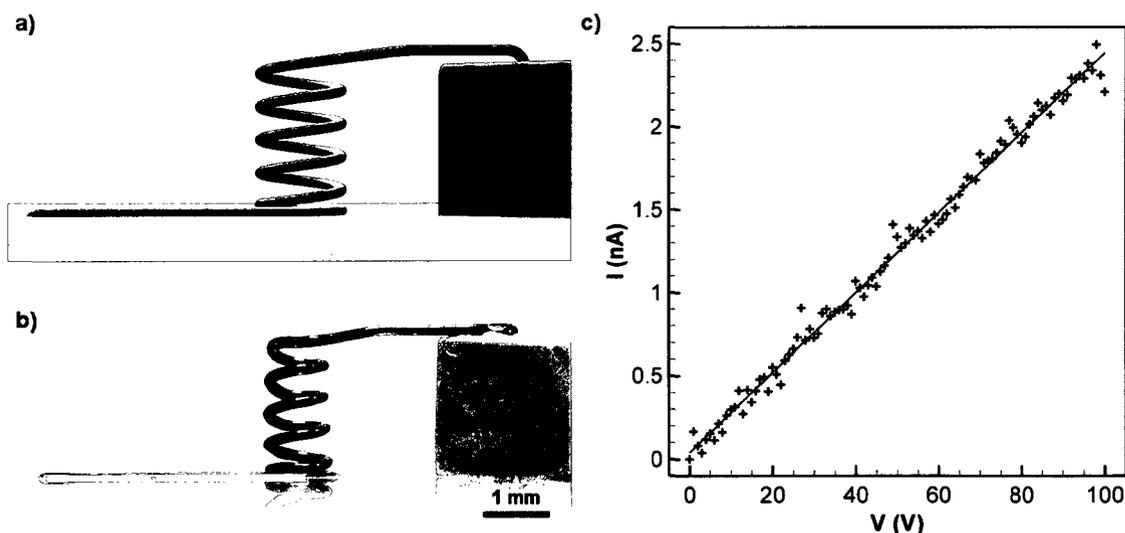


Figure 5.5: Nanocomposite coil fabrication and electrical characterization. (a) Virtual image showing the programmed UV-DW fabrication of the coil. (b) Optical microscope image of the actual deposited coil. (c) Measured current circulating in the coil upon voltage application.

The UV-assisted direct-write microfabrication method demonstrated here opens new prospects for the manufacturing of complex 3D nanocomposite structures in many technological applications. Different UV-curable systems are possible to accelerate manufacturing times and the utilization of different micro- or nano-particles (for functionalizing the UV-curable host polymer) combined with improved dispersion techniques could enable product manufacturing with enhanced electrical, mechanical, optical and thermal properties. For example, the UV-DW process could be used for the creation of complex components for MEMS (e.g., gears and springs). It could also be used to create flexible electrical connections, freestanding electromagnetic shielding meshes, or inductance components in organic micro-electronics, as well as micro-prosthetic devices or tissue engineering scaffolds in the biomedical field.

5.2 Experimental

The UV-DW apparatus was actuated with a moving stage along the x-axis and a robot head (I&J220-4, I&J Fisnar) moving in the y-z plane that was computer controlled with commercial software (JR Points for Dispensing, Janome Sewing Machine). The custom-designed UV-DW tool was installed with a receptacle for a syringe containing the deposited material. Six optical fibers, fitted through a ring surrounding the extrusion nozzle, directed 50 mWcm^{-2} of UV radiation close to the extrusion point of the material, at the tip of a capillary nozzle (Precision Stainless Steel Tips, EFD). The optical fibers collected the light from two high-intensity UV light-emitting diodes (LED, NCSU033A, Nichia) having a wavelength centered at 365 nm. The height of the optical fiber ring was adjusted using a micrometer head. The pressure was applied on the

nanocomposite ink using an air-powered dispensing system (HP-7X, EFD). All the coils manufactured in this study were deposited using a pressure of ~ 2 MPa and a moving speed of 0.3 mms⁻¹.

The C-SWNTs were produced by a pulsed laser vaporization technique, using an excimer KrF laser [167]. A reflux of five hours in a 3 molar HNO₃ (Sigma Aldrich) solution was used to purify the as-grown material. A commercially available UV-curable polyurethane matrix was used (NEA123MB, Norland Products). Zinc protoporphyrin IX (ZnPP, Sigma-Aldrich) was used to facilitate the dispersion of the C-SWNTs. A specific amount of C-SWNT was sonicated (Ultrasonic cleaner 8891, Cole-Parmer) in a solution of 0.1 mM of ZnPP in dichloromethane (DCM, Sigma-Aldrich) for 30 min. Polyurethane was added to the C-SWNT solution while mixing at 800 RPM for 30 min over a stirring hot plate (Model SP131825, Barnstead international). After complete solvent evaporation, the nanocomposite mixture was passed several times through a three-roll mixer mill (80E, Exakt) with the following procedure: 5 passes at a gap of 25 μm and a speed of 200 rpm, 5 passes at a gap of 15 μm and a speed of 200 rpm, and 9 passes at a gap of 5 μm and a speed of 250 rpm [83]. The nanocomposite was slowly added to a fumed silica nanoparticle (Aerosil 200, Degussa) solution in the DCM while mixing over a stirring hot plate. Finally, the mixture was poured into syringe barrels (3cc, EFD) where subsequently the DCM solvent was fully evaporated. The whole procedure produced UV-curable polyurethane nanocomposite ink containing 0.5wt% C-SWNTs and 5wt% of fumed silica.

An experimental method based on capillary viscosimetry was used to measure the process-related apparent viscosity of the nanocomposite ink. Lines of material were extruded over glass substrates at 5 different pressures and calibrated displacement speeds to obtain different strain rate and shear stress combinations. The flow rate, apparent wall shear stress and process-related apparent viscosity were calculated using experimental conditions and cross-section measurements (high resolution optical sensor, CHR 150, Stil) of the deposited filaments [154].

The UV-curing behavior of the nanocomposite ink was evaluated with a Photo-DSC (DSC822e, METTLER Toledo). The UV source was a Mercury–Xenon lamp (Lightningcure™ L8333, Hamamatsu) that provided UV radiation in the 240–400 nm wavelength range. Nanocomposites samples were prepared at 2.0 ± 0.1 mg and were cured at an intensity of 50 mWcm^{-2} and a thickness of $200 \mu\text{m}$. Experiments were performed under an air flow of 50 mlmin^{-1} at $30 \text{ }^\circ\text{C}$. The heat of reaction was obtained from exotherms.

Scanning electron microscopy (Quanta FEG 200, FEI Instruments) was performed on a six-turn micro-coil having a $800 \mu\text{m}$ diameter and a $500 \mu\text{m}$ pitch that was manufactured using a $100 \mu\text{m}$ extrusion nozzle (5132-0.25-B, EFD) on a silicon substrate. The first and last turns had a null pitch.

The nanocomposite mechanical coupons consisted of a network of 3 identical 1 mm diameter coils. They were deposited on a $400 \mu\text{m}$ thick plastic laminated cardboard substrate in a triangle layout having an inter-coil distance of 3 mm. The extrusion nozzle

diameter was 150 μm (5127-0.25-B, EFD). The micro-coils comprised 6 turns for a total height of 5 mm with the middle coils having a pitch of 1 mm and the first and last turns being flat to provide support for mechanical solicitation. Before mechanical testing, the spring networks were post-cured at 90 °C for 3 hours. The compression tests were done using a dynamic mechanical analyzer (DMA Q800, Texas Instruments) equipped with a compression fixture. A preload of 4 mN was applied for 1.5 min to reach equilibrium at a temperature of 20°C. The load was increased at a rate of 5 mNmin⁻² until the compression reached 1.5 mm. The rigidity of the spring network was averaged from a sample of 3 coupons.

Nanocomposite micro-coils having 5 turns were deposited on a glass substrate. The top-end wire was deposited on a 2.1 mm thick aluminum block. The pitch was 0.5 mm and the radius was 0.6 mm. The coil image was acquired with an optical microscope (BX-61, Olympus and using the software Image-Pro plus V5, Media Cybernetics). The electrical properties of the nanocomposite micro-coils were characterized at room temperature using a Hewlett-Packard 4140B semiconductor parameter analyzer with Ag electrodes deposited on the micro-coil ends.

[A video of the UV-DW fabrication of a micro-coil is available at:
<http://www.polymtl.ca/lm2/en/video/>]

Chapitre 6: Résultats complémentaires

D'une manière analogue à celle de l'écriture d'échafaudages à partir d'encre fugitive montrée au Chapitre 4, la méthode d'écriture directe assistée par UV peut produire des échafaudages en 3D. Un exemple de fabrication d'un échafaudage de poutres microscopiques nanocomposites est présenté à la Figure 6.1

Cet assemblage de poutres cylindriques d'environ 250 μm de diamètre a été déposé avec la méthode de fabrication par écriture directe assistée par UV. Le nanocomposite est extrudé selon une trajectoire qui forme plusieurs lignes parallèles dans le plan horizontal et est polymérisé sous l'action d'un rayonnement UV peu après sa sortie de l'orifice d'extrusion. L'empilement successif des poutres horizontales avec une orientation perpendiculaire permet de produire une structure échafaudée.

Dans ce cas particulier, la pression d'extrusion était de ~ 2 MPa et la vitesse de déplacement du robot de positionnement était de 0,3 mm/s. Le matériau extrudé était un nanocomposite intégrant 0,5% en masse de NTCSP, avec 5% de particules de silice sublimée dans une matrice de polyuréthane polymérisant aux UV. Quatre couches successives ont été déposées. Les filaments d'une même couche avaient 1 mm de distance de séparation. Les filaments des couches un et trois, ainsi que deux et quatre, n'ont pas été superposés horizontalement (voir Figure 6.1b). Pour se faire, un incrément de distance horizontale de 0,5 mm entre les filaments des couches un et trois, tout comme les couches perpendiculaires deux et quatre, a été prévu.

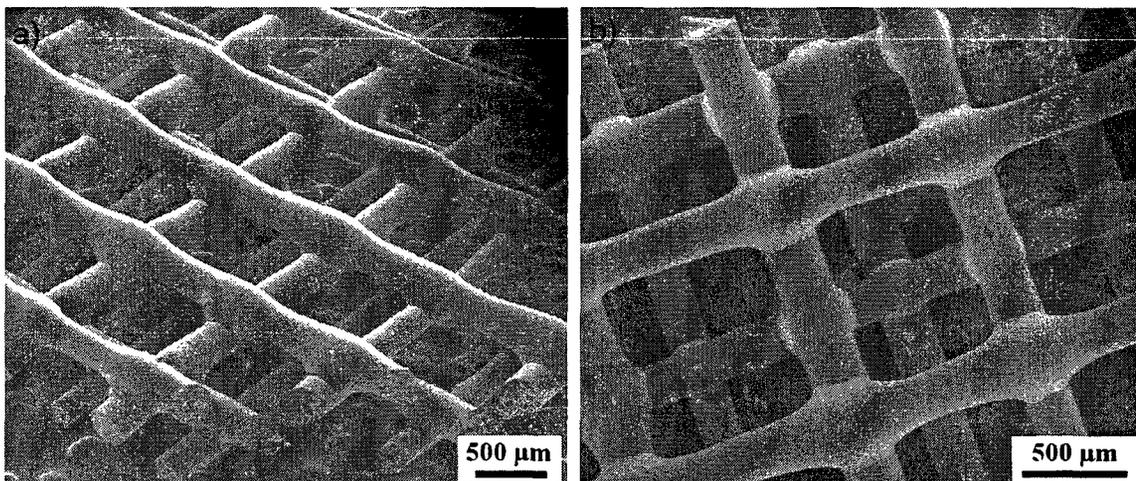


Figure 6.1 : Image de microscope électronique à balayage d'un échafaudage de 4 étages de poutres nanocomposites en vue isométrique (a) et en vue de dessus (b).

La distance entre les filaments d'un même étage, l'orientation des filaments, et l'incrément de hauteur entre les étages peuvent être ajustés selon des critères de conception spécifiques. Ces critères sont, par exemple, les performances mécaniques de l'échafaudage selon un chargement spécifique ou encore la porosité finale désirée.

Cette technique pourrait servir à la création de micro structures renforçant des produits macroscopiques mais aussi à l'élaboration d'échafaudages de polymères biodégradables servant de structure d'encrage de cellules pour la fabrication de tissus biologiques.

Chapitre 7: Discussion générale

La discussion sera divisée en trois parties. L'intégration de nanotubes de carbone à la matrice polymère sera d'abord abordée. Ensuite, les techniques de fabrication 3D de microstructures seront discutées. Finalement, des applications potentielles de ce procédé de fabrication seront présentées.

7.1 Intégration de nanotubes de carbone à un polymère

L'intégration de NTCs à une matrice polymérique pour la formation d'une encre nanocomposite thermodurcissable UV est mise en valeur dans le Chapitre 3, et est répétée de façon plus abrégée dans les autres chapitres afin d'assurer l'indépendance des trois articles. Les résultats expérimentaux de caractérisation mécanique, électrique et en microscopie montrent une que l'intégration des NTCSPs a été réussie. La rigidité du nanocomposite à base de NTCSPs purifiés, présentée au Chapitre 3, est de 16 fois supérieure à la résine polyuréthane non chargée. Cette augmentation est attribuable à la fonctionnalisation covalente des NTCSPs lors de la purification dans l'acide nitrique et une fonctionnalisation non-covalente avec l'attache de molécules de ZnPP à la surface des NTCSPs (Voir Figure 3.7). Ces deux fonctionnalisations ont en commun les groupements carboxyliques qui interagissent avec la chaîne de polyuréthane. Cette interaction est jugée responsable des performances mécaniques améliorées des micropoutres déposées par FED-UV. La conductivité électrique de l'application de micro bobine électromagnétique, présentée au Chapitre 5, a été mesurée à 10^{-6} S/cm. Cette conductivité contraste avec le caractère isolant du polyuréthane non-chargé. Par

contre, l'observation d'agrégats de carbone microscopiques (taille en moyenne 1,3 μm) au microscope optique montre qu'il y a place à l'amélioration. Ces particules peuvent être composées de NTCs, mais aussi de diverses particules de carbone et peut-être même des nanoparticules de catalyseur métallique. Beaucoup de travaux scientifiques portant sur la fabrication de nanocomposites à matrice thermodurcissable, publiés dans la littérature, ont observé des agrégats importants [83, 168]. Les impuretés sont le résultat de la méthode de synthèse par laser des NTCs et peuvent être toujours présentes après purification par acide. Ces impuretés font que la concentration réelle de NTCSPs individualisés dans la matrice polymérique, ne correspond pas à la masse ajoutée au polymère lors de la préparation. De plus, comme les NTCSPs sont sujets à agglomération sous forme de faisceaux, le nombre réel de NTCSPs bien dispersés dans la matrice s'en trouve diminué. Malheureusement, une procédure expérimentale simple, efficace et applicable à grande échelle qui permettrait d'individualiser les nanotubes d'un faisceau n'est pas encore découverte. Il faudrait donc plutôt enlever les agrégats et les faisceaux de NTCSPs par une étape de centrifugation qui éliminerait les plus grosses particules et garderait en suspension les NTCSPs individuels ou groupés en petits faisceaux. Cette procédure, qui a déjà fait l'objet de recherches [78, 169], n'a pas été investiguée dans cette thèse mais serait un bon point de départ pour atteindre de meilleures performances mécaniques et électriques.

7.2 Fabrication de structures 3D

Deux approches complémentaires ont été développées pour répondre à l'objectif principal de cette thèse qui est de produire des structures nanocomposites en 3D. La

première est une approche par infiltration d'un réseau microfluidique 3D et la deuxième est une approche par écriture directe assistée par UV.

7.2.1 Infiltration de réseaux microfluidiques 3D

La première approche méthodologique, développée au Chapitre 5, consiste à infiltrer des réseaux microfluidiques en 3D avec le nanocomposite pour créer une structure renforcée à l'intérieur d'un produit macroscopique. Dans cette méthode, le réseau microfluidique 3D agit comme support pour le nanocomposite infiltré qui garde sa forme jusqu'à ce qu'il soit polymérisé. En fait, en élargissant les perspectives, on constate que cette méthode constitue une variante du moulage par injection. L'innovation vient surtout de la complexité de l'arrangement microscopique de la cavité du moule. Cette méthode permet donc d'utiliser des nanocomposites, ayant une viscosité faible à modérée, qui sont infiltrés dans le réseau microfluidique. De plus, cette méthode a l'avantage de ne pas être limitée par la nécessité d'avoir un durcissement rapide sous l'effet d'une radiation. Il n'y a donc aucune nécessité de polymériser le nanocomposite de façon rapide parce que le nanocomposite bénéficie d'un support pour le mettre en forme. Cette technique de mise en forme pourrait employer d'autres systèmes polymériques thermodurcissables et même des polymères thermoplastiques.

7.2.2 Fabrication par écriture directe assistée par UV

La deuxième approche méthodologique, développée au Chapitres 3 et 6 (Articles 1 et 3), permet l'écriture directe de structures 3D de nanocomposite. La technique de fabrication par écriture directe assisté par UV extrude un filament de nanocomposite

dans l'espace à l'aide d'un micro-robot de positionnement et la polymérisation du filament est assurée par un rayonnement UV qui suit le point d'extrusion. Ce procédé de fabrication nécessite la préparation d'une encre nanocomposite avec des propriétés rhéologiques particulières et doit aussi polymériser sous l'action d'un rayonnement UV.

La viscosité de l'encre nanocomposite doit être élevée pour former un filament qui ne se déforme pas après la sortie de l'embout d'extrusion. Par contre, une encre avec une viscosité trop élevée est difficile à extruder dans une micro-aiguille à des pressions modérées. Pour remédier à ce problème, le développement d'une encre nanocomposite rhéofluidifiante est nécessaire. Dans les liquides rhéofluidifiants, la viscosité varie en fonction du taux de cisaillement appliqué. Plus particulièrement, la viscosité diminue avec l'application d'un taux de cisaillement et recouvre de la rigidité lorsque le taux de cisaillement est diminué. Lors de l'extrusion de liquides rhéofluidifiants, la viscosité diminue car le taux de cisaillement subi est très élevé dans l'écoulement à l'intérieur du capillaire d'extrusion. Ensuite, après que l'encre soit sortie de l'embout d'extrusion, elle regagne de la rigidité car le taux de cisaillement appliqué est presque nul. Dans le cas de la FED-UV, le filament formé peut ainsi garder sa forme pendant qu'il polymérise sous l'action du rayonnement UV. Au Chapitre 3, l'Article 1 décrit une encre nanocomposite rhéofluidifiante qui a été développée avec l'emploi de nanoparticules de silice sublimée. Par contre, comme montré à la section 1.5, plusieurs stratégies peuvent être employées pour obtenir ces propriétés. Plusieurs matériaux polymériques possèdent ces propriétés intrinsèques sans l'ajout de particules. Dans le cas particulier des NTCs, une dispersion

adéquate de ces particules axisymétriques à grand ratio d'allongement devrait mener à un comportement rhéofluidifiant (voir Chapitre 3).

Dans la FED-UV, la polymérisation UV du filament d'encre est principalement employée pour augmenter la rigidité du filament déposé afin qu'il serve de support à la déposition subséquente. Cette augmentation de rigidité permet de fournir un support pour des couches filamentaires successives dans le cas d'échafaudages (voir Chapitre 6). Elle permet aussi la formation d'angles ou de courbes sans nécessiter de support autre que le fil déjà déposé. La modélisation mécanique d'un filament construit avec un changement de direction de l'outil de FED-UV, présenté à la Figure 7.1, permet de comprendre la formation de filaments courbes.

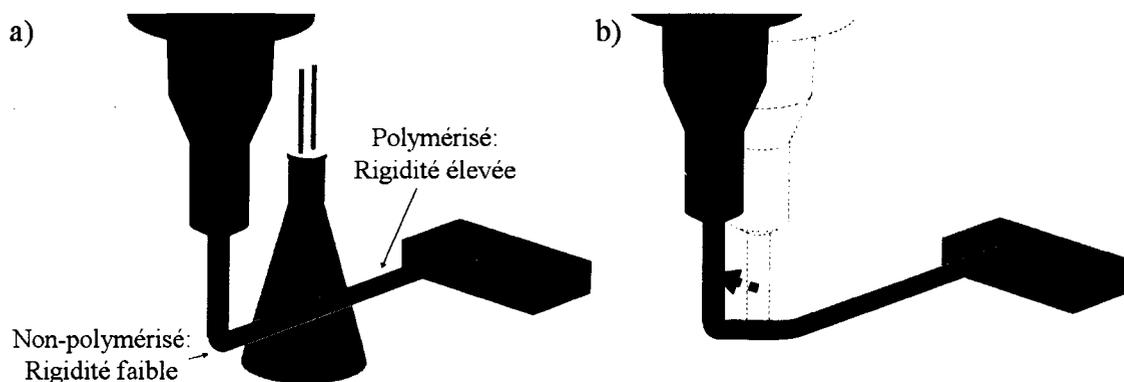


Figure 7.1 : a) Filament construit par FED-UV présentant 2 zones de rigidité : une petite partie de faible rigidité près de l'embout d'extrusion (en rouge) et une partie de grande rigidité après polymérisation sous l'action du rayonnement UV. b) Représentation des contraintes dans le filament après un changement de direction de l'embout d'extrusion : même si les contraintes sont faibles (bleu foncé) près de l'embout d'extrusion, la flexion se produit tout de même à la transition entre les zones de faible et haute rigidité.

Dépendamment du caractère rhéofluidifiant de l'encre, le filament déposé aura une première augmentation de rigidité dès la sortie de l'embout. Ce qui distingue la FED-UV des autres procédés d'écriture directe présentés à la section 1.5, c'est que le filament aura une autre augmentation de rigidité causée par la polymérisation déclenchée par le rayonnement UV. Ainsi, le filament sera composé d'un matériau ayant deux rigidités : faible à la sortie de l'embout d'extrusion et haute après polymérisation sous le rayonnement UV. Lors d'un changement de direction, l'application d'une force perpendiculaire au filament résultera en une distribution de contraintes de flexion qui grandira linéairement en s'éloignant du bout d'extrusion jusqu'à un maximum à l'encastrement du filament, c'est-à-dire au point de support. Par contre, même si les contraintes résultantes de la flexion seront plus élevées au point de support du filament, la flexion se produira quand même à la zone de transition entre le filament encore liquide et le reste du filament polymérisé sous UV, car la rigidité faible à cet endroit ne permet pas de résister aux contraintes de flexion.

À la lumière de cette brève analyse mécanique, la position et l'intensité du rayonnement UV sont des paramètres importants afin de bien contrôler la forme du filament extrudé. Ces deux paramètres s'ajoutent à la liste des paramètres interdépendants qui doivent être connus ou contrôlés lors de la FED-UV, et qui sont tous présentés dans le diagramme de la Figure 7.2.

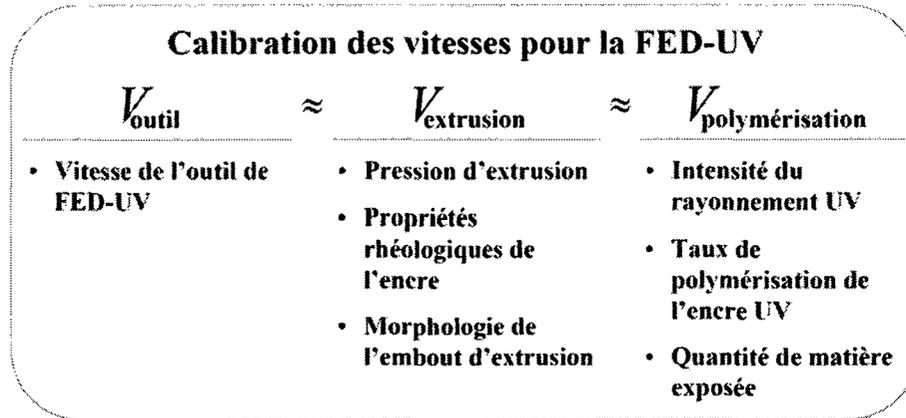


Figure 7.2 : Diagramme présentant les paramètres interdépendants intervenant dans la FED-UV avec le principe de base de calibration des vitesses pour la fabrication de pièces avec des trajectoires curvilignes.

Comme introduit à la Figure 7.2, le principe de base de la FED-UV consiste à ce que la vitesse de déplacement de l'outil de FED-UV, la vitesse d'extrusion du filament à la sortie de l'embout d'extrusion et la vitesse de polymérisation UV soient toutes dans le même ordre de grandeur. Plusieurs paramètres doivent être ajustés pour obtenir cette égalité dans les vitesses. Premièrement, la vitesse de déplacement de l'outil est contrôlée par le micro-robot de positionnement.

Ensuite, la vitesse d'extrusion du filament est en fait la vitesse de sortie du filament du bout de la micro-aiguille d'extrusion. Cette vitesse dépend premièrement de la pression exercée sur l'encre nanocomposite dans le réservoir. Deuxièmement, la morphologie de l'embout créera des forces de résistance à l'écoulement. Ces forces dépendent de la forme de la section de l'embout (par exemple ronde, carrée, triangulaire, etc.) mais aussi de sa longueur et du fini de la surface en contact avec l'encre extrudée. Troisièmement, les propriétés rhéologiques régissent le comportement de l'encre à la pression appliquée et à la morphologie de l'embout d'extrusion. Ces propriétés peuvent

entraîner un gonflement du filament à la sortie du capillaire d'extrusion de telle sorte que le diamètre du filament extrudé est supérieur au diamètre interne du capillaire. En somme, la vitesse de sortie du filament de l'embout d'extrusion se modulera en ajustant la pression pour une géométrie de capillaire et une rhéologie de l'encre données.

Enfin, les vitesses de déplacement du micro-robot de positionnement et la vitesse d'extrusion du fil doivent être dans le même ordre de grandeur que la vitesse de polymérisation du filament. Cette vitesse dépend du taux de conversion de l'encre thermodurcissable aux UV et est en fonction de l'intensité de rayonnement UV et de la quantité de matière dans la zone exposée. Une vitesse de polymérisation bien contrôlée permet à la zone de polymérisation de suivre l'embout d'extrusion à une distance constante.

Lorsque ces paramètres de vitesse sont ajustés, la forme du filament construit par FED-UV dépendra des facteurs suivants : la trajectoire de l'embout d'extrusion, la position du rayonnement UV par rapport au point d'extrusion et finalement la rigidité du filament qui a été polymérisé sous UV. Plus la position du rayonnement UV est proche du point d'extrusion du filament, plus la trajectoire du micro-robot de positionnement est reproduite par le filament durci. Aussi, comme le filament déjà polymérisé agit comme support au filament fraîchement extrudé, la rigidité de la structure polymérisée permet de résister aux déformations qui sont le résultat des forces occasionnées par les changements de direction de l'embout d'extrusion.

La FED-UV constitue une avancée majeure dans le domaine des procédés de fabrication par écriture directe car un contrôle aussi efficace en 3 dimensions d'une structure n'avait pas encore été démontré. Les techniques d'écriture directe mentionnées à la Section 1.5 ne permettent pas la formation de structures spiralées avec précision, comme montré au Chapitre 5. Il est important de mentionner qu'une grande variété de photos-initiateurs UV sont disponibles pour une foule de différentes résines polymériques thermodurcissables, d'ailleurs, la revue de littérature de Decker en fait une liste plutôt exhaustive [129]. Il pourrait donc être intéressant de développer d'autres systèmes thermodurcissables UV qui serviraient d'encre pour la FED-UV.

En poussant la réflexion plus loin, on peut extrapoler le mécanisme d'augmentation de la rigidité à l'aide des UV à d'autres types de rayonnement. Une source de chaleur intense et très localisée pourrait être employée pour effectuer un frittage, partiel ou total, d'une suspension colloïdale flocculée de particules de céramique ou de métal ; cette suspension serait extrudée et déposée avec le même type d'outil que celui développé dans le cadre de cette recherche. Un rayonnement d'une longueur d'onde différente de celle des UV (365nm) pourrait être utilisé (e.g. infrarouge, rayon-X) en autant que la matière extrudée se consolide rapidement sous son action. Afin de protéger la propriété de cette idée, un brevet a été déposé qui inclut les différentes sources de radiation et les différentes stratégies d'obtention d'un filament après extrusion [170].

7.3 Applications

Le développement de la méthode de fabrication par écriture directe assistée par UV pourrait déboucher sur plusieurs applications où la microfabrication de structures tridimensionnelles est primordiale.

Le domaine des MEMS constitue l'objet d'intenses recherches à l'heure actuelle. La plupart du temps il s'agit d'un système qui intègre des senseurs ou actuateurs avec un circuit logique capable de traiter des données et donner des directives. Par exemple, l'accéléromètre déclenchant les coussins gonflables d'une voiture lors d'un accident est un MEMS très répandu dans la vie de tous les jours. La FED-UV pourrait être utilisée pour construire de nouveaux systèmes, à l'aide de matériaux multifonctionnels comme un nanocomposite polymérique chargé de NTCs, pouvant servir de détecteur de déformation [164] ou même d'actuateur [72, 134, 162, 163]. La FED-UV permettrait d'intégrer plusieurs composantes microscopiques 3D de nanocomposite pour augmenter la densité des fonctionnalités du MEMS.

Le blindage électromagnétique constitue une autre problématique concernant la micro-électronique et aussi les MEMS. Dans un circuit électronique comprenant plusieurs systèmes générant des ondes électromagnétiques, il arrive que des interférences soient créées entre deux systèmes ou entre un système et l'environnement. Avec la FED-UV et une encre nanocomposite conductrice, il serait possible d'isoler chacun des systèmes par une cage de Faraday suspendue et enveloppant la composante microélectronique ou MEMS.

L'électronique organique est un domaine de recherche jeune avec le développement de cellules solaires et diodes électroluminescentes totalement organiques (sans composant métallique). La fabrication de tels systèmes repose principalement sur des procédés de fabrication sur substrat. Avec la FED-UV et une encre conductrice de courant, il serait possible de fabriquer des interconnexions entre les divers composants d'un circuit électronique organique complexe. Ce concept a déjà été investigué par Ahn *et al.* mais présente plusieurs limitations dont la nécessité de chauffer les connexions à haute température après déposition pour obtenir une conductivité élevée [144]. Aussi, le frittage cause une perte de flexibilité qui rend les connexions fragiles. Avec une encre nanocomposite thermodurcissable aux UV, transparente et conductrice, les performances de tels systèmes d'interconnexions seraient comparables mais avec un temps de fabrication beaucoup plus rapide et sans perte de flexibilité liée au frittage.

Finalement, dans le domaine de la santé, le domaine de recherche de l'ingénierie tissulaire s'applique à construire des organes ou reconstruire des tissus endommagés à l'aide de structures poreuses biocompatibles. Des structures poreuses constituées de filaments de polymères biocompatibles empilés ont été réalisées par écriture directe [145, 147, 149]. De manière analogue, la FED-UV pourrait très bien servir à construire de telles structures étant donné que plusieurs polymères biocompatibles et dégradables photopolymérisant sous UV tel que le poly(propylène fumarate) [171] sont disponibles. La FED-UV, avec sa qualité de déposer des filaments courbes entre des appuis, permettrait de créer des architectures poreuses avec des géométries complexes.

Conclusion et recommandations

Les techniques de fabrication actuelles de nanocomposites se concentrent surtout sur la fabrication de structures unidimensionnelles telles que des fibres ou encore bidimensionnelles telles que des films. L'objectif principal de cette thèse était de développer une méthode de fabrication de structures tridimensionnelles, composées d'un nanocomposite à base de nanotube de carbone à simple paroi. Cette thèse présente deux méthodes de fabrication de structures nanocomposites en 3D pour répondre à cet objectif.

Une des approches développée est la fabrication par écriture directe assistée par UV, qui construit des microstructures de nanocomposite par déposition de filament dans l'espace. Dans cette méthode, un filament est extrudé au moyen d'un capillaire et disposé selon la trajectoire suivie par un micro-robot de positionnement. Le filament est exposé à un rayonnement UV qui provoque sa polymérisation rapide tout près du point d'extrusion. En polymérisant, la rigidité du filament augmente drastiquement. Le filament polymérisé sert ensuite de support pour le filament fraîchement déposé qui n'a pas encore été exposé au rayonnement UV. Lorsque l'embout d'extrusion diverge d'une trajectoire linéaire, la flexion du filament se produit dans la zone non-polymérisée ayant une rigidité faible. Le reste de la structure conserve sa forme car la rigidité du filament polymérisé est beaucoup plus élevée. Ainsi, des structures filamentaires complexes peuvent être formées selon des trajectoires courbes. Cette technique offre un grand potentiel pour la fabrication de micro et nano structures complexes. Par contre, le

matériel déposé doit posséder des propriétés rhéologiques permettant la fabrication de filaments. Aussi, il doit durcir sous l'action d'un rayonnement, qu'il soit UV ou autre.

La fabrication par écriture directe assistée par UV est un procédé innovateur, en processus de brevet, qui a permis de construire des micro-ressorts nanocomposites, des micro-bobines organiques conductrices de courant, ainsi que des échafaudages de poutres microscopiques. Ces structures pourraient servir à une foule d'application dans des domaines aussi variés telle que les MEMS, l'électronique organique et l'ingénierie tissulaire.

L'autre méthode présentée dans cette thèse permet de produire une microstructure nanocomposite en infiltrant un réseau microfluidique à l'intérieur d'une pièce. Les microstructures 3D résultant de l'infiltration d'un réseau microfluidique peuvent être conçues pour un type de chargement particulier ou encore une fonctionnalité particulière. Pour démontrer cette versatilité du procédé, une poutre a été construite dans laquelle le renfort nanocomposite est positionné pour obtenir une efficacité sous les chargements en flexion. Les poutres infiltrées d'un nanocomposite à base de nanotubes de carbone possèdent un module de recouvrement plus élevé que les poutres infiltrées par un polymère non renforcé. De plus, les capacités d'absorption de vibrations montrées par des tests en sollicitation vibratoire indiquent que des microstructures infiltrées pourraient être utilisées dans des pièces mécaniques soumises à des vibrations. Même si cette technique ne permet pas la construction de structures filamentaires courbes, elle rend tout de même possible l'utilisation de matériaux polymériques et nanocomposites avec des viscosités faibles à modérés.

Ce travail de recherche avait aussi comme objectif spécifique l'intégration des nanotubes de carbone à une matrice polymère. Le matériau nanocomposite était composé d'un polymère thermodurcissable au rayonnement UV : le polyuréthane, et de nanotubes de carbone à simple paroi. La méthode d'intégration comprend une fonctionnalisation covalente par le greffage de groupes carboxyliques aux nanotubes de carbones et aussi une fonctionnalisation non-covalente avec l'emploi de la molécule de protoporphyrin de zinc. Un mélangeur à rouleaux a été utilisé pour briser les agrégats de nanotubes de carbone et aider à leur dispersion dans la matrice polymérique. Cette technique d'intégration a permis de multiplier la rigidité initiale de la résine par un facteur de 16 fois et a rendu la matrice conductrice de courant avec une conductivité de 10^{-6} S/cm.

Les méthodes de fabrication présentées dans cette thèse sont un avancement certain en ce qui concerne la production de micro structures nanocomposites en 3D. Cependant, des améliorations pourraient être apportées pour mieux contrôler la forme des structures déposées et leurs propriétés mécaniques. La prochaine génération d'outil de FED-UV pourrait intégrer un rayonnement UV pulsé à haute fréquence où les temps de mise en marche et de d'arrêt de l'éclairage UV seraient variables. Avec un tel système, l'intensité du rayonnement pourrait être calibré en fonction de la forme à produire et modulé en temps réel selon la trajectoire de l'outil de FED-UV.

En ce qui concerne l'approche par infiltration d'un réseau microfluidique, l'interface entre la fibre infiltrée et son enveloppe microfluidique joue un rôle majeur sur les propriétés mécaniques finales. Une caractérisation adéquate en vue d'un contrôle de

l'adhérence permettrait de moduler les propriétés mécaniques selon l'application choisie. Une adhérence forte sera voulue dans les applications nécessitant une rigidité et résistance élevée, tandis qu'une adhérence faible sera désirée pour amortir des vibrations.

En ce qui concerne l'intégration des nanotubes de carbone à la matrice polymère, il serait possible d'améliorer la dispersion des nanotubes dans le polymère avec une étape de centrifugation avant l'intégration au polymère. Cette étape additionnelle avec l'emploi d'une fonctionnalisation non-covalente permettrait de séparer les nanotubes des agrégats de carbone et de la poudre résultant de la synthèse. De plus, la fonctionnalisation non-covalente des nanotubes de carbone par la molécule de protoporphyrin de zinc mérite plus de recherches. Une étude par microscopie électronique ou par force atomique pourrait être réalisée pour vérifier la présence de la molécule à la surface des NTCs après la fonctionnalisation non-covalente. Le mécanisme d'interaction proposé pourrait être vérifié par un comparatif mécanique avec les nanocomposites qui ne possèdent pas cette fonctionnalisation non-covalente des nanotubes. Enfin, l'alignement des nanotubes de carbone dans les structures nanocomposites n'a pas été investigué dans cette recherche. Différentes conditions de FED-UV combinées à une étude par spectroscopie RAMAN polarisée pourraient montrer l'effet de l'alignement des nanotubes de carbone sur les propriétés mécaniques et électriques effectives du nanocomposite.

Les techniques de fabrication de microstructures tridimensionnelles présentées dans cette thèse ouvrent la voie à de nombreuses applications dans des domaines variés

tels que les MEMS, la micro-électronique organique et la biologie. Ces deux techniques de fabrication s'ajoutent à l'éventail de possibilités qui s'offrent à un ingénieur qui voudra utiliser les propriétés exceptionnelles des nanotubes de carbone dans des produits nanocomposites micro structurés.

Références

- [1] O. Breuer et U. Sundararaj, "Big returns from small fibers: A review of polymer/carbon nanotube composites," *Polymer Composites*, vol. 25, no. 6, pp. 630-645, 2004.
- [2] M. Yumura, "Synthesis and Purification of Multi-Walled and Single-Walled Carbon Nanotubes," in *The Science and Technology of Carbon Nanotubes*, K. Tanaka, T. Yamabe, et K. Fukui, Éd.s., 1e éd., Oxford: Elsevier Science Ltd, 1999, pp. 2-13.
- [3] E. T. Thostenson et T.-W. Chou, "Aligned multi-walled carbon nanotube-reinforced composites: Processing and mechanical characterization," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 35, no. 16, pp. 77-80, 2002.
- [4] M. Monthieux et V. L. Kuznetsov, "Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?," *Carbon*, vol. 44, no. 9, pp. 1621-1623, 2006.
- [5] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon," *Nature*, vol. 354, no. 6348, pp. 56, 1991.
- [6] D. Qian, G. J. Wagner, W. K. Liu, M.-F. Yu, et R. S. Ruoff, "Mechanics of carbon nanotubes," *Applied Mechanics Reviews*, vol. 55, no. 6, pp. 495-532, 2002.
- [7] T. Hanada, Y. Okada, et K. Yase, "Structure of Multi-Walled and Single-Walled Carbon Nanotubes. EELS Study.," in *The Science and Technology of Carbon Nanotubes*, K. Tanaka, T. Yamabe, et K. Fukui, Éd.s., 1e éd., Oxford: Elsevier Science Ltd, 1999, pp. 29-39.

- [8] S. Iijima et T. Ichihashi, "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter," *Nature*, vol. 364, no. 6439, pp. 737, 1993.
- [9] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, et R. Beyers, "Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls," *Nature*, vol. 363, no. 6430, pp. 605, 1993.
- [10] E. T. Thostenson, Z. Ren, et T. W. Chou, "Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review," *Composites Science and Technology*, vol. 61, no. 13, pp. 1899-1912, 2001.
- [11] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer, et R. E. Smalley, "Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes," *Science*, vol. 273, no. 5274, pp. 483, 1996.
- [12] S. R. Elliott, *The Physics and Chemistry of Solids*, Chichester, England: John Wiley and Sons, 1998.
- [13] S. Amelinckx, A. Lucas, et P. Lambin, "Electron Diffraction and Microscopy of Carbon Nanotubes," in *The Science and Technology of Carbon Nanotubes*, K. Tanaka, T. Yamabe, et K. Fukui, Éd., Kidlington, Oxford, UK: Elsevier Science Ltd, 1999, pp. 14-28.
- [14] M. Yumura, "Electronic Structures of Single-Walled Carbon Nanotubes," in *The Science and Technology of Carbon Nanotubes*, K. Tanaka, M. Okada, et Y. Huang, Éd., 1e éd., Oxford: Elsevier Science Ltd, 1999, pp. 40-50.

- [15] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, et R. E. Smalley, "Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization," *Chemical Physics Letters*, vol. 243, no. 1-2, pp. 49-54, 1995.
- [16] N. Braidy, M. A. El Khakani, et G. A. Botton, "Carbon nanotubular structures synthesis by means of ultraviolet laser ablation," *Journal of Materials Research*, vol. 17, no. 9, pp. 2189-2192, 2002.
- [17] N. Braidy, M. A. El Khakani, et G. A. Botton, "Effect of laser intensity on yield and physical characteristics of single wall carbon nanotubes produced by the Nd:YAG laser vaporization method," *Carbon*, vol. 40, no. 15, pp. 2835-2842, 2002.
- [18] P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. A. Smith, et R. E. Smalley, "Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide," *Chemical Physics Letters*, vol. 313, no. 1-2, pp. 91-7, 1999.
- [19] J. P. Salvetat, A. J. Kulik, J. M. Bonard, G. A. D. Briggs, T. Stockli, K. Metenier, S. Bonnamy, F. Beguin, N. A. Burnham, et L. Forro, "Elastic modulus of ordered and disordered multiwalled carbon nanotubes," *Advanced Materials*, vol. 11, no. 2, pp. 161-165, 1999.
- [20] J. K. W. Sandler, S. Pegel, M. Cadek, F. Gojny, M. Van Es, J. Lohmar, W. J. Blau, K. Schulte, A. H. Windle, et M. S. P. Shaffer, "A comparative study of melt spun polyamide-12 fibres reinforced with carbon nanotubes and nanofibres," *Polymer*, vol. 45, no. 6, pp. 2001-2015, 2004.

- [21] Y. Lian, Y. Maeda, T. Wakahara, T. Akasaka, S. Kazaoui, N. Minami, T. Shimizu, N. Choi, et H. Tokumoto, "Nondestructive and high-recovery-yield purification of single-walled carbon nanotubes by chemical functionalization," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, no. 26, pp. 8848-8854, 2004.
- [22] K. Hernadi, A. Fonseca, J. B. Nagy, D. Bernaerts, J. Riga, et A. Lucas, "Catalytic synthesis and purification of carbon nanotubes," *Proceedings of the 1995 E-MRS Spring Conference, May 22-26 1995: Synthetic Metals*, vol. 77, no. 1-3, pp. 31-34, 1996.
- [23] F. H. Gojny, M. H. G. Wichmann, U. Kopke, B. Fiedler, et K. Schulte, "Carbon nanotube-reinforced epoxy-composites: Enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube content," *Composites Science and Technology*, vol. 64, no. 15 SPEC ISS, pp. 2363-2371, 2004.
- [24] F.-H. Ko, C.-Y. Lee, C.-J. Ko, et T.-C. Chu, "Purification of multi-walled carbon nanotubes through microwave heating of nitric acid in a closed vessel," *Carbon*, vol. 43, no. 4, pp. 727-733, 2005.
- [25] L. Vaccarini, C. Goze, R. Aznar, V. Micholet, C. Journet, et P. Bernier, "Purification procedure of carbon nanotubes," *Proceedings of the 1999 International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM-98), Jul 12-Jul 18 1998: Synthetic Metals*, vol. 103, no. 1-3, pp. 2492-2493, 1999.

- [26] M. Wong, M. Paramsothy, X. J. Xu, Y. Ren, S. Li, et K. Liao, "Physical interactions at carbon nanotube-polymer interface," *Polymer*, vol. 44, no. 25, pp. 7757-7764, 2003.
- [27] Y. Kim et D. E. Luzzi, "Purification of pulsed laser synthesized single wall carbon nanotubes by magnetic filtration," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 35, pp. 16636-16643, 2005.
- [28] J. G. Wiltshire, L. J. Li, A. N. Khlobystov, C. J. Padbury, G. A. D. Briggs, et R. J. Nicholas, "Magnetic separation of Fe catalyst from single-walled carbon nanotubes in an aqueous surfactant solution," *Carbon*, vol. 43, no. 6, pp. 1151-1155, 2005.
- [29] Z. Z. Latypov et G. K. Golikov, "Separation of fullerene and endofullerene molecules in inhomogeneous electric field," *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, vol. 12, no. 1-2, pp. 25-28, 2004.
- [30] B. Chen et J. P. Selegue, "Separation and characterization of single-walled and multiwalled carbon nanotubes by using flow field-flow fractionation," *Analytical Chemistry*, vol. 74, no. 18, pp. 4774-4780, 2002.
- [31] M. H. Moon, D. Kang, J. Jung, et J. Kim, "Separation of carbon nanotubes by frit inlet asymmetrical flow field-flow fractionation," *Journal of Separation Science*, vol. 27, no. 9, pp. 710-717, 2004.
- [32] N. Tagmatarchis, A. Zattoni, P. Reschiglian, et M. Prato, "Separation and purification of functionalised water-soluble multi-walled carbon nanotubes by flow field-flow fractionation," *Carbon*, vol. 43, no. 9, pp. 1984-1989, 2005.

- [33] Y. K. Chen, M. L. H. Green, J. L. Griffin, J. Hammer, R. M. Lago, et S. C. Tsang, "Purification and opening of carbon nanotubes via bromination," *Advanced Materials*, vol. 8, no. 12, pp. 1012-1015, 1996.
- [34] X. Liu, J. L. Spencer, A. B. Kaiser, et W. M. Arnold, "Manipulation and purification of multi-walled carbon nanotubes," in *2004 Annual Report - Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, CEIDP, Oct 17-20 2004*, 2004, pp. 336-339.
- [35] T. Lutz et K. J. Donovan, "Macroscopic scale separation of metallic and semiconducting nanotubes by dielectrophoresis," *Carbon*, vol. 43, no. 12, pp. 2508-2513, 2005.
- [36] P. Umek et D. Mihailovic, "Separation of SWNTS by diffusion," *Synthetic Metals*, vol. 121, no. 1-3, pp. 1211-1212, 2001.
- [37] Z.-B. Zhang, X.-J. Liu, E. E. B. Campbell, et S.-L. Zhang, "Alternating current dielectrophoresis of carbon nanotubes," *Journal of Applied Physics*, vol. 98, no. 5, pp. 056103, 2005.
- [38] K. Maehashi, Y. Ohno, K. Inoue, et K. Matsumoto, "Chirality selection of single-walled carbon nanotubes by laser resonance chirality selection method," *Applied Physics Letters*, vol. 85, no. 6, pp. 858-860, 2004.
- [39] D. S. Kim, D. Nepal, et K. E. Geckeler, "Individualization of single-walled carbon nanotubes: Is the solvent important?," *Small*, vol. 1, no. 11, pp. 1117-1124, 2005.

- [40] A. A. Green et M. C. Hersam, "Ultracentrifugation of single-walled nanotubes," *Materials Today*, vol. 10, no. 12, pp. 59-60, 2007.
- [41] H. L. Lam, "Electrospinning of Single Wall Carbon Nanotube Reinforced Aligned Fibrils and Yarns," Drexel University, Philadelphie, PA, USA, 2004.
- [42] J. Ayutsede, M. Gandhi, S. Sukiraga, H. Ye, C.-M. Hsu, Y. Gogotsi, et F. Ko, "Carbon nanotube reinforced Bombyx mori silk nanofibers by the electrospinning process," *Biomacromolecules*, vol. 7, no. 1, pp. 208-214, 2006.
- [43] J. Cumings et A. Zettl, "Low-friction nanoscale linear bearing realized from multiwall carbon nanotubes," *Science*, vol. 289, no. 5479, pp. 602-604, 2000.
- [44] M.-F. Yu, B. I. Yakobson, et R. S. Ruoff, "Controlled sliding and pullout of nested shells in individual multiwalled carbon nanotubes," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, no. 37, pp. 8764-8767, 2000.
- [45] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, et M. S. Dresselhaus, "Electronic structure of chiral graphene tubules," *Applied Physics Letters*, vol. 60, no. 18, pp. 2204, 1992.
- [46] S. Roche, E. Akkermans, O. Chauvet, F. Hekking, J. P. Issi, R. Martel, G. Montambaux, et P. Poncharal, "Transport properties," in *Understanding Carbon Nanotubes. From Basic to Applications*: Springer-Verlag, 2006, pp. 335-437.
- [47] S. J. Tans, M. H. Devoret, H. Dai, A. Thess, R. E. Smalley, L. J. Georliga, et C. Dekker, "Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires," *Nature*, vol. 386, no. 6624, pp. 474-7, 1997.

- [48] S. Frank, P. Poncharal, Z. L. Wang, et W. A. De Heer, "Carbon nanotube quantum resistors," *Science*, vol. 280, no. 5370, pp. 1744-6, 1998.
- [49] P. K. Mallick, *Fiber-Reinforced Composites: Materials, Manufacturing, and Design*, 2e éd., New York: Marcel Dekker, 1993.
- [50] J. Sandler, P. Werner, M. S. P. Shaffer, V. Demchuk, V. Altstadt, et A. H. Windle, "Carbon-nanofibre-reinforced poly(ether ether ketone) composites," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 33, no. 8, pp. 1033-1039, 2002.
- [51] D. Puglia, L. Valentini, I. Armentano, et J. M. Kenny, "Effects of single-walled carbon nanotube incorporation on the cure reaction of epoxy resin and its detection by Raman spectroscopy," *Diamond and Related Materials*, vol. 12, no. 3-7, pp. 827-832, 2003.
- [52] A. B. Dalton, S. Collins, E. Munoz, J. M. Razal, V. H. Ebron, J. P. Ferraris, J. N. Coleman, B. G. Kim, et R. H. Baughman, "Super-tough carbon-nanotube fibres," *Nature*, vol. 423, no. 6941, pp. 703, 2003.
- [53] H. H. Gommans, J. W. Alldredge, H. Tashiro, J. Park, J. Magnuson, et A. G. Rinzler, "Fibers of aligned single-walled carbon nanotubes: Polarized Raman spectroscopy," *Journal of Applied Physics*, vol. 88, no. 5, pp. 2509-14, 2000.
- [54] P. Poulin, B. Vigolo, et P. Launois, "Films and fibers of oriented single wall nanotubes," *Carbon*, vol. 40, no. 10, pp. 1741-1749, 2002.

- [55] A. A. Mamedov, N. A. Kotov, M. Prato, D. M. Guldi, J. P. Wicksted, et A. Hirsch, "Molecular design of strong single-wall carbon nanotube/polyelectrolyte multilayer composites," *Nature Materials*, vol. 1, no. 3, pp. 190-194, 2002.
- [56] J. Bicerano, *Prediction of polymer properties*, 3e éd., New York: Marcel Deffer, 2002.
- [57] K. I. Winey et R. A. Vaia, "Polymer nanocomposites," *MRS Bulletin*, vol. 32, no. 4, pp. 314-319, 2007.
- [58] J. N. Coleman, U. Khan, W. J. Blau, et Y. K. Gun'ko, "Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites," *Carbon*, vol. 44, no. 9, pp. 1624-1652, 2006.
- [59] F. W. Starr, T. B. Schrder, et S. C. Glotzer, "Molecular dynamics simulation of a polymer melt with a nanoscopic particle," *Macromolecules*, vol. 35, no. 11, pp. 4481-4492, 2002.
- [60] A. Bansal, H. Yang, C. Li, K. Cho, B. C. Benicewicz, S. K. Kumar, et L. S. Schadler, "Quantitative equivalence between polymer nanocomposites and thin polymer films," *Nature Materials*, vol. 4, no. 9, pp. 693-698, 2005.
- [61] R. Sainz, A. M. Benito, M. T. Martinez, J. F. Galindo, J. Sotres, A. M. Baro, B. Corraze, O. Chauvet, et W. K. Maser, "Soluble self-aligned carbon nanotube/polyaniline composites," *Advanced Materials*, vol. 17, no. 3, pp. 278-281, 2005.
- [62] M. J. O'Connell, P. Boul, L. M. Ericson, C. Huffman, Y. Wang, E. Haroz, C. Kuper, J. Tour, K. D. Ausman, et R. E. Smalley, "Reversible water-solubilization

- of single-walled carbon nanotubes by polymer wrapping," *Chemical Physics Letters*, vol. 342, no. 3-4, pp. 265-271, 2001.
- [63] J. C. P. Poole et F. J. Owens, *Introduction to Nanotechnology*, Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2003.
- [64] R. Andrews et M. C. Weisenberger, "Carbon nanotube polymer composites," *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 8, no. 1, pp. 31-37, 2004.
- [65] L. T. Drzal, M. J. Rich, et P. F. Lloyd, "Adhesion of graphie fibers to epoxy matrices : I. The role of fiber surface treatment," *Journal of Adhesion*, vol. 16, no. 1, pp. 1-30, 1983.
- [66] J. Gao, M. E. Itkis, A. Yu, E. Bekyarova, B. Zhao, et R. C. Haddon, "Continuous spinning of a single-walled carbon nanotube-nylon composite fiber," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, no. 11, pp. 3847-3854, 2005.
- [67] R. Haggemueller, J. E. Fischer, et K. I. Winey, "Single wall carbon nanotube/polyethylene nanocomposites: Nucleating and templating polyethylene crystallites," *Macromolecules*, vol. 39, no. 8, pp. 2964-2971, 2006.
- [68] T. McNally, P. Potschke, P. Halley, M. Murphy, D. Martin, S. E. J. Bell, G. P. Brennan, D. Bein, P. Lemoine, et J. P. Quinn, "Polyethylene multiwalled carbon nanotube composites," *Polymer*, vol. 46, no. 19, pp. 8222-32, 2005.
- [69] D. Qian, E. C. Dickey, R. Andrews, et T. Rantell, "Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites," *Applied Physics Letters*, vol. 76, no. 20, pp. 2868-2870, 2000.

- [70] R. Haggemueller, H. H. Gommans, A. G. Rinzler, J. E. Fischer, et K. I. Winey, "Aligned Single-Wall Carbon Nanotubes in Composites by Melt Processing Methods," *Chemical Physics Letters*, vol. 330, no. 3-4, pp. 219-225, 2000.
- [71] F. Buffa, G. A. Abraham, B. P. Grady, et D. Resasco, "Effect of nanotube functionalization on the properties of single-walled carbon nanotube/polyurethane composites," *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, vol. 45, no. 4, pp. 490-501, 2007.
- [72] N. G. Sahoo, Y. C. Jung, H. J. Yoo, et J. W. Cho, "Influence of carbon nanotubes and polypyrrole on the thermal, mechanical and electroactive shape-memory properties of polyurethane nanocomposites," *Composites Science and Technology*, vol. 67, no. 9, pp. 1920-1929, 2007.
- [73] H. Koerner, L. Weidong, M. Alexander, P. Mirau, H. Dowty, et R. A. Vaia, "Deformation-morphology correlations in electrically conductive carbon nanotube-thermoplastic polyurethane nanocomposites," *Polymer*, vol. 46, no. 12, pp. 4405-20, 2005.
- [74] N. G. Sahoo, Y. C. Jung, H. J. Yoo, et J. W. Cho, "Effect of functionalized carbon nanotubes on molecular interaction and properties of polyurethane composites," *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 207, no. 19, pp. 1773-1780, 2006.
- [75] W. Chen, X. Tao, et Y. Liu, "Carbon nanotube-reinforced polyurethane composite fibers," *Composites Science and Technology*, vol. 66, no. 15, pp. 3029-3034, 2006.

- [76] J. Ryszkowska, M. Jurczyk-Kowalska, T. Szymborski, et K. J. Kurzydowski, "Dispersion of carbon nanotubes in polyurethane matrix," *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 39, no. 1, pp. 124-127, 2007.
- [77] F. Ko, Y. Gogotsi, A. Ali, N. Naguib, H. Ye, G. Yang, C. Li, et P. Willis, "Electrospinning of continuous carbon nanotube-filled nanofiber yarns," *Advanced Materials*, vol. 15, no. 14, pp. 1161-1165, 2003.
- [78] X. Zhang, T. Liu, T. V. Sreekumar, S. Kumar, V. C. Moore, R. H. Hauge, et R. E. Smalley, "Poly(vinyl alcohol)/SWNT Composite Film," *Nano Letters*, vol. 3, no. 9, pp. 1285-1288, 2003.
- [79] G. Subramanian et M. J. Andrews, "Preparation of SWNT-reinforced composites by a continuous mixing process," *Nanotechnology*, vol. 16, no. 6, pp. 836-40, 2005.
- [80] F. H. Gojny, J. Nastalczyk, Z. Roslaniec, et K. Schulte, "Surface modified multi-walled carbon nanotubes in CNT/epoxy-composites," *Chemical Physics Letters*, vol. 370, no. 5-6, pp. 820-4, 2003.
- [81] L. Ci et J. Bai, "The reinforcement role of carbon nanotubes in epoxy composites with different matrix stiffness," *Composites Science and Technology*, vol. 66, no. 3-4, pp. 599-603, 2006.
- [82] F. H. Gojny et K. Schulte, "Functionalisation effect on the thermo-mechanical behaviour of multi-wall carbon nanotube/epoxy-composites," *Composites Science and Technology*, vol. 64, no. 15, pp. 2303-2308, 2004.

- [83] E. T. Thostenson et T.-W. Chou, "Processing-structure-multi-functional property relationship in carbon nanotube/epoxy composites," *Carbon*, vol. 44, no. 14, pp. 3022-9, 2006.
- [84] Y. S. Song et J. R. Youn, "Influence of dispersion states of carbon nanotubes on physical properties of epoxy nanocomposites," *Carbon*, vol. 43, no. 7, pp. 1378-1385, 2005.
- [85] X. Xu, M. M. Thwe, C. Shearwood, et K. Liao, "Mechanical properties and interfacial characteristics of carbon-nanotube-reinforced epoxy thin films," *Applied Physics Letters*, vol. 81, no. 15, pp. 2833, 2002.
- [86] Y. Zhou, F. Pervin, V. K. Rangari, et S. Jeelani, "Fabrication and evaluation of carbon nano fiber filled carbon/epoxy composite," *Materials Science & Engineering A (Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing)*, vol. 426, no. 1-2, pp. 221-8, 2006.
- [87] T. Kimura, H. Ago, M. Tobita, S. Ohshima, M. Kyotani, et M. Yumura, "Polymer composites of carbon nanotubes aligned by a magnetic field," *Advanced Materials*, vol. 14, no. 19, pp. 1380-1383, 2002.
- [88] C. Park, J. Wilkinson, S. Banda, Z. Ounaies, K. E. Wise, G. Sauti, P. T. Lillehei, et J. S. Harrison, "Aligned single-wall carbon nanotube polymer composites using an electric field," *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, vol. 44, no. 12, pp. 1751-1762, 2006.

- [89] C. McClory, T. McNally, G. P. Brennan, et J. Erskine, "Thermosetting polyurethane multiwalled carbon nanotube composites," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 105, no. 3, pp. 1003-1011, 2007.
- [90] G. G. Tibbetts, M. L. Lake, K. L. Strong, et B. P. Rice, "A review of the fabrication and properties of vapor-grown carbon nanofiber/polymer composites," *Composites Science and Technology*, vol. 67, no. 7-8, pp. 1709-1718, 2007.
- [91] J. P. Salvetat, J. M. Bonard, N. H. Thomson, A. J. Kulik, L. Forro, W. Benoit, et L. Zuppiroli, "Mechanical properties of carbon nanotubes," *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, vol. 69, no. 3, pp. 255-260, 1999.
- [92] E. V. Basiuk, V. A. Basiuk, J. G. Banuelos, J. M. Saniger-Blesa, V. A. Pokrovskiy, T. Y. Gromovoy, A. V. Mischanchuk, et B. G. Mischanchuk, "Interaction of oxidized single-walled carbon nanotubes with vaporous aliphatic amines," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 106, no. 7, pp. 1588-97, 2002.
- [93] R. J. Chen, Y. Zhang, D. Wang, et H. Dai, "Noncovalent sidewall functionalization of single-walled carbon nanotubes for protein immobilization," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 123, no. 16, pp. 3838-3839, 2001.
- [94] H. Li, B. Zhou, Y. Lin, L. Gu, W. Wang, K. A. S. Fernando, S. Kumar, L. F. Allard, et Y.-P. Sun, "Selective Interactions of Porphyrins with Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, no. 4, pp. 1014-1015, 2004.

- [95] A. Satake, Y. Miyajima, et Y. Kobuke, "Porphyrin-carbon nanotube composites formed by noncovalent polymer wrapping," *Chemistry of Materials*, vol. 17, no. 4, pp. 716-724, 2005.
- [96] H. Murakami et N. Nakashima, "Soluble carbon nanotubes and their applications," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 6, no. 1, pp. 16-27, 2006.
- [97] J. Xu, P. Yao, X. Li, et F. He, "Synthesis and characterization of water-soluble and conducting sulfonated polyaniline/para-phenylenediamine-functionalized multi-walled carbon nanotubes nano-composite," *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, vol. 151, no. 3, pp. 210-219, 2008.
- [98] H. Zhang, H. X. Li, et H. M. Cheng, "Water-soluble multiwalled carbon nanotubes functionalized with sulfonated polyaniline," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 18, pp. 9095-9099, 2006.
- [99] S. J. V. Frankland, A. Caglar, D. W. Brenner, et M. Griebel, "Molecular simulation of the influence of chemical cross-links on the shear strength of carbon nanotube-polymer interfaces," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 106, no. 12, pp. 3046-3048, 2002.
- [100] D. Hull, *An introduction to composite materials*, Cambridge: Cambridge university press, 1981.
- [101] B. W. Smith, Z. Benes, D. E. Luzzi, J. E. Fischer, D. A. Walters, M. J. Casavant, J. Schmidt, et R. E. Smalley, "Structural anisotropy of magnetically aligned

- single wall carbon nanotube films," *Applied Physics Letters*, vol. 77, no. 5, pp. 663-665, 2000.
- [102] J. K. W. Sandler, J. E. Kirk, I. A. Kinloch, M. S. P. Shaffer, et A. H. Windle, "Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites," *Polymer*, vol. 44, no. 19, pp. 5893-9, 2003.
- [103] S. Barrau, P. Demont, A. Peigney, C. Laurent, et C. Lacabanne, "Dc and ac conductivity of carbon nanotubes-polyepoxy composites," *Macromolecules*, vol. 36, no. 14, pp. 5187-5194, 2003.
- [104] C. NGô et H. NGô, *Physique statistique à l'équilibre et hors d'équilibre*, 2ieme édition éd., Paris: Masson, 1995.
- [105] M. B. Isichenko, "Percolation, statistical topography, and transport in random media," *Reviews of Modern Physics*, vol. 64, no. 4, pp. 961-1043, 1992.
- [106] H. Scher et R. Zallen, "Critical density in percolation processes," *Journal of Chemical Physics*, vol. 53, no. 9, pp. 3759-61, 1970.
- [107] I. Balberg, C. H. Anderson, S. Alexander, et N. Wagner, "Excluded volume and its relation to the onset of percolation," *Physical Review B (Condensed Matter)*, vol. 30, no. 7, pp. 3933-43, 1984.
- [108] I. Balberg, N. Binenbaum, et N. Wagner, "Percolation thresholds in the three-dimensional sticks system," *Physical Review Letters*, vol. 52, no. 17, pp. 1465-8, 1984.

- [109] S. B. Kharchenko, J. F. Douglas, J. Obruzut, E. A. Grulke, et K. B. Migler, "Flow-induced properties of nanotube-filled polymer materials," *Nature Materials*, vol. 3, no. 8, pp. 564-8, 2004.
- [110] F. Dalmas, R. Dendievel, L. Chazeau, J.-Y. Cavaille, et C. Gauthier, "Carbon nanotube-filled polymer composites. Numerical simulation of electrical conductivity in three-dimensional entangled fibrous networks," *Acta Materialia*, vol. 54, no. 11, pp. 2923-2931, 2006.
- [111] S. S. Rahatekar, M. Hamm, M. S. P. Shaffer, et J. A. Elliott, "Mesoscale modeling of electrical percolation in fiber-filled systems," *Journal of Chemical Physics*, vol. 123, no. 13, pp. 1-5, 2005.
- [112] X. Wang et A. P. Chatterjee, "Connectedness percolation in athermal mixtures of flexible and rigid macromolecules: Analytic theory," *Journal of Chemical Physics*, vol. 118, no. 23, pp. 10787-10793, 2003.
- [113] J. T. Wescott, P. Kung, et A. Maiti, "Conductivity of carbon nanotube polymer composites," *Applied Physics Letters*, vol. 90, no. 3, pp. 033116/1-3, 2007.
- [114] G. Hu, C. Zhao, S. Zhang, M. Wang, et Z. Wang, "Low percolation thresholds of electrical conductivity and rheology in poly(ethylene terephthalate) through the networks of multi-walled carbon nanotubes," *Polymer*, vol. 47, pp. 480-488, 2005.
- [115] D. S. McLachlan, C. Chiteme, C. Park, K. E. Wise, S. E. Lowther, P. T. Lillehei, E. J. Siochi, et J. S. Harrison, "AC and DC percolative conductivity of single

- wall carbon nanotube polymer composites," *Journal of Polymer Science, Part B (Polymer Physics)*, vol. 43, no. 22, pp. 3273-87, 2005.
- [116] V. Skakalova, U. Dettlaff-Weglikowska, et S. Roth, "Electrical and mechanical properties of nanocomposites of single wall carbon nanotubes with PMMA," *Synthetic Metals*, vol. 152, no. 1-3, pp. 349-352, 2005.
- [117] F. Du, R. C. Scogna, W. Zhou, S. Brand, J. E. Fischer, et K. I. Winey, "Nanotube networks in polymer nanocomposites: Rheology and electrical conductivity," *Macromolecules*, vol. 37, no. 24, pp. 9048-9055, 2004.
- [118] H. J. Choi et J. Ihm, "Exact solutions to the tight-binding model for the conductance of carbon nanotubes," *Solid State Communications*, vol. 111, no. 7, pp. 385-90, 1999.
- [119] R. S. Lee, H. J. Kim, J. E. Fischer, A. Thess, et R. E. Smalley, "Conductivity enhancement in single-walled carbon nanotube bundles doped with K and Br," *Nature*, vol. 388, no. 6639, pp. 255-7, 1997.
- [120] J. E. Fischer, H. Dai, A. Thess, R. Lee, N. M. Hanjani, D. L. Dehaas, et R. E. Smalley, "Metallic resistivity in crystalline ropes of single-wall carbon nanotubes," *Physical Review B (Condensed Matter)*, vol. 55, no. 8, pp. 4921-4, 1997.
- [121] S. Paulson, A. Helser, M. B. Nardelli, R. M. Taylor, II, M. Falvo, R. Superfine, et S. Washburn, "Tunable resistance of a carbon nanotube-graphite interface," *Science*, vol. 290, no. 5497, pp. 1742-4, 2000.

- [122] A. Buldum et L. Jian Ping, "Contact resistance between carbon nanotubes," *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, vol. 63, no. 16, pp. 161403/1-3, 2001.
- [123] B. E. Kilbride, J. N. Coleman, J. Fraysse, P. Fournet, M. Cadek, A. Drury, S. Hutzler, S. Roth, et W. J. Blau, "Experimental observation of scaling laws for alternating current and direct current conductivity in polymer-carbon nanotube composite thin films," *Journal of Applied Physics*, vol. 92, no. 7, pp. 4024-30, 2002.
- [124] J. Chen, A. M. Rao, S. Lyuksyutov, M. E. Itkis, M. A. Hamon, H. Hu, R. W. Cohn, P. C. Eklund, D. T. Colbert, R. E. Smalley, et R. C. Haddon, "Dissolution of full-length single-walled carbon nanotubes," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 105, no. 13, pp. 2525-2528, 2001.
- [125] L. Jiang, L. Gao, et J. Sun, "Production of aqueous colloidal dispersions of carbon nanotubes," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 260, no. 1, pp. 89-94, 2003.
- [126] M. F. Islam, E. Rojas, D. M. Bergey, A. T. Johnson, et A. G. Yodh, "High Weight Fraction Surfactant Solubilization of Single-Wall Carbon Nanotubes in Water," *Nano Letters*, vol. 3, no. 2, pp. 269-273, 2003.
- [127] S. Ghose, K. A. Watson, D. M. Delozier, D. C. Working, E. J. Siochi, et J. W. Connell, "Incorporation of multi-walled carbon nanotubes into high temperature resin using dry mixing techniques," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 37, no. 3, pp. 465-475, 2006.

- [128] R. Andrews, D. Jacques, A. M. Rao, T. Rantell, F. Derbyshire, Y. Chen, J. Chen, et R. C. Haddon, "Nanotube composite carbon fibers," *Applied Physics Letters*, vol. 75, no. 9, pp. 1329-1331, 1999.
- [129] C. Decker, "Photoinitiated crosslinking polymerization," *Progress in Polymer Science (Oxford)*, vol. 21, no. 4, pp. 593-650, 1996.
- [130] C. W. Hull, "Apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography 4575330, Mar. 11, 1986.
- [131] V. K. Varadan et V. V. Varadan, "Micro stereo lithography and fabrication of 3D MEMS and their applications," *Adelaide, Australia*, vol. 4592, 2001, pp. 9-20.
- [132] K. Ikuta et K. Hirowatari, "Real three dimensional micro fabrication using stereo lithography and metal molding," *Fort Lauderdale, FL, USA*, 1993, pp. 42-47.
- [133] K. Ikuta, K. Hirowatari, et T. Ogata, "Electrostatic micro actuator fabricated by micro stereo lithography (IH process)," *Nagoya, Jpn*, 1994, pp. 135-138.
- [134] K. Ikuta, K. Hirowatari, et T. Ogata, "Three dimensional micro integrated fluid systems (MIFS) fabricated by stereo lithography," *Proceedings of the IEEE Micro Electro Mechanical Systems*, pp. 1-6, 1994.
- [135] V. K. Varadan et V. V. Varadan, "Micro stereo lithography for fabrication of 3D polymeric and ceramic MEMS," *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, Edinburgh, United kingdom*, vol. 4407, 2001, pp. 147-157.
- [136] V. K. Varadan, J. Xie, et T. Ji, "Three dimensional MEMS devices with functionalized carbon nanotubes," *Proceedings of SPIE - The International*

- Society for Optical Engineering, Adelaide, Australia*, vol. 4590, 2001, pp. 131-141.
- [137] J. A. Lewis et G. M. Gratson, "Direct writing in three dimensions," *Materials Today*, vol. 7, no. 7, pp. 32-39, 2004.
- [138] D. Therriault, R. F. Shepherd, S. R. White, et J. A. Lewis, "Fugitive inks for direct-write assembly of three-dimensional microvascular networks," *Advanced Materials*, vol. 17, no. 4, pp. 395-399, 2005.
- [139] D. Therriault, S. R. White, et J. A. Lewis, "Chaotic mixing in three-dimensional microvascular networks fabricated by direct-write assembly," *Nature Materials*, vol. 2, no. 4, pp. 265-271, 2003.
- [140] K. S. Toohy, N. R. Sottos, J. A. Lewis, J. S. Moore, et S. R. White, "Self-healing materials with microvascular networks," *Nature Materials*, vol. 6, no. 8, pp. 581-585, 2007.
- [141] E. Ghafar-Zadeh, M. Sawan, et D. Therriault, "CMOS based capacitive sensor laboratory-on-chip: A multidisciplinary approach," *Analog Integrated Circuits and Signal Processing*, vol. 59, no. 1, pp. 1-12, 2009.
- [142] G. M. Gratson, M. Xu, et J. A. Lewis, "Direct writing of three-dimensional webs," *Nature*, vol. 428, no. 6981, pp. 386, 2004.
- [143] G. M. Gratson, F. Garcia-Santamaria, V. Lousse, M. Xu, S. Fan, J. A. Lewis, et P. V. Braun, "Direct-write assembly of three-dimensional photonic crystals: Conversion of polymer scaffolds to silicon hollow-woodpile structures," *Advanced Materials*, vol. 18, no. 4, pp. 461-465, 2006.

- [144] B. Y. Ahn, E. B. Duoss, M. J. Motala, X. Guo, S.-I. Park, Y. Xiong, J. Yoon, R. G. Nuzzo, J. A. Rogers, et J. A. Lewis, "Omnidirectional Printing of Flexible, Stretchable, and Spanning Silver Microelectrodes," *Science*, vol. 323, no. 5921, pp. 1590-1593, 2009.
- [145] M. E. Hoque, D. W. Hutmacher, W. Feng, S. Li, M. H. Huang, M. Vert, et Y. S. Wong, "Fabrication using a rapid prototyping system and in vitro characterization of PEG-PCL-PLA scaffolds for tissue engineering," *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, vol. 16, no. 12, pp. 1595-1610, 2005.
- [146] J. E. Smay, G. M. Gratson, R. F. Shepherd, J. Cesarano Iii, et J. A. Lewis, "Directed colloidal assembly of 3D periodic structures," *Advanced Materials*, vol. 14, no. 18, pp. 1279-1283, 2002.
- [147] R. Landers, A. Pfister, U. Hubner, H. John, R. Schmelzeisen, et R. Mulhaupt, "Fabrication of soft tissue engineering scaffolds by means of rapid prototyping techniques," *Journal of Materials Science*, vol. 37, no. 15, pp. 3107-3116, 2002.
- [148] S. S. Crump, "Apparatus and method for creating three-dimensional objects" *Brevet américain*, US 51211329, 1992. [En ligne] Disponible: Derwent Innovations Index, <http://portal.isiknowledge.com/>. [Consulté le 15 janvier 2009]
- [149] A. Yamada, F. Niikura, et K. Ikuta, "A three-dimensional microfabrication system for biodegradable polymers with high resolution and biocompatibility," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 18, no. 2, pp. 025035/1-9, 2008.

- [150] L. L. Lebel, B. Aissa, M. A. E. Khakani, et D. Therriault, "Single-Walled Carbon Nanotubes / Polymer Nanocomposites Microbeams by Means of Ultraviolet-Assisted Direct-Write Assembly," in *Seventh Joint Canada-Japan Workshop on Composites*, Fujisawa, Kanagawa, Japan, 2008, pp.
- [151] L. L. Lebel, B. Aissa, M. A. E. Khakani, et D. Therriault, "Tridimensional microstructures of SWCNT reinforced polymer nanocomposite by means of a microfluidic infiltration approach," in *2007 MRS Fall Meeting, Boston, MA*, 2007.
- [152] P. Potschke, T. D. Fornes, et D. R. Paul, "Rheological behavior of multiwalled carbon nanotube/polycarbonate composites," *Polymer*, vol. 43, no. 11, pp. 3247-3255, 2002.
- [153] Degussa AG, "Industrial brochure of Aerosil in adhesives and sealants," Frankfurt, Germany, 2004
- [154] J. Bruneaux, D. Therriault, et M. C. Heuzey, "Micro-extrusion of organic inks for direct-write assembly," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 18, no. 11, pp. 115020/1-11, 2008.
- [155] S. Bandow, S. Asaka, Y. Saito, A. M. Rao, L. Grigorian, E. Richter, et P. C. Eklund, "Effect of the growth temperature on the diameter distribution and chirality of single-wall carbon nanotubes," *Physical Review Letters*, vol. 80, no. 17, pp. 3779-82, 1998.
- [156] S. E. Baker, W. Cai, T. L. Lasseter, K. P. Weidkamp, et R. J. Hamers, "Covalently Bonded Adducts of Deoxyribonucleic Acid (DNA) Oligonucleotides

- with Single-Wall Carbon Nanotubes: Synthesis and Hybridization," *Nano Lett.*, vol. 2, no. 12, pp. 1413-1417, 2002.
- [157] T. I. T. Okpalugo, P. Papakonstantinou, H. Murphy, J. McLaughlin, et N. M. D. Brown, "High resolution XPS characterization of chemical functionalised MWCNTs and SWCNTs," *Carbon*, vol. 43, no. 1, pp. 153-61, 2005.
- [158] A. G. Rinzler, J. Liu, H. Dai, P. Nikolaev, C. B. Huffman, F. J. Rodriguez-Macias, P. J. Boul, A. H. Lu, D. Heymann, D. T. Colbert, R. S. Lee, J. E. Fischer, A. M. Rao, P. C. Eklund, et R. E. Smalley, "Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: Process, product, and characterization," *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, vol. 67, no. 1, pp. 29-37, 1998.
- [159] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, K. Sugihara, I. L. Spain, et H. A. Goldberg, *Graphite Fibers and Filaments*, Berlin: Springer-Verlag, 1998.
- [160] J. H. Yi, B. Aissa, et M. A. El Khakani, "Ultra-high oxidation resistance of suspended single-wall carbon nanotube bundles grown by an "all-laser" process," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 7, no. 10, pp. 3394-3399, 2007.
- [161] S. R. Raghavan, H. J. Walls, et S. A. Khan, "Rheology of silica dispersions in organic liquids: New evidence for solvation forces dictated by hydrogen bonding," *Langmuir*, vol. 16, no. 21, pp. 7920-7930, 2000.
- [162] B. Ashrafi, P. Hubert, et S. Vengallatore, "Carbon nanotube-reinforced composites as structural materials for microactuators in microelectromechanical systems," *Nanotechnology*, vol. 17, no. 19, pp. 4895-4903, 2006.

- [163] S. Lu et B. Panchapakesan, "Photomechanical responses of carbon nanotube/polymer actuators," *Nanotechnology*, vol. 18, no. 30, 2007.
- [164] E. T. Thostenson et T.-W. Chou, "Carbon nanotube networks: Sensing of distributed strain and damage for life prediction and self healing," *Advanced Materials*, vol. 18, no. 21, pp. 2837-2841, 2006.
- [165] E. Salernitano, L. Giorgi, T. Dikonimos Makris, R. Giorgi, N. Lisi, V. Contini, et M. Falconieri, "Purification of MWCNTs grown on a nanosized unsupported Fe-based powder catalyst," *Diamond and Related Materials*, vol. 16, no. 8, pp. 1565-1570, 2007.
- [166] J. N. Coleman, U. Khan, et Y. K. Gun'ko, "Mechanical reinforcement of polymers using carbon nanotubes," *Advanced Materials*, vol. 18, no. 6, pp. 689-706, 2006.
- [167] N. Braidy, M. A. El Khakani, et G. A. Botton, "Single-wall carbon nanotubes synthesis by means of UV laser vaporization," *Chemical Physics Letters*, vol. 354, no. 1-2, pp. 88-92, 2002.
- [168] F. H. Gojny, M. H. G. Wichmann, B. Fiedler, I. A. Kinloch, W. Bauhofer, A. H. Windle, et K. Schulte, "Evaluation and identification of electrical and thermal conduction mechanisms in carbon nanotube/epoxy composites," *Polymer*, vol. 47, no. 6, pp. 2036-45, 2006.
- [169] T. Hasan, P. H. Tan, F. Bonaccorso, A. G. Rozhin, V. Scardaci, W. I. Milne, et A. C. Ferrari, "Polymer-assisted isolation of single wall carbon nanotubes in

organic solvents for optical-quality nanotube - polymer composites," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, no. 51, pp. 20227-20232, 2008.

- [170] L. L. Lebel, B. Aissa, M. A. E. Khakani, et D. Therriault, "Method for free-forming three-dimensional (3D) microstructures by means of a radiation assisted direct-writing method (RA-DWR) ", *Brevet américain*, Patent Pending US 12/252,722 2008, 2008.
- [171] M. N. Cooke, J. P. Fisher, D. Dean, C. Rimnac, et A. G. Mikos, "Use of stereolithography to manufacture critical-sized 3D biodegradable scaffolds for bone ingrowth," *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 64B, no. 2, pp. 65-69, 2003.

Annexe 1: Single-Walled Carbon Nanotubes / Polymer Nanocomposites Microbeams by Means of Ultraviolet-Assisted Direct-Write Assembly

Louis Laberge Lebel¹, Brahim Aissa², My Ali El Khakani², Daniel Therriault¹

¹ Center for applied research on polymers and composites (CREPEC), Department of Mechanical Engineering, École Polytechnique de Montréal, P.O. Box 6079, Station “Centre-Ville”, Montreal, Canada, H3C 3A7,

Email: louis.laberge-lebel@polymtl.ca

² Institut de la recherche Scientifique, INRS–Énergie, Matériaux et Télécommunications, 1650 Lionel-Boulet Blvd, Varennes, Québec, Canada, J3X 1S2

ABSTRACT

We report the successful fabrication of nanocomposite microbeams by means of ultraviolet-assisted direct-write assembly. The nanocomposite consists of a UV curable resin reinforced by single-walled carbon nanotubes (C-SWNTs). The C-SWNTs were produced by the UV-laser ablation method, physico-chemically purified and dispersed in the polymer matrix using sonication in dichloromethane. The as-grown and purified C-SWNTs were systematically characterized by microRaman and photoelectron spectroscopy. Carboxyl groups were attached to the C-SWNT during the purification procedure. Eight different nanocomposite blends were produced from as-grown and

purified C-SWNT at varying concentrations. The UV-assisted direct-write approach consists of the robotically-controlled micro-extrusion of the C-SWNT/polymer nanocomposite under UV exposure. Cylindrical microbeams were deposited in a layer-by-layer mode and in a freeform fabrication fashion in order to achieve a mechanical testing micro-coupon. A comprehensive study under dynamic mechanical analyzer was performed on microrods (diameter (d) of $\sim 200 \mu\text{m}$) spanning a distance (L) of 3 mm for an aspect ratio (L/d) of 15. An increase by $\sim 63\%$ in strength and $\sim 47\%$ in modulus is measured for the microbeams using the 0,6wt% purified C-SWNT reinforcement.

INTRODUCTION

Single-walled carbon nanotubes (C-SWNTs), with their high aspect ratio, excellent mechanical [1] and electrical [2] properties, are excellent candidates for polymer nanocomposite applications. This carbon allotrope could be used in polymer matrices in a number of applications such as mechanical reinforcement, strain and damage sensing [3], electroactive shape-memory polymers [4], field emission panel display [5], electrostatic discharge and electro-magnetic radio interference protection [6].

Strategies for incorporating C-SWNTs to polymers are numerous (e.g. direct incorporation combined with mechanical mixing, use of solvent, surfactants, nanotube functionalization, and in-situ polymerization). Various dispersion techniques are also used, such as sonication, mechanical shear flow provided by an extruder [7], a homogenizer or a three-roll mixing mill [8]. Different covalent [9] or non-covalent [4] functionalization approaches are used to increase interaction between C-SWNTs and

host matrix. To orient the C-SWNTs, shear flow [7] and magnetic fields [10] have proven their efficiency. Those strategies are employed in various manufacturing techniques to constrain the C-SWNTs orientation in 2D with compression molding of films, solvent casting of films or to constrain the nanotube orientation in 1D with film extrusion, fiber spinning [11] and stretching, and fiber electrospinning [12]. Some other techniques employ the «ink-jet printer» technology to spatially dispose C-SWNTs in 2D on a flat surface [13]. None of those techniques are able to directly produce a final product with a spatial control in three dimensions (3D) on the orientation and localization of the nanotube reinforcement. Tailored disposition of the nanocomposite films or fibers in a subsequent manufacturing step is necessary.

In this paper, we propose a novel approach for the direct fabrication of UV-curing polymer/C-SWNT nanocomposite microbeams. This novel manufacturing technique is a direct-write assembly method which consists of the motion of a pattern generating device for microfabrication [14]. The microbeams were extruded through a micronozzle and directly polymerized using exposition to UV radiation at the exit of the extrusion nozzle. The microbeams were manufactured at their defined localization in space using a 3-axis micro-robot. The mechanical strength and modulus of the microbeams were investigated using a dynamic mechanical analyzer (DMA).

EXPERIMENTAL

The C-SWNTs were produced by a pulsed laser vaporization technique [15], using an excimer KrF laser ($\lambda = 248$ nm, $t = 15$ ns, $E = 100$ mJ/pul, $f = 30$ Hz). The C-SWNT material was obtained by ablating a Co/Ni doped graphite pellet (0.6% /0.6%

atm) at a temperature around 1100 °C under a controlled argon atmosphere (~ 500 Torr). A one step acidic treatment was used to dissolve metal catalysts and amorphous carbon. In this procedure, raw sample of C-SWNTs were placed in HNO₃ (Sigma Aldrich) solution (3M). After ultrasonication, the samples were refluxed for 5h at 130°C. The suspension was then filtered using a 0.2 µm porous PTFE (poly-tetrafluoroethylene) membrane. The as-grown and purified C-SWNTs were systematically characterized by means of Raman spectroscopy using the 514.5 nm (2.41 eV) wavelength of an Ar⁺ laser focused with a spot size of ~1 µm (microRaman, Renishaw Imaging Microscope Wire). To prevent the modification of the sample by photodecomposition, an exciting laser power lower than 1 mW was used. The Raman spectra were acquired with a backscattering geometry, at room temperature, in the 100–2000 cm⁻¹ region. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, Escalab 220i-XL, VG instruments) was also performed to characterize the nature of the chemical bondings of C-SWNTs before and after their purification.

The commercially available resin used for the nanocomposite fabrication was a polyurethane with a UV photo-initiator and a heat catalyst (NEA123T, Norland Products). The resin also contained a low amount (~5wt%) of fumed silica nanoparticles (Aerosil 200, Degussa) to increase its viscosity (~400 Pa.s) and thixotropic behavior [16]. The selected weight fractions of as-grown (AG) or purified (PU) C-SWNTs with their appropriate amount of the UV-curing polymer were dispersed in 30ml of dichloromethane (DCM) solvent using a wand-type ultrasonic processor (CP750, Cole Parmer) for 10 minutes at an intensity of 50%. The mixtures were then poured into 3cc

syringes barrels (3cc Disposable Reservoir System, EFD). The solvent was evaporated by placing the syringes in a 12 inches Hg vacuum oven at room temperature for ~ 7 days, followed by a 25 inches Hg vacuum at 40°C for 18 hours. A total of 8 blends were made with different concentrations and types of C-SWNTs (see Table 1). The dispersion quality has been characterized under optical microscope (BX-61, Olympus).

Figure 1 shows a representative image of three nanocomposite microbeams spanning over a 3mm gap between two resin or nanocomposite films using the ultra-violet assisted direct writing (UV-DW). The deposition system was composed of a computer controlled robot (I&J220-4, I&J Fisnar) that moved a dispensing apparatus (HP-7X, EFD) along the x,y and z principal axis. The nanocomposite materials stored inside 3 cc syringe barrels were extruded through a micronozzle with an inner diameter of 200 μm (5127-0.25-B, Precision Stainless Steel Tips, EFD) under constant pressure. The pressure applied varied between 2.1 to 4.4 MPa and the velocity of the dispensing apparatus ranged between 2 to 8.7 mm/s. UV radiation was directed on the extrusion nozzle. Two UV radiation sources were used for the extruded filament polymerization: long-wave UV lamp (intensity: 15 mW/cm^2 ; wavelength of 365 nm; high intensity UV lamp, Cole-Parmer) and a UV LED (wavelength of 365 nm; 350 mW/cm^2 ; NCSU033A, Nichia). After deposition, the samples were post-cured in a vacuum oven at 90°C for 24 hours.

The deposited microbeams were tested in a DMA (DMA2980, TA instruments) using a standard film tension clamps. The two films of a coupon were used as fixing pads for the mechanical testing of the microbeam in tension until failure. After fixing the

sample in the machine, the external microbeams were cut to perform the test on a single fiber. A pre-charge of 5 mN was applied before testing. The constant rate of loading was adjusted to obtain failure of the microbeams within ~ 20 seconds.

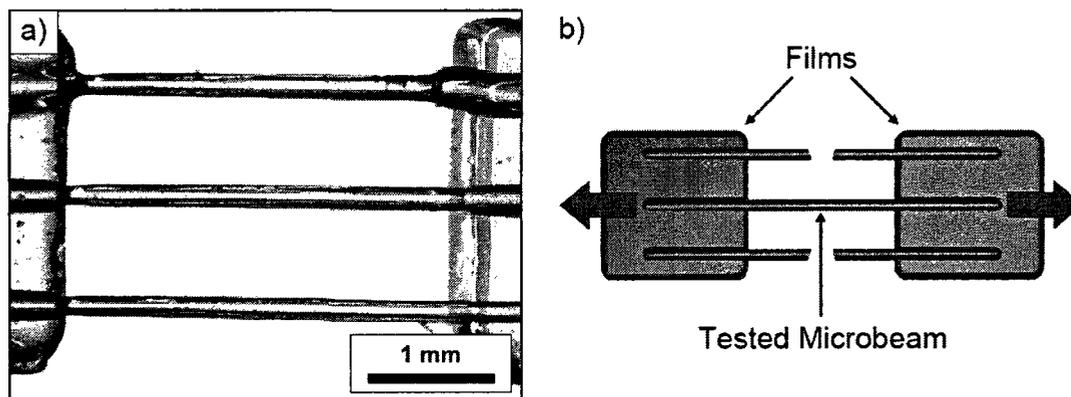


Figure 1 - a) Microbeams spanning between two films deposited using 3D UV-DW; b) Mechanical test coupon configuration.

Values of the modulus and breaking strength were calculated from the force/displacement initial slope and the breaking force together with the value of the fracture plane cross-section area. The cross-section dimensions and the fracture planes of the microbeams were measured and characterized with an optical microscope images using the software Image-Pro Plus (V5.1.0.20, MediaCybernetics).

RESULTS AND DISCUSSION

The Raman spectrum (Figure 2a) of the purified C-SWNTs shows clear scattering peaks appearing in the low ($100\text{-}300\text{ cm}^{-1}$) and high ($1200\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$) frequency regions, corresponding to the radial breathing mode (RBM) and the tangential vibrations, respectively. The conspicuous RBM peak centered at 182 cm^{-1} is attributed to the strong presence of C-SWNTs having a mean diameter of 1.23 nm. It is worth noting

that neither RBM nor tangential vibrations peaks showed any significant shift (shift to the blue side of the spectrum due to charge transfer of the nanotubes can be observed upon their acid treatment). This would suggest that, on average, the structure of the C-SWNTs was not significantly affected by the purification process.

It has been reported that acid treatments could introduce carboxyl groups along the tube walls [17]. These modifications of the tubes surface can be inferred from the analysis of the XPS of carbon nanotubes. High-resolution XPS spectra C1s of as-grown and purified C-SWNTs samples are reported in Figure 2b. The spectra show a peak at 284.5 eV, assigned to sp² C=C corresponding to the bulk structure of C-SWNTs, which is relatively narrower for the as-grown sample comparatively to that of acid-purified C-SWNTs. In addition, the sample treated with HNO₃ shows a shoulder around 286 eV assigned to C-O bonds and a peak at 288 eV attributed to the COO group of carboxylic acid groups formed during the purification process. These results are quite in agreement with the literature[18; 19].

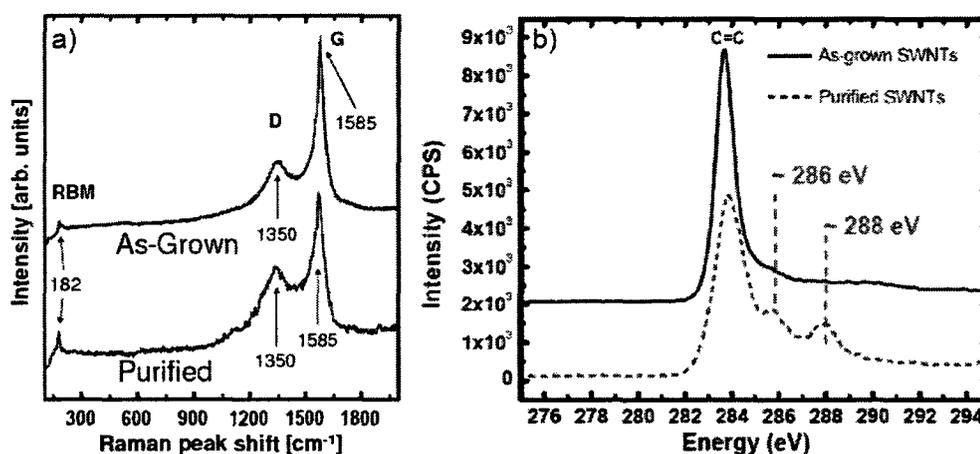


Figure 2 - a) RAMAN spectra of the as-grown and purified C-SWNT; b) Photoelectron spectra of C1s of as-grown and purified C-SWNT.

Under optical microscope (see Figure 3a), aggregates were observed in all the nanocomposite samples. The size and the amount of aggregates increased with increasing C-SWNT loading. Hence, the ultrasonic treatment used was seemingly not sufficient to obtain a complete deagglomeration of micrometer size C-SWNT agglomerates. However, at the same concentrations, the nanocomposites made with purified C-SWNTs contained less and smaller aggregates. This can be attributed to the purification process that reduced the amount of carbonaceous impurities.

The UV-DW fabrication conditions for the mechanical test coupons are presented in Table 1. The microbeam diameters varied between the different samples. The microbeams having a diameter inferior to the micronozzle diameter ($<200\ \mu\text{m}$) have been subjected to stretching during deposition, which reduced their diameter. Conversely, the fibers having a diameter superior to $200\ \mu\text{m}$ were enlarged by a swelling phenomenon at the extrusion point combined with a displacement speed lower than the ratio of the flow rate onto the area of the extrusion tip. Moreover, aggregates (see Figure 3a) changed the effective viscosity of the extruded nanocomposite blend during deposition. This variability caused the variation of microbeam diameters even if the UV-DW conditions (i.e. the extrusion pressure, the deposition speed, and the micronozzle diameter) were kept constant.

The main mechanical results are summarized in Table 1. The 2,5AG mechanical coupons were not successfully collected and the 2,6PU mechanical results are not reported since only one microbeam has been successfully tested. High standard

deviations on the measurements are attributed to variability in fiber diameter and the presence of aggregates in the fibers that act as stress concentrators.

Table 1 - Manufacturing conditions and mechanical properties of microbeams

Sample Characteristics	Resin	As-Grown C-SWNT nanocomposite				Purified C-SWNT nanocomposite			
		0,25AG	0,6AG	1AG	2,5AG	0,25PU	0,6PU	1PU	2,6PU
Nanotube loading (wt%)	0	0,25	0,60	1,00	2,51	0,25	0,60	1	2,59
Extrusion pressure (MPa)	3,5	4,4	2,1	3,5	2,8	3,5	3,5	3,5	3,5
Robot speed (mm/s)	8,7	2,6	7,5	1,9	5	0,9	5	1,7	2
Number of tested fibers	4	3	4	7	0	5	2	4	1
Fiber diameter (μm)	142 ± 15	340 ± 30	135 ± 18	174 ± 10	162 ± 10	337 ± 18	61 ± 5	294 ± 57	188 ± 35
Strength (MPa)	46 \pm 5	16 \pm 1	43 \pm 10	38 \pm 7	n/a	18 \pm 9	75 \pm 7	23 \pm 4	n/a
Modulus (GPa)	1,9 \pm 0,2	0,14 $\pm 0,13$	1,3 $\pm 0,8$	0,5 $\pm 0,4$	n/a	0,3 $\pm 0,2$	2,8 $\pm 0,1$	0,5 $\pm 0,3$	n/a

Figure 3c shows the fracture plane of a 0,6AG fiber where three distinct zones are distinguished. The fracture originates from the aggregate on the left side of the microbeam fracture plane. A crack propagation region is seen in light grey. Finally the larger zone is the dramatic fracture propagation (dark grey). Stress strain data are shown in figure Figure 3b for the neat resin and the 0,6PU microbeams. The modulus values have been taken at low stress where the microbeams exhibit an elastic linear regime. Because the mechanical tests were performed at constant rate of loading, the ultimate stress occurs at the elongation at break. Only the 0,6PU microbeams possess higher mechanical properties than the neat resin. These results are attributed to the lower diameter of the microbeam and the lower concentration of aggregates in the 0,6PU material. Also, better mechanical interaction between the nanoreinforcement and the

polymer can be attributed to the interaction between the carboxyl groups attached to the acid treated C-SWNT and the polyurethane polymer backbone [9].

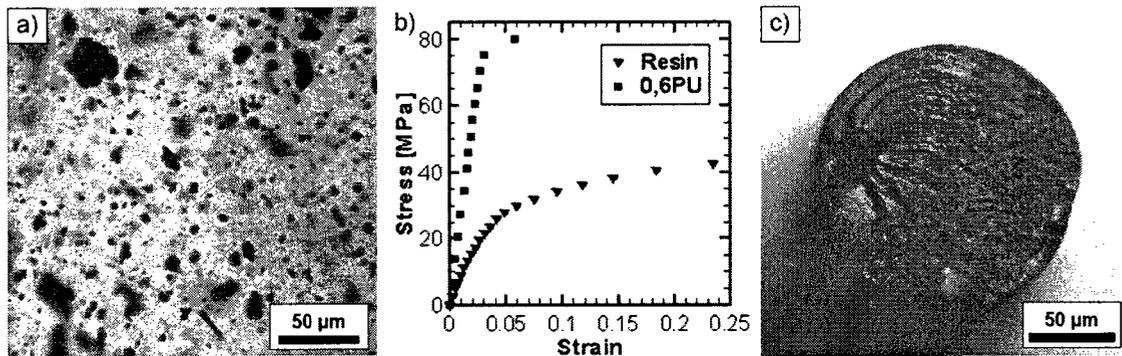


Figure 3 - a) Aggregates in the 2,5AG nanocomposite; b) Stress-strain data from DMA testing; c) Fracture surface of a 0,6AG nanocomposite microbeam, the aggregate acted as a stress concentrator initiating the failure of the microbeam;

CONCLUSIONS

Ultraviolet-assisted direct-write assembly has been used to manufacture microbeams of C-SWNT/polymer microbeams. The nanocomposite microbeam having a loading of 0,6wt% of purified C-SWNTs showed a property improvement of ~63% in strength and ~47% in modulus compared to neat resin. This improvement is attributed in part to the interaction between carboxyl groups attached to the C-SWNTs and the polyurethane polymer matrix. For future work, a surfactant and centrifugation step will be used to improve the C-SWNT dispersion and remove aggregates. The viscosity of the nanocomposite will be characterized to relate the UV-DW manufacturing conditions to the fiber diameter. A comprehensive study will be done with nanocomposite beams having constant diameter. A polarized RAMAN spectroscopy analysis will provide better information on the effect of the manufacturing conditions onto the alignment of the C-SWNT reinforcement that could be related to improvement in the mechanical

properties. This novel method provides a fast and effective way of building 3D nanocomposite structures in one step.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to acknowledge the financial support from Fond Québécois de la Recherche sur la Nature et les Technologies (FQRNT) and the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC). The authors also want to thank Prof. Charles Dubois for his help and thoughtful discussions for the incorporation of the C-SWNTs in the polymer matrix, and Dr R. Smirani for the XPS measurements.

REFERENCES

1. D. Qian, G.J. Wagner, W.K. Liu, M.-F. Yu and R.S. Ruoff. "Mechanics of carbon nanotubes." *Applied Mechanics Reviews*, Vol. 55, no. 6, 2002, pp. 495-532.
2. S.J. Tans, M.H. Devoret, H. Dai, A. Thess, R.E. Smalley, L.J. Georliga and C. Dekker. "Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires." *Nature*, Vol. 386, no. 6624, 1997, pp. 474-7.
3. E.T. Thostenson and T.-W. Chou. "Carbon nanotube networks: Sensing of distributed strain and damage for life prediction and self healing." *Advanced Materials*, Vol. 18, no. 21, 2006, pp. 2837-2841.
4. N.G. Sahoo, Y.C. Jung, H.J. Yoo and J.W. Cho. "Influence of carbon nanotubes and polypyrrole on the thermal, mechanical and electroactive shape-memory

- properties of polyurethane nanocomposites." *Composites Science and Technology*, Vol. 67, no. 9, 2007, pp. 1920-1929.
5. C.M. Aguirre, S. Auvray, S. Pigeon, R. Izquierdo, P. Desjardins and R. Martel. "Carbon nanotube sheets as electrodes in organic light-emitting diodes." *Applied Physics Letters*, Vol. 88, no. 18, 2006, pp. 183104.
 6. J.K.W. Sandler, J.E. Kirk, I.A. Kinloch, M.S.P. Shaffer and A.H. Windle. "Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites." *Polymer*, Vol. 44, no. 19, 2003, pp. 5893-9.
 7. E.T. Thostenson and T.-W. Chou. "Aligned multi-walled carbon nanotube-reinforced composites: Processing and mechanical characterization." *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 35, no. 16, 2002, pp. 77-80.
 8. F.H. Gojny, M.H.G. Wichmann, U. Kopke, B. Fiedler and K. Schulte. "Carbon nanotube-reinforced epoxy-composites: Enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube content." *Composites Science and Technology*, Vol. 64, no. 15 SPEC ISS, 2004, pp. 2363-2371.
 9. N.G. Sahoo, Y.C. Jung, H.J. Yoo and J.W. Cho. "Effect of functionalized carbon nanotubes on molecular interaction and properties of polyurethane composites." *Macromolecular Chemistry and Physics*, Vol. 207, no. 19, 2006, pp. 1773-1780.
 10. T. Kimura, H. Ago, M. Tobita, S. Ohshima, M. Kyotani and M. Yumura. "Polymer composites of carbon nanotubes aligned by a magnetic field." *Advanced Materials*, Vol. 14, no. 19, 2002, pp. 1380-1383.

11. J.K.W. Sandler, S. Pegel, M. Cadek, F. Gojny, M. Van Es, J. Lohmar, W.J. Blau, K. Schulte, A.H. Windle and M.S.P. Shaffer. "A comparative study of melt spun polyamide-12 fibres reinforced with carbon nanotubes and nanofibres." *Polymer*, Vol. 45, no. 6, 2004, pp. 2001-2015.
12. F. Ko, Y. Gogotsi, A. Ali, N. Naguib, H. Ye, G. Yang, C. Li and P. Willis. "Electrospinning of continuous carbon nanotube-filled nanofiber yarns." *Advanced Materials*, Vol. 15, no. 14, 2003, pp. 1161-1165.
13. K. Kordas, T. Mustonen, G. Toth, H. Jantunen, M. Lajunen, C. Soldano, S. Talapatra, S. Kar, R. Vajtai and P.M. Ajayan. "Inkjet printing of electrically conductive patterns of carbon nanotubes." *Small*, Vol. 2, no. 8-9, 2006, pp. 1021-1025.
14. J.A. Lewis and G.M. Gratson. "Direct writing in three dimensions." *Materials Today*, Vol. 7, no. 7, 2004, pp. 32-39.
15. N. Braidy, M.A. El Khakani and G.A. Botton. "Single-wall carbon nanotubes synthesis by means of UV laser vaporization." *Chemical Physics Letters*, Vol. 354, no. 1-2, 2002, pp. 88-92.
16. T. Norland (2007). Norland Products Inc.: (private communication).
17. E. Salernitano, L. Giorgi, T.D. Makris, R. Giorgi, N. Lisi, V. Contini and M. Falconieri. "Purification of MWCNTs grown on a nanosized unsupported Fe-based powder catalyst." *Diamond and Related Materials*, Vol. 16, no. 8, 2007, pp. 1565-70.

18. S.E. Baker, W. Cai, T.L. Lasseter, K.P. Weidkamp and R.J. Hamers. "Covalently Bonded Adducts of Deoxyribonucleic Acid (DNA) Oligonucleotides with Single-Wall Carbon Nanotubes: Synthesis and Hybridization." *Nano Lett.*, Vol. 2, no. 12, 2002, pp. 1413-1417.
19. T.I.T. Okpalugo, P. Papakonstantinou, H. Murphy, J. McLaughlin and N.M.D. Brown. "High resolution XPS characterization of chemical functionalised MWCNTs and SWCNTs." *Carbon*, Vol. 43, no. 1, 2005, pp. 153-61.

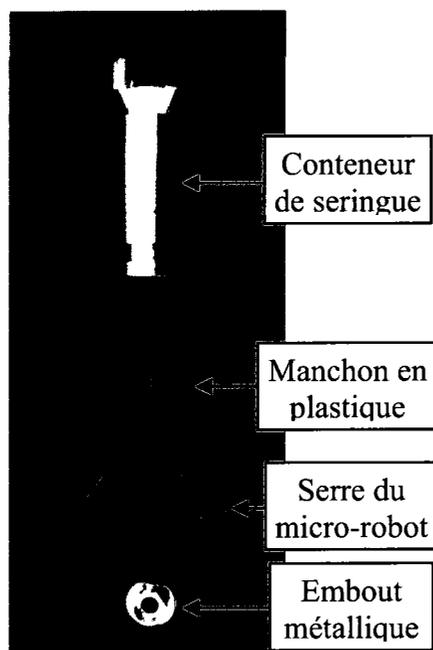
Annexe 2: Installation, fonctionnement et calibration de l'appareillage de FED-UV

Consignes de sécurité

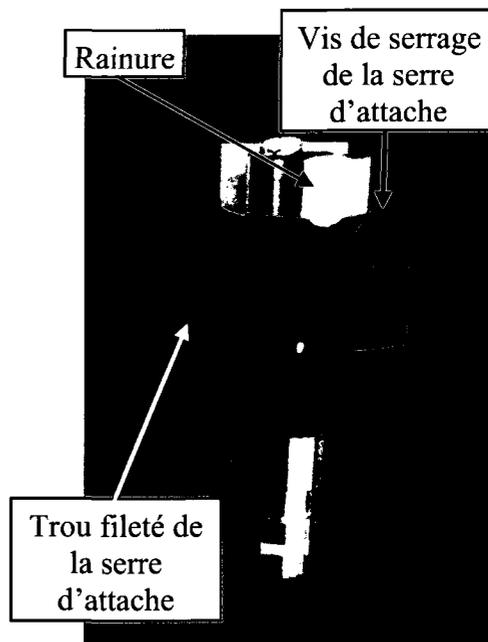
La lumière UV est potentiellement dommageable pour les yeux et la peau. Il est primordial de se protéger les yeux avec des lunettes de protection bloquant la lumière UV. Pour la peau, il est conseillé de couvrir les endroits pouvant être exposés par des vêtements, des gants, et de la crème solaire. Il faut aussi protéger les autres usagers du laboratoire des rayonnements UV réfléchis. Utiliser des écrans ceinturant le montage de FED-UV.

Installation de l'appareillage de FED-UV

1. Assembler le conteneur de la seringue sur la serre d'attache du micro-robot avec le manchon de plastique. Visser l'embout métallique sur le conteneur de la seringue. S'assurer que la vis de serrage de la serre d'attache est opposée à la rainure circulaire dans le conteneur de seringue. De plus, il faut s'assurer que le trou fileté de la serre d'attache du micro-robot est situé à la gauche de l'assemblage.

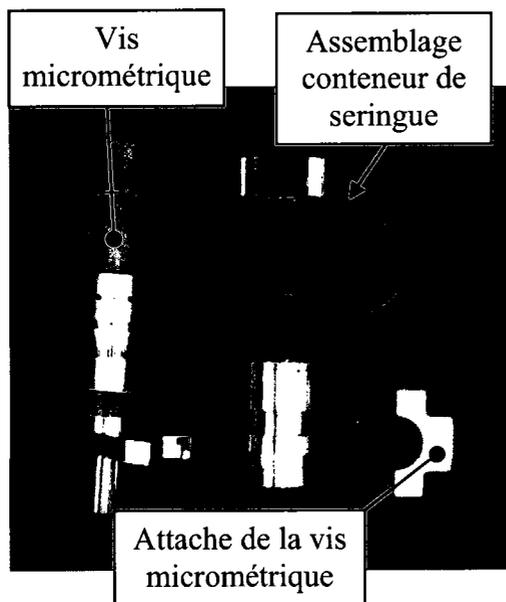


Pièces de l'assemblage du conteneur de la seringue sur la serre du micro-robot

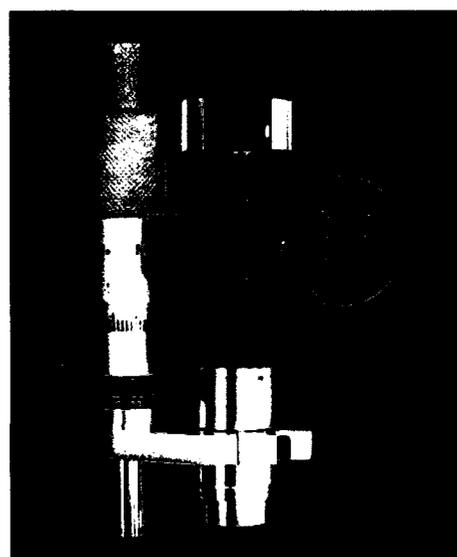


Assemblage du conteneur sur la serre du micro-robot

2. Assembler la vis micrométrique sur le conteneur de seringue.



Pièces de l'assemblage de la vis micrométrique



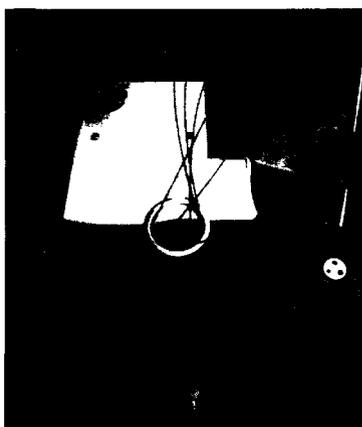
Assemblage de la vis micrométrique

3. Installer l'outil de déposition sur le micro-robot de déposition.

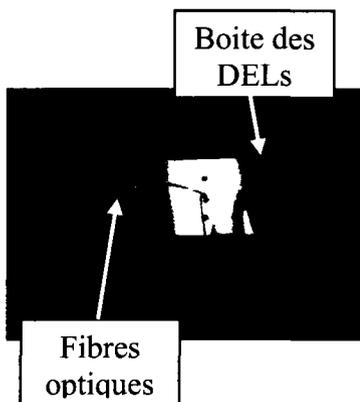


Outil de déposition installé sur le micro-robot de déposition

4. Passer les fibres optiques dans l'anneau sur le micro-robot de déposition. Retirer le couvercle de la boîte des diodes électroluminescentes (DELs) et visser les fibres optiques dans les trous prévus sur la boîte. Brancher les DELs à la source de courant (fil rouge positif et fil noir négatif)



Passer les fibres optiques dans l'anneau



Visser les fibres optiques dans le boîtier



Brancher les DELs sur la source de courant

5. Mettre un écran de carton devant la boîte des DELs pour masquer les rayonnements sortant de la boîte.
6. Protéger votre peau en portant un sarreau, des gants et en appliquant de la crème solaire.
7. Protéger vos yeux en portant des lunettes de laboratoire certifiées qui bloque les UVs.
8. Régler le courant alimentant les DELs sur la source de courant :
- 8.1. Régler le courant à 0,5 A
 - 8.2. Régler la tension à 11,4 V

9. S'assurer de l'émission d'un rayonnement UV par l'anneau des fibres optiques en utilisant un substrat phosphorescent. Ajuster la valeur du courant sur la source pour que l'ampérage soit de 0,5 A lorsque les DELs sont mises sous tension.



**Rayonnement UV sortant de
l'anneau des fibres optiques**

10. Fixer l'anneau des fibres optiques à l'outil de dépôt. Ne pas serrer la vis de calage de l'anneau sur la vis micrométrique.



**Anneau des fibres optiques sur
l'outil de dépôt**

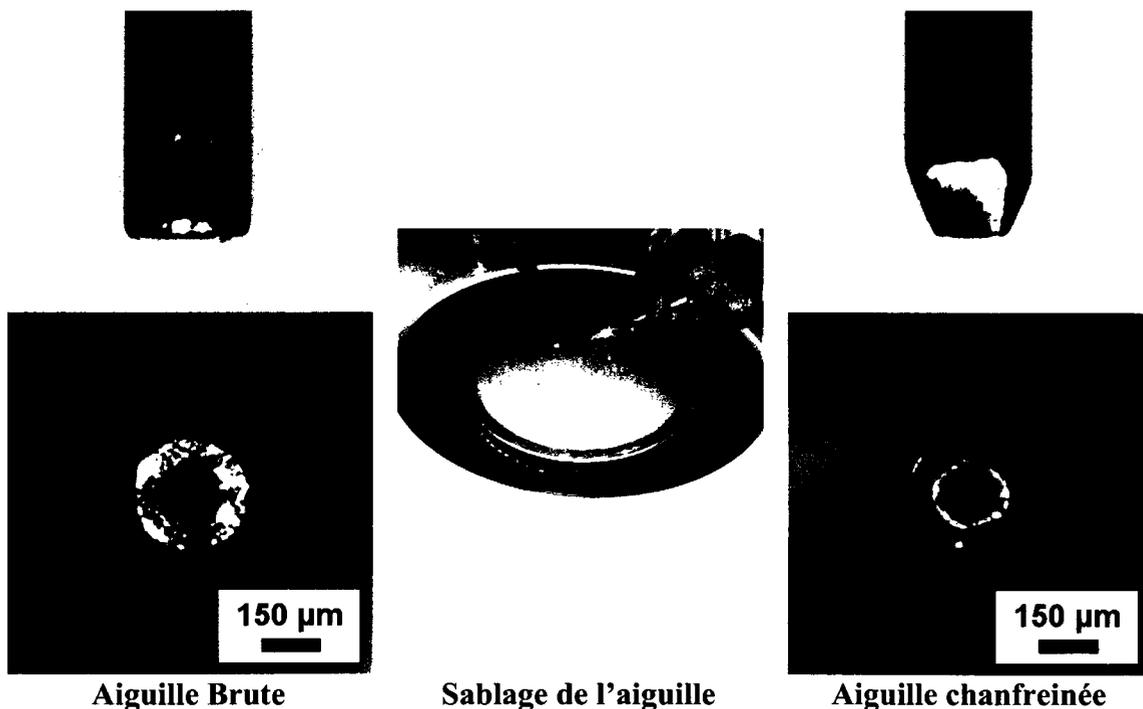
11. Sélectionner une aiguille de 0,25 pouces de longueur avec le diamètre voulu. Il faut ensuite sabler l'extrémité de la seringue pour obtenir un chanfrein. Utiliser une polisseuse rotative avec un papier 1200, une vitesse de 125 RPM et de l'eau pour lubrifier le papier. Pour faciliter la manutention de l'aiguille lors du sablage, utiliser un barillet de seringue de 10cc.

11.1. Déposer le bout de l'aiguille sur le papier sablé à angle sans appliquer de pression.

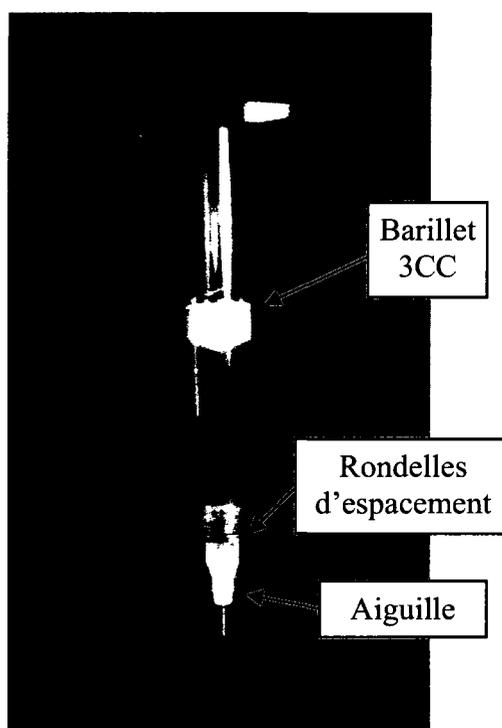
11.2. Tourner l'aiguille sur un tour complet autour de son axe en gardant le contact avec le papier sablé.

11.3. Vérifier l'état de votre chanfrein avec un microscope.

11.4. Recommencer jusqu'à ce que le chanfrein soit satisfaisant.



12. Visser l'aiguille sur le barillet de seringue. Retirer l'étiquette sur la seringue si elle est présente. Ajouter des rondelles d'espacement sur la seringue pour s'assurer d'un serrage entre le piston et la rondelle métallique vissée sur le conteneur de seringue. Insérer la seringue dans son conteneur et visser le piston sur l'assemblage.



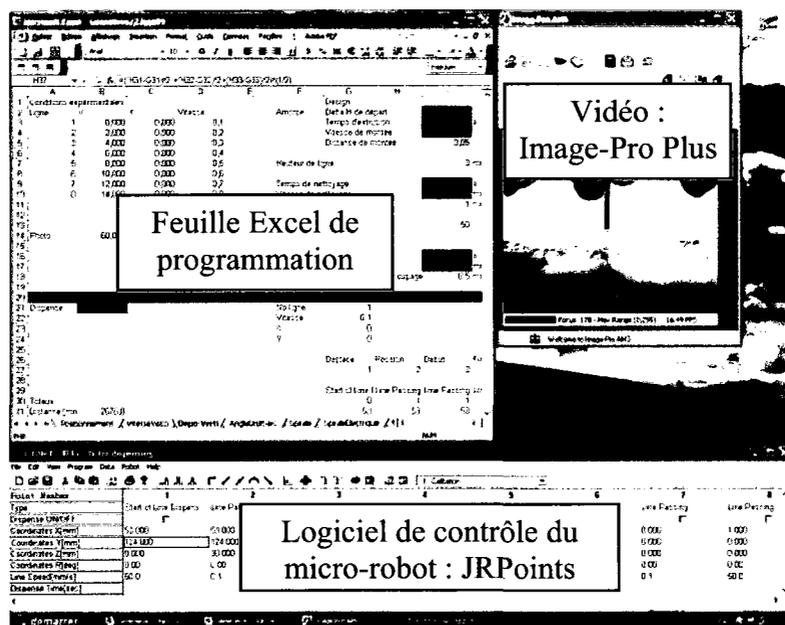
Pièces de l'assemblage du conteneur



Insertion de la seringue et installation du piston sur le conteneur de seringue

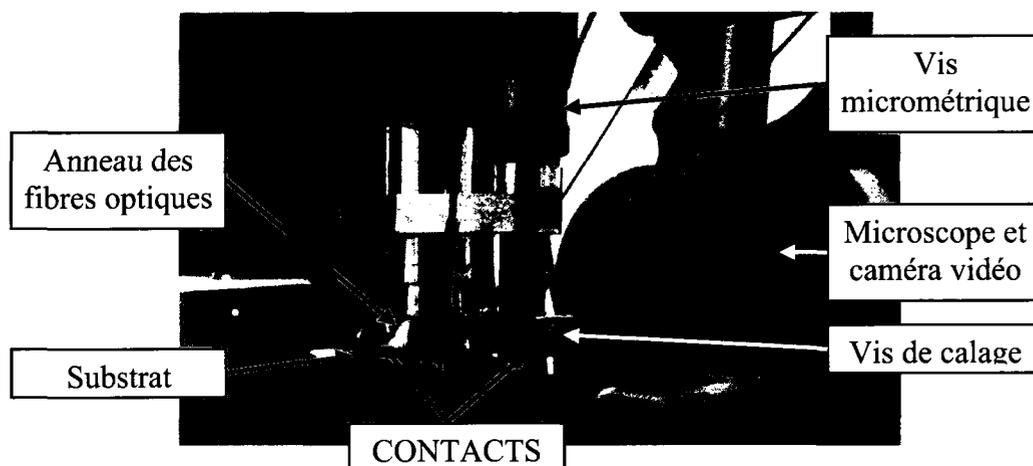
13. S'assurer de la verticalité de l'outil de déposition.
14. Mettre la caméra digitale sous tension.
15. Démarrer le logiciel Image Pro-Plus et effectuer les opérations suivantes :
- 15.1. Cliquer sur le bouton caméra pour lancer l'acquisition d'images.

- 15.2. Cliquer sur «Preview».
 - 15.3. Cliquer «AutoSet».
 - 15.4. Enlever l'histogramme dans le coin de la fenêtre d'affichage vidéo (appuyer sur le bouton de droite de la souris dans la fenêtre d'affichage vidéo et décocher «live histogram»).
 - 15.5. Sélectionner le «binning» de la prévisualisation en temps réel à 4x4.
 - 15.6. Régler le temps d'acquisition à environ 40 ms (l'acquisition devrait être de plus de 20 cadres par secondes).
16. Mettre sous tension le robot.
 17. Ouvrir le programme JR Points.
 18. Arranger les fenêtres des différents programmes comme montrés à la figure suivante:



Organisation des fenêtres de logiciels dans Windows

19. Initialiser le robot
20. Avec la fonction JOG, accoter le bout métallique de la seringue sur un substrat posé sur la table de déposition. Utiliser la caméra du microscope (Attention : le mouvement en z positif est vers le bas, il y a un risque de briser l'aiguille...)
21. Noter la position de contact en z , ainsi que la position de votre substrat selon les coordonnées x et y , dans votre programmation paramétrée avec le programme Excel.
22. Lorsque l'aiguille touche le substrat, appuyer le bout de la vis micrométrique sur le substrat. Glisser manuellement l'anneau des fibres optiques (comme la vis de calage n'est pas encore serrée) jusqu'à ce que les férules des fibres optiques sous l'anneau des fibres optiques soient en contact avec le substrat. Serrer la vis de calage dans cette position.



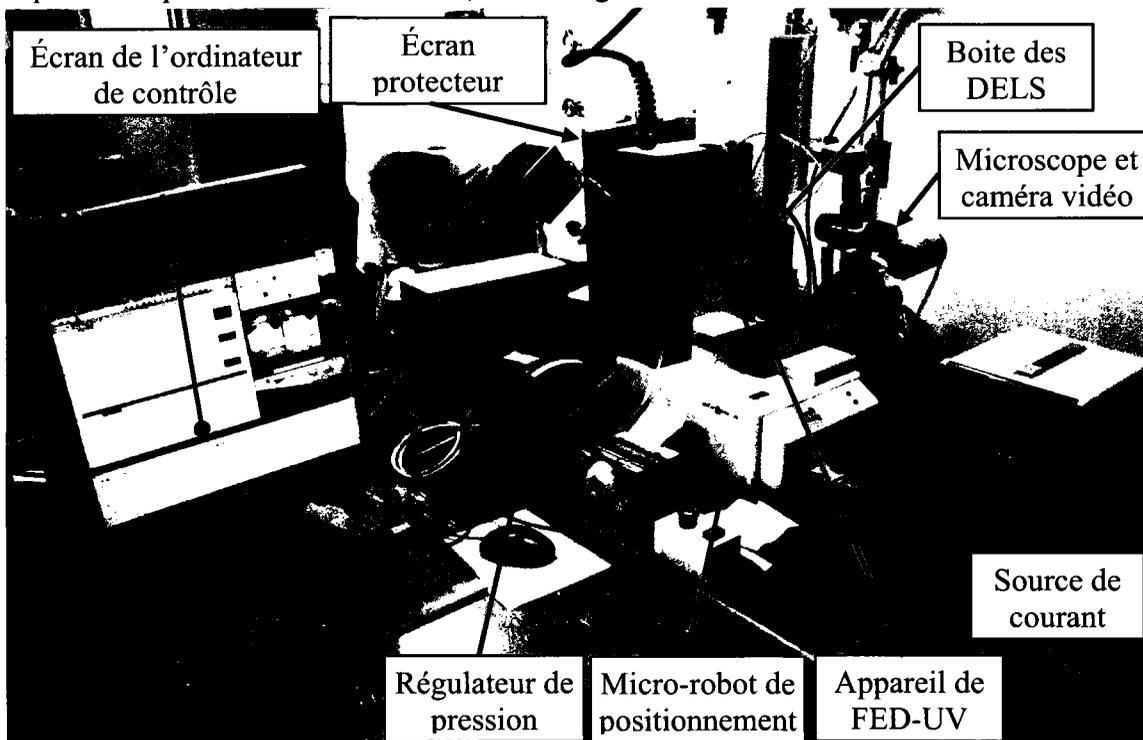
Ajustement de la vis micrométrique et de l'anneau des fibres optiques en contact avec le substrat.

23. Noter la position de la vis micrométrique.
24. Monter l'anneau des fibres optiques à l'aide de la vis micrométrique d'une distance calibrée ΔH_A . (voir «Procédures de calibration» plus bas)
25. Ajuster les vis de calage avec embout de nylon qui sont vissées sur l'anneau des fibres optiques afin de centrer l'anneau des fibres optiques par rapport à l'axe de l'appareil de FED-UV.



Centrer l'anneau des fibres optiques avec les vis de calage à embout de nylon

Après cette procédure d'installation, le montage devrait ressembler à ceci :



Montage expérimental pour la FED-UV

Opération de l'appareil de FED-UV

1. Programmer une déposition dans Excel avec les paramètres de vitesse et la position désirée de la déposition.
2. Sélectionner votre programme dans Excel et copier le dans le presse-papier. (Ctrl-C)
3. Dans le logiciel JRPoints :
 - 3.1. Créer un nouveau programme
 - 3.2. Placer votre curseur dans la case supérieure de la première colonne et cliquer une fois.
 - 3.3. Appuyer sur Ctrl-V deux fois pour coller votre programmation Excel dans le logiciel JRPoints correctement.
 - 3.4. Enregistrer le programme
 - 3.5. Dans le menu «Robot», sélectionner «send data»
4. Régler la pression d'extrusion sur le régulateur en fonction de votre calibration.
5. Extruder, manuellement, un peu de résine pour remplir l'aiguille en appuyant sur le déclencheur du régulateur situé sur le plancher.
6. Nettoyer le bout de l'aiguille avec de l'acétone en portant des gants de néoprène.
7. Lancer votre programmation à l'aide de JR Points
8. Lorsque la matière s'extrude de l'aiguille, mettre sous tension les DELs.

9. Éteindre les DELs lorsque le régulateur cesse d'appliquer une pression sur le mélange extrudé.

Procédures de calibrations :

Les procédures de calibrations suivantes permettent de déterminer les vitesses de déplacement de l'appareil de déposition pour obtenir un filament qui reproduit le plus possible le trajet de déplacement de l'aiguille d'extrusion. Après avoir effectué ces deux procédures, l'opérateur aura déterminé :

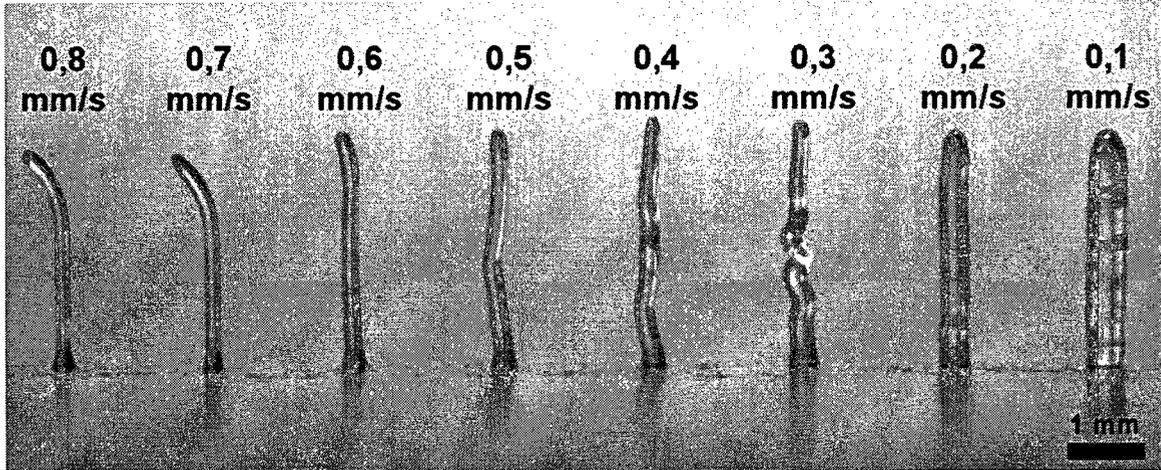
- la vitesse de déplacement optimale de l'appareil,
- la pression d'extrusion du filament,
- une distance de montée de l'anneau des fibres optiques ΔH_A

Procédure de calibration 1 : Fils verticaux

1. Installer le montage de FED-UV selon la procédure d'installation ci-haut.
2. Programmer une déposition de 8 lignes verticales avec des vitesses différentes selon l'algorithme suivant :
 - 2.1. Déplacer le micro-robot à une position (x, y) située au dessus de votre première ligne verticale (à $z = 0$) à une vitesse de 50 mm/s sans extruder de matière
 - 2.2. Descendre l'appareil de déposition selon l'axe Z pour mettre l'aiguille à une certaine distance Δz , du substrat de déposition.

- 2.3. Extruder une amorce de matière sur une distance verticale Δz_2 à une vitesse V_2 .
- 2.4. Extruder une ligne verticale sur une distance Δz_v à une vitesse V_v .
- 2.5. Lorsque l'outil atteint l'extrémité de la ligne verticale programmée de Δz_v de longueur, cesser l'extrusion de matière et éteindre les DELs.
- 2.6. Continuer de déplacer verticalement l'appareil de déposition sur une distance Δz_3 à une vitesse V_3 sans extruder de matière et sans éclairer avec les DELs UV pour séparer l'aiguille du bout du filament.
- 2.7. Déplacer l'appareil de déposition à $z = 0$ à une vitesse de 50 mm/s
- 2.8. Déplacer l'appareil de déposition à $x = 0$ et $y = 0$ à une vitesse de 50 mm/s
- 2.9. Effectuer un déplacement de la plateforme selon la direction X de 1 mm à une vitesse de 1 mm/s. Pendant ce déplacement qui dure 10 secondes, nettoyer l'aiguille avec un chiffon imbibé d'acétone.
- 2.10. Répéter 8 fois les étapes 2.1 à 2.10 pour différentes vitesses V_v en incrémentant la position en X de chaque fil vertical de 1 mm.

3. Après la déposition des 8 lignes, l'allure de la déposition sera la suivante :



Calibration de la vitesse et de la pression d'extrusion avec 8 fils verticaux

4. Sélectionner une vitesse de déposition selon les critères suivants :

- Le fil doit être droit
- Le fil doit avoir un diamètre semblable ou supérieur au diamètre interne de l'aiguille d'extrusion. Le gonflement lors de l'extrusion des matériaux viscoélastiques résultera en un diamètre supérieur au diamètre interne de l'aiguille d'extrusion.
- L'extrémité supérieure du fil doit rester droite. Si elle s'affaisse (par exemple : les fils 0,7 et 0,8 mm dans l'image ci-haut) la polymérisation du fil est incomplète. Cela signifie que la vitesse de déplacement de l'appareil est trop élevée pour la vitesse de polymérisation du fil.

5. Si aucun fil vertical n'est satisfaisant, recommencer la procédure avec une pression d'extrusion différente.

6. Si le fil polymérise à l'extrémité de l'aiguille d'extrusion, diminuer la distance de montée de l'anneau des fibres optiques ΔH_A .
7. Valeurs typiques des différents paramètres :

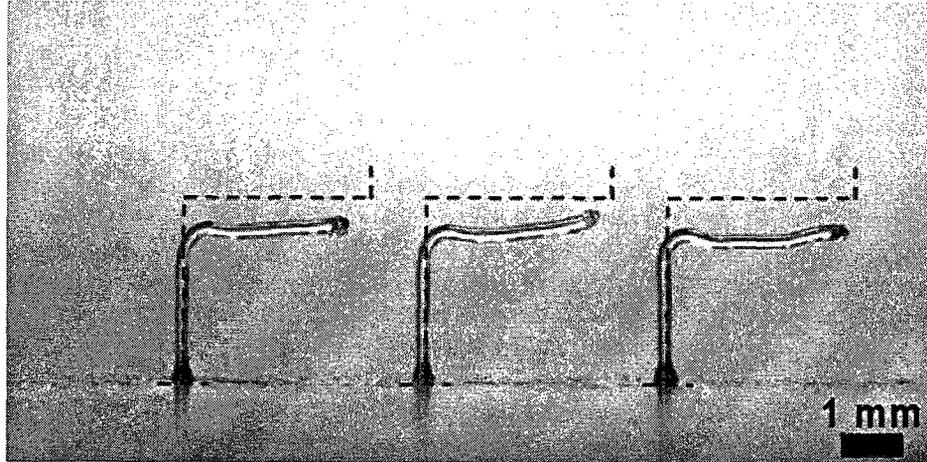
Variable	Valeur
Δz_1	0,025 mm
Δz_2	0,1 mm
V_2	0,1 mms
Δz_v	3 mm
V_v	variable
Δz_3	0,5 mm
V_3	0,1 mm/s
ΔH_A	2 à 6 mm

Procédure de calibration 2 : Angles droits

1. Installer le montage de FED-UV selon la procédure d'installation ci-haut.
2. Programmer une déposition de 3 lignes angles droits composées d'une ligne verticale et d'une ligne horizontale reliées par un arrondi sur 90°. Utiliser l'algorithme suivant :
 - 2.1. Déplacer le micro-robot à une position (x, y) située au dessus de votre première ligne verticale (à $z = 0$) à une vitesse de 50 mm/s sans extruder de matière
 - 2.2. Descendre l'appareil de déposition selon Z pour mettre l'aiguille à une certaine distance Δz_1 du substrat de déposition.

- 2.3. Extruder une amorce de matière sur une distance verticale Δz_2 à une vitesse V_2 .
- 2.4. Extruder une ligne verticale sur une distance Δz_v à une vitesse V_v .
- 2.5. Lorsque l'outil atteint l'extrémité de la ligne verticale programmée de Δz_v de longueur, continuer l'extrusion en effectuant un quart de cercle d'un rayon R .
- 2.6. Après la trajectoire courbe suivant un arc de cercle de 90° continuer l'extrusion sur une distance Δx_H selon la direction x à une vitesse V_H .
- 2.7. Lorsque l'outil atteint l'extrémité de la ligne horizontale programmée de Δx_H de longueur, cesser l'extrusion de matière et éteindre les DELs.
- 2.8. Déplacer verticalement l'appareil de déposition sur une distance Δz_3 à une vitesse V_3 sans extruder de matière et sans éclairer avec les DELs UV pour séparer l'aiguille du bout du filament.
- 2.9. Déplacer l'appareil de déposition à $z = 0$ à une vitesse de 50 mm/s
- 2.10. Déplacer l'appareil de déposition à $x = 0$ et $y = 0$ à une vitesse de 50 mm/s
- 2.11. Effectuer un déplacement de la plateforme selon la direction x de 1 mm à une vitesse de 1 mm/s. Pendant ce déplacement qui dure 10 secondes, nettoyer l'aiguille avec un chiffon imbibé d'acétone.
- 2.12. Répéter 2 fois les étapes 2.1. à 2.11. pour différentes vitesses V_v et V_H en incrémentant la position en X de chaque fil à angle droit.

3. Après la déposition des angles droits, l'allure de la déposition sera la suivante :



Calibration de la vitesse, de la pression et de la hauteur de l'anneau des DELs avec 3 fils à angle droit.

4. Sélectionner un hauteur du l'anneau des fibres optiques ΔH_A , une pression d'extrusion et une vitesse verticale V_v et horizontale V_H selon les critères suivants :
- Le fil doit respecter le plus possible la trajectoire de déposition
 - Le fil doit avoir un diamètre semblable ou supérieur au diamètre interne de l'aiguille d'extrusion. Le gonflement lors de l'extrusion des matériaux viscoélastiques résultera en un diamètre supérieur au diamètre interne de l'aiguille d'extrusion.
5. Si aucun fil vertical n'est satisfaisant, recommencer la procédure avec une pression d'extrusion différente, des vitesses différentes et aussi en ajustant la hauteur de l'anneau des fibres optiques ΔH_A .

6. Valeurs typiques des différents paramètres :

Variable	Valeur
Δz_1	0,025 mm
Δz_2	0,1 mm
V_2	0,1 mms
Δz_v	3 mm
V_v	variable
R	0,5 mm
Δx_H	3 mm
V_H	variable
Δz_3	0,5 mm
V_3	0,1 mm/s
ΔH_A	2 à 3 mm

Exemples de paramètres de FED-UV

Pour la résine NEA123T avec une aiguille de 150 μm de diamètre interne et l'appareillage existant, utiliser les paramètres suivants :

- Pression d'extrusion : 150 kPa,
- Hauteur de l'anneau des DELs : $\Delta H_A = 4$ mm,
- Vitesse de déplacement vertical : $V_v = 0,3$ mm/s,
- Vitesse de déplacement horizontal : $V_H = 0,3$ mm/s.

Annexe 3: Viscosimétrie capillaire des résines nanocomposites reliée à la fabrication par écriture directe assistée par UV

Objectif :

La procédure suivante permet de calculer la viscosité apparente des résines nanocomposites lors du procédé de FED-UV.

Hypothèses :

1. Les résines nanocomposites ont un comportement rhéologique d'un fluide à loi de puissance.
2. En utilisant un embout d'extrusion capillaire de 200 μm de diamètre interne et de 0,25 pouces de longueur, le ratio de la longueur sur le diamètre interne est d'environ 32. Ainsi, aucune correction ne sera faite pour les effets de bouts du capillaire.

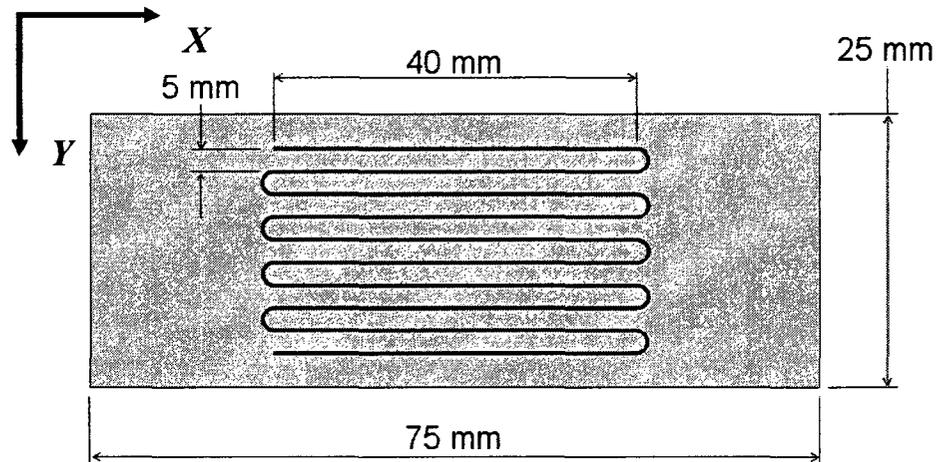
Matériel :

1. Station de déposition par FED-UV.
2. Embout de déposition de 200 μm de diamètre interne.
3. Barillet de 3cc contenant les résines nanocomposites à tester.
4. Microscope et logiciel d'analyse d'image.

Procédure :

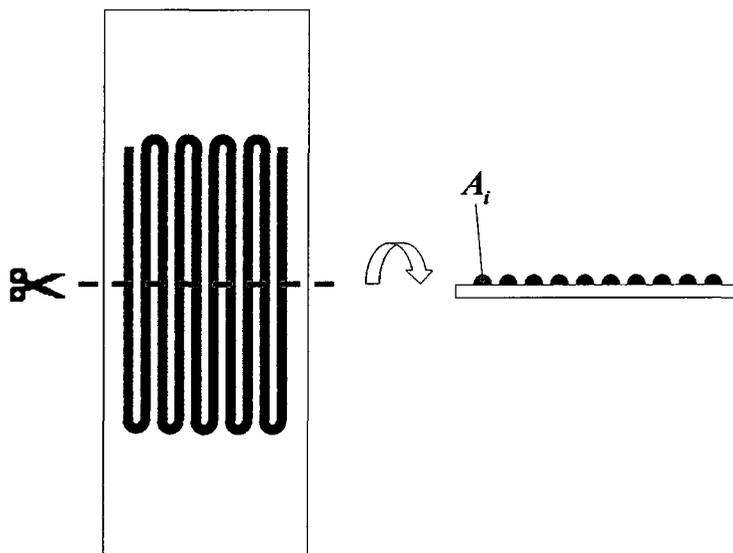
1. Choisir une pression d'extrusion $P_{appl,i}$.
2. Déterminer une vitesse de déposition V_i qui permet de déposer une ligne continue sur un substrat de verre par FED-UV.
3. Déposer de manière continue 10 lignes parallèles de matière sur un substrat à une pression d'extrusion ($P_{appl,i}$) et une vitesse de déplacement (V_i) par FED-UV.

Effectuer le trajet suivant :



Trajectoire de déposition de 10 lignes parallèles

4. Après déposition et polymérisation, couper les fibres au centre et prendre une photo au microscope des sections des filaments déposés. Pour ce faire, placer le substrat en position verticale sous un microscope ayant une grande distance de travail.



Coupe des lignes déposées et prise de photo de la section des lignes

5. Mesurer l'aire des filaments déposés (A) à l'aide du logiciel Image-Pro Plus.
6. Noter les données suivantes
- Le rayon du capillaire (R)
 - La longueur du capillaire (L)
 - La pression appliquée (P_{appl})
 - La pression atmosphérique lors de la déposition (P_{atm})
 - La vitesse de déplacement de l'appareil de FED-UV (V)
 - L'aire moyenne du filament déposé sur 10 lignes (A).

Plan d'expérience

L'algorithme doit être répété i fois pour différentes couples de pression/vitesse ($P_{appl,i}, V_i$) pour voir l'effet de la variation du taux de cisaillement apparent ($\dot{\gamma}_{app}$) sur la viscosité apparente (η_{app}). Voici une liste de pression suggérée : 0,35 MPa, 0,7 MPa, 1,05 MPa, 1,4 MPa et 1,75 MPa.

Calculs

1. Pour les i couples pression/vitesse différents ($P_{appl,i}, V_i$), calculer le débit volumique (Q_i) en multipliant l'air du filament (A_i) par la vitesse de déplacement (V_i) de l'appareil de FED-UV

$$Q_i = A_i \cdot V_i$$

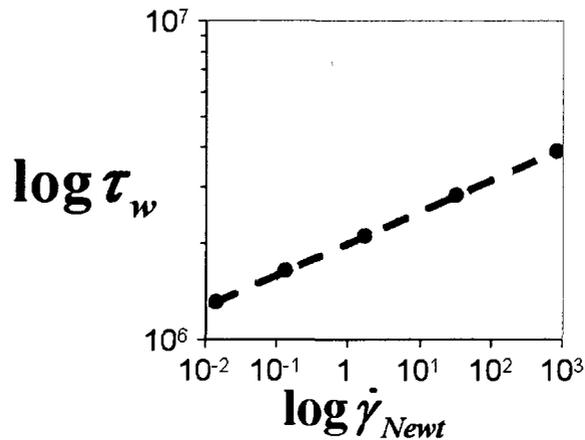
2. Calculer le taux de cisaillement newtonien au mur ($\dot{\gamma}_{Newt,i}$) avec le débit volumique (Q_i) et le rayon du capillaire (R)

$$\dot{\gamma}_{Newt,i} = \frac{4Q_i}{\pi R^3}$$

3. Calculer la contrainte de cisaillement au mur ($\tau_{w,i}$) avec la pression appliquée ($P_{appl,i}$), la pression atmosphérique (P_{atm}), la longueur du capillaire (L) et le rayon du capillaire (R).

$$\tau_{w,i} = \frac{P_{appl,i} - P_{atm}}{2(L/R)}$$

4. Représenter les points calculés pour les i couples pression/vitesse différents $(P_{appl,i}, V_i)$ sur un graphique Log-Log en posant le taux de cisaillement Newtonien $(\dot{\gamma}_{Newt})$ en abscisse et la contrainte de cisaillement au mur (τ_w) en ordonnée.



Graphique Log-Log de la contrainte de cisaillement au mur en fonction du taux de cisaillement newtonien au mur.

5. Déterminer les paramètres de la loi de puissance de la résine nanocomposite selon l'équation suivante :

$$\tau_w = m(\dot{\gamma}_{Newt})^n$$

Le paramètre m correspond à l'ordonnée à l'origine et le paramètre n est l'index de loi de puissance. L'index de loi de puissance est calculé avec la pente de la droite de la contrainte de cisaillement apparent au mur en fonction du taux de cisaillement apparent au mur sur le graphique Log-Log, tel que :

$$n = \frac{\log \tau_{w,j} - \log \tau_{w,i}}{\log \dot{\gamma}_{Newt,j} - \log \dot{\gamma}_{Newt,i}}$$

6. Effectuer la correction Rabinowitch du taux de cisaillement au mur avec la relation suivante :

$$\dot{\gamma}_W = \dot{\gamma}_{Newt} \left(\frac{3+b}{4} \right)$$

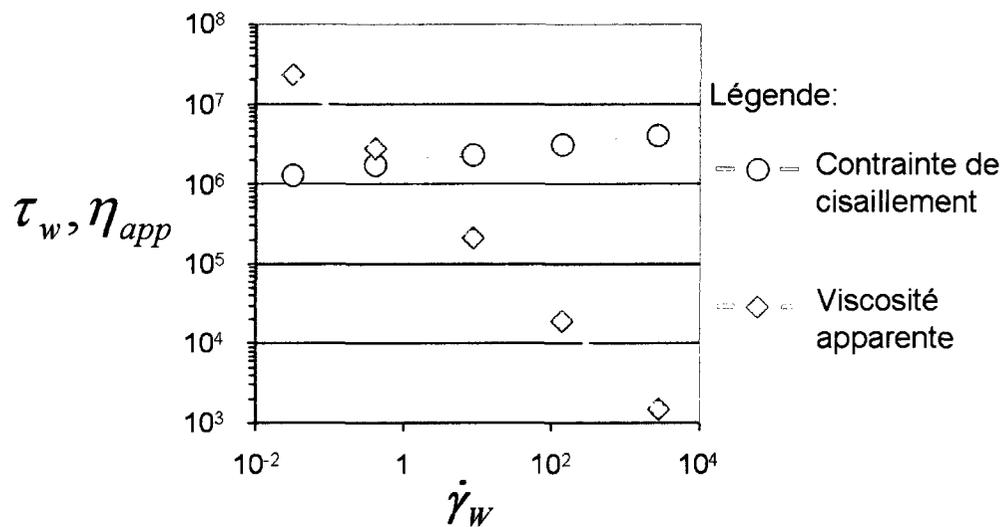
Le paramètre b est calculé avec l'inverse de l'index de la loi de puissance n , tel que :

$$b = \frac{1}{n} = \frac{d \log(\dot{\gamma}_{Newt})}{d \log(\tau_W)}$$

7. Calculer la viscosité apparente reliée au procédé η_{app} , avec :

$$\eta_{app} = \frac{\tau_W}{\dot{\gamma}_W}$$

8. Représenter les données sur un graphique Log-Log comprenant le taux de cisaillement corrigé ($\dot{\gamma}_w$) en abscisse et la contrainte de cisaillement au mur en ordonnée (τ_w) ainsi que la viscosité apparente (η_w) en deuxième abscisse.



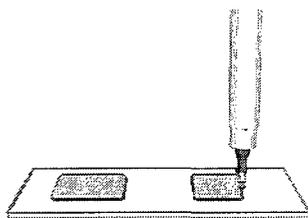
Graphique de la contrainte de cisaillement apparente et de la viscosité apparente en fonction du taux de cisaillement au mur apparent

Référence

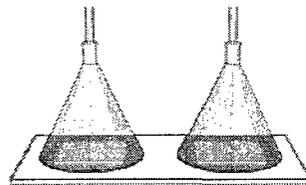
J. Bruneaux, D. Therriault, et M. C. Heuzey, "Micro-extrusion of organic inks for direct-write assembly," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 18, no. 11, pp. 115020 (11 pp.), 2008.

Annexe 4: Fabrication de l'échantillon de micro poutre et procédure de test pour la caractérisation mécanique

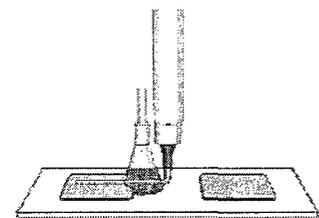
Un échantillon mécanique de micro poutre est composé de deux films sur un substrat sur lesquels sont déposés trois fibres par FED-UV. Un schéma de la procédure est présenté à la figure suivante :



1- Dépôt de deux films



2- Polymérisation des films sous UV

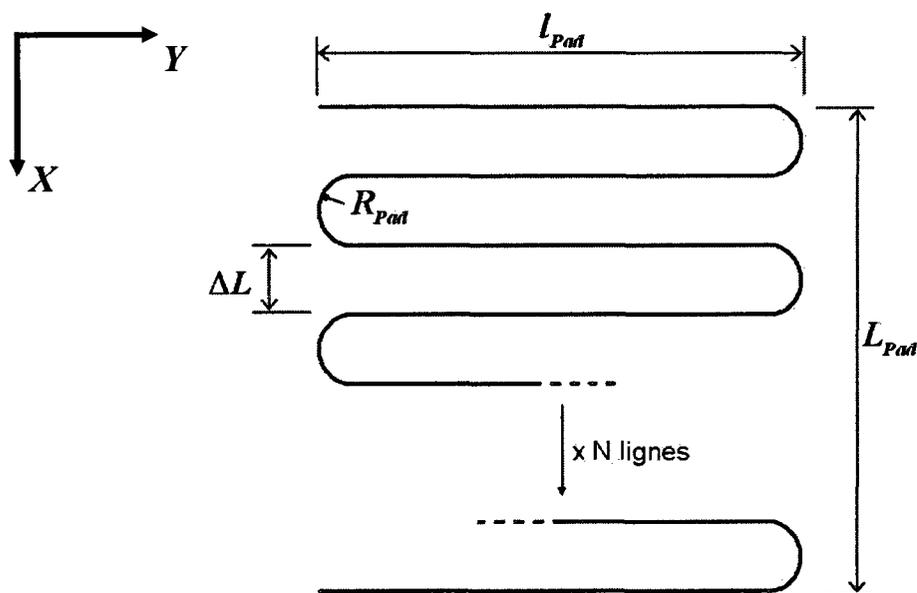


3- Dépôt d'une fibre par FED-UV

Algorithme de déposition des films :

1. Déplacer le micro-robot à une position (x, y) située au dessus du coin supérieur gauche du premier film (à $z = 0$) à une vitesse de 50 mm/s sans extruder de matière
2. Descendre l'appareil de déposition selon Z pour mettre l'aiguille à une certaine distance Δz_p du substrat de déposition.
3. Extruder de la matière sans appliquer de rayonnement UV selon un trajet de lignes parallèles. Les changements de direction aux extrémités de chaque ligne parallèle doivent être en arrondi (rayon R_{pad}) pour ne pas que le robot arrête entre chaque changement de direction. La vitesse de déposition (V_{pad}) et la distance entre les fils

(ΔL) doivent être ajustées pour obtenir l'épaisseur de film voulue. Le nombre de lignes parallèles (N) doit être ajusté pour obtenir les dimensions du film désirées ($L_{Pad} \times l_{Pad}$). Le trajet peut être représenté par le dessin suivant :

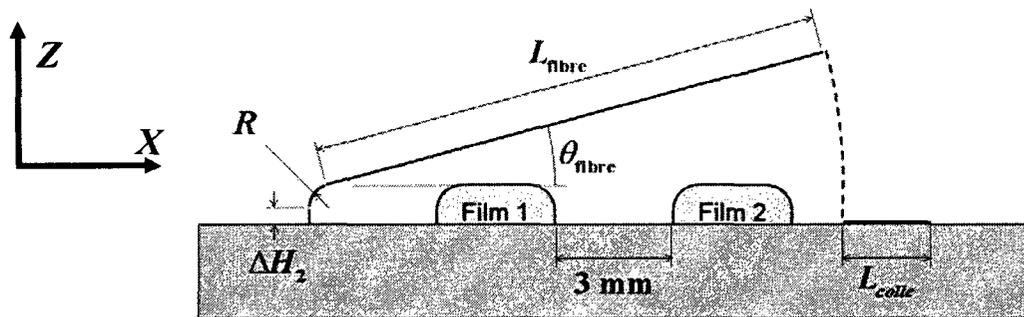


Écriture d'un film pour un échantillon de fibres

4. Positionner l'appareil de déposition au dessus du film et allumer l'éclairage UV afin de polymériser le film.
5. Répéter les étapes 1 à 5 pour un deuxième film en laissant une séparation de 3 mm entre les films selon la direction X . Positionner le second film aux mêmes coordonnées selon l'axe Y .

Déposition des fibres :

Le trajet du micro-robot de positionnement pour la déposition d'une fibre au dessus des films est présenté à la figure suivante :



Légende: Trajet avec extrusion: ———
Trajet sans extrusion: - - - - -

Écriture d'un film pour un échantillon de fibres

Algorithme de déposition des fibres :

1. Sans extruder de matière, positionner l'appareil de déposition à une distance de 3 mm de l'extrémité du film 1 selon la direction X et 0,5 mm du côté du film selon la direction y . Laisser l'appareil à $z = 0$ mm.
2. Descendre l'appareil de déposition selon Z pour mettre l'aiguille à une certaine distance Δz_1 du substrat de déposition.
3. Allumer l'éclairage UV.
4. Extruder une amorce de matière sur une distance verticale Δz_2 à une vitesse V_2 .

5. Lorsque l'outil atteint l'extrémité de la ligne verticale programmée de Δz_2 de longueur, continuer l'extrusion en effectuant une portion de cercle d'un rayon R . La longueur de l'arc de cercle doit être de $90 - \theta_{\text{fibre}}$ degrés. La vitesse de déplacement du micro-robot durant l'extrusion de l'arc de cercle est de V_{fibre} .
6. Après la trajectoire courbe suivant un arc de cercle de $90 - \theta_{\text{fibre}}$ degrés, continuer l'extrusion dans le plan XZ pour faire une ligne d'une distance L_{fibre} à une vitesse V_{fibre} . La fibre a un angle de θ_{fibre} degrés par rapport au substrat.
7. Lorsque l'outil atteint l'extrémité de la fibre extrudée, arrêter l'extrusion de matière.
8. Déplacer l'appareil de déposition dans le plan xz pour retourner au substrat à une distance de Δz_F du substrat de déposition à une vitesse V_{fibre} . La trajectoire suivie est un arc de cercle ayant un rayon de L_{fibre} .
9. Lorsque l'appareil atteint sa position près du substrat (à la fin de l'arc de cercle), recommencer l'extrusion de matière et effectuer un déplacement de L_{colle} selon la direction X en s'éloignant du film 2 à une vitesse de V_{fibre} .
10. Lorsque l'outil atteint l'extrémité de la ligne horizontale programmée de L_{colle} de longueur, cesser l'extrusion de matière et éteindre les DELs.
11. Déplacer verticalement l'appareil de déposition sur une distance Δz_3 à une vitesse V_3 sans extruder de matière et sans éclairer avec les DELs UV.
12. Déplacer l'appareil de déposition à $z = 0$ à une vitesse de 50 mm/s

13. Déplacer l'appareil de déposition à $x = 0$ et $y = 0$ à une vitesse de 50 mm/s
14. Effectuer un déplacement de la plateforme selon la direction X de 1 mm à une vitesse de 1 mm/s. Pendant ce déplacement qui dure 10 secondes, nettoyer l'aiguille avec un chiffon imbibé d'acétone.
15. Répéter 2 fois les étapes 1 à 14 en incrémentant la position en y de chaque fibre de 1 mm.
16. Valeurs typiques des différents paramètres :

Variable	Valeur
Δz_F	Diamètre interne de l'aiguille
R_{pad}	$\Delta L/2$
V_{pad}	variable
ΔL	variable
N	Variable ($\sim L_{pad}/\Delta L$)
L_{pad}	3 mm
l_{pad}	3 mm
Δz_1	0,025 mm
Δz_2	0,1 mm
V_2	0,1 mms
R_{fibre}	0,2 mm
V_{fibre}	variable
L_{fibre}	12,5 mm
θ_{fibre}	15°
L_{colle}	3 mm
Δz_3	0,5 mm
V_3	0,1 mm/s
ΔH_A	variable

Test mécanique sur un échantillon de fibre sous DMA

1. Installer l'appareil pour le test des films («film clamp») et faire la calibration.
2. Installer l'échantillon dans les mords de l'appareil de test.
3. Couper les fibres extérieures et conserver seulement la fibre centrale.
4. Sélectionner le mode de fonctionnement «Controlled Force Mode»
5. Programmer la procédure de test suivante :
 - 5.1. Appliquer une précharge de 0,01N
 - 5.2. Atteindre la température de 20°C
 - 5.3. Faire une isotherme de température à 20°C pendant 1 minute
 - 5.4. Appliquer une rampe de force prédéterminée
 - 5.5. Après le test, mesurer le temps à la rupture
 - 5.6. Si le temps à la rupture est supérieur ou inférieur à 20 ± 2 secondes, ajuster la rampe de force en conséquence.
6. Lancer le test
7. Lorsque la température du test est atteinte, ouvrir l'enceinte et photographier l'échantillon de très près pour pouvoir mesurer la longueur initiale de l'échantillon (l_0) par analyse numérique de l'image.

Notes :

1. Cette procédure de test est inspirée des normes ASTM D3822 et C1557 qui ont été conçus pour des matériaux au comportement élastique. Par contre, pour les matériaux viscoélastiques, les propriétés mécaniques dépendent du taux de déformation. L'application d'une rampe de force ne permet pas de bien contrôler le taux de déformation. Il faudra alors modifier la procédure pour obtenir un taux de déformation constant.
2. La longueur initiale de l'échantillon (l_0) est mesuré sur la photo de l'échantillon. Prendre la longueur de l'échantillon entre les deux films de polymères.

Annexe 5: Tridimensional microstructures of SWCNT reinforced polymer nanocomposite by means of a microfluidic infiltration approach

Louis Laberge Lebel¹, Brahim Aissa², My Ali El Khakani², Daniel Therriault¹

¹ Center for applied research on polymers and composites (CREPEC), Department of Mechanical Engineering, École Polytechnique de Montréal, P.O. Box 6079, Station “Centre-Ville”, Montreal, Canada, H3C 3A7,

Email: louis.laberge-lebel@polymtl.ca

² Institut de la recherche Scientifique, INRS–Énergie, Matériaux et Télécommunications, 1650 Lionel-Boulet Blvd, Varennes, Québec, Canada, J3X 1S2

ABSTRACT

Three-dimensional (3D) microstructures of single walled carbon nanotube (C-SWNT)/polymer nanocomposite are fabricated by the infiltration of 3D microfluidic networks. The microfluidic network was first fabricated by direct-write assembly which consists of the robotised deposition of fugitive ink filaments on an epoxy substrate to form a 3D microstructured network. After encapsulation of the deposited structure with an epoxy resin, the fugitive ink was removed by heating, resulting in a 3D network of microchannels. This microfluidic network is then infiltrated by an ultraviolet (UV) - curable polymer loaded with C-SWNTs. The C-SWNTs were produced by the UV-laser ablation method, physico-chemically purified and dispersed in a polymer matrix using

ultrasonic treatment in dichloromethane. The C-SWNTs were characterized by microRaman spectroscopy. The infiltrated nanocomposite (i.e., the C-SWNT reinforced polymer) is then cured under UV exposure and post-cured. The manufactured 3D microstructures were rectangular sandwich beams having an epoxy core and unidirectional nanocomposite fibers placed parallel to the beam axis, on both sides of the core. Flexural mechanical tests were performed on empty, pure resin and nanocomposite microfluidic beams using a dynamic mechanical analyzer. The achieved nanocomposite beams were found to show an increase of 5% in the storage modulus and more than 50% increase in the loss modulus, under 30°C compared to the pure resin beams. The nanocomposite infiltration of microfluidic networks is shown to be a promising approach to achieve 3D nanocomposite microstructures.

INTRODUCTION

Single-walled carbon nanotubes [1, 2] (C-SWNT), with their high aspect ratio and their excellent mechanical [3] and electrical [4] properties, are prime candidates to improve the mechanical and electrical characteristics of polymer nanocomposites, opening thereby new prospects for their application in various fields such as strain and damage sensing [5], electroactive shape-memory polymers [6], electrostatic discharge and electro-magnetic radio interference protection[7].

Several challenges have to be addressed in order to obtain a functional product using C-SWNTs reinforced polymer nanocomposites. First, the nanotubes have to be purified and appropriately dispersed in the polymer matrix. Moreover, a chemical interaction between the host polymer and the C-SWNTs is necessary to ensure their

appropriate anchoring with the polymer. Finally, the spatial orientation and disposition of the axisymmetric reinforcement in a final product should be controlled for optimal mechanical reinforcement. To orient C-SWNTs, shear flow [8] and electromagnetic fields [9, 10] have proven their efficiency. Those strategies are employed in various manufacturing techniques. To constrain C-SWNT orientation in 2D, compression molding of films or solvent casting of films techniques are employed. To constrain the nanotube orientation in 1D, film extrusion, fiber spinning [11] and stretching, and fiber electrospinning [12] are among the used approaches. Nevertheless, none of these techniques is able to directly produce a final product with spatial control in three dimensions on the orientation and localization of the nanotube reinforcement. In general, additional subsequent manufacturing steps are necessary to tailor the disposition of the nanocomposite films (or fibers). In this paper, we propose an original process permitting the directed and localized infiltration C-SWNT/polymer nanocomposites into a 3D-microfluidic network. The fugitive ink is used to manufacture (by means of the direct-write method [13]) a 3D microfluidic scaffold network. On the structural level, stress concentration will not occur owing to the circular cross-section of the produced microfluidic channels. By infiltrating the scaffold network by a C-SWNT/polymer nanocomposite and subsequently curing it through its exposure to UV radiation, we were able to achieve 3D nanocomposite microstructures of which dimensions and spatial layout can be tailored at will. In particular, the mechanical properties of the fabricated 3D nanocomposite beams were characterized by means of a dynamic mechanical analyzer (DMA).

EXPERIMENTAL

The manufacturing process of the microfluidic infiltrated beams is illustrated in figure 1. Fugitive ink filaments (diameter of $\sim 200 \mu\text{m}$ and length of 30 mm) were deposited on a $400 \mu\text{m}$ thick epoxy slide (Epon 828 / Epikure 3274, Miller-Stephenson Chemical Co.). The parallel eleven filaments were joined at their ends in order to facilitate the infiltration process. The filament's fugitive ink [14] is a binary mixture of microcrystalline wax (weight-average molecular weight $M_w = 1450 \text{ g mol}^{-1}$, SP 18, Strahl & Pitsch) and a lower M_w organic phase ($M_w = 840 \text{ g mol}^{-1}$, Vaseline petroleum jelly, Lever Pond's). The deposition system is composed of a computer controlled robot (I & J2200-4, I & J Fisnar) that moves a dispensing apparatus (HP-7X, EFD) along the x, y and z axis. The velocity of the dispensing apparatus was 5 mm/s and the needle was located at $\sim 340 \mu\text{m}$ over the substrate.

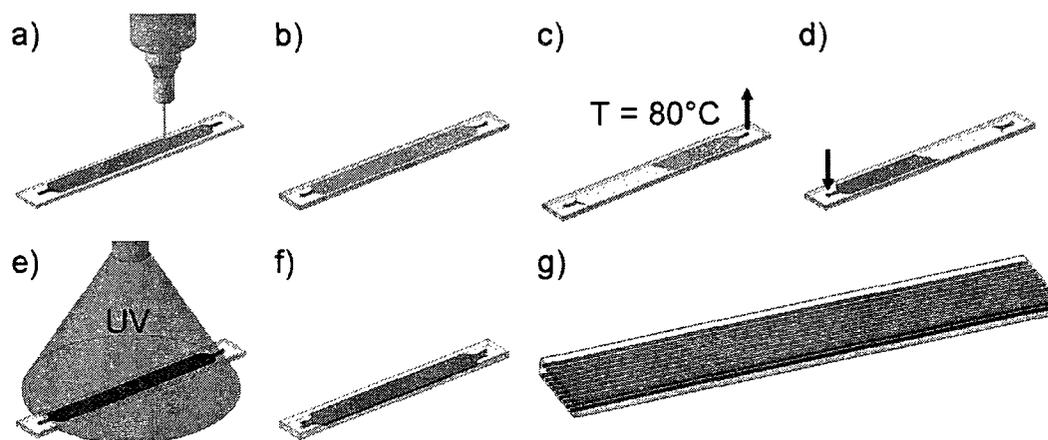


Figure 1. Manufacturing of a microfluidic infiltrated beam: a) Direct-write of fugitive ink filaments on a epoxy slide; b) encapsulation of the network using epoxy resin; c) removal of the liquefied fugitive ink; d) infiltration of the network by the nanocomposite reinforcement; e) UV-curing of the reinforcement; f) repeat a) to e) for the other side of the beam; g) cut and grind beam to final dimensions.

The deposited filaments were then encapsulated into epoxy resin. The ink was removed from its epoxy sheath by annealing the whole construction at 80°C and applying vacuum pressure to the liquefied fugitive ink. Another microfluidic network having the same characteristics was deposited on the other side of the epoxy slide. The microstructure obtained is a 1.5 mm thick beam; having 11 cylindrical microfluidic channels located at 200 μm each side of the longitudinal center plane. The microfluidic beam manufacturing procedure duration is around 2 days because of the long polymerization time of the epoxy matrix (24 hours). This processing time could be significantly reduced by using a faster curing encapsulation matrix since the total deposition time is only of a few minutes.

C-SWNTs were produced by pulsed laser vaporization technique [15] using an excimer KrF laser ($\lambda = 248$ nm, $t = 15$ ns, $E = 100$ mJ/pul, $f = 30$ Hz). The C-SWNT material is obtained by ablating a Co/Ni doped graphite pellet (0.6% /0.6% atm.) at temperature around 1150 °C under argon atmosphere (~ 500 Torr). A one step acidic treatment is used to dissolve metal catalysts and amorphous carbon. In this procedure, the collected soot sample containing the C-SWNTs was placed in a HNO₃ (3 Mol) solution. After ultrasonication (20 min/60W), the solution was refluxed at 130°C for 5 hours and the suspension was filtered using a 0.2 μm porous PTFE (polytetrafluoroethylene) membrane and rinsed with deionized water. After washing with water and drying the sample, a black thin mat of purified C-SWNTs was obtained.

The Raman spectroscopy measurements were performed using the 514.5 nm (2.41 eV) wavelength of an Ar⁺ laser focused with a spot size of ~1 μm (microRaman,

Renishaw Imaging Microscope WireTM). To prevent the modification of the sample by photodecomposition, an exiting laser power lower than 1 mW was used. The Raman spectra were acquired with a backscattering geometry, at room temperature, in the 100–2000 cm⁻¹ region.

The commercially available resin used for the fabrication of our nanocomposites is polyurethane containing a UV photo-initiator and a heat catalyst (NEA123MB, Norland Products). Purified C-SWNTs are dispersed in 30ml of dichloromethane (DCM) solvent using an wand-type pulsed ultrasonic processor (Model CP750, Cole Parmer) for 15 minutes at an intensity of 50% (Pulses: 0,5 s, ON / 5 s OFF). The necessary amount of UV-curing polymer is then added to obtain a 1wt% nanocomposite and ultrasonicated for another 15 minutes at an intensity of 50%. The mixture is then poured into 3cc syringe barrels (3cc Disposable Reservoir System, EFD). The solvent is evaporated by placing the syringes in a vacuum oven at room temperature and 12 in Hg vacuum for ~ 2 days, followed by a 27 in Hg vacuum at 35°C for 3 days. The quality of the mixing was observed under optical microscope (BX-61, Olympus).

Three microfluidic beams were infiltrated with the pure polyurethane resin and 3 others were infiltrated with the C-SWNT/Polyurethane nanocomposite liquid resin. All injections were done at a pressure of 70 kPa. Shortly after the filling of the channels, the beam was exposed to 365 nm ultraviolet light provided by a UV led (NCSU033A(t), Nichia America) during 20 s.

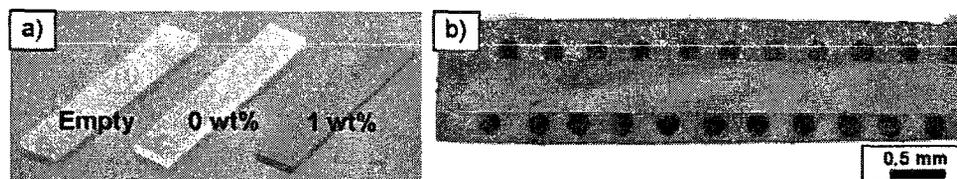


Figure 2. Morphology of the microfluidic infiltrated beams: a) empty, pure polyurethane infiltrated (0 wt%), and C-SWNT/polyurethane nanocomposite infiltrated (1 wt%); b) representative cross-section of a beam infiltrated with the nanocomposite, the black dots are the infiltrated channels.

Empty, resin- and nanocomposite-filled beams were post-cured at 100°C for 1 h. They were cut, grinded and polished to test dimensions of ~ 30mm x 5mm x 1.5mm (see figure 2). The obtained mechanical test coupons were tested under a dynamic mechanical analyser (DMA 2980, TA instruments) equipped with a three-point bending clamp. A temperature scan with a temperature ramp of 4°C/min was performed at frequency of 10 Hz and amplitude of 15 μm to obtain the storage and loss modulus, calculated using the overall dimensions of the cross-section of the microfluidic beams. The beam cross-sections were analyzed under optical microscopy using the Image-Pro Plus software (Version 5.1.0.20, Media Cybernetics Inc).

RESULTS AND DISCUSSION

Raman spectrum (figure 3) of the purified C-SWNTs has shown clear scattering peaks appearing in the low (100-300 cm^{-1}) and high (1200-1600 cm^{-1}) frequency regions, corresponding to the radial breathing mode (RBM) and the tangential vibrations, respectively. Conspicuous RBM peak centered 182 cm^{-1} is attributed to the strong presence of C-SWNTs having a mean diameter of 1.23 nm.

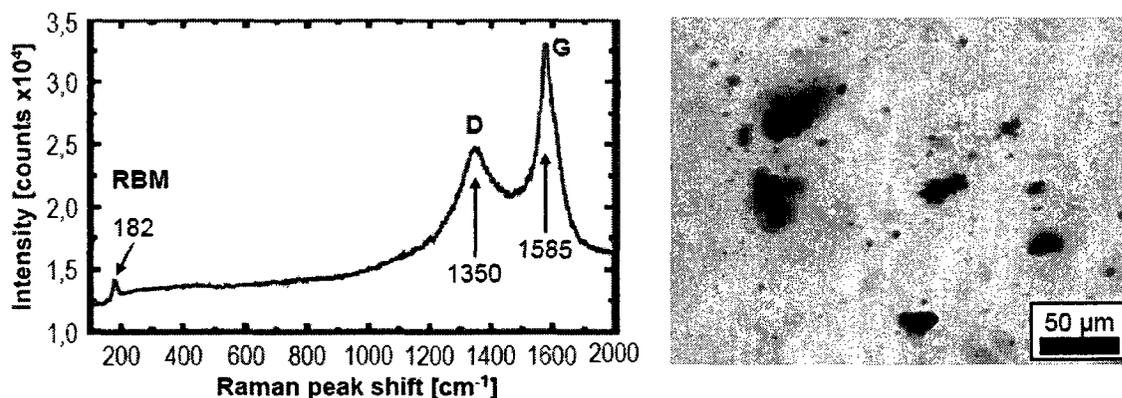


Figure 3. Left image show the Raman spectrum of the purified C-SWNT. Right image show aggregates in the nanocomposite.

Infiltration speeds were approximately the same for all of the pure and the nanocomposite resins. This suggests that their viscosities were in the same range because the microfluidic channels geometry and the injection pressure were the same for all the infiltrated microfluidic beams. Incorporating high aspect-ratio C-SWNTs in a matrix has been reported to induce an increase of the resin viscosity even at small loadings because a rheologic percolation network is created [16]. Since we were not able to notice any significant viscosity change in our 1 wt% loaded nanocomposites, and because aggregates inside the polyurethane matrix have been observed (figure 3), we might speculate that the C-SWNTs incorporation using ultrasonic treatment is not sufficient to exfoliate and disperse the reinforcement adequately throughout the polyurethane matrix.

The complex flexural modulus (storage and loss moduli) of the different beam configurations are presented in figure 4 for two different temperature ranges. The measured T_g of the pure polyurethane and the pure epoxy resins were $\sim 30^\circ\text{C}$ and $\sim 65^\circ\text{C}$ (vertical lines in figure 3), respectively. The pure resin infiltrated microfluidic beam and

the empty microfluidic beam have similar mechanical behavior during temperature scan. This is attributed to the negligible reinforcement provided by the pure polyurethane resin fibers.

In the low temperature range (0 to 30°C), a mean storage modulus increase of 5% is observed for the 1wt% C-SWNT infiltration compared to the other microfluidic beams. This is attributed to the reinforcing effect of the C-SWNTs. However, for higher temperatures, the elastic properties of the nanocomposite infiltrated beams were even found to decrease. This decrease is caused by the deterioration of the nanocomposite polyurethane matrix storage modulus after its T_g of 30°C.

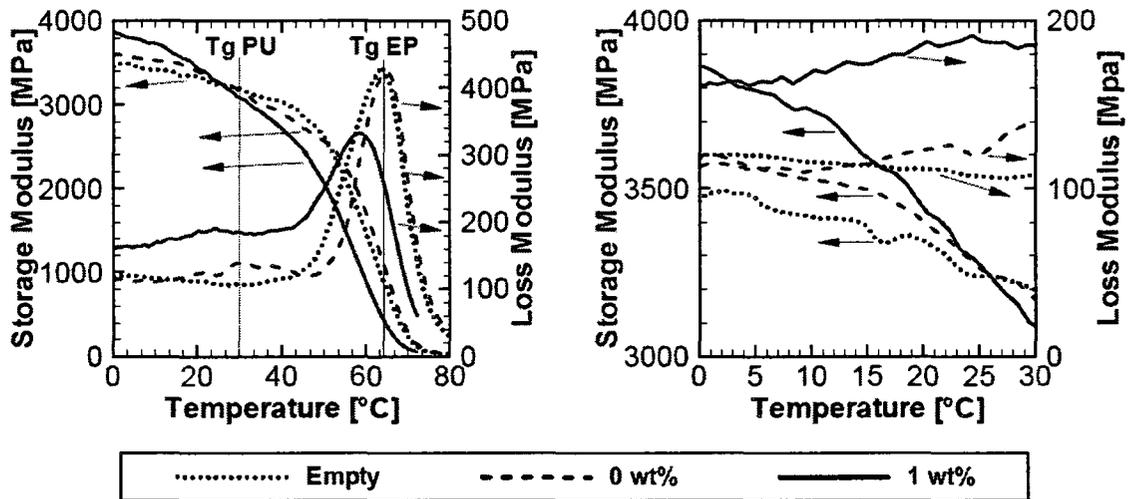


Figure 4. DMA results for the different beams for the full temperature sweep (left) and under de T_g of pure polyurethane (right). The vertical lines represent the T_g values of pure polyurethane (30°C) and epoxy (65°C).

Another important observation is done about the higher loss modulus of the nanocomposite infiltrated microfluidic beams in comparison with that of the other beam types. This is particularly noticeable under the polyurethane T_g where both storage (5% increase) and loss (51% increase) modulus are higher compared to those of the other microfluidic beams. A poor mechanical shear stress transfer is thought to be responsible for the higher damping properties. The poor bonding between the rigid infiltrated fibers and their epoxy sheath may be attributed to both residual traces of fugitive ink (that acts as a lubricant) and the shrinkage-induced detachment of the fiber surface from the microfluidic channel walls. The polyurethane matrix has a volumetric shrinkage of 4% [17].

CONCLUSION

3D microfluidic networks have been manufactured using fugitive ink direct-write assembly. Pure polyurethane and C-SWNT/polyurethane have been cured inside the microfluidic channels after infiltration. The resulting product was a nanocomposite beam having 11 fibers on each side of the beam middle plane. The mechanical characterization performed showed that the nanocomposite infiltrated beams have higher storage modulus due to the C-SWNTs reinforcement. The poor bond between the rigid nanocomposite microfluidic fiber and the surrounding epoxy beam is thought to be responsible for inducing the higher loss modulus. The next step will be to apply this promising manufacturing technique to more complex 3D constructions (e.g., multilayer 3D scaffolds). This will produce complex microfluidic networks allowing localized reinforcement after infiltration with appropriate C-SWNT based nanocomposites. Better

cleaning of the microfluidic network and an improved C-SWNT incorporation into the polymer matrix (i.e., improved exfoliation, functionalization and dispersion of the C-SWNTs) are the key issues to be addressed in the next future. The flow-induced alignment of the C-SWNTs into the microfluidic channels has to be studied and exploited to enhance the mechanical properties of these novel nanocomposites. With the use of complex microfluidic scaffolds manufactured by direct-write of fugitive ink, this method is expected to produce functional 3D reinforced nanocomposite macroscopic products in a simple infiltration step. Axisymmetric nanoreinforcement could be aligned along the flow direction inside the microfluidic channels. Also, as the microfluidic network is responsible for providing the microstructure of the final product, a wide range of nanocomposite viscosities could be used.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors wish to acknowledge the financial support from Fond Québécois de la Recherche sur la Nature et les Technologies (FQRNT) and the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC). The authors also want to thank Prof. Charles Dubois for his help and thoughtful discussions for the incorporation of the C-SWNTs in the polymer matrix.

REFERENCES

1. D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, and R. Beyers, *Nature* **363** (6430), 605 (1993).
2. S. Iijima and T. Ichihashi, *Nature* **364** (6439), 737 (1993).

3. D. Qian, G. J. Wagner, W. K. Liu, M.-F. Yu, and R. S. Ruoff, *Appl Mech Rev* **55** (6), 495-532 (2002).
4. S. J. Tans, M. H. Devoret, H. Dai, A. Thess, R. E. Smalley, L. J. Georliga, and C. Dekker, *Nature* **386** (6624), 474-7 (1997).
5. E. T. Thostenson and T.-W. Chou, *Adv Mater* **18** (21), 2837-2841 (2006).
6. N. G. Sahoo, Y. C. Jung, H. J. Yoo, and J. W. Cho, *Compos Sci Technol* **67** (9), 1920-1929 (2007).
7. J. K. W. Sandler, J. E. Kirk, I. A. Kinloch, M. S. P. Shaffer, and A. H. Windle, *Polymer* **44** (19), 5893-9 (2003).
8. E. T. Thostenson and T.-W. Chou, *J Phys D Appl Phys* **35** (16), 77-80 (2002).
9. T. Kimura, H. Ago, M. Tobita, S. Ohshima, M. Kyotani, and M. Yumura, *Adv Mater* **14** (19), 1380-1383 (2002).
10. C. Park, J. Wilkinson, S. Banda, Z. Ounaies, K. E. Wise, G. Sauti, P. T. Lillehei, and J. S. Harrison, *J Polym Sci Pol Phys* **44** (12), 1751-1762 (2006).
11. J. K. W. Sandler, S. Pegel, M. Cadek, F. Gojny, M. Van Es, J. Lohmar, W. J. Blau, K. Schulte, A. H. Windle, and M. S. P. Shaffer, *Polymer* **45** (6), 2001-2015 (2004).
12. F. Ko, Y. Gogotsi, A. Ali, N. Naguib, H. Ye, G. Yang, C. Li, and P. Willis, *Adv Mater* **15** (14), 1161-1165 (2003).
13. D. Therriault, S. R. White, and J. A. Lewis, *Nat Mater* **2** (4), 265-271 (2003).

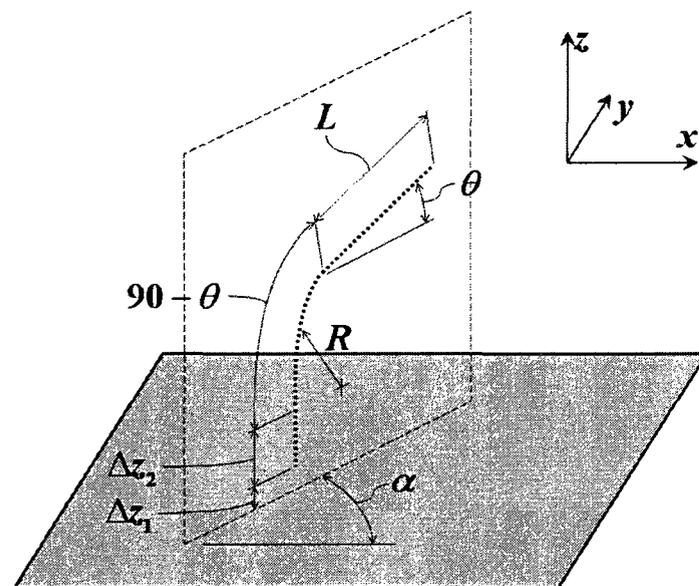
14. D. Therriault, R. F. Shepherd, S. R. White, and J. A. Lewis, *Adv Mater* **17** (4), 395-399 (2005).
15. N. Braidy, M. A. El Khakani, and G. A. Botton, *Chem Phys Lett* **354** (1-2), 88-92 (2002).
16. F. Du, R. C. Scogna, W. Zhou, S. Brand, J. E. Fischer, and K. I. Winey, *Macromolecules* **37** (24), 9048-9055 (2004).
17. T. Norland, Norland Products Inc. (private communication)

Annexe 6: Procédure de fabrication de structures filamenteuses par FED-UV.

Les autres formes telles que les spirales ou les échafaudages peuvent être construites en suivant un algorithme plus général comprenant 3 étapes : l'amorce, la fabrication et la terminaison.

Amorce

L'amorce consiste à coller le matériau extrudé sur le substrat et commencer l'extrusion d'une fibre à une vitesse de déposition constante. Le trajet peut être représenté par la figure suivante :



Trajet de l'amorce d'une déposition par FED-UV.

Algorithme de déposition d'une amorce

1. Sans extruder de matière, positionner l'appareil de déposition dans le plan $z = 0$ mm à la position (x, y) situé au dessus de l'amorce de votre déposition.
2. Descendre l'appareil de déposition selon z pour mettre l'aiguille à une certaine distance Δz_1 du substrat de déposition.
3. Allumer l'éclairage UV.
4. Extruder une amorce de matière sur une distance verticale Δz_2 à une vitesse V_2 .
5. Lorsque l'outil atteint l'extrémité de la ligne verticale programmée de Δz_2 de longueur, continuer l'extrusion en effectuant une portion de cercle d'un rayon R . La longueur de l'arc de cercle doit être de $90 - \theta$ degrés. La vitesse de déplacement du micro-robot durant l'extrusion de l'arc de cercle est de V . La trajectoire en arc de cercle est effectuée dans un plan perpendiculaire au substrat et orienté à un angle α par rapport à l'axe x .
6. Après la trajectoire courbe suivant un arc de cercle de $90 - \theta$ degrés, continuer l'extrusion dans le même plan pour faire une ligne d'une distance L à une vitesse V . La fibre à un angle θ degrés par rapport au substrat.

Valeurs typiques des différents paramètres :

Variable	Valeur
Δz_1	0,025 mm
Δz_2	0,1 mm
V_2	0,1 mm/s
R	0,2 mm
V	Variable
L	Variable
θ	0°
α	0°

Fabrication :

Après avoir déposé une amorce, fabriquer la forme voulue en programmant une trajectoire qui respectera la forme finale. Il est important que tous les changements de directions soient faits en arrondis pour que la vitesse de déposition soit constante tout le long de la déposition.

Terminaison :

Pour terminer la déposition d'une structure par FED-UV, il faut effectuer l'algorithme suivant :

1. À la fin de la déposition, cesser l'extrusion de matière et éteindre les DELs.
2. Déplacer verticalement l'appareil de déposition sur une distance Δz_3 à une vitesse V_3 sans extruder de matière et sans éclairer avec les DELs UV.

3. Déplacer l'appareil de déposition à $z = 0$ à une vitesse de 50 mm/s
4. Déplacer l'appareil de déposition à $x = 0$ et $y = 0$ à une vitesse de 50 mm/s

Valeurs typiques des différents paramètres :

Variable	Valeur
Δz_3	0,5 mm
V_3	0,1 mm/s