

Application du concept de biomimétisme dans le développement de terminaux mobiles résistant aux contraintes mécaniques élémentaires

Louis Daniel Georges Brule Naudet

▶ To cite this version:

Louis Daniel Georges Brule Naudet. Application du concept de biomimétisme dans le développement de terminaux mobiles résistant aux contraintes mécaniques élémentaires. [Travaux universitaires] Paris-Saclay. 2017. hal-01955435

HAL Id: hal-01955435

https://hal.science/hal-01955435

Submitted on 14 Dec 2018

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

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

Copyright















Application du concept de biomimétisme dans le



Louis Brule Naudet



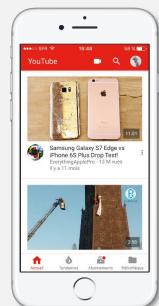


New York



mesures les récentes innovations technologiques inspirées de la nature pourraient amener les constructeurs à la conception d'un smartphone incassable ?













Résumé:

La problématique de ce présent devoir s'articule autour du thème spécifique : "structure", et conglomère les 2 matières principales qui sont, les sciences de la vie et les sciences physiques. L'étude minutieuse de l'approche de l'Homme vis-à-vis des nouvelles technologies et des innovations en matière de bio-mimétisme, ont servi à relever une accumulation de questions, toutes centrées autour de la faible résistance des smartphones aux contraintes mécaniques, que l'on peut fixer par la problématique: Comment et dans quelles mesures, les récentes innovations technologiques inspirées de la nature, pourraient engager les constructeurs à la conception d'un smartphone "incassable". Notre étude se décomposera en 3 parties, polarisées par des perspectives de solutions distinctes. Dans un premier temps, nous étudierons le fonctionnement des diodes électroluminescentes organiques flexibles (FOLED), et de leurs composants. Dans un second temps, nous analyserons la capacité que possèdent les microtubules à s'auto-réparer, afin d'aborder les méthodes permettant de fabriquer un matériau aux propriétés auto-cicatrisantes. Enfin, nous conclurons nos recherches avec une dernière partie, focalisée sur les procédés de fabrication permettant une intégrité optimale du système, et une meilleure résistance aux contraintes extérieures.

Abstract:

The problem of this present work revolves around the theme: "structure", and conglomerates the 2 main subjects that are, the life sciences and the physical sciences. The careful study of the approach of man towards new technologies and innovations in bio-mimicry, have served to an accumulation of issues, all centered around the low resistance of smartphones to the mechanical constraints that can be set by the issue: how and to what extent, the recent technological innovations inspired by nature, could hire builders to design an "unbroken" smartphone. Our study will break down into 3 parts, polarized by prospects for separate solutions. As a first step, we will study the functioning of flexible organic light-emitting diode (FOLED), and their components. In a second step, we will analyze the ability of the microtubules to self-repair, to address methods to produce a material with self-healing properties. Finally, we will conclude our research with a last part, focused on manufacturing processes for optimal integrity of the system, and better resistance to external constraints.

Table des matières

Approche globale et définition des enjeux	5
L'art de la problématique	5
Partie 1, la technologie FOLED	9
Contexte général de la partie	10
La théorie des micros-fissures	10
L'affaire du "BendGate" de septembre 2014	10
1- La technologie FOLED, l'histoire d'un affichage ²	10
2- Principe de fonctionnement des FOLED's	11
2.1- Les propriétés des semi-conducteurs organiques	11
2.2- Les excitons	12
2.3- Théorie des bandes, paire électron-trou et production de lumière	13
3-Piézoélectricité et matériaux polymères	13
4-Les inconvénients de la technologie FOLED	14
Partie 2, l'autoréparation	15
Contexte général de la partie	15
1 – L'agent de réparation et la composition des microcapsules	16
1.1 – L'agent de réparation	16
1.2 – La composition des microcapsules	16
2-L'intégration des composants dans la matrice en verre	17
2.1 – L'infrastructure vascularisée et ses composants	17
2.1.1 – Le benzylidène-bis (tricyclohexylphosphine) dichlororuthénium	17
2.1.2 – L'agent de durcissement	18
3-La Polymérisation par ouverture de cycle par métathèse	18
3.1 – Analyse des différents états de la polymérisation	18
Partie 3, la fabrication monobloc	20
Contexte Général de la partie	20
L'évolution de la fabrication des produits manufacturés	20
L'impératif de modifications géométriques locales	21
La nécessité d'une opération manuelle d'assemblage des modules	22
1- La nature comme source d'inspiration	22
2- La fabrication additive	23
3- L'utilisation de la chitine	24
3.1- Origines naturelles et propriétés	24

4 - Comment Expliquer la cohésion de la molécule de chitine ?	24
4.1- La liaison hydrogène	24
4.2- Les interactions de Van der Waals	25
5- Perspectives d'application	25
Conclusion générale	26
Ressources annexes	27
1- L'extraction de la chitine	27
1.1- Protocole et analyse	27
1.2- Programme de calcul de la force des interactions coulombiennes	27
Références	

Approche globale et définition des enjeux

L'art de la problématique

Le regain de croissance économique enregistré en Europe en 1997, avec quelques années de retard sur les Etats-Unis, préfigure l'entrée dans une nouvelle phase d'expansion, succédant à la période de dépression des 30 piteuses. Répondant à la loi des cycles économiques de longue durée, mise en évidence par l'économiste Nikolaï Kondratiev dans son ouvrage *Les vagues longues de la conjoncture* (1926), cette fluctuation économique trouve ses fondements dans l'émergence des technologies de télécommunications apparue au début des années 1990. L'entrée en bourse de France Telecom sera l'évènement le plus significatif de la fin du XXème siècle.

Cependant, afin de mieux comprendre les enjeux soulevés dans l'ensemble de notre étude, il est essentiel de distinguer 3 périodes inhérentes à ces cycles économiques (Figure 1) : la période d'expansion (≈ 20 ans), la période de récession primaire (≈ 10 ans) et la dépression (≈ 20 ans).

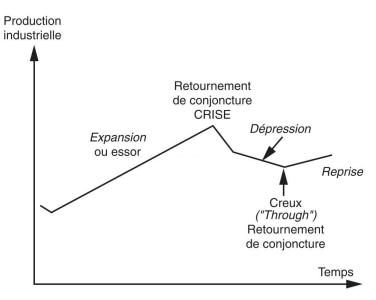


Figure 1 – Courbe représentative des 3 périodes du cycle de Kondratieff [Cairn].

Par conséquent, à partir de l'année 2005, un grand nombre d'entreprises spécialisées dans les télécommunications règnent sur l'économie mondiale². Nonobstant ce contexte économique favorable, les entrepreneurs grandissent dans la crainte de la récession annoncée pour 2010. Or, on conjecture depuis la parution du *Cycle des affaires* (1939) de Joseph Schumpeter, que le ressort de la dynamique économique serait l'innovation. C'est ainsi que le 10 Janvier 2007, le PDG d'Apple, Steven Paul Jobs annonça le premier terminal mobile de la firme, l'iPhone.

¹ Période de déflation et de baisse des prix.

² A l'exemple de la multinationale finlandaise Nokia Corporation.

Se présentant comme une technologie de rupture, c'est le premier téléphone portable à embarquer un écran large avec contrôles tactiles, qui s'avère être un produit incroyable pour utiliser internet et écouter des titres musicaux depuis l'iTunes store. On pouvait alors faire du shoping, trouver l'amour et même retrouver son chien grâce à son iPhone.

Avec plus d'un milliard de modèles vendus, le téléphone "pommé" est désormais l'un des produits les plus importants et révolutionnaires de l'Histoire de l'humanité, en plus d'être celui le plus vendu de tous les temps. Succès, qui a notamment permis à Apple de devenir en 2013 la première capitalisation boursière de l'histoire en atteignant 725 milliards de dollars US.

Aujourd'hui, le monde abrite un nombre grandissant d'entreprises spécialisées dans la construction de téléphones multifonctions, plus couramment appelés "smartphones". Ainsi, les ventes mondiales de smartphones de 2010 à 2015 s'élèvent à près de 1,5 milliard d'unités, et les analystes attendent une hausse de 20% d'ici à 2020 (Figure 2).

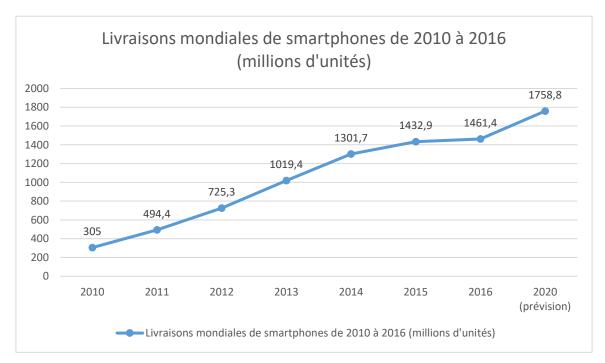


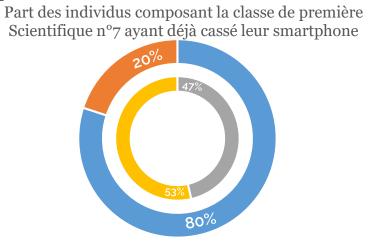
Figure 2 – Courbe représentative des livraisons mondiales de smartphones de 2016 à 2016.

Cette croissance exponentielle s'explique par les innovations majeures résultant de la concurrence internationale. Elles sont essentielles car elles permettent le prolongement de la période d'expansion économique, dans un contexte de reconstruction fiscale difficile suite à la crise mondiale des subprimes de 2007. Parmi celles-ci, on note un agrandissement global de la taille des écrans, passant d'une moyenne de 4 à 5,2 pouces, accompagné d'une importante réduction d'épaisseur contribuant à améliorer la portabilité.

De plus, il est important de remarquer une professionnalisation du marché, avec des innovations destinées à un accroissement de la productivité, notamment au travers de l'apparition des capteurs biométriques et des gains de puissance de calcul. Par exemple, doté de la puce A10 fusion développée par Apple, le dernier modèle de la marque est capable d'exécuter 5,35 milliards d'instructions à la seconde, et s'avère 191 142 857 fois plus rapide que l'Apollo Guidance Computer, l'ordinateur embarqué de navigation et de pilotage installé dans les vaisseaux spatiaux des missions Apollo.

En somme, la multiplicité des innovations intégrées dans nos smartphones, autorise un usage incroyablement varié et exigent, qui a cependant des répercutions notables dans les coûts de production et donc de vente. Un téléphone haut de gamme peut coûter jusqu'à 224,80 \$ à fabriquer, et se vendre aux alentours 825 \$. Le smartphone se place alors comme un produit de luxe, reflétant un haut niveau de vie. Pourtant, dans la mesure où homme tend naturellement à s'entourer d'un raffinement fastueux, de ce que Voltaire avait fixé dans sa formule :"Le superflu, chose très nécessaire", plus d'un françis sur deux et 82% des jeunes possèdent un smartphone.

Contrairement aux téléviseurs ou aux ordinateurs, ce téléphone est un écran audiovisuel véritablement mobile, tenant dans une poche. Cette mobilité participe à l'appropriation du smartphone comme un outil autorisant une variété inédite de contextes d'utilisation. En France, un détenteur de smartphone utilise son terminal en moyenne toutes les 6 minutes. Cependant, c'est la multiplicité de ces contextes d'utilisation qui engendre une multiplicité des risques de dommages physiques pour le terminal mobile. Par ailleurs, nous avons réalisé un sondage dans notre classe, afin de déterminer la part des individus ayant déjà cassé leurs smartphones (Figure 3).



- Elèves ayant déjà cassé leur smartphone
- Elèves n'ayant jamais cassé leur smartphone
- Elèves ayant fait réparer leur smartphone après la casse
- Elèves ayant changé leur smartphone après la casse

Figure 3 – Graphique représentatif de la part des individus composant la classe de première scientifique numéro 7 ayant déjà cassé leur smartphone.

Les résultats nous montrent une part très importante d'individus ayant déjà cassé leur smartphone, en effet, près de quatre élèves sur cinq semblent concernés par celle-ci. L'enjeu serait donc de protéger au mieux les smartphones, afin de leur permettre d'acquérir une meilleure résistance aux contraintes mécaniques externes.

D'autre part, il semblerait que les industriels aient déjà commencé à s'inspirer de la nature pour protéger les smartphones, l'exemple le plus convainquant est sans nul doute celui des coques et étuis de protection (Figure 4), qui semblent parfaitement

apparentés aux carapaces des tortues. Très populaires, ils constituent le marché secondaire du smartphone, avec des chiffres de ventes astronomiques atteignant quelques 13 milliards de dollars US en 2014. Cependant, dans la mesure où le design du smartphone intervient fortement dans les coûts de conception, il semblerait improbable d'apposer une protection sur son téléphone, masquant ainsi les finitions et les lignes de ce dernier. "Je préfère exploser mon iPhone par terre plutôt que de lui mettre une coque", nous confie Adrien Naudet, Chef d'entreprise de la société Actemium Maintenance aéroportuaire du terminal 2 Est de l'aéroport Roissy Charles-de-Gaulle, travaillant continuellement sur son smartphone.



Figure 4 – Illustration publicitaire mettant en scène des smartphones habillés de coques de protection.

Dans la continuité des recherches déjà réalisées dans le but de rendre les terminaux mobiles plus résistants aux contraintes mécaniques, l'objet de notre étude consistera à déterminer comment et dans quelles mesures, les récentes innovations technologiques inspirées de la nature, pourraient engager les constructeurs à la conception d'un smartphone "incassable".

Notre étude se décomposera en 3 parties. La première sera consacrée à l'analyse du fonctionnement des diodes électroluminescentes organiques flexibles (FOLED), et de leurs composants. Dans un second temps, nous étudierons la capacité que possèdent les microtubules à s'auto-réparer, afin d'aborder les méthodes permettant de fabriquer un matériau aux propriétés auto-cicatrisantes. Enfin, nous conclurons nos recherches avec une dernière partie, focalisée sur les procédés de fabrication permettant une intégrité optimale du système, et une meilleure résistance aux contraintes extérieures. Pour des raisons de rigueur, nous n'aborderons que le cas des écrans et du châssis, et aucunement celui des batteries ou autre matériel interne. De plus, la partie logicielle et la résistance à l'eau ne seront pas traitées dans notre étude.



Joe Klein on The Obama-Clinton Dustup





Couverture du magazine Time, annonçant l'iPhone en 2007.

Partie 1, la technologie FOLED

Contexte général de la partie

La totalité des smartphones est assemblée selon un modèle analogue, dissociable en 3 parties. On retrouve généralement un châssis en aluminium, sur lequel sont apposés la carte électronique, la batterie et le microprocesseur. La façade avant est occupée dans sa majorité³ par l'écran, organe d'affichage mais aussi de saisie du smartphone. Un écran est systématiquement composé de pixels, encollés à un substrat en verre, qui vise à maintenir l'intégrité du système. Cependant, l'utilisation du verre engendre un inconvénient majeur, il ne résiste pas aux contraintes mécaniques qui sont susceptibles de le plier.

La théorie des micro-fissures

Les premières explications des basses valeurs de résistance mécanique des verres observées dans la pratique ont été énoncées par le physicien Américain Robert Griffith. Cet enseignant de l'université de Carnegie Mellon (Pennsylvanie) a suggéré que tous les échantillons de verre contiennent des micro-fissures ou failles superficielles résultant des manipulations, qui agissent comme concentrateurs des contraintes mécaniques.

L'affaire du "BendGate" de septembre 2014

L'affaire du BendGate est un scandale qui a touché les possesseurs d'iPhone 6 en septembre 2014. Dès la sortie du nouveau terminal mobile de la marque à la pomme, les heureux propriétaires se sont plaints de la tendance qu'avait le smartphone à se plier dans la poche. Il devenait alors inutilisable dès lors que l'écran se fissurait. Par ailleurs, une étude a mis en évidence qu'il ne fallait apposer que 31,7 Kg sur son terminal pour le rendre inexploitable.



Dans la mesure où la notion de souplesse s'oppose fondamentalement à celle de la rupture, il apparait indispensable de considérer les méthodes "d'affichage souple" expérimentales, comme de réelles solutions permettant de rendre les smartphones plus résistants aux contraintes. Aussi, ce chapitre s'articulera autour du fonctionnement des diodes électroluminescentes organiques flexibles et de leurs composants principaux.

1- La technologie FOLED, l'histoire d'un affichage²

³ D'environ 70% à 91,3 %.

Les premières études sur la conductivité des molécules organiques apparaissent au début des années 1900. Koenigsberger et Schilling observent une propriété semi-conductrice chez des cristaux organiques d'anthracène et de naphtalène (Figure 5).

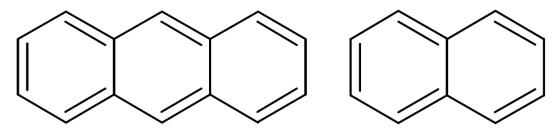


Figure 5 – Formule topologique de la molécule d'anthracène (à gauche) et de naphtalène (à droite), observés par Koenigsberger et Schilling en 1910.

Une seconde découverte importante a lieu au début des années 1960 et met en évidence l'électroluminescence dans des cristaux d'anthracène, lors de l'application d'un champ électrique externe.

2- Principe de fonctionnement des FOLED's

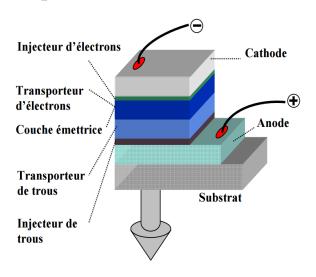


Figure 6 - Schéma représentatif de la conception d'un écran FOLED.

La dissemblance avec les autres dispositifs d'affichage se situe au niveau de l'architecture du pixel (Figure 6). Le fonctionnement des diodes électroluminescentes organiques flexibles repose sur le phénomène d'électroluminescence. En présence d'un champ électrique obtenu en appliquant une tension entre deux électrodes (la cathode et l'anode), les semi-conducteurs organiques, composant la couche émettrice, produisent des photons visibles. La différence de potentiel entre l'anode positive et la cathode négative, permet d'injecter et de transporter des charges dans les couches organiques. C'est la recombinaison de ces charges qui conduit à la création et à l'émission de photons à travers un substrat transparent, garantissant la parfaite intégrité du système.

2.1- Les propriétés des semi-conducteurs organiques

Les semi-conducteurs organiques (ou transistors⁴) sont majoritairement constitués de molécules organiques ou organométalliques⁵ dont les principaux composés sont le carbone et l'hydrogène. Ces molécules sont dites conjuguées de par l'alternance de liaisons simples et doubles entre les atomes de la chaîne carbonée.

Les transistors les plus performants ont été obtenus grâce au rubrène, une molécule polycyclique à 42 atomes de carbone (Figure 7), déjà utilisée dans les diodes électroluminescentes organiques classiques. Ce matériau est connu pour posséder la mobilité de porteurs de charges la plus élevée des semi-conducteurs organiques grâce à ses excitons de Mott-Wanier (Cf. Sous-chapitre 2.2).

Moins fragiles que les semi-conducteurs inorganiques qui doivent être déposés sur des substrats plans et rigides, les semi-conducteurs organiques peuvent se rouler, comme une feuille de papier. Ce sont eux qui constituent la couche émettrice organique.

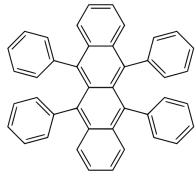


Figure 7 – Formule topologique de la molécule de rubrène de formule brute $C_{42}\,H_{28.}$

2.2- Les excitons

Les excitons sont des quasi-particules qui proviennent de l'association de deux charges de signes opposés que l'on peut voir comme une paire électron-trou (Cf. Souschapitre 2.3), liés par interactions coulombiennes. Ce phénomène se produit dans les semi-conducteurs et les isolants (Figure 8). Il existe principalement deux types d'excitons : les excitons de Frenkel et les excitons de Mott-Wannier.

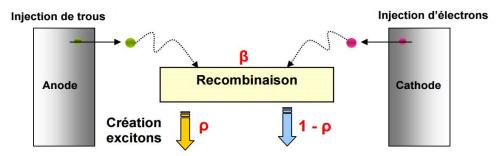


Figure 8 – Schéma représentatif de la création d'exciton entre l'anode et la cathode.

Calcul de la force des interactions coulombiennes (Cf. Annexe, Programme de calcul de la force des interactions coulombiennes) entre les excitons de Mott-Wannier :

⁴ Composant électronique fondamental utilisé pour stabiliser une tension ou moduler un signal électronique.

⁵ Composé dans lequel il existe une liaison métal-carbone.

$$\begin{split} F_{\acute{e}lectron/trou} &= F_{trou/\acute{e}lectron} = \frac{1}{4\pi\epsilon 0} \times \frac{|q\acute{e}lecton| \times |qtrou|}{\mathrm{d}^2} \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon 0} \times \frac{\times (1,602.\,10^{-19})^2}{(2.\,10^{-8})^2} \end{split}$$

 $= 5.76.10^{-13}$ N

 $\epsilon 0=$ Permittivité du vide, soit 8,85418782. 10^{-12} F.m-¹ |qélectron|= Valeur absolue de la charge électrique de l'électron, soit 1,6 10^{-19} C

|qtrou|= Valeur absolue de la charge électrique du trou, soit 1,6 10-19 C d²= Carré de la distance électron-trou (angström)en mètre.

On remarque que la force des interactions coulombiennes entre les excitons de Mott-Wannier est inférieure à celle des excitons de Frenkel, de l'ordre de 10-10N. La distance et la force des interactions électrostatiques étant liées, nous venons de démontrer que le rubrène semble être le matériau possédant la mobilité de porteurs de charges la plus élevée des semi-conducteurs organiques.

2.3- Théorie des bandes, paire électron-trou et production de lumière

La théorie des bandes est un modèle quantique en physique, qui détermine les énergies possibles des électrons dans un solide et permet de comprendre la notion de conductivité électrique. Dans un solide, les niveaux d'énergie permis sont confinés au sein d'une bande dont la largeur de l'ordre de l'électronvolt, dépend du cristal⁶. On distingue les bandes d'énergie permises et les bandes d'énergie interdites. Les bandes d'énergie se remplissent selon la loi statistique de Fermi : on montre qu'à o Kelvin, les électrons occupent tous les niveaux d'énergie.

Une bande de valence remplie est une caractéristique des isolants et des semiconducteurs. La source de lumière émise est dûe à la fabrication d'un photon visible, grâce à la recombinaison d'un exciton. Formé dans un SCO par un électron ayant quitté une bande d'énergie et l'emplacement laissé vacant dans cette bande, ce qui équivaut à une charge positive (ici le photon).

3-Piézoélectricité et matériaux polymères

La piézoélectricité est la propriété que possèdent certains corps à se déformer lorsqu'on leur applique un champ électrique. Pour combiner la piézoélectricité d'un matériau et sa facilité de mise en forme, les laboratoires se sont tournés vers les matériaux polymères. Le matériau de référence est le poly difluoro vinylidène.

C'est un fluoropolymère thermoplastique semi-cristallin, qui a la particularité d'être très résistant de par son taux de cristallinité⁷ avoisinant les 50%. Le monomère de départ, le difluoro vinylidène, est constitué de deux atomes de carbone, dont l'un porte deux atomes d'hydrogène électropositifs et l'autre deux atomes de fluor très électronégatifs selon l'échelle de Pauling (Figure 9). Il porte donc un dipôle électrique.

 $^{^{\}rm 6}$ Un cristal est un solide dont les constituants (atomes, molécules) sont assemblés de manière régulière.

⁷ Il mesure la proportion de matière assemblée de manière régulière.

Figure 9 - Formule développée de la molécule de difluoro vinylidène et mise en évidence du dipôle électrique.

Quand on polymérise par application d'un champ électrique le poly difluoro vinylidène, on dispose ses monomères en chaîne les uns derrière les autres. Dans cette phase, on peut envisager d'agir sur l'orientation des chaînes et donc sur la souplesse du système (Figure 10), grâce à ce même champ électrique.

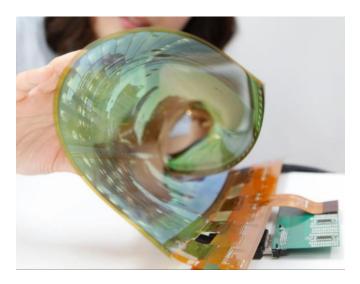


Figure 10 – Photographie commerciale d'un écran FOLED, fabriqué par la société coréenne LG [Digitaltrends.com].

Les matériaux organiques sont donc des matériaux intelligents, capables de grandes déformations. Sous forme de poudre, de films ou d'encres, ces polymères innovants se retrouvent peu à peu dans les objets du quotidien, connectés et interactifs. Outre une qualité d'image supérieure aux écrans LCD, cette technologie permet aux designers d'inventer de nouvelles formes d'écrans, courbés, flexibles. Cette prouesse est avant tout apparue grâce à l'utilisation des matériaux organiques en remplacement du silicium.

4-Les inconvénients de la technologie FOLED

D'une part, l'écran est assez sensible à l'humidité. D'autre part, la mise en place d'une telle technologie sur nos smartphones a un coût élevé, le poly difluoro vinylidène étant un polymère difficile à produire.

Partie 2, l'autoréparation

Contexte général de la partie

Les microtubules, sont les éléments principaux de l'architecture interne des cellules vivantes. Leur structure est constituée de 13 filaments qui, collés les uns aux autres, forment un tube creux. Ces filaments sont eux même composés de 2 types de molécules, la tubuline α et la tubuline β (Figure 11).

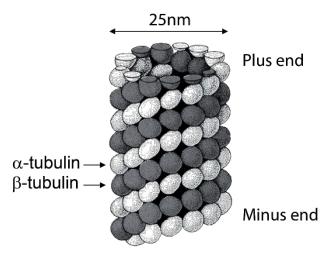


Figure 11 – Modélisation d'un microtubule et mise en évidence de la tubuline α et la tubuline β .

La structure des microtubules et leur rigidité peuvent en théorie être affectées par des contraintes physiques naturelles. Cependant, en utilisant un dispositif microfluidique, on s'aperçoit que la rigidité des microtubules diminue progressivement à chaque cycle de courbure induit par des contraintes hydrodynamiques. Répondant à une dérivée de la théorie des microfissures (Cf. Chapitre 1), l'application de contraintes mécaniques sur des défauts préexistants le long des microtubules, s'avère responsable de la génération de dommages plus étendus, affectant l'ensemble de la structure.

Cependant, par application de forces sur les microtubules, il est possible de montrer que ces derniers, même endommagés, peuvent se réparer en intégrant de nouveaux dimères⁸ de tubuline à leur surface, et récupérer ainsi leur rigidité initiale. Ces résultats démontrent que les microtubules sont des matériaux biologiques ayant des propriétés d'autoréparation. La mise en évidence de ces nouvelles propriétés permet de montrer comment les microtubules peuvent s'adapter à des contraintes mécaniques.

La majorité des matériaux composant les smartphones est susceptible de subir des contraintes conduisant à la formation de craquelures et des fissures, souvent en profondeur, où leur détection demeure difficile et leur réparation quasiment impossible. Ces fissures sont à l'origine de dégradations ou de dysfonctionnements du système. L'autoréparation peut alors apparaître comme une solution efficace pour résoudre ces problèmes et rendre nos smartphones plus résistants aux contraintes mécaniques externes.

⁸ Complexes protéiniques composés de deux sous-unités.

1 – L'agent de réparation et la composition des microcapsules

La mise en œuvre de matériaux autoréparables est constituée de trois points : le stockage de l'agent de réparation au sein de microcapsules intégrées au matériau, le transport de cet agent à la fissure par capillarité, et le déclenchement de l'action de réparation.

1.1 – L'agent de réparation

Dans les traitements de surface auto cicatrisants pour applications spatiales, l'agent de réparation utilisé est le dicyclopentadiène. Issu notamment du vapocraquage du naphta et du fioul, ce composé organique bicyclique de formule $C_{10}H_{12}$ (Figure 12) est un monomère capacitif pour les réactions de polymérisation.

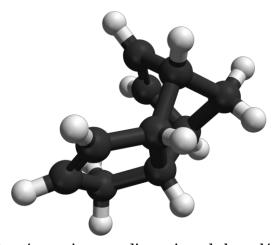


Figure 12 - Représentation en 3 dimensions de la molécule de dicyclopentadiène.

L'agent de réparation sera alors stocké dans des microcapsules d'environ 80 micromètres de diamètre, dispersées dans une matrice en verre. En cas d'endommagement, lorsque la fissure se forme, elle rompt les microcapsules et libère l'agent cicatrisant qui progresse par capillarité dans le plan de la fissure. Il entre en contact avec le catalyseur (catalyseur de Grubbs), déclenchant une polymérisation qui solidifie les bords de la fissure en moins de 48 heures à température ambiante.

Cependant, il semblerait que le dicyclopentadiène présente 2 défauts majeurs qui pourraient impacter la résistance du terminal mobile. Tout d'abord, la longue durée de polymérisation autorise la multiplication des fissures, occasionnées par l'usage du smartphone, ou par son mauvais conditionnement. De plus, il semblerait que le monomère n'a pas un taux de réparation optimal, environ 90.3 %, là ou une résine époxyde couplée avec de l'éthylène phénylactate¹⁰, permet d'obtenir une réparation totale.

1.2 – La composition des microcapsules

⁹ Procédé pétrochimique qui consiste à obtenir, à partir d'une coupe pétrolière, des alcènes mieux valorisés.

¹⁰ Afin de supprimer le facteur température.

Les microcapsules favorisent la dispersion de l'agent de réparation dans la matrice et évitent sa dégradation suite au contact avec l'agent durcisseur intégré à celle-ci. La composition des microcapsules diffère selon la nature de l'agent de réparation. Alors que l'usage du dicyclopentadiène autorise celui de la paraffine, la résine époxyde nécessite de l'urée-formaldéhyde, un composé interdit au Canada ainsi que dans 7 états Américains suite à de nombreux rapports de problèmes de santé.

2- L'intégration des composants dans la matrice en verre

L'ensemble des composants du système auto-cicatrisant se doit d'être stocké dans le verre qui compose la façade avant du smartphone. Il faut donc inclure dans le matériau une infrastructure vascularisée complexe capable de contenir un catalyseur.

2.1 – L'infrastructure vascularisée et ses composants

L'unique procédé capable de distribuer le catalyseur dans l'intégralité de la façade, ferait appel à une structure composée de nanotubes de carbone, inspirée de la tendance invasive des tissus biologiques. Cette structure tridimensionnelle devra être intégrée dans l'espace inter-pixel et traverser le verre de l'écran dans sa hauteur.

2.1.1 – Le benzylidène-bis (tricyclohexylphosphine) dichlororuthénium

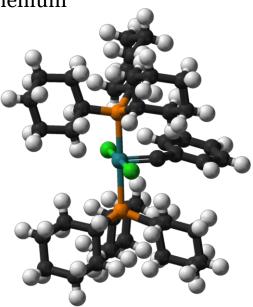


Figure 13 - Représentation en 3 dimensions de la molécule de benzylidènebis(tricyclohexylphosphine)dichlororuthénium.

Un catalyseur est une substance qui augmente la vitesse d'une réaction chimique sans participer à celle-ci. Le catalyseur de Grubbs (Figure 13) ou benzylidène-bis(tricyclohexylphosphine)dichlororuthénium, semble particulièrement adapté pour une polymérisation par ouverture de cycle par métathèse (Cf. Chapitre 3) grâce à son atome de ruthénium. Toutefois, son usage à échelle industrielle semble malaisé, compte tenu de son coût d'achat élevé.

2.1.2 - L'agent de durcissement

Réagissant avec l'agent de réparation sous l'influence du catalyseur, sa composition dépend aussi de la nature de l'agent de réparation. Il est directement stocké dans le verre afin d'être en contact avec les microcapsules et déclencher la polymérisation à la rupture de ces dernières. Avec le dicyclopentadiène, il est courant d'utiliser du diéthylènetriamine, un liquide hygroscopique¹¹ incolore, notamment utilisé couplé à du Diméthylhydrazine, dans les lanceurs de fusées. Tandis qu'avec la résine époxyde, il est plus simple d'utiliser du Bromure de cuivre(2-méthylimidazole).

3- La Polymérisation par ouverture de cycle par métathèse

La polymérisation par ouverture de cycle par métathèse est une réaction chimique dans laquelle la polymérisation en chaîne résulte d'une métathèse des alcènes.

La métathèse des alcènes apparait comme une réaction organique qui implique la redistribution de fragment alcylidène par scission d'une liaison double carbone-carbone dans les hydrocarbures insaturés (Figure 14). La réaction est catalysée par des métaux de transition, dans notre cas, le ruthénium, présent dans le catalyseur de Grubbs.

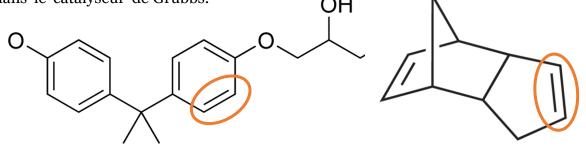


Figure 14 - Mise en évidence de la liaison double carboné (en orange) dans la résine époxyde (à gauche) et le dicyclopentadiène (à droite).

3.1 – Analyse des différents états de la polymérisation

On distingue 3 stades A, B et C inhérents à la réaction de polymérisation (Figure 15). Dans le premier, l'agent de réparation n'est pas mélangé au durcisseur, ils ont une faible viscosité, une faible masse moléculaire¹² et une solubilité¹³ totale.

Le stade B est caractérisé par la prépolymérisation du système. C'est l'état de gélification, il n'est pas stable et évolue sous la présence du catalyseur, vers l'état C. Ce dernier se distingue par une bonne aptitude au moulage, une solubilité partielle, et une masse moléculaire élevée avec peu de monomères résiduels.

Au stade C, le polymère est réticulé et caractérisé par une impossibilité totale à être dissout ou fondu.

¹¹ Substance qui a tendance à absorber l'humidité de l'air.

¹² Rapport entre la masse d'une molécule et l'unité de masse des atomes.

¹³ Capacité d'une substance à se dissoudre dans une autre.

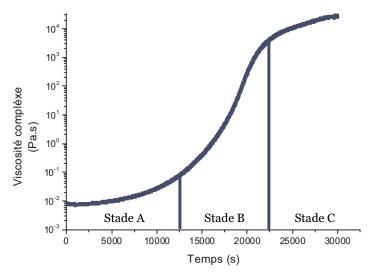


Figure 15 – Courbe représentative des différents états de la polymérisation de la résine époxyde.

Aujourd'hui, les secteurs mettant en œuvre des technologies d'autocicatrisation sont peu représentés. Alors que l'industrie automobile intègre progressivement des vernis autocicatrisants, et l'aéronautique des carlingues d'avions anti-fissures, le domaine des hautes technologies reste inexploité. Les principaux freins s'avèrent être le prix du catalyseur et les restrictions nationales imposées aux produits écotoxiques.

Cependant, afin de répondre au second problème, les prototypes en voie de développement contiennent désormais un solvant, le chlorobenzène (Figure 16), encapsulé dans le verre avec l'agent de réparation. Le solvant et le catalyseur de Grubbs partagent des propriétés communes. Il est ainsi possible d'exclure le benzylidène-bis (tricyclohexylphosphine) dichlororuthénium, et donc réduire considérablement les coûts de production.

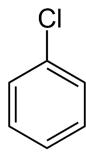


Figure 16 – Formule topologique de la molécule de chlorobenzène.

Partie 3, la fabrication monobloc

Contexte Général de la partie

Au cours des deux derniers siècles, les cycles économiques successifs et la concurrence internationale ont engendré un ensemble d'impératifs inhérents aux entreprises manufacturières. Les produits doivent être conçus et fabriqués à coût minimal et dans des délais toujours plus contraignants. Pour répondre à ces exigences, les acteurs de la conception se sont vus dans l'obligation de changer le paradigme¹⁴ de leur production (Figure 17).

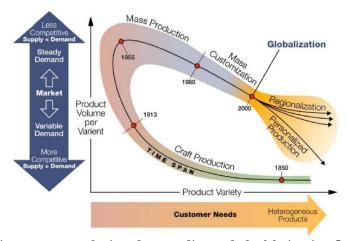


Figure 17 – Evolution du paradigme de la fabrication [Koren].

L'évolution de la fabrication des produits manufacturés

Les révolutions industrielles, puis les guerres mondiales ont été les éléments déclencheurs du passage progressif d'une production artisanale, à une production de masse. La première, basée sur une main-d'œuvre hautement qualifiée, utilise des machines d'usage général afin de produire de manière unitaire le bien en parfaite adéquation avec la demande client. À l'inverse, la production de masse répond à la loi des débouchés¹⁵, selon laquelle la croissance ne peut être obtenue que par la stimulation de la production et non par celle de la consommation. Elle est basée sur la réalisation d'une gamme limitée de produits, fabriqués à volume élevé grâce à des moyens de production dédiés.

Ainsi, dès la seconde révolution industrielle (1870-1913), le monde du design se voit dominé par les rigueurs de l'industrie manufacturière et de la production de masse. Les chaînes de montages ont dicté un monde fait de pièces détachées, encadrant l'imagination des designers à penser leurs œuvres comme des assemblages de sous-unités distinctes avec des fonctions fondamentalement opposées.

Cependant, une des principales contraintes de la fabrication modulaire concerne la maîtrise de l'état surfacique, puisque la rugosité des outillages a une

¹⁴ Paradigme : model théorique.

¹⁵ Énoncée au sein du chapitre XV du livre premier du *Traité d'économie politique*, Jean-Baptiste Say, 1803.

répercussion directe sur la qualité des pièces produites et sur les temps de finition nécessaires afin de réaliser des ajustements précis. De plus, il est indispensable de pénaliser la conception modulaire pour tenir compte des contraintes liées à l'assemblage des modules, qui peuvent se résumer par les points suivants :

L'impératif de modifications géométriques locales

Prenons l'exemple du meuble à monter : Lorsque l'on achète un meuble en kit, il faut pouvoir positionner les planches les unes par rapport aux autres avant de les fixer. On utilise souvent des pions de positionnement cylindriques ainsi qu'une vis afin d'assembler deux planches. Pour la mise en position, on enfonce les pions de positionnement dans une des planches, puis on positionne l'autre planche afin qu'elles soient en contact. Pour le maintien en position, on visse la vis à bois.

Le but de l'assemblage des pièces est de réaliser une ou plusieurs fonctions. Dans le cadre du meuble en kit ou de l'assemblage de l'écran au châssis d'un smartphone, la fonction consiste à être une structure immobile afin de garantir une intégrité optimale. Pour cela, les smartphones sont eux, doté d'encoches, qui ont, si on se place d'un point de vu plongeant, la forme d'une lame de tournevis plat, positionnée perpendiculairement par rapport au châssis (Figure 18). Ces dernières jouent le rôle de centreurs, supprimant ainsi la totalité des translations selon les deux axes du repère x, y. Le degré de mobilité correspondant à la translation de vecteur z sera quant à lui supprimé à la pose des vis d'accès à l'intérieur de l'appareil. Cette mise en position est dite hyperstatique, car le fonctionnement se fait avec plus de contraintes qu'il n'est nécessaire : il y a plusieurs encoches et vis qui suppriment un même degré de mobilité.



Figure 18 – Photographie du panneau avant de l'IPhone 5, mettant en évidence les centreur (notamment entourés en orange) [Ifixit].

Ainsi, l'hyperstatisme du système permet de moyenner les défauts de fabrication. Par ailleurs, l'intégrité du système sera conservée en cas de rupture d'une encoche. Cependant, l'hyperstatisme peut être à l'origine d'incompatibilités cinématiques qui risquent d'entrainer au niveau de ces dernières, des contraintes supérieures aux limites élastiques du verre. C'est pourquoi les façades qui composent nos smartphones sont si fragiles aux chocs. Les surfaces de mise en contact et de maintien en position semblent donc être des facteurs fragilisant l'écran des smartphones.

La nécessité d'une opération manuelle d'assemblage des modules.

Depuis les années 1970, la République Populaire de Chine a poursuivi une importante politique de croissance fondée sur les priorités sectorielles accordées à l'industrie. Le modèle économique chinois, dérivé du fordisme et de ses fluctuations, repose sur une forte compétitivité-coût et prix, accordant une priorité élevée aux entreprises spécialisées dans la production de masse, notamment de produits à haute valeur ajoutée. Les rémunérations relativement faibles des salariés chinois sont un facteur qui attire les implantations des entreprises étrangères (Figure 19). La Chine devient ainsi l'Atelier du monde.

	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010
Etats-Unis	27,4	28,5	29,3	30,1	30,4	32	32,7	34,1	34,7
Allemagne	27,5	33,6	37,4	39,2	43,3	47,5	45,8	43,8	47,5
France	25,6	31,6	36,0	37,2	38,8	43,7	48,1	45,7	45,2
Brésil	3,08	3,23	3,82	5,02	5,99	7,11	8,44	8,14	10,0
Mexique	5,59	5,31	5,26	5,61	5,88	6,17	6,47	5,70	6,23
Thaïlande	1,16	-	1,20	-	1,26	1,28	1,30	1,09	1,26
Philippine	1,02	1,02	1,09	1,20	1,34	1,59	1,77	1,71	1,90
Chine	0,59	0,67	0,76	0,86	1,00	1,22	1,55	1,65	1,79

Figure 19 - Salaire horaire dans l'industrie manufacturière en dollar US. [Natixis].

Aujourd'hui, la majorité de nos smartphones sont donc assemblés en Chine, par des ouvriers spécialisés, effectuant de manière répétitive une tâche simple ne nécessitant aucune qualification professionnelle. Toutefois, dans la perspective que l'erreur soit humaine, le risque de défauts lors de l'assemblage des modules n'est pas à exclure. Et, bien que les robots fiabilisent ce type d'opérations, leur coût d'achat semble trop important pour les entreprises manufacturières de taille moyenne.

En somme, la conception modulaire ne semble pas adaptée pour la production de nos smartphones.

1- La nature comme source d'inspiration

Dans la nature, on ne trouve pas d'assemblage homogènes de matériaux. Prenons la peau humaine comme exemple. Notre peau du visage est fine avec des pores larges alors que notre peau du dos est plus épaisse avec des pores infiniment plus petits. L'une agit principalement comme un filtre, l'autre comme une barrière. Et pourtant c'est la même peau : pas de pièces détachées, pas d'assemblage. C'est un système qui fait progressivement varier sa fonctionnalité en modifiant son élasticité.

2- La fabrication additive

La fabrication additive ou fabrication par ajout de matière regroupe l'ensemble des procédés permettant de fabriquer, couche par couche, cordon par cordon ou point par point et par ajout de matière, un objet physique à partir d'un modèle numérique.

L'approche utilisée pour produire des pièces avec cette famille de procédés, est radicalement différente de celle utilisée avec les méthodes de fabrication classiques telles que l'usinage, ou le moulage, ne nécessitant pas d'outillages dédiés ni d'élément de maintien. Elle permet de fabriquer des pièces à géométrie complexe, dans un délai restreint et pour un coût raisonnable. La fabrication additive semble apparaître, dès lors, comme une réponse à la production de masse.

Cependant, bien que leur emploi soit aujourd'hui en pleine croissance comme le montre l'augmentation exponentielle depuis une vingtaine d'années du nombre de machines de production implantées dans l'industrie (Figure 20), ce développement ne doit pas faire oublier qu'en comparaison avec les procédés de fabrications classiques, l'utilisation de la fabrication additive reste encore marginale. De plus, l'analyse de ses potentielles applications suggère que seulement 4 à 8% d'entre elles étaient en 2012 exploitées [Wohlers associates].

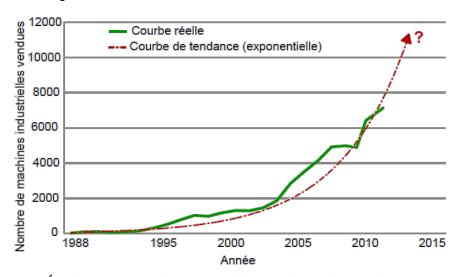


Figure 20 – Évolution du nombre de machines industrielles de fabrication additive vendues [Wohlers associates].

La fabrication additive, autorisant la création d'objet de bas en haut, permettrait de former le châssis et la façade avant du smartphone d'un seul et unique bloc. Cependant, la question du matériau à utiliser semble cruciale et relève d'un tout autre enjeu.

Aujourd'hui, l'industrie est en mesure de réaliser des objets en 3D à partir de matériaux différents aussi bien de par leur nature, que leur résistance aux contraintes et leur durée de vie. Ainsi, il semblerait improbable de fabriquer un smartphone avec de l'Acide poly lactique ou Acrylonitrile butadiène styrène, afin de l'introduire dans un marché recherchant des produits luxueux, fais de verre et de métal. Et, bien que les imprimantes 3D de dernière génération permettent d'imprimer des formes

métalliques complexes, les écrans ne pourront pas être directement intégrés au matériau.

3- L'utilisation de la chitine

L'objectif des ingénieurs a donc été de chercher un matériau capable de faire varier son opacité, tout en conservant une forte capacité de résistance aux contraintes mécaniques auxquelles sont soumis nos smartphones.

3.1- Origines naturelles et propriétés

Les insectes font partie des créatures les plus répandues et les plus résistantes sur Terre. Leurs exosquelettes ont évolué afin de résister aux conditions défavorables, notamment grâce à la substance chitineuse qui recouvre leur corps. Elle constitue 20 à 30% de la matière organique des cuticules des arthropodes. La chitine est une molécule de la famille des glucides, très légère et solide, mais aussi étonnement flexible. La couche de chitine est imperméable et ne semble pas être affectée par les fortes températures ou les radiations.

Figure 21 – formule topologique de la molécule de chitine et mise en évidence de l'enchainement de monomères de N-acétylglucosamine.

La chitine, constitue le second polymère le plus largement répandu dans la nature après la cellulose. Elle est constituée d'un enchaînement de monomères de N-acétylglucosamine (Figure 21) unis entre eux par une liaison glycosidique. Son dérivé désacétylé est le chitosane, il a la particularité d'être soluble dans les solutions acides à un certain degré d'acétylation. Ainsi, plus le degré d'acétylation est inférieur à 50 %, plus le copolymère est soluble dans les solutions acides.

4 - Comment Expliquer la cohésion de la molécule de chitine ? 4.1- La liaison hydrogène

La chitine retrouvée dans la cuticule des Arthropodes est la chitine alpha, dans laquelle les chaînes de chitine sont reliées de manière antiparallèle par des liaisons hydrogènes.

Elles sont connues pour être responsables de la structure en 3 dimensions de la glace et de l'environnement d'une molécule d'eau liquide. Par ailleurs, elles jouent un rôle fondamental dans les processus biologiques, ne serait-ce que par leurs implications dans les propriétés de l'eau qui est le solvant biologique universel. Elles déterminent également la structure et les propriétés de beaucoup de molécules biologiques.

La liaison hydrogène est une interaction attractive entre un atome d'hydrogène lié de façon covalente à un atome donneur fortement électronégatif tels que l'azote, l'oxygène ou le fluor (Cf. Ressources), et un atome accepteur similaire faisant partie ou non de la même molécule que celle du donneur.

La longueur de la liaison hydrogène est définie comme la distance entre les centres attracteurs de ces deux atomes (Figure 22).

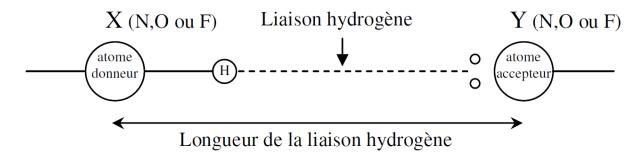


Figure 22 – Représentation schématique de la liaison hydrogène.

La liaison hydrogène est modélisée par une interaction attractive de type dipôledipôle. L'atome donneur X fortement électronégatif et la tendance que possède l'atome d'hydrogène à se polariser positivement, favorise la délocalisation des électrons de la liaison vers l'atome donneur. Le noyau d'hydrogène et l'atome X forment alors un moment dipolaire fort. L'interaction électrostatique résultante entre les deux dipôles sera d'autant plus forte que l'atome Y pourra s'approcher de X-H. Cela est facilité par la petite taille de l'atome d'hydrogène et par une dimension modeste de X et de Y.

4.2- Les interactions de Van der Waals

La liaison de Van der Waals est une interaction électrique de faible intensité entre atomes, molécules, ou entre une molécule et un cristal. Elles sont attractives et de faible intensité. Elles interviennent aussi bien entre les molécules polaires que non polaires et assurent la cohésion du solide avec les forces d'interactions coulombiennes.

5- Perspectives d'application

En faisant varier la concentration de son dérivé désacétylé dans une solution aqueuse, il est possible d'obtenir une structure transparente et souple pour la façade avant, ou opaque et rigide pour le châssis. Ainsi, nous sommes aujourd'hui en mesure d'imprimer un modèle de smartphones tridimensionnel grâce à la fabrication additive. Ce dernier sera totalement fonctionnel et capable de résister à des contraintes mécaniques plus exigeantes. Cependant, le smartphone monobloc n'autorisant pas l'usage de vis, si une pièce interne venait à tomber en panne, il faudrait changer la totalité du terminal mobile.

Conclusion générale

La problématique de ce devoir s'articulait autour du thème spécifique : "structure", et conglomérait les 2 matières principales qui sont, les sciences de la vie et les sciences physiques. L'étude minutieuse de l'approche de l'Homme vis-à-vis des nouvelles technologies et des innovations en matière de bio-mimétisme, ont servi à relever une accumulation de questions, toutes centrées autour de la faible résistance des smartphones aux contraintes mécaniques, que l'on peut fixer par la problématique : Comment et dans quelles mesures, les récentes innovations technologiques inspirées de la nature, pourraient engager les constructeurs à la conception d'un smartphone "incassable". Notre étude s'est décomposée en 3 parties, polarisées par des perspectives de solutions distinctes. En somme, il existe aujourd'hui des méthodes permettant de rendre nos smartphones plus solides aux contraintes mécaniques externes, cependant il semblerait que les contreparties qui en découlent soient trop importantes pour envisager leurs applications. D'un point de vue socioéconomique, engendreraient la fermeture des PME et artisans spécialisés dans la réparation de terminaux mobiles et une récession mondiale. De plus, alors que le poly difluoro vinylidène utilisé dans les écrans souples, et le catalyseur de Grubbs indispensable à la polymérisation dans les système auto cicatrisables sont trop coûteux à l'achat ; la conception monobloc obligerait une refonte de toute l'économie secondaire du smartphone.

Ressources annexes

1- L'extraction de la chitine

Afin d'être en mesure de manipuler physiquement la molécule de chitine, nous avons réaliser une extraction de cette dernière depuis des cuticules de crevettes.

1.1- Protocole et analyse

Nous avons extrait la chitine présente dans les cuticules ¹⁶ de crevettes préalablement vidées. La première étape fut de nettoyer les cuticules jusqu'à ce qu'elles soient totalement transparentes, puis les faire sécher durant quelques minutes. Il fallut ensuite les broyer afin d'obtenir des fragments les plus petits possibles. Après les avoir rincés, ils furent déminéralisés par immersion dans un bain de chlorure d'hydrogène 0,5 n, jusqu'à ce que l'ébullition dûe au dégagement de CO2 s'arrête. Le Chlorure d'hydrogène (HCL) transforme les minéraux non solubles que contiennent les cuticules en minéraux solubles. Le carbonate de calcium en réaction avec le chlorure d'hydrogène engendre du chlorure de calcium, de l'eau, ainsi qu'un dégagement de dioxyde de carbone (CO2).

On note alors cette équation :

$$2 HCl(aq) + CaCO_3(s) -> CaCl_2(aq) + H_2O(l) + CO_2(g)$$

Suite à un deuxième rinçage à l'eau, la dernière étape est la déprotéinisation. Pour cela il faut rajouter de la soude 0,5 n aux cuticules, puis mettre le tout dans un bain marie à 100°C pendant 6 heures. Ces étapes permettent de solidifier les protéines dans une solution aqueuse à haute température afin d'entraîner une perte de leurs propriétés fonctionnelles. Une seconde filtration permet alors d'ôter une grande part des protéines présentes dans les cuticules de crevettes.

1.2- Programme de calcul de la force des interactions coulombiennes

```
1 : EffÉcran: Lbl G
2 : Menu("L'interaction éléctrostatique","1/4\pi\epsilon0×(|q1|×|q2|)/d²",W,"Stop programme",A
3 : Lbl W: Goto 10: Lbl A: Stop
4 : Lbl 10: EffÉcran: Disp "1/4\pi\epsilon0×(|q1|×|q2|)/d²"
5 : Input "Charge de l'objet 1 :",C: Input "Charge de l'objet 2",D: Input "Distance entre les objets",L
6 : 1/4\pi\epsilon0×(|C|×|D|)/L²\rightarrowK: Disp "Valeur de la force des interactions coulombiennes :": Pause K: Goto G
7 : Menu("Nouveaux objets ?","Oui",W,"Non",V
8 : Lbl W: Goto G
9 : Lbl V: Stop
```

Page 27 | 29

¹⁶ Couche externe dure et imperméable du revêtement de divers animaux.

Références

- 1. MENGUY Olivier, iPhone : gadget le plus influent de tous les temps selon le Time. Site internet, Gentside.com, 06 mai 2016.
- 2. ROSIER Bernard, L'observation des faits et l'émergence du concept moderne de crise. Les théories des crises économiques, 2003, page 128.
- 3. HACHMAN Mark/IDG News Service, L'iPhone 7 accueille une puce A10 Fusion taillée pour la performance. Site internet, lemondeinformatique.fr, 08 septembre 2016.
- 4. VEDRENNE Gabriel, 7 questions que l'on se pose sur la durée de vie des smartphones. Site internet europe1.fr, 19 avril 2016.
- 5. Cafein, 2007: iPhone, année zéro Quand le phone est devenu smart. Site internet, geekzone.fr, 16 juin 2016.
- 6. Le service METRONEWS, Bris d'écran eau... les principales causes de panne des smartphones. Site internet, lci.fr, 03 décembre 2014.
- 7. Le service LEXPRESS.fr, Smartphones et tablettes nous font travailler plus en dehors du bureau. Site internet, lexpresse.fr, 30 avril 2014.
- 8. Le service Le Parisien, Smartphone : l'étui de protection reste la star du marché des accessoires. Site internet, leparisien.fr, 27 octobre 2014.
- 9. AUFFRAY Christophe, chiffres clés : les ventes de mobiles et de smartphones. Site internet, zdnet.fr, 06 février 2017.
- 10. GROSSMAN Lev, Invention of the Year: iPhone, Best invention of 2007, "L'invention de l'année: iPhone". Site internet, content.time.com, 01 novembre 2007.
- 11. LEPINE Bastien, L'iPhone est e produit le plus vendu de tous les temps. Site internet, appsystem.fr, 29 juillet 2016.
- 12. LIEDTKE Michael, Apple proved a phone can change the world. Site internet, sltrib.com, 09 janvier 2017.
- 13. TIBKEN Shara, 10 ways the iPhone changed everything. Site internet, cnet.com, 07 janvier 2007.
- 14. BIGET Silvain, iPhone 6: l'affaire tordue du "BendGate". Site internet, linternaute.com, 03 novembre 2016.
- 15. ZARZYCKI J., Propriétés mécaniques des verres, Revue de Physique Appliquée. 1977, pages 789-796.
- 16. SACCO Laurent, Le rubrène : un concurrent du silicium pour les cellules solaires. Site internet, futura-sciences.com, 15 octobre 2010.
- 17. GOUDET Jean-Luc, Semi-conducteur organique : vers l'électronique souple. Site internet, futura-sciences.com, 01 janvier 2017.
- 18. LE BARNY Pierre, Recombinaison, Électroluminescence des matériaux organiques. Principes de base. Aout 2000, page 10.
- 19. CHOUKRI Hakim, Contrôle de la couleur d'émission d'une Diode Electroluminescente Organique (OLED) multicouche via la diffusion des excitons. 5 octobre 2008, pages 22-37.
- 20.CAYREFOURCQ Ian, Les polymères se réveillent pour l'électronique. 14 août 2016, pages 85-90.
- 21. PINOT Christophe, Modélisation des diodes électroluminescentes organiques multicouches dopées. Application à de nouvelles architectures. 21 juin 2010, pages 1-11.

- 22. BROCHET Julien, Etude de transistors en couches minces à base de silicium polymorphe pour leur application aux écrans plats à matrice active LCD ou OLED. 27 mars 2012, pages 13-20.
- 23.BOUZID Karim, Développement des outils et méthodes de conception d'empilements OLED, vers une modélisation prédictive. 13 mai 2016, pages 25-39.
- 24. SABATIER Paul, Elaboration et analyse des propriétés physiques de nano composites hybrides ferroélectriques. 23 octobre 2008, pages 6-8.
- 25. LAESER Tuline, Souplesse et autoréparation du squelette cellulaire. Site internet, cnrs.fr, 8 septembre 2015.
- 26. SCHAEDEL Laura l, JOHN Karin, GAILLARD Jérémie, NACHURY Maxence, BLANCHOIN Laurent et THERY Manuel, Self-repair rejuvenates mechanically stressed microtubules. 2009, pages 3-29.
- 27. LUCAS Thierry, Des matériaux qui s'auto-réparent. Site internet usinenouvelle.com, 28 août 2008.
- 28.DARBOURET Aurélie, L'autoréparation, c'est magique. Site internet, lejdd.fr, 14 avril 2013.
- 29. PERICHAUD A., BALLOUT W., DONESCU D., NISTOR C, Traitements de surface auto cicatrisants pour applications spatiales : cas des panneaux solaires. 13 octobre 2011, pages 66-70.
- 30.AKHRAS Georges, Des matériaux intelligents et des systèmes intelligents pour l'avenir. 7 juin 2007.
- 31. SELLAK Radouane, Elaboration et caractérisation d'une résine thermodurcissable conductrice. 19 février 2014, pages 9-15.
- 32. KEBRAT Olivier, Méthodologie de conception d'outillages modulaires hybrides basée sur l'évaluation quantitative de la complexité de fabrication. 7 décembre 2009, pages 20-25.
- 33. GUILHOT Laëtitia, Le nouveau modèle de croissance de l'économie chinoise, un moyen pour relever le défi de la trappe à revenu intermédiaire. 19 juin 2015. 14 pages.
- 34. PRYBYLA Jean, Esquisse du modèle économique chinois. 1976, pages 7-30.
- 35. OXMAN Neri, Templating Design for Biology and Biology for Design, Fusing the Physical and the Computational, "Model de design inspiré de la biologie et de biologie inspire du design". Septembre/octobre 2015, pages 100-107.
- 36. EICH Stephanie, At TED 2015, MIT visionaries reframe the future. Site internet, news.mit.edu, 15 avril 2015.
- 37. YAHYA Harun, La chitine : un revêtement parfait, La grandeur dans toute chose. Pages 86-89.
- 38. LU B, Bioplástico: una amenaza menos al medioambiente."bioplastiques: une menace en moins pour l'environnement". Site internet, labioguia.com, 5 décembre 2014.
- 39.TOLAIMATE A., RHAZI A., ALAGUI A., DESBRIERES J., RINAUDO M., Valorisation des déchets des industries de pêche par production de la chitine et du chitosane. 29 février 2008, pages 120-126.
- 40. JEUNIAUX Charles, THOME Jean-Pierre, Production, extraction et utilisation technologique de la chitine à partir de communautés marines, Océanis. 1990, pages 375-382.
- 41. LESENEY Francine, Polysaccharides, Biochimie 1. Site internet, unisciel.fr, 2009.
- 42. CARRASCO Joël, CORMERAIS Gaëlle, Les édifices chimiques solides : cohésion et mise en solution, Physique Chimie. Décembre 2015, pages 199-202.