



HAL
open science

Optimisation des propriétés de conversion électromécanique des polymères et leurs applications

J.-F. Capsal

► **To cite this version:**

J.-F. Capsal. Optimisation des propriétés de conversion électromécanique des polymères et leurs applications. Matériaux. Université de Lyon, 2020. tel-04829982

HAL Id: tel-04829982

<https://hal.science/tel-04829982v1>

Submitted on 10 Dec 2024

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.

HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

présentée devant

L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon
et l'Université Claude Bernard LYON I

Optimisation des propriétés de conversion électromécanique des polymères et leurs applications

SPECIALITE : Acoustique

Par

CAPSAL Jean-Fabien

Soutenue le 16 Décembre 2020 devant la Commission d'examen

Zoubeida Ounaies	Professeur à l'Pennsylvania State University	(Rapporteur)
Philippe Demont	Professeur à l'Université Paul Sabatier Toulouse 3	(Rapporteur)
Antoine Millon	Professeur à l'Université Claude Bernard	(Rapporteur)
Lionel Petit	Professeur à l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon	
Maud Langlois	Professeur à l'Université Claude Bernard	
Jeff Kuhn	Professeur à l'Université d'Hawaï	
Jean-Yves Cavailhé	Professeur à l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon	
Xavier Boddaert	Professeur à Mines de Saint-Etienne	

Remerciements

Je remercie tout d'abord ma famille, ma compagne et mes adorables filles Apolline et Athénaïs pour leur soutien et encouragements.

Les travaux de recherche présentés dans ce document ont été effectués au Laboratoire de Génie Electrique et Ferroélectricité de l'INSA Lyon. Je remercie chaleureusement tout le personnel pour le soutien et la qualité de l'environnement de travail qu'ils ont su créer. L'intégration dans un nouveau laboratoire n'est pas aisée mais a été grandement facilité, dès mon arrivée au LGEF, par les interactions et nombreuses discussions scientifiques avec certains collègues. Merci donc à Mickael Lallart, et Pierre-Jean Cottinet et David Audigier pour ces nombreux échanges et projets collaboratifs.

Je tiens également à remercier tous nos partenaires industriels et académiques. Ce travail à la croisée de la recherche et de l'application n'aurait pas été possible sans eux. Le consortium du projet LiveMirror en est l'exemple parfait et source d'inspiration. La recherche transdisciplinaire ouvre la voie à de belles découvertes !

Je remercie également les membres du jury : Monsieur Philippe Demont et Monsieur Antoine Millon et Madame Zoubaida Ounaies qui ont accepté d'être rapporteurs de ce manuscrit ainsi que Madame Maud Langlois, Messieurs Lionel Petit, Jeff Kuhn, Xavier Boddaert et Jean-Yves Cavallé qui ont accepté d'évaluer ce travail.

Je remercie très chaleureusement tous les étudiants de master, doctorants, docteurs, et post-doctorants que j'ai eu la chance d'encadrer. Vos qualités humaines et scientifiques m'ont permis d'avancer dans mes projets de recherche et de prétendre à l'habilitation à diriger des recherches. Ce sont les moments d'échanges avec vous qui donnent tout l'intérêt à notre métier. Vous êtes le cœur de ce manuscrit au sens propre comme au figuré !

Table des matières

Remerciements	3
Table des matières	4
Liste des figures	8
Liste des Tableaux.....	15
Curriculum vitae détaillé.....	17
Introduction au mémoire	34
Les polymères électrostrictifs : Des actionneurs souples et légers à grandes déformations	36
Première partie : Modélisation des propriétés de conversion électromécanique de polymères électrostrictifs	37
I. Classification des polymères électroactifs	37
I.1. La famille électronique	37
I.2. La famille ionique	37
I.3. Principales caractéristiques des deux familles	39
II. Compréhension du phénomène d'électrostriction des polymères diélectriques	40
II.1. Théorie diélectrique des polymères : La saturation de l'orientation comme brique de base du modèle d'électrostriction.....	41
II.2. Validation expérimentale du modèle d'électrostriction dans les polymères : Effet Maxwell comme contribution majeure	44
II.2.1. Détermination de l'évolution de la permittivité sous champ électrique.....	45
II.2.2. Effet électrostrictif direct.....	48
II.2.3. Conclusion sur la validité du modèle	50
III. Établissement de figures de mérites pour des actionneurs électrostrictifs polymères hautes performances	50
III.1. Figure de mérite des matrices polymères basées sur un modèle électrostrictif .	51
III.2. Le rôle de la rigidité diélectrique	53
III.3. La sélection de la matrice électrostrictive	54
III.4. Validation expérimentale des figures de mérites	55
III.4.1. Évolution de la déflexion à vide en fonction du champ électrique.....	55
III.4.2. Évolution de la force de blocage en fonction du champ électrique	57
III.4.3. Force en fonction de la déflexion.....	57
III.4.4. Densité d'énergie mécanique.....	58
III.5. Conclusion.....	58
Deuxième Partie : Optimisations des propriétés électriques de polymères électrostrictifs à partir du procédé.....	60
I. Les terpolymères Fluorés : P(VDF-TrFE-CFE/CTFE).....	60
II. L'optimisation des propriétés électroactives par le contrôle de la cristallinité du polymère.....	61
II.1. Influence de la température de recuit sur la recristallisation isotherme des terpolymères fluorés.....	62
II.2. Influence du recuit sur les propriétés Diélectriques	64
II.3. Influence du recuit sur les propriétés mécaniques	65
II.4. Influence du recuit sur la rigidité diélectrique	65
II.5. Réponse Electromécanique et point de fonctionnement optimal.....	67

III.	L'optimisation des propriétés électroactives par le contrôle du procédé de mise en œuvre du polymère.....	68
III.1.1.	La fraction de phase cristalline	68
III.1.2.	La rupture diélectrique	69
III.1.3.	Le rôle des pertes diélectriques dans le phénomène de rupture diélectrique : établissement d'un modèle physique en polarisation unipolaire.....	70
III.2.	Rôle de procédé de purification sur les propriétés électroactives finales	74
III.2.1.	Le champ de rupture diélectrique	74
III.2.2.	Influence du procédé sur les performances électroactives finales	75
III.3.	Conclusion.....	76
Troisième Partie : Optimisation des propriétés électrostrictives de polymères fluorés: vers de grandes propriétés de conversion électromécanique sous faible champ électrique		
I.	Introduction	78
I.1.	Synthèse des méthodes pour augmenter les propriétés électroactives.....	78
I.1.1.	Composite avec des particules dispersées aléatoirement	78
I.1.1.1.	Particules diélectriques.....	79
I.1.1.2.	Particules conductrices ou semi-conductrice	79
I.1.2.	Synthèse de nouveaux polymères.....	79
I.1.3.	Comparaison des méthodes	80
II.	Les composites à matrice terpolymères fluorés P(VDF-TrFE-CTFE) : L'apport des charges conductrices sur les propriétés électrostrictives.....	81
II.1.	Composites à particules conductrices : Théorie de la percolation électrique	81
II.2.	Les nanocomposites terpolymères fluorés/noir de carbone	82
II.2.1.	Fabrication des composites.....	82
II.2.2.	Propriétés diélectriques des nanocomposites	83
II.2.3.	Propriétés mécaniques des nanocomposites	85
II.2.4.	Effets des particules sur le champ de rupture diélectrique	87
II.2.1.	Estimation théorique des performances électromécaniques de nanocomposites	87
II.2.1.	Conclusion : Les faiblesses de l'approche composites.....	89
III.	La plastification des matrices terpolymères P(VDF-TrFE-CTFE) : vers des composites électrostrictifs de très hautes performances	89
III.1.	L'approche tout organique à base de plastifiant.....	89
III.2.	Choix du couple plastifiant/matrice	91
III.2.1.	Propriétés physiques des mélanges.....	91
III.2.2.	Propriétés électromécaniques.....	93
III.3.	Influence du type de plastifiant	93
III.3.1.	Propriétés physiques	94
III.3.2.	Propriétés électromécaniques.....	96
III.4.	Influence de la fraction massique de plastifiant	97
III.4.1.	Propriétés Physiques	97
III.4.2.	Propriétés électriques	99
III.4.2.1.	Mesures sous faibles champs électriques	99
III.4.2.2.	Mesures sous forts champs électriques.....	102
III.4.2.3.	Rigidité diélectrique	103
III.4.3.	Propriétés électrostrictives	104
III.4.4.	Conclusion	106
Les composites ferroélectriques: Des capteurs hautement intégrables aux structures . 108		
I.	Introduction	109

II.	Contexte et état de l'art application aux capteurs de vibrations.....	109
III.	Mise en œuvre de composite organique-inorganique	112
III.1.	Qu'est-ce qu'un composite ferroélectrique ?	112
III.2.	Les principaux paramètres à prendre en compte pour la réalisation d'un composite	113
III.2.1.	Sélection du couple matrice et particule	113
III.2.2.	Procédé de polarisation des composites en connectivités 0-3	114
III.2.2.1.	Effet du temps de polarisation du niveau de champ électrique	114
III.2.2.2.	Effet de la température sur la polarisation.....	115
III.2.2.3.	Influence de la taille des particules sur l'activité électroactives	116
III.2.2.4.	Les propriétés pyroélectriques de composites	117
III.2.3.	Exemple de mise en œuvre sous forme d'une peinture piézoélectrique... ..	119
III.3.	Composites piézoélectriques à haute température de fonctionnement.....	120
III.3.1.	Synthèse de particules de Niobate de Sodium	120
III.3.2.	Transition de Curie des particules de niobate de sodium	121
III.3.3.	Propriétés piézoélectriques des composites à base de Niobate de Sodium 122	
III.4.	Conclusion.....	123
	Exemples d'applications développées à partir des matériaux électroactifs.....	124
	Application des polymères électrostrictifs plastifiés au domaine médical : cathéter et fil guide intelligents	125
I.	État de l'art et besoin du monde médicale en fonction mécatronique	125
II.	Présentation du prototype de fil guide à l'échelle laboratoire.....	127
II.1.	Principe de fonctionnement du fil guide intelligent	127
II.2.	Réalisation pratique du fil guide électroactif et analyse des résultats.....	130
II.2.1.	Réalisation du prototype à l'échelle laboratoire	130
II.2.2.	Résultats et discussions sur les propriétés électromécaniques du tube	131
	Application des polymères électrostrictifs plastifiés au domaine spatial : vers de nouveaux miroirs conformables.....	138
I.	Description du projet LiveMirror	138
II.	Principe du miroir de nouvelle technologie	140
III.	Développement de l'actionneur multicouche à base de terpolymères fluorés plastifiés	141
III.1.	L'actionneur multicouches	141
III.2.	Caractérisation expérimentales des performances électromécanique de l'actionneur multicouches	143
III.3.	La preuve de concept du miroir à l'échelle laboratoire.....	147
III.4.	Conclusion.....	148
	Application des composites piézoélectriques au domaine aéronautique: Au plus près de la structure.....	149
I.	Substrats composites à fibre de carbone: détection d'impacts délaminants sur structure aéronautique	149
I.1.	Élaboration du l'éprouvette de test	150
I.2.	Détection d'impacts sur plaque Époxy/fibre de carbone (CRFC)	151
I.3.	Localisation d'impacts sur plaque Époxy/fibre de carbone (CRFC).....	152
I.4.	Synthèse sur l'utilisation des composites piézoélectrique pour la détection d'impacts	154
II.	Substrats métalliques: Contrôle de santé des roulements.....	154

Tables des matières

II.1.	Les phénomènes induisant une dégradation du roulement.....	155
II.2.	Les grandeurs à quantifier pour le diagnostic du roulement	156
II.3.	Intégration de composite piézoélectrique sur roulement.....	157
II.4.	Mesure de vibration sur roulement à l'aide de composite piézoélectrique	158
II.4.1.	Présentation du banc de caractérisation.....	158
II.4.2.	Résultats et discussions sur la mesure de vibration appliquée au roulement	159
II.5.	Mesure d'effort en utilisant un dépôt piézoélectrique.....	160
II.5.1.	Principe de la mesure d'effort à l'aide de la peinture piézoélectrique	160
II.6.	Synthèse sur l'utilisation des composites piézoélectrique pour le contrôle de santé des roulements.....	162
Positionnement des actions de recherche	164
I.	Analyse documentaire Scopus de la thématique des polymères électroactifs	165
II.	Acteurs nationaux et internationaux dans le domaine des matériaux électroactifs....	167
III.	Echelle TRL des actions de recherche	168
Projet de recherche	170
IV.	Matériaux aux propriétés couplées.....	170
IV.1.	Les matériaux électrostrictifs	170
IV.2.	Vers des matériaux ferroélectriques hybrides à faible taux de charges hautement performants.....	171
IV.3.	La micro-structuration de matériaux composites comme nouvelle voie de modification des champs électriques locaux	172
V.	Le projet LiveMetaMirror	173
VI.	La fabrication additive : l'impression 4D	173
VII.	Le domaine de la santé	174
VIII.	Matériaux aux couplages multiphysiques multiples	174
VIII.1.	Concept et intérêts scientifiques	174
VIII.2.	Résultats préliminaires	175
VIII.3.	Perspectives	178
VIII.4.	Comment reproduire la nature	178
Références Bibliographiques	182

Liste des figures

<i>figure 1 : Exemple de structure de polymère ionique et structure typique des polymères électronique.....</i>	38
<i>figure 2: Effet du champ électrique de saturation (E_{sat}) et du champ électrique appliqué sur la polarisation macroscopique simulée P et la susceptibilité diélectrique d'un matériau diélectrique avec une permittivité relative sous faible champ électrique champ électrique de $\epsilon = 48$.</i>	42
<i>figure 3 : Polarisation en fonction du champ électrique appliqué (mesure et modélisation) pour le polypropylène bi-axialement étiré ($f = 0,1$ Hz).</i>	45
<i>figure 4 : (a) Polarisation en fonction du champ électrique appliqué (mesure et modélisation) du polymère relaxeur ferroélectrique P (VDF-TrFE-CFE) et (b) permittivité diélectrique relative calculée à partir de du modèle de Langevin ($f = 0,1$ Hz).</i>	46
<i>figure 5 : (a) Evolution de la permittivité diélectrique et (b) déformation sous champ électrique pour un P (VDF-TrFE-CFE) (58,3 / 34,2 / 7,5%). (▲) les données expérimentales de B. Chu et al. [15], (...) modèle théorique monophasique et (—) modèle théorique biphasique de l'équation (13).</i>	46
<i>figure 6 : (a) Polarisation en fonction du champ électrique appliqué (mesure et modélisation à) pour le polyuréthane et (b) la permittivité diélectrique relative calculée à partir du modèle de Langevin ($f = 0,1$ Hz).</i>	47
<i>figure 7 : (a) Déformation longitudinale (à $f = 0,1$ Hz) en fonction du champ électrique pour le P (VDF-TrFE-CFE). (●) données expérimentales, (—) modélisation de à partir de la valeur de permittivité sous champ extraite de la mesure $P(E)$ et (---) modélisation calculée avec une permittivité diélectrique constante mesurée à champ électrique faible ($\epsilon = 50$). (b) Prédiction de la déformation longitudinale sous champ électrique élevé pour un modèle théorique biphasique P (VDF-TrFE-CFE), (—) et un modèle théorique monophasique (- • • -).</i>	48
<i>figure 8 : Déformation longitudinale (à $f = 0,1$ Hz) sous champ électrique élevé pour un polyuréthane et modélisation (—) à partir du modèle de Langevin) et de la permittivité diélectrique extraite de la mesure $P(E)$, (---) contrainte Maxwell calculée avec une permittivité diélectrique constante mesurée sous champ électrique faible ($\epsilon = 116$) et (- • -) contrainte Maxwell calculée avec une haute fréquence constante ($\epsilon = 6$).</i>	49
<i>figure 9 : Schéma de principe de l'actionnement électrostrictif.....</i>	51
<i>figure 10 : Paramètres pertinents et figures de mérite pour un polymère électroactif.....</i>	53
<i>figure 11 : Déformation par rapport aux carrés de champ électrique pour différents composites électrostrictifs.</i>	54
<i>figure 12 : Photographies de l'unimorphe sous différentes valeurs de champ électrique d'entrée.</i>	56
<i>figure 13 : Déflexion libre en fonction du champ électrique mesurée à une fréquence de $f=0,1$ Hz pour deux compositions de terpolymères.....</i>	56
<i>figure 14 : (a) Force de blocage en fonction du champ électrique pour deux compositions de terpolymères et (b) force de l'actionneur en fonction du déplacement à 0,1 Hz sous différents champs électriques.</i>	57
<i>figure 15 : Densité d'énergie mécanique en fonction de la force pour deux compositions de terpolymère et pour un champ électrique de $E = 40$ V/μm.</i>	58
<i>figure 16 : Déplacement diélectrique d'un terpolymère P(VDF-TrFE-CTFE) en fonction du champ électrique et à différentes fréquences [26].</i>	61

Liste des figures

<i>figure 17 : Thermogrammes DSC des films de terpolymère recuits à différentes températures.</i>	62
<i>figure 18 : Influence de la température sur (a) le taux de cristallinité χ_c, (b) l'enthalpie de transition de Curie ΔH_c, (c) la température de transition de Curie T_c, (d) rapport entre l'enthalpie de fusion ΔH_m normalisée à la valeur pour le terpolymère de cristallinité maximale, (e) la température de fusion et (f) largeur du pic de fusion à mi-hauteur (FWHM)</i>	63
<i>figure 19 : Partie réelle de la permittivité diélectrique de terpolymères P (VDF-TrFE-CTFE) dans diverses conditions de recuit en fonction de la fréquence (a) et partie réelle permittivité diélectrique à une fréquence sélectionnée (0,1Hz et 1k Hz) en fonction du degré de cristallinité χ_c (b).</i>	64
<i>figure 20 : Comportement mécanique des terpolymères P (VDF-TrFE-CTFE) recuits: courbes de contrainte-déformation (a), Evolution du module d'élasticité en fonction de la cristallinité pour les films recuits (b).</i>	65
<i>figure 21 : (a) Distribution de Weibull des probabilités de claquage diélectrique en fonction du champ électrique appliqué pour différents taux de cristallinité du P(VDF-TrFE-CFE) et (b) rigidité diélectrique E_b en fonction du taux de cristallinité.</i>	66
<i>figure 22 : Influence de la cristallinité du terpolymère fluoré et du champ électrique appliqué sur le déplacement et la déformation électrostrictives en configuration actionneur unimorphe.</i>	67
<i>figure 23 : Thermogrammes DSC de terpolymères fluorés de masses moléculaires différentes.</i>	69
<i>figure 24 : (a) Analyse des probabilités de rupture diélectrique de type Weibull pour des terpolymères fluoés de masses moléculaires différentes et (b) paramètre λ calculé à partir de la distribution de Weibull en fonction de la masse moléculaire</i>	70
<i>figure 25 : Densité de courant en fonction du champ électrique (mesure et modèle) pour un terpolymère fluoré de faible masse moléculaire 130 kg/mol.</i>	73
<i>figure 26 : (a) densité de courant de pertes pour trois masses moléculaires différentes et (b) champ de rupture diélectrique en fonction de la distance de pièges calculée à partir du modèle de conduction par saut.</i>	73
<i>figure 27 : a) Probabilité de rupture diélectrique expérimentale (points) et théorique (Weibull, ligne continue) en fonction du champ électrique. b) spectre de pertes diélectriques à température ambiante du terpolymère fluoré de masse moléculaire 225 kg/mol.</i>	75
<i>figure 28 : Mesures expérimentale du déplacement en bout de poutre et de la force de blocage des terpolymères fluorés pour différents procédés de mise en œuvre (○). Les valeurs ont été normalisées par rapport aux valeurs maximales obtenues, à savoir 26.34mm and 9.0mN pour l'échantillon Ph. Eur MEK FILTRED.</i>	76
<i>figure 29 : Évolution schématique des propriétés électriques dans un système binaire percolant.</i>	81
<i>figure 30 : Illustration du procédé d'élaboration des nanocomposites P(VDF-TrFE-CFE)/CB.</i>	82
<i>figure 31 : Propriétés diélectriques des nanocomposites P [VDF-TrFE-CFE] / CB. (a) Dépendance en fréquence de la permittivité diélectrique (ϵ') et (b) la perte diélectrique ($\tan\delta$). Evolution de la (c) permittivité diélectrique en fonction de la fraction massique de CB ($f=100$ Hz et $T=25^\circ\text{C}$) et (d) sa courbe d'ajustement en utilisant la théorie de la percolation</i>	84
<i>figure 32 : Dépendance en température des propriétés diélectriques du (a) P (VDF-TrFE-CFE) et (b) du nanocomposites avec un taux de charge massique de CB de 4,0%.</i>	85

figure 33 : Analyses mécaniques dynamiques (DMA) du P(VDF-TrFE-CFE) et de son nanocomposite à base de particules de noir de carbone avec un taux de charge massique de 4.5%.	86
figure 34 : Analyse de probabilité de Weibull pour la résistance au claquage diélectrique mesuré pour les nanocomposites P (VDF-TrFE-CFE) / CB.....	87
figure 35 : Estimation de la déformation longitudinale maximale et de la densité d'énergie élastique du nanocomposite P (VDF-TrFE-CFE) / CB en fonction de la charge CB.	88
figure 36 : Exemple de capacité d'actionnement qualitatif: (a) Photographie du déplacement mécanique dans une configuration d'actionneur à point fixe pour composite P (VDF-TrFE-CFE) / DEHP sous un champ électrique de (a.1) 0 V / μm , (a.2) 10 V / μm , (a.3) 20 V / μm et (b) déplacement mécanique du terpolymère pur sous un champ électrique de (b.1) 0 V / μm , (b.2) 20 V / μm , (b.3) 60 V / μm	90
figure 37 : Température de fusion des polymères purs (noirs) et modifiés à l'aide de DEHP à 15% en masse (rouge) en fonction de la teneur en CTFE de la matrice fluorée	91
figure 38 : Enthalpie de fusion des cristaux et (à gauche) largeur de pic à demi-fusion pour les polymères purs (noir) et les polymères modifiés (rouge) en fonction de la teneur en CTFE	91
figure 39 : Module d'élasticité en fonction de la teneur en CTFE des matrices fluorées pour la matrice polymère pur (noir) et le polymère plastifié (rouge)	92
figure 40 : Évolution du coefficient d'électrostriction transverse M_{31} et de la densité d'énergie mécanique en fonction de la teneur en CTFE de la matrice polymère fluorée pour les terpolymères purs (noir) et plastifiés (rouge)	93
figure 41 : Permittivité diélectrique relative du P(VDF-TrFE-CTFE) sans plastifiant (noir), 15% (w / w) DEHP (rouge), 15% (w / w) Palamoll 652 (vert), 15% (w / w) DINP (bleu) et (b) Effet du plastifiant sur le module d'élasticité mécanique de la matrice fluorée.....	95
figure 42 : S_{31} mesurée pour un terpolymère P(VDF-TrFE-CTFE) avec 15% (w / w) Palamoll (vert), DEHP (rouge), DINP (bleu)	96
figure 43 : (à gauche) S_{31} pur à 10V / μm normalisée par rapport à la valeur du polymère et (à droite) la densité d'énergie mécanique associée.....	97
figure 44 : Température de fusion mesurée par DSC et modèle Gordon-Taylor du terpolymère en fonction de la fraction massique en DINP	98
figure 45 : L'enthalpie de pic de fusion et la largeur de demi-pic (droite) des terpolymères modifiés en fonction de la fraction massique en DINP	98
figure 46 : Module d'élasticité des terpolymères modifiés en fonction de la fraction massique de DINP.....	99
figure 47 : (à gauche) La permittivité relative en fonction de la fréquence et (à droite) La permittivité relative à 0,1 Hz du P(VDF-TrFE-CTFE) plastifié en fonction de la fraction massique de DINP	100
figure 48 : Pertes diélectriques mesurées et calculées (Kramer-Kronig) pour un terpolymère à 16% de DINP en fonction de la fréquence	101
figure 49 : Pertes diélectriques calculées à partir de la transformation de Kramer-Kronig en fonction de la teneur en DINP.....	102
figure 50 : (à gauche) Mesures du courant en fonction du champ électrique (100 mHz) et déplacement diélectrique (à droite) calculé à 10V / μm en fonction du taux massique de DINP.....	102
figure 51 : Analyse de probabilité de Weibull de la résistance au claquage diélectrique mesurée pour le terpolymère pur et les terpolymère P (VDF-TrFE-CTFE) modifiés	103
figure 52 : (gauche) Déformation transversale par rapport au champ électrique et déformation transversale (droite) par rapport au carré du champ électrique pour les terpolymères à base de DINP.....	104

Liste des figures

figure 53 : (à gauche) Déformation transversale mesurée à $10V / \mu m$ et 100 mHz (mesures directes et des modèles) et (à droite) densité d'énergie mécanique à $10V / \mu m$ en fonction de la fraction massique en DINP	105
figure 54 : Coefficient de couplage transverse k_{31} à $10V / \mu m$ en fonction de la fraction massique de DINP, mesures directes (ligne pointillée) et de la modélisation linéaire (ligne continue).....	106
figure 55 : figure de mérite des propriétés électrostrictives de matériaux organiques et inorganiques.....	107
figure 56 : Illustration de l'état de l'art des capteurs de vibrations.....	112
figure 57 : Représentation Schématique des composites piézoélectriques selon différentes connectivités (extrait de [56]).	114
figure 58 : Influence de la taille des particules sur les propriétés piézoélectriques.....	114
figure 59 : Paramètres clefs pour la polarisation des composites: (a) Constante piézoélectrique normalisée en fonction du champ électrique, (b) influence du temps de polarisation sur la constante piézoélectrique	115
figure 60 : Constante piézoélectrique en fonction de la température de polarisation et courant thermo-stimulés de la matrice PA en fonction de la température.....	116
figure 61 : Effet de la fraction volumique et de la taille des particules sur la constante piézoélectrique	117
figure 62 : Coefficient pyroélectrique en fonction de la température des composites PA11-BaTiO ₃ 700 nm chargés à $\phi = 12\%$, 24%, 45% et (b) p_{3max} en fonction de la fraction volumique	118
figure 63 : Facteur de mérite $F = p_3 / \epsilon$ en fonction de la fraction volumique pour les composites PA11 BaTiO ₃ 700 nm.....	118
figure 64 : Protocole d'élaboration des nanocomposites PU/BaTiO ₃	119
figure 65 : (a) Une image au microscope électronique à balayage (MEB) des NN NW préparés et (b) des spectres XRD d'un ensemble de NN NW mesurés à température ambiante.	121
figure 66 : Transition de Curie déduite à partir de l'évolution de la constante piézoélectrique des céramiques de Niobate de Sodium (NN) en fonction de la température de vieillissement thermique [59].	121
figure 67 : Constante piézoélectrique d_{33} (a) et constante de tension piézoélectrique g_{33} (b) des composites PA 11 / NN NW et des composites de particules PA 11 / BaTiO ₃ en fonction de la fraction volumique de la phase inorganique.....	122
figure 68 : Illustration schématique d'une application chirurgicale de fil-guide "intelligent"	127
figure 69 : Principe de fonctionnement général du fil guide développé au LGEF en partenariat avec les HCL	128
figure 70 : Architecture du fil guide intelligent pour disposer de la fonction contrôle de forme	128
figure 71 : Modélisation par élément finis de la répartition du champ électrique dans la section.....	129
figure 72 : Comparaison des composition de matériaux à l'aide d'une modélisation par éléments finis réalisé sous ANSYS.....	130
figure 73 : Évolution du profil de déplacement pour différentes niveaux d'excitation électrique et de configuration de répartition du champ électrique.....	130
figure 74 : Extrudeur de laboratoire du LGEF.....	131
figure 75 : Tube extrudé de P(VDF-TrFE-CFE) avec 15%wt de DINP	132
figure 76 : Courbure expérimentale en fonction du rapport longueur/diamètre pour un champ électrique d'actionnement de $25 V/\mu m$	132

<i>figure 77 : Angle de flexion en fonction du champ électrique</i>	133
<i>figure 78 : Photographie du prototype de fil guide pour deux niveaux d'excitation électrique</i>	134
<i>figure 79 : Angle en fonction du temps à un champ de 20V/μm</i>	134
<i>figure 80 : Évolution temporelle du courant et de la déformation en mode pseudo-piézoélectrique</i>	135
<i>figure 81 : Évolution temporelle de la force et de la charge électrique en fonction du temps.</i>	136
<i>figure 82 : Évolution du coefficient piézoélectrique en fonction du champ statique</i>	136
<i>figure 83 : Principe du fonctionnement de l'architecture avec les possibilité d'orientation et de retour de force</i>	136
<i>figure 84 : Réponse du capteur intégré au fil guide en mode pseudo-piézoélectrique</i>	137
<i>figure 85 : Illustration du projet LiveMirror et du principe d'actionnement</i>	138
<i>figure 86 : illustration du miroir de nouvelle technologie composé de d'un réseau de capteurs/actionneurs à base de polymères électroactifs</i>	140
<i>figure 87 : Simulations de l'algorithme de contrôle K-L appliqué à un miroir initialement déformé (A). Un résultat préliminaire des forces du point K-L (25 points de poussée et de traction) appliqués comme indiqué en (C) est montré dans (B). L'erreur de forme RMS est réduite de plus d'un ordre de grandeur.</i>	141
<i>figure 88 : Schéma du système de contrôle de forme de miroir hybride: (a) sans contrôle de champ électrique d'entrée, (b) sous contrôle de champ électrique, (c) Architecture de contrôle de système hybride basé sur EAP dans des configurations de capteur et d'actionneur.</i>	142
<i>figure 89 : Film de terpolymère plastifié revêtu d'une électrode en or des deux côtés, (b) Films de terpolymères en configuration multicouches, (c) Exemple d'un film multicouche pouvant être modélisé en plusieurs condensateurs en parallèle.</i>	142
<i>figure 90 : Déformation longitudinale en fonction du champ électrique pour une couche unique de terpolymère pur et du terpolymère modifié.</i>	143
<i>figure 91 : Permittivité diélectrique relative en fonction de la fréquence du terpolymère modifié avec un design multicouche de 1 à 6 couches. b) Tangente de perte en fonction de la fréquence du terpolymère pur avec un design multicouches de 1 à 6 couches.</i>	145
<i>figure 92 : a) Permittivité diélectrique relative et b) tangente de perte en fonction de la fréquence des terpolymères purs et modifiés avec une seule couche ou 6 couches.</i>	145
<i>figure 93 : Déformation longitudinale totale en fonction du nombre de couches de terpolymère plastifié + 10% de DINP sous une force appliquée de 1,42 N.</i>	146
<i>figure 94 : Déformation totale en fonction de la force appliquée sur l'échantillon pour des actionneurs multicouches à base terpolymère + 10 % DINP.</i>	146
<i>figure 95 : Déformation totale en fonction du champ électrique des terpolymères purs et modifiés avec une seule couche ou 6 couches et comparaison de la déformation totale en fonction de la force à $E = 10 \text{ V} / \mu\text{m}$ des échantillons à une couche et à six couches</i>	147
<i>figure 96 : La preuve de l'empilement multicouche d'un actionneur inséré entre deux plaques de verre et le déplacement mesuré correspondant aux différentes positions sur la plaque...</i>	148
<i>figure 97 : principe de délamination causé par un impact sur CRFC et image de microscopie de délaminations [90]</i>	149
<i>figure 98 : Photographie du capteur piézoélectrique PU / BaTiO₃ 300nm déposé sur une plaque CRFC (a) et réponse des capteurs polarisé et non polarisé suite à un impact (b).</i> ...	150
<i>figure 99 : Tension générée par le capteur piézoélectrique en fonction d'énergie de l'impact (a) et de la distance impact/capteur (b).</i>	152
<i>figure 100 : Photographie du capteur et de la plaque CRFC (a) et détermination de la zone impactée par la technique de cross corrélation (b-g). Le rouge indique le maximum de corrélation.</i>	153

Liste des figures

<i>figure 101 : Illustration des différents types de roulement de chez SKF</i>	154
<i>figure 102 : (gauche) Théorie de Hertz, répartition des contraintes sous la piste de roulement (extrait de [97]) et (droite) Pression de Hertz, déformation au niveau du contact (extrait de [97])</i>	155
<i>figure 103 : Dégradation de chemins de roulement dues à des surcharges mécaniques (extrait de [99]), (a) Aspect de la bague interne d'un roulement sur-chargé, (b) Ecaillage d'une piste de roulement</i>	156
<i>figure 104 : Répartition des contraintes mécaniques radiales et zones de charge au sein d'un roulement à bague externe fixe (extrait de [102])</i>	157
<i>figure 105 : Illustration schématique de l'intégration du dépôt piézoélectrique pour la réalisation de roulement instrumenté</i>	158
<i>figure 106 : Synthèse sur le processus de fabrication du dépôt piézoélectrique sur la bague du roulement</i>	158
<i>figure 107 : Intégration du roulement à dépôt piézoélectrique pour la mesure de vibration dans le boîtier</i>	159
<i>figure 108 : Vue d'ensemble du banc de caractérisation</i>	159
<i>figure 109 : (gauche) Photographie d'une bague instrumentée avec huit capteur en composite piézoélectrique. (droite) Répartition des déformations dans un roulement à bielle obtenu sous élément fini</i>	160
<i>figure 110 : Photographie du banc de caractérisation pour la mesure d'effort</i>	160
<i>figure 111 : Exemple de résultats de mesures effectuées pour caractériser la réponse en capteur de vibration d'un composite piézoélectrique déposé sur la bague d'un roulement</i> ..	161
<i>figure 112 : (gauche) Allure temporelle de la réponse d'un capteur réalisé à l'aide d'un composite piézoélectrique pour une vitesse de 400 tr/min et une charge statique de 1kN. (droite) Amplitude crête-crête en fonction de la charge statique et pour différentes vitesse de rotation</i>	162
<i>figure 113 : Analyse Scopus du nombre de publications par année associées à la recherche par mot clef « Electro-active polymers »</i>	165
<i>figure 114 : Analyse Scopus du nombre de publications par pays et des principales agences de financement associées à la recherche par mot clef « Electro-active polymers »</i>	166
<i>figure 115 : Analyse Scopus du nombre de publications associées à la recherche par mot clef « Electro-active polymers » pour les principaux chercheur du domaine et positionnement de L'INSA à l'international</i>	166
<i>figure 116 : Analyse Scopus du nombre de publications associées à la recherche par mot clef « relaxor ferroelectric terpolymer » pour les principaux chercheur du domaine</i>	167
<i>figure 117 : Cartes des principaux acteurs du domaine des polymères électroactifs et collaboration avec le LGEF</i>	168
<i>figure 118 : Echelle TRL des actions de recherches menées autour de la thématique des matériaux électroactifs et perspectives</i>	168
<i>figure 119 : Axes recherche et applications envisagées de la structuration volumique de matériaux composites</i>	172
<i>figure 120 : Photographie du composite photo-capacitif</i>	175
<i>figure 121 : Propriétés diélectriques des composites photosensibles pour différentes valeurs d'intensité lumineuse (a) Permittivité relative en fonction de la fréquence, (b) Perte diélectrique en fonction de la fréquence</i>	176
<i>figure 122 : Évolution des propriétés diélectrique (capacité et angle de perte) fonction de l'intensité lumineuse</i>	176
<i>figure 123 : Variation de capacité en fonction de l'intensité lumineuse pour trois compositions et Variation de capacité pour différent pourcentage de particule</i>	177
<i>figure 124 : Photographie de l'effet Photo-capacitif</i>	177

figure 125 : [103] Transduction du signal lumineux du photodétecteur aux cellules neuronales. a) imagerie par ions calcium des cellules PC12 en réponse à la stimulation de la DEL blanche pendant trois fois (intervalle de 300 s); la barre d'échelle est de 50 μm . b) Le changement d'intensité de fluorescence pour les cellulesensemencées sur la membrane c) Schéma de la transduction du signal des cellules photoréceptrices ou du photodétecteur aux cellules neuronales. d) Évaluation de la viabilité cellulaire de cellules PC12ensemencées sur le substrat de mélange de polymères. Les cellules ont été colorées avec AO / PI, où le canal vert (à gauche) indique des cellules viables et le canal rouge (à droite) suggère des cellules nécrotiques ou mortes. La barre d'échelle est 200 μm 179

figure 126 : image de la lentille varifocale développée par S.T. Choi et al [110]. La partie active de cette lentille est un polymère électrostrictif P(VDF-TrFE-CFE). 181

Liste des Tableaux

<i>Tableau 1 : Synthèse des différents travaux publiés</i>	26
<i>Tableau 2 : Classification des polymères électroactifs.....</i>	38
<i>Tableau 3 : Principales caractéristiques des deux familles.....</i>	39
<i>Tableau 4 : Figures de mérite de différents polymères électroactifs.....</i>	54
<i>Tableau 5. Comparaison des matériaux classiquement utilisé.....</i>	60
<i>Tableau 6 Valeurs de claquage électrique E_b, paramètres d'ajustement de Weibull (k), épaisseur moyenne des films pour différents taux de cristallinité de terpolymères.....</i>	67
<i>Tableau 7 : Résultats d'analyse thermique de différentes compositions de terpolymères ayant une masse moléculaire moyenne différente.....</i>	69
<i>Tableau 8 : Résultats de la modélisation pour les trois terpolymères ayant une masse moléculaire moyenne en masse différente.....</i>	73
<i>Tableau 9 : Avantages et inconvénients des différentes méthodes utilisées pour augmenter les propriétés électromécaniques des polymères électroactifs.....</i>	80
<i>Tableau 10 : Estimation de la déformation électrostrictive des nanocomposites P(VDF-TrFE-CFE)/CB à une fréquence de 1Hz et température ambiante.....</i>	88
<i>Tableau 11 : Température de fusion, début du pic de fusion, demi-largeur du pic de fusion et enthalpie de fusion déduite des graphes DSC.....</i>	94
<i>Tableau 12 : Les principales technologies.....</i>	110
<i>Tableau 13 : Principales caractéristiques.....</i>	111
<i>Tableau 14 : Paramètres géométriques du fil guide.....</i>	129

Curriculum vitae détaillé

Mr. Jean-Fabien Capsal

Maître de Conférences à l'INSA de Lyon – LGEF – Département GE

I.1 Etat Civil

Date et lieu de naissance : le 09 Août 1981, à Lavaur (Tarn)

Nationalité : Française

Situation de famille : Pacsé, 2 enfants

Adresse professionnelles : INSA de Lyon
LGEF
Bâtiment Gustave FERRIE
8 Rue de la Physique
69621 VILLEURBANNE
FRANCE

Téléphone professionnel : 04 72 43 88 33

Adresse électronique : jean-fabien.capsal@insa-lyon.fr

I.2 Cursus Universitaire

2005-2008 : Thèse de Doctorat Science des Matériaux, soutenue le 23 Octobre 2008
Financement bourse MESR, CIRIMAT, Université de Toulouse

Sujet : Élaboration et caractérisations de composites hybrides ferroélectriques

Directeurs de thèse : Colette Lacabanne, Professeur à Université de Toulouse

Eric Dantras, Maître de Conférences (HDR) à Université de Toulouse

2004-2005 : Master recherche Nanomesures Nanocomposants Nanophysiques, mention Assez Bien, Université de Toulouse.

2003-2004 Maîtrise de Physique, Université Paul Sabatier Toulouse III

2002-2003 Licence de Science de la Matière, Université Paul Sabatier Toulouse III

2000-2002 DEUG de Science de la Matière, Université Paul Sabatier Toulouse III

I.3 Parcours

Depuis 2011 : Maître de Conférences à l'INSA de Lyon
Enseignement Département de Génie Électrique
Recherche au Laboratoire de Génie Électrique et Ferroélectricité

2010-2011 : Responsable de la technologie (CTO) de la société Piezotech (Arkema group)

2008-2010 : Post-Doctorant CIRIMAT projet NACOMAT et INMAT (porteur Airbus)

2008-2010 : Enseignant vacataire à l'IUT mesures physiques de Toulouse

I.4 Activités d'Enseignement

Depuis 2011 : Suite à ma nomination en tant que Maître de Conférences, j'enseigne au département Génie Électrique de l'INSA de Lyon, ainsi qu'au Premier Cycle. Je participe également à la formation d'ingénieurs en alternance et par formation continue proposée par l'INSA aux entreprises en partenariat avec l'ITII.

Principales matières enseignées :

- Électronique de puissance (TD, TP, 3^{ème} année, 4^{ème} année)
- Électronique (TD, TP, 2^{ème} et 3^{ème} année)
- Projet de réalisation technique (TP, 4^{ème} année)
- Transfert Thermique (Cours, TD, TP, 3^{ème} année)
- Physique, Ondes et Optique (TP, 2^{ème} année)

Dans ce cadre, j'ai pris la responsabilité du module de transfert thermique de 3^{ème} année de la filière générale et en 4^{ème} année dans la filière par apprentissage, et je suis aussi responsable de l'option IMTEC de 5^{ème} année dans laquelle nous traitons des sujets de management de l'innovation et du processus d'innovation dans différents secteurs industriels.

J'assure le suivi de stages de 4^{ème} année en entreprise (2 à 6 étudiants par an) ainsi que l'encadrement de Projets de fin d'études en 5^{ème} en laboratoire ou en entreprise (2 à 4 étudiants par an).

I.5 Activités Liées à l'Administration

• *Vie du laboratoire*

- Depuis 2015 : élu au conseil du laboratoire
- Depuis 2016 : Responsable de la ZRR (Zone à Régime Restrictif) concernant l'activité impression de matériaux électroactifs

• *Vie de l'Université*

- Depuis 2014 : Co-responsable avec Pierre-Jean-Cottinet de la mise en place de la démarche Intelligence Économique et Stratégique pour le LGEF à l'INSA Lyon.
- Depuis 2016 : Référent LGEF pour la plateforme matériaux procédés de l'Institut Carnot Ingénierie@Lyon.
- Depuis 2017 : Référent LGEF pour la thématique Plastronique.

• *Vie de la recherche*

- Expert Scientifique pour l'appel à projet ASTRID édition 2013 de l'ANR et de l'ANR générique 2018
- Correspondant du LGEF pour le Groupement de Recherche Polynano : Polymères nanochargés

- **Editeur associé** pour le journal IET Nanodielectrics

I.6 Activités Liées à la recherche

• *Animation de la recherche*

Depuis 2012, je co-anime avec Pierre-Jean Cottinet l'activité mécatronique autour de la plastronique et de l'électronique imprimée au sein du LGEF. Cette activité transdisciplinaire fait intervenir plusieurs compétences développées au laboratoire : la formulation de matériaux électroactifs, leur mise en œuvre par différentes méthodes (impression, extrusion, etc.). J'interviens aussi sur d'autres axes comme la modélisation multiphysique des systèmes électroactifs, le développement de banc de caractérisation spécifique et la caractérisation des prototypes. Outre l'aspect d'animation, ma contribution personnelle à cette activité transdisciplinaire porte plus spécifiquement sur les aspects développement des matériaux et leur intégration dans les systèmes par fabrication additive.

• *Diffusion de travaux de recherche*

La diffusion des travaux s'effectue sous différents formats et pour différents publics.

- Par une proposition de formation dans le catalogue de la société INSAVALOR depuis 2014, le lien sur les thématiques de recherche, le contenu de celle-ci est disponible au lien suivant : <http://www.insavalor.fr/insavalor/catalogue2016-5375-materiaux-et-systemes-intelligents-pour-la-mecatronique.html>
- Des formations spécifiques pour des industriels autour des matériaux électroactifs pour la mécatronique pour les entreprises Solvay en Janvier 2017 et Bollhoff Février 2017. La durée des formations est de 24 heures, permettant de découvrir les matériaux électroactifs et leurs applications.
- La publication d'articles de presses en lien avec les travaux de recherche. Certains de ces journaux sont liés à l'American Institute of Physics:
 - Science Daily : Energy Harvesting via Smart Materials, 26 Janvier 2016
 - PhysOrg: Electrostrictive polymers: Energy harvesting via smart materials, Janvier 2016
 - Materials Today: Plasticizer brings free energy for mobile devices a step closer Février 2016
 - The ENGINEER: Energy harvesting material could power wireless devices researchers claim, 27 Janvier 2016
 - AZO Materials: Smart Materials Help to Improve Energy Harvesting, 27 Janvier 2016
 - WT Wearable Technologies: 2016 News in Energy Harvesting, 11 Février 2016
 - Green Energy Harvesting Research: Electrostrictive polymers for Energy harvesting, Février 2016
 - II Energy: Energy harvesting breakthrough from new materials Février 2016
 - Article en lien avec le projet Exolife dont LiveMirror fait partie (Thèse de Kritsadi Thetraphi) : Futurism he ExoLife Finder Telescope Could Revolutionize the Search for Life on Exoplanets 19 Septembre 2017

• *Relecteur de revue internationales*

Je suis relecteur pour les revues suivantes :

- Applied Physics Letters
- Sensors and Actuators A: Physical
- Sensors and Actuators B: Chemical
- Journal of Non Crystalline Solids
- Journal of Intelligent Material Systems and Structures
- Smart Materials and Structures
- IEEE Transactions on Ultrasonic Ferroelectrics and Frequency Control
- Advanced Materials
- ACS Applied Materials and Interfaces
- Materials and interfaces

• *Mise en place de collaborations académiques nationales et internationales*

- Collaboration Pr. Shi Tin Lin : National Taiwan University autour de la thématique d'impression de polymères électroactifs (2014-2016)
- Collaboration avec le Centre Astrophysique de Lyon (Dr. Moretto) et Advanced Technology Research Center of the Institute for Astronomy University of Hawaii (Pr. Jeff Khun). Cette collaboration s'est traduite par une campagne de professeur invité du Pr. Khun à l'INSA Lyon (2018) dans le cadre de la thèse de **Kritsadi Thetpraphi**
- Collaboration avec le « Electroactive Materials Characterization Laboratory » (Pr. Ounaies). Cette collaboration s'est traduite par une campagne de professeur invité sur les systèmes origami déployables par champ électriques.
- Collaboration avec CIRIMAT de Toulouse (Pr. Dantras et Lacabanne) pour le développement de matériaux électro-actifs composites
- Collaboration avec Centre de Microélectronique de Gardanne (Pr. Boddaert et Dr. Saddouai) pour le développement capteurs pyroélectriques imprimés sur silicium

• *Contrats de recherche et collaborations industrielle*

Les responsabilités scientifiques s'articulent autour de projets académiques, mais aussi de valorisation des brevets et enfin de collaborations avec les acteurs du monde socio-économique.

Projets académiques

1. Responsable scientifique pour le LGEF sur le projet LiveMetaMirrors de l'appel ANR générique 2018
 - 3 partenaires académiques (LGEF, CRAL, HNU)
 - Coordinateur : CRAL
 - Coût total du projet : 406 k€
 - Financement LGEF : 200k€
 - Durée du projet : 36 mois (2018/19-2021/22)

2. Responsable scientifique pour le LGEF du projet METAFAB 3D des Instituts Carnot I@L
 - Coordinateur : Ampère

Curriculum vitae détaillé

- Coût total du projet : 300 k€
 - Financement LGEF : 15 k€
 - Durée du projet : 36 mois (2018-2021)
3. Porteur du projet “4D printing” de l’appel Bonus Qualité innovation 2018
- Coordinateur : LGEF
 - Coût total du projet : 15 k€
 - Financement LGEF : 15 k€
 - Durée du projet : 12 mois (2018-2019)
4. Responsable scientifique pour le LGEF sur le projet Européen INCITE financement ENIAC
- 10 partenaires académiques et industriels (Phillipe, Arkema, TNO, REDEN, etc.)
 - Coordinateur : Philips
 - Coût total du projet : 10 M€
 - Financement LGEF : 140k€
 - Durée du projet : 36 mois (2014-2017)
5. Porteur du projet μ POPE de l’appel Bonus Qualité Recherche 2014
- Coordinateur : LGEF
 - Coût total du projet : 15 k€
 - Financement LGEF : 9 k€
 - Durée du projet : 12 mois (2014/15)

• *Valorisation des brevets*

1. Co-responsable scientifique avec Pierre-Jean Cottinet sur le projet Pulsalys, projet de maturation autour du brevet FR1453423A
Partenaire HCL de Lyon
Coordinateur : Jean-Fabien Capsal et Pierre-Jean Cottinet
Coût total du projet : **126k€**
Financement LGEF : **116k€**
Durée du projet : 11 mois (2014-2015)
2. Co-responsable scientifique avec Pierre-Jean Cottinet sur le projet Pulsalys, projet de maturation autour du brevet EP20140721801
2 partenaires académiques et industriels (IMP, Araymond)
Coordinateur : Jean-Fabien Capsal et Pierre-Jean Cottinet
Coût total du projet : **146k€**
Financement LGEF : **120k€**
Durée du projet : 14 mois (2016-2017)

• *Responsable scientifique de collaborations ou prestations avec les acteurs du monde socio-économique.*

Responsable et co-responsable scientifique avec Pierre-Jean Cottinet de différents contrats de recherche avec les sociétés par le biais de la filiale INSAVALOR.

- Arkema (2012-2013 : 90 k€)
- SKF (2012-2013: **12k€**, 2013-2014: **92k€**, 2014-2015 :**98k€**, 2015-2016 : **121k€**, 2016-2017 : **120k€**)
- Michelin (2014-2015: **52k€**, 2015-2016 : **10k€**)
- Bollhoff (2017 : **50k€**)
- Michelin (2015 10 k€)
- Solvay (2015-2016: **24k€**, 2017-2018: **40k€**)
- IRLynk (2016: **8k€**)
- Linxens (2016: **8k€**)
- Solvay (2017: 200 k€)
- Ariane Launcher (2017: 30 k€)
- Michelin (2017 20 k€)
- Saint-Gobain (2017 6k€)
- Coval (2017 30 k€)
- Getelec (2019 45 k€)
- Ariane Launcher (2019 25 k€)
- Coval (2019 20 k€)
- Michelin (2019 10 k€)
- Thalès Aliena Space (2019 25 k€)

I.7 Résumé des activités d'encadrement

Dans ce qui suit, je résume l'ensemble des travaux de thèses encadrés et co-encadrés.

Encadrement de Thèses

1- Xunqian Yin (Co-direction à 50%, Directeur : Daniel Guyomar).

Sujet : Composites Electrostrictifs à Matrice Polymère pour la Conversion d'Énergie Electromécanique

Période : 2012-2015 Soutenue le 7 Mai 2015

Actuellement Post doctorant à Tsinghua University (Pr. Dang's group)

Production scientifique : 5 articles de revues internationales

Type de Financement : Bourse CSC

2- Qing Liu (Co-direction à 50%, Directeur : Claude Richard).

Sujet : Compréhension physico-chimique de la réponse électromécanique de terpolymères fluorés à base de P(VDF-TrFE-CFE/CTFE)

Période : 2013-2016 Soutenue le 29 Novembre 2016

Actuellement Post doctorant Xi'an University (Pr. Zhang's group)

Production scientifique : 3 articles de revues internationales

Type de Financement : Bourse CSC

3- Yoann Hebrard (co-encadrement à 30%, Directeur : Laurent Lebrun).

Sujet : Fonction mécatronique pour le contrôle de santé de structure aéronautique

Période : 2014-2018 Soutenue 22 Janvier 2018

Production scientifique : 2 articles de revues internationales

Type de Financement : Financement privé SKF

4- Florent Ganet (Co-direction à 50%, Directeur : Laurent Lebrun).

Curriculum vitae détaillé

Sujet : Matériaux électroactifs pour la mécatronique

Période : 2014-2018 Soutenue 5 Janvier 2018

Production scientifique : 5 articles de revues internationales

Type de Financement : Projet Européen et Industriel (thèse en VAE)

5- Yanid Arango (Co-encadrement à 30%, Directeur : Xavier Boddaert).

Sujet : Impression de capteurs pyroélectriques sur silicium pour applications détecteur infrarouge

Période : 2017-2020.

Production scientifique : Début de thèse actuellement pas de publication

Type de Financement : CIFRE avec l'entreprise IRLYNX et de Centre de Microélectronique de Gardanne

6- Nellie Della Schiava (co-direction à 50%, Directeur : Cottinet Pierre-Jean).

Sujet : Polymères fluorés ferroélectriques pour applications biomédicales.

Thèse en cours depuis Septembre 2016

Production scientifique : 1 article de revues internationale

Type de Financement : Financement des Hospices Civil de Lyon

7- Francesco Pedroli (co-direction 50%, Directeur : Cottinet Pierre-Jean).

Sujet : Optimisation des propriétés de conversion électromécanique des polymères fluorés

Thèse en cours depuis Janvier 2017

Production scientifique : 1 publication

Type de Financement : CIFRE avec l'entreprise Solvay

8- Kritsadi Thetpraphi (co-direction 50%, Directeur : Lionel Petit).

Sujet : Développement d'actionneur polymères pour la configuration de miroir de télescopes terrestres.

Projet international LiveMirror

Thèse en cours depuis Mai 2017

Production scientifique : 2 publications

Type de Financement : Bourse du ministère thaïlandais de l'éducation

9- Daniel Grinberg (co-direction à 50% en cours de demande, Directeur : Cottinet Pierre-Jean).

Sujet : Utilisation des couplages multiphysiques pour l'aide à la réparation de la valve mitrale.

Thèse en cours depuis Septembre 2017

Production scientifique : 2 articles de revues internationales soumis

I.8 Résumé des activités de recherche

Mon cursus pluridisciplinaire (Maîtrise de Physique, Master recherche Nanotechnologies-Nanocomposants-Nanosystèmes et Thèse en Science des Matériaux), m'amène à m'intéresser particulièrement aux sujets de recherche dont les problématiques se situent aux interfaces des différents domaines. Ma politique personnelle de recherche est axée sur le développement de briques « matériaux » présentant de nouveaux couplages multiphysiques ainsi que leur étude et l'utilisation de ces briques dans des applications en lien avec milieu industriel au travers d'une forte activité de contractualisations, ces deux composantes de ma recherche étant indissociables.

Ce travail aux interfaces n'est rendu possible que si l'on arrive à créer un écosystème composé de sensibilités scientifiques différentes qui se nourrissent mutuellement et permettent une réactivité importante sur les différentes problématiques rencontrées. Cette réactivité est nécessaire aux transferts du savoir développé par les actions plus fondamentales. Les activités de recherche que je mène sont issues d'un fort travail d'équipe généralement indispensable dans les recherches interdisciplinaires.

Ma carrière de recherche doit être scindée en 3 temps:

Une première période 2005-2010 correspond aux travaux réalisés au cours de ma thèse de Doctorat et des 2 années de post-doctorat qui en ont découlées. Au cours de ma thèse j'ai été amené à développer et caractériser une nouvelle classe de matériaux électroactifs et plus particulièrement à définir des règles afin de donner des propriétés ferroélectriques à des matrices polymères initialement inertes par voie composite en vue de faire de ces matériaux des capteurs piézoélectriques et ou pyroélectriques. Cette recherche m'a permis d'étudier les corrélations structure propriétés (mécaniques/thermiques/électriques) dans les matériaux polymères. Les 2 années de post-doctorat ont alors été dédiées à l'utilisation de ces matériaux de nouvelle génération pour la détection de chocs de structure aéronautiques et le dégivrage de bord d'attaque d'ailes d'aéronef qui est une cause de nombreux incidents dramatiques de l'aviation.

Au cours de la période 2010-2011, j'ai été embauché en tant qu'ingénieur de recherche et responsable de la technologie (CTO) de la société Piezotech (Arkema Group). Piezotech est une spin-off issue d'un transfert de technologies de l'Institut Saint-Louis. Cette société était située en Alsace jusqu'en Janvier 2014 et vient d'être intégrée au site Arkema Pierre-Bénite de la région Rhône Alpes. Piezotech est spécialisée dans la synthèse de polymères fluorés ferroélectriques et relaxeurs ferroélectriques ainsi que leurs applications. À cette époque, la société venait d'être rachetée par le groupe chimique français Arkema. Mon travail au sein de cette société consistait en la direction du personnel technique pour les synthèses de polymères et la préparation des capteurs (2 techniciens et un apprenti ingénieur), le support technique aux clients ainsi que le développement d'actions de recherche et la mise en place de collaboration avec le milieu académique.

Enfin, depuis Septembre 2011, j'ai été recruté en tant que Maître de Conférences à l'INSA de Lyon et affecté au département Génie Électrique au niveau de l'enseignement et au Laboratoire de Génie Électrique et Ferroélectricité au niveau de la recherche. Ce passage dans le monde industriel m'a permis de créer des liens étroits avec l'industrie, ce qui est attesté par différents contrats industriels et la participation à un projet européen commun (Projet INCITE).

Les travaux de recherche menés depuis ma thèse de doctorat ont principalement porté sur l'utilisation de couplages multiphysiques dans différents types de matériaux électroactifs. Plusieurs axes de recherche ont ainsi été étudiés :

Étude et développement de matériaux électroactifs à couplages électromécaniques : Cet axe de recherche vise à étudier les relations structures propriétés dans les matériaux polymères ou composites en vue de l'optimisation des propriétés de couplages électromécaniques. Les polymères électroactifs, de par leur faible masse et fort potentiel d'intégration aux structures sont des candidats de choix pour de futures applications en contrôle de santé des structures ou contrôle de forme. Bien que particulièrement intéressants, ces matériaux sont encore limités dans leurs applications par leurs propriétés intrinsèques faibles et/ou les forts champs électriques nécessaires à l'activation des phénomènes. Il est donc de première importance de comprendre les phénomènes physiques

mis en jeu afin de pouvoir prédire le comportement de ces matériaux dans des systèmes et de définir les différentes propriétés physiques de ces polymères à optimiser.

Trois thèses de doctorats sont liées à cette thématique : Dr. Xunqian Yin, Dr. Qing Liu, Mr. Francesco Pedroli.

Contrôle de forme des structures : Le second point de recherche s'articule autour de l'intégration des matériaux polymères électroactifs pour le contrôle de forme des structures. Sur le marché émergent des systèmes réalisés à l'aide de matériaux intelligents, les céramiques font face à une rude compétition à cause de leurs inconvénients majeurs, comme le risque de dépolarisation, leur grande fragilité, et un processus de réalisation complexe et onéreux. Les polymères électroactifs amènent une rupture technologique importante dans la vision des nouveaux systèmes intelligents. Il est donc primordial d'identifier leurs principales caractéristiques et limites dans les applications. Néanmoins, la grande majorité des polymères électroactifs nécessitent des champs électriques élevés (de l'ordre de 150MV/m), les travaux de recherche menée au laboratoire ont démontré la possibilité de réduire cette valeur à l'aide de procédés simples. Cette action de recherche s'est focalisé sur l'application de ces matériaux pour le contrôle de forme ou la réalisation de micro-actionneur pour des applications en micro-fluidique et/ou optiques.

Trois thèses de doctorats sont liées à cette thématique : Dr. Xunqian Yin, Dr. Florent Ganet, Mrs. Kristadi Thetraphi.

Contrôle de Santé des Structures : Le contrôle et la surveillance in situ de l'état structurel (Structural Health Monitoring, SHM) ont bénéficié des récents progrès dans la caractérisation de dommages matériels (étude de la durabilité et du vieillissement des matériaux) et structurels et des technologies des capteurs/actionneurs à base polymère qui sont souples et légers et intégrables au plus près de la structure. Ces avancées technologiques ont favorisé l'émergence de nouvelles structures dites "structures intelligentes" (smart structures). Ce sont des structures qui se composent d'un réseau de capteurs et/ou d'actionneurs (ex. de matériaux piézo-électriques), d'une architecture d'acquisition et de commande en temps réel qui assurent le traitement des signaux. Ces capteurs et les actionneurs doivent perturber le moins possible la masse du système. Ils peuvent être collés ou imprimés sur la structure ou à l'intérieur lorsqu'il s'agit de structure en composites. Cet axe de recherche est axé sur l'utilisation des matériaux électroactifs développés au LGEF dans des structures et est en fort lien avec l'industrie.

Une thèse de doctorat est liée à cette thématique : Dr. Yoann Hebrard.

Couplage pour le domaine multiphysique pour le domaine biomédical : Cet axe de recherche est né d'un besoin exprimé par deux équipes de chirurgiens des Hospices Civils de Lyon dirigé par le Pr. Patrick Lermusiaux (Vasculaire) et le Pr. Jean-François Obadia (Cardiologie). Pour l'équipe Vasculaire, il s'agit d'ajouter des fonctions sur des instruments de chirurgie afin de faciliter certaines procédures, comme la mise en place des stents et la mesure de pression différentielle, ou les matériaux développés au laboratoire se prêtent très bien à cette problématique. En parallèle les travaux visent à étudier l'influence de la croissance des cellules artérielles sous sollicitation mécanique. Pour l'équipe de cardiologie, l'objectif est de développer un dispositif capable de mesurer les forces générées par la valve Mitrale, lors d'une procédure de type neo-chordage. Un second travail consiste à mesurer l'impédance du cœur pour contrôler son intégrité lors de différentes procédures. L'ensemble des dispositifs ont été testé sur des patients humains lors de l'année 2016.

Trois thèses de doctorats sont liées à cette thématique : Dr. Nellie Della Shiava, Dr. Florent Ganet et Dr. Daniel Grinberg.

Fabrication additive : La thématique de la fabrication additive est née de la nécessité de pouvoir réaliser intégrer facilement les matériaux actifs à base polymère sur les structures mais aussi de résoudre certains problèmes liés aux propriétés mêmes de matériaux utilisés en créant des structures multicouches. Ce nouveau type de fabrication, très en vogue actuellement, permet une intégration aisée du transducteur sur des structures planes ou non-planes. Différents procédés de fabrication additive sont en cours de développement à partir des différents matériaux développés au LGEF. Chaque technique (impression jet d'encre, impression 4D) permet d'entrevoir des avancées potentiellement importantes dans l'établissement de réseaux de capteurs et d'actionneurs au plus proche de la structure hôte. Différents domaines d'applications de ce procédé de mise en œuvre sont étudiés (microélectronique, optique, électronique imprimée).

Quatre thèses de doctorats sont liées à cette thématique : Dr. Qing Liu, Dr. Florent Ganet, Mrs. Kristadi Thetraphi, Mrs. Yanid Arango.

I.9 Production Scientifique et données bibliométriques

La production scientifique est présentée dans le *Tableau 1*. Ce tableau indique la production sur la période de référence et celle couvrant l'ensemble depuis le début de carrière. La liste regroupant l'ensemble des publications est disponible à la suite (H_{index} 15 Scopus, 16 Scholar).

Tableau 1 : Synthèse des différents travaux publiés

	Période de référence [2011 – 2019]	Ensemble sur la carrière [2008-2019]
Revue internationale	45	50
Conférences Internationales	9	21
Conférences Nationale	4	4
Chapitre de livre	0	2
Brevets	4	5

Liste des publications

Revue Comité de Lecture International

1. Grinberg, D. et al. 4D Printing based piezoelectric composite for medical applications. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* 57, 109–115 (2019).
2. Liu, Q. et al. Enhanced pseudo-piezoelectric dynamic force sensors based on inkjet-printed electrostrictive terpolymer. *Organic Electronics: physics, materials, applications* 67, 259–271 (2019).
3. Xiang, Z. et al. Induction heating-based low-frequency alternating magnetic field: High potential of ferromagnetic composites for medical applications. *Materials and Design* 174, (2019).
4. Grinberg, D. et al. Mitral valve repair based on intraoperative objective measurement. *Scientific Reports* 9, (2019).
5. Pedroli, F. et al. Processing optimization: A way to improve the ionic conductivity and

- dielectric loss of electroactive polymers. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* **56**, 1164–1173 (2019).
6. Pedroli, F. et al. Reducing leakage current and dielectric losses of electroactive polymers through electro-annealing for high-voltage actuation. *RSC Advances* **9**, 12823–12835 (2019).
 7. Thetraphi, K. et al. Surface Correction Control Based on Plasticized Multilayer P(VDF-TrFE-CFE) Actuator—Live Mirror. *Advanced Optical Materials* (2019). doi:10.1002/adom.201900210
 8. Della Schiava N., Thetraphi K., Le MQ., Lermusiaux P., Millon A, Capsal JF, Cottinet PJ., Enhanced Figures of Merit for a High-Performing Actuator in Electrostrictive Materials, *Polymers* **10** (3), 263 (2018)
 9. Pedroli, F., Marani A., Le M.-Q., Cottinet P.-J., Capsal J.-F. Processing optimization: A way to improve the ionic conductivity and dielectric loss of electroactive polymers. *Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **56** (16), 1164-1173 (2018)
 10. Lallart, M., Thetraphi, K. & Capsal, J.-F. Analysis of temperature effect in dielectric response of electrostrictive polymers for pseudo-pyroelectric operations. *Physics Letters A* **382**, 449–454 (2018).
 11. Liu, Q., Richard, C. & Capsal, J.-F. Control of crystal morphology and its effect on electromechanical performances of electrostrictive P (VDF-TrFE-CTFE) terpolymer. *European Polymer Journal* **91**, 46–60 (2017).
 12. Le, M. Q., Ganet, F., Audigier, D., Capsal, J.-F. & Cottinet, P.-J. Printing of microstructure strain sensor for structural health monitoring. *Applied Physics A* **123**, 354 (2017).
 13. Della Schiava, N. *et al.* Influence of Plasticizers on the Electromechanical Behavior of a P (VDF-TrFE-CTFE) Terpolymer: Toward a High Performance of Electrostrictive Blends. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **55**, 355–369 (2017).
 14. DeGraff, J., Liang,R., Le, MQ., Capsal, J.-F., Ganet, F.,Cottinet, P.-J Printable low-cost and flexible carbon nanotube buckypaper motion sensors. *Materials & Design* **133**, 47–53 (2017).
 15. Yoshida, Y., Yuse, K., Guyomar, D., Capsal, J.-F. & Sebald, G. Elastocaloric effect in poly (vinylidene fluoride-trifluoroethylene-chlorotrifluoroethylene) terpolymer. *Applied Physics Letters* **108**, 242904 (2016).
 16. Yin, X., Liu, Q., Galineau, J., Cottinet, PJ, Capsal, JF. Enhanced electromechanical performances in plasticizer modified electrostrictive polymers. *European Polymer Journal* **76**, 88–98 (2016).
 17. Yin, X., Lallart, M., Cottinet, P.-J., Guyomar, D. & Capsal, J.-F. Mechanical energy harvesting via a plasticizer-modified electrostrictive polymer. *Applied Physics Letters* **108**, 042901 (2016).
 18. Liu, Q., Yin, X., Richard, C. & Capsal, J.-F. Influence of the crystallization on the molecular mobility and ionic DC conductivity behaviors of relaxor ferroelectric P (VDF-TrFE-CTFE) terpolymers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **54**, 1645–1657 (2016).
 19. Lallart, M., Sebald, G., Capsal, J.-F., Ducharne, B. & Guyomar, D. Modeling of

- hysteretic behavior in ferroelectric polymers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **54**, 499–508 (2016).
20. Huet, F., Formosa, F., Badel, A., Capsal, J.-F. & Lallart, M. Vibration energy harvesting device using P (VDF-TrFE) hybrid fluid diaphragm. *Sensors and Actuators A: Physical* **247**, 12–23 (2016).
 21. Nguyen, T. H. L. Laffont, L., Capsal, J.F., Cottinet, P.J., Lonjon, A., Dantras, E., Lacabanne, C. Magnetolectric properties of nickel nanowires-P (VDF-TrFE) composites. *Materials Chemistry and Physics* **153**, 195–201 (2015).
 22. Liu, Q., Capsal, J.-F. & Richard, C. Influence of Crystal Orientation on Electromechanical Behaviors of Relaxor Ferroelectric P (VDF-TrFE-CTFE) Terpolymer. *World Academy of Science, Engineering and Technology, International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering* **9**, 1489–1498 (2015).
 23. MQ Le, JF Capsal, M Lallart, Y Hebrard, A Van Der Ham, N Reffe Review on energy harvesting for structural health monitoring in aeronautical applications. *Progress in Aerospace Sciences* **79**, 147–157 (2015).
 24. MQ Le, JF Capsal, J Galineau, F Ganet, X Yin, MD Yang, JF Chateaux All-organic electrostrictive polymer composites with low driving electrical voltages for micro-fluidic pump applications. *Scientific reports* **5**, 11814 (2015).
 25. F Ganet, MQ Le, JF Capsal, L Petit, PJ Cottinet, P Lermusiaux, A Millon Morphing control of steerable wire guide based electroactive material for cardiovascular surgery application. *European Journal of Vascular and Endovascular Surgery* **49**, 744–745 (2015).
 26. F Ganet, MQ Le, JF Capsal, JF Gérard, S Pruvost, J Duchet, S Livi, PJ Cottinet, Haptic feedback using an all-organic electroactive polymer composite. *Sensors and Actuators B: Chemical* **220**, 1120–1130 (2015).
 27. F Ganet, MQ Le, JF Capsal, P Lermusiaux, L Petit, A Millon, PJ Cottinet Development of a smart guide wire using an electrostrictive polymer: option for steerable orientation and force feedback. *Scientific reports* **5**, 18593 (2015).
 28. Capsal, J.-F., Galineau, J., Le, M.-Q., Domingues Dos Santos, F. & Cottinet, P.-J. Enhanced electrostriction based on plasticized relaxor ferroelectric P (VDF-TrFE-CFE/CTFE) blends. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **53**, 1368–1379 (2015).
 29. Yin, X., Capsal, J.-F. & Guyomar, D. A comprehensive investigation of poly (vinylidene fluoride-trifluoroethylene-chlorofluoroethylene) terpolymer nanocomposites with carbon black for electrostrictive applications. *Applied Physics Letters* **104**, 052913 (2014).
 30. Lallart, M., Capsal, J.-F., Sebald, G., Cottinet, P.-J. & Guyomar, D. Converse electrostrictive effect in dielectric polymers. *Sensors and Actuators B: Chemical* **190**, 259–264 (2014).
 31. Galineau, J., Capsal, J.-F., Cottinet, P.-J. & Lallart, M. Scale-like compliant gold electrode: Towards high strain capacitive devices for energy harvesting. *Sensors and Actuators A: Physical* **211**, 1–7 (2014).
 32. Capsal, J.-F., Galineau, J., Lallart, M., Cottinet, P.-J. & Guyomar, D. Plasticized relaxor

- ferroelectric terpolymer: Toward giant electrostriction, high mechanical energy and low electric field actuators. *Sensors and Actuators A: Physical* **207**, 25–31 (2014).
33. D Guyomar, Y Li, G Sebald, PJ Cottinet, B Ducharne, JF Capsal Elastocaloric modeling of natural rubber. *Applied Thermal Engineering* **57**, 33–38 (2013).
 34. Capsal, J.-F., Dantras, E. & Lacabanne, C. Molecular mobility interpretation of the dielectric relaxor behavior in fluorinated copolymers and terpolymers. *Journal of Non-Crystalline Solids* **363**, 20–25 (2013).
 35. Sebald, G., Seveyrat, L., Capsal, J.-F., Cottinet, P.-J. & Guyomar, D. Differential scanning calorimeter and infrared imaging for electrocaloric characterization of poly (vinylidene fluoride-trifluoroethylene-chlorofluoroethylene) terpolymer. *Applied Physics Letters* **101**, 022907 (2012).
 36. M Lallart, JF Capsal, AK Mossi Idrissa, J Galineau, M Kanda, D Guyomar Actuation abilities of multiphasic electroactive polymeric systems. *Journal of Applied Physics* **112**, 094108 (2012).
 37. M Lallart, JF Capsal, M Kanda, J Galineau, D Guyomar, K Yuse Modeling of thickness effect and polarization saturation in electrostrictive polymers. *Sensors and Actuators B: Chemical* **171**, 739–746 (2012).
 38. David, C., Capsal, J.-F., Laffont, L., Dantras, E. & Lacabanne, C. Piezoelectric properties of polyamide 11/NaNbO₃ nanowire composites. *Journal of Physics D: Applied Physics* **45**, 415305 (2012).
 39. Capsal, J.-F. *et al.* Evaluation of macroscopic polarization and actuation abilities of electrostrictive dipolar polymers using the microscopic Debye/Langevin formalism. *Journal of Physics D: Applied Physics* **45**, 205401 (2012).
 40. Capsal, J.-F., David, C., Dantras, E. & Lacabanne, C. Piezoelectric sensing coating for real time impact detection and location on aircraft structures. *Smart Materials and Structures* **21**, 055021 (2012).
 41. Capsal, J.-F., Dantras, E., Dandurand, J. & Lacabanne, C. Physical structure of P (VDF-TrFE)/barium titanate submicron composites. *Journal of Non-Crystalline Solids* **358**, 794–798 (2012).
 42. David, C., Capsal, J., Dantras, E. & Lacabanne, C. Electroactive properties of polyamide/sodium niobate nanowires composites. in *Electrets (ISE), 2011 14th International Symposium on* 17–18 (IEEE, 2011).
 43. Capsal, J.-F., Dantras, E., Dandurand, J. & Lacabanne, C. Molecular mobility in piezoelectric hybrid nanocomposites with 0–3 connectivity: Volume fraction influence. *Journal of Non-Crystalline Solids* **357**, 3410–3415 (2011).
 44. Capsal, J.-F., Dantras, E., Dandurand, J. & Lacabanne, C. Molecular mobility in piezoelectric hybrid nanocomposites with 0-3 connectivity: Particles size influence. *Journal of Non-Crystalline Solids* **357**, 587–593 (2011).
 45. Bauer, F., Capsal, J. F., Larcher, Q. & Dos Santos, F. D. Advances in relaxor ferroelectric terpolymer: New applications. in *Applications of Ferroelectrics (ISAF/PFM), 2011 International Symposium on and 2011 International Symposium on Piezoresponse Force Microscopy and Nanoscale Phenomena in Polar Materials* 1–4 (IEEE, 2011).
 46. Capsal, J.-F., Pousserot, C., Dantras, E., Dandurand, J. & Lacabanne, C. Dynamic

- mechanical behaviour of polyamide 11/Barium titanate ferroelectric composites. *Polymer* **51**, 5207–5211 (2010).
47. Capsal, J.-F., Dantras, E., Laffont, L., Dandurand, J. & Lacabanne, C. Nanotexture influence of BaTiO₃ particles on piezoelectric behaviour of PA 11/BaTiO₃ nanocomposites. *Journal of Non-Crystalline Solids* **356**, 629–634 (2010).
 48. Capsal, J.-F., Dantras, E., Dandurand, J. & Lacabanne, C. Dielectric relaxations and ferroelectric behaviour of even–odd polyamide PA 6, 9. *Polymer* **51**, 4606–4610 (2010).
 49. Capsal, J.-F., Dantras, E., Dandurand, J. & Lacabanne, C. Thermally stimulated current and dielectric relaxation of inorganic/organic ferroelectric nanocomposites. in *Electrets, 2008. ISE-13. 13th International Symposium on C226–C226* (IEEE, 2008).
 50. Capsal, J.-F., Dantras, E., Dandurand, J. & Lacabanne, C. Electroactive influence of ferroelectric nanofillers on polyamide 11 matrix properties. *Journal of Non-Crystalline Solids* **353**, 4437–4442 (2007).

Chapitre de Livre

1. Lallart, M., Cottinet, P.J., Capsal, J.F., Lebrun, L., Guyomar, D. Electrostrictive polymers for vibration energy harvesting. *Small-scale Energy Harvesting. In Tech*, 2012. ISBN 979-953-307-124-3.
2. Sender, C. Capsal, J.-F., Dantras, E., Dandurand, J. & Lacabanne, C. **Structure–Property Relationships of Nanocomposites**. *Polymer Physics: From Suspensions to Nanocomposites and Beyond* 523–551, 2008

Brevets

1. Grinberg D., Le MQ., Obadia D., Cottinet P.-J., Capsal, J.-F., DEVICE FOR ASSISTING A PRACTITIONER IN ADJUSTING THE LENGTH OF AN ARTIFICIAL CHORDAE IMPLANTED IN AN HEART VALVE (EU 18157633.1, 2018).
2. Capsal, J.-F., Dos Santos F., Cottinet P.-J., Lannuzel, T. *COMPOSITION BASED ON ELECTROACTIVE TERPOLYMER*. (US Patent App. 15/543,310, 2017).
3. Capsal, J.-F., Galineau, J., Cottinet, P.-J., Lallart, M. & Guyomar, D. *Method for manufacturing composite material polarizable under the action of a weak electric field*. (US Patent App. 14/784,918, 2016).
4. Capsal, J.-F., David, C., Dantras, E. & Lacabanne, C. *Piezoelectric and/or pyroelectric composite solid material, method for obtaining same and use of such a material*. (US Patent 8,877,085, 2014).
5. P. Lermusiaux, JF. Capsal, PJ. Cottinet, L. Petit, A. Million, *guidewire controlled variable flexibility*, FR1453423A, Avril 2014

Conférences internationales

1. G. Moretto, J. Kuhn, J-F. Capsal et al., The ExoLife Finder (ELF) Telescope: new adaptive optics and hybrid dynamic live-optical surfaces strategies, Conference: Ground-based and Airborne Telescopes VII, July 2018
2. F. Pedroli, MQ. Le, A. Marrani, PJ Cottinet, J-F. Capsal, Electrical breakdown enhancement of EAPs, 3rd Global Congress on Materials Science and Engineering, GCEMSE 2018, June 2018
3. F. Pedroli, MQ. Le, A. Marrani, PJ Cottinet, J-F. Capsal, Controlling dielectric loss and ionic conductivity through processing optimization of electrostrictive polymers,

- Conference: Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD) XX, March 2018
4. N. Delle Schiava, M.Q. Le, J.F. Capsal, F. Ganet, L. Petit, P. Lermusiaux, A. Millon, P.-J. Cottinet, Inkjet printing based electroactive polymer for steerable and haptic feedback of guide wire, European Journal of Vascular and Endovascular Surgery, London May 2016.
 5. F. Ganet, M.Q. Le, P.J. Cottinet, J.F. Capsal, "All Organic modified relaxor ferroelectric terpolymers : Towards Low Electric Field Dielectric Actuator", Advances In Functional Materials, Stony Brook, 1th-3th July 2015.
 6. F. Ganet, MQ Le, JF. Capsal, L. Petit, PJ Cottinet, P. Lermusiaux, A. Millon, "Mophing control of steerable wire guide based on electroactive material for cardiovascular surgery application", ESVS, Frankfurt, 29-30 May 2015.
 7. J.-F. Capsal, J. Galineau, M.Q. Le, M. Lallart, P.-J. Cottinet, "Revolutionary all-organic composite ferroelectric-relaxor P(VDF-TrFE-CFE) for low electric field actuators", CAMX - The Composites and Advanced Materials, October 2014.
 8. Y. Hebrard, D. Howieson, M.Q. Le, P.J. Cottinet, "The Internet of Things and the Future of Condition Monitoring: Mechatronic Technology Development for Aerospace and Industry Bearing Solutions", 6th International Conference on Recent Advances in Aerospace Actuation Systems and Component, April 2014.
 9. J.-F. Capsal, J. Galineau, P.-J. Cottinet, M. Lallart and D. Guyomar, Electrostrictive response of P(VDF-TrFE-CFE) terpolymer doped with (2-ethylhexyl) phthalate, Third international conference on Electromechanically Active Polymer (EAP) transducers & artificial muscles (EuroEAP), Dübendorf (Zürich), Switzerland, 25th-26th June 2013.
 10. A. Cornogolub, P.-J. Cottinet, J.-F. Capsal, J. Galineau and L. Petit, Microfluidic device using new ferroelectric relaxor P(VDF-TrFE-CFE), Third international conference on Electromechanically Active Polymer (EAP) transducers & artificial muscles (EuroEAP), Dübendorf (Zürich), Switzerland, 25th-26th June 2013.
 11. M. Lallart, J.-F. Capsal, P.-J. Cottinet, L. Lebrun and D. Guyomar, Electrostrictive dielectric polymers for energy conversion: modeling, material enhancement and applications, International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials 2013 (THERMEC 2013), 2-6 December 2013, Las Vegas, USA
 12. J.-F. Capsal, M. Lallart, P.-J. Cottinet, D. Guyomar, Improved Smart Actuators and Energy Harvesters" Tenth International Conference on Flow Dynamics, ICFD2013, Novembre 2013, Sendai, Japan
 13. M. Lallart, P.-J. Cottinet, J.-F. Capsal, L. Lebrun and D. Guyomar, *Electrostrictive polymers for high strain actuation and energy harvesting*, AMPSECA 2012, El Jadida, Morroco, 5-7th December, 2012
 14. C. David, J.-F. Capsal, E. Dantras, C. Lacabanne, Electro-active properties of Soduim Niobate composites, 14th International Symposium on Electrets, ISE 2011, 28-31 Août 2011, Montpellier, France
 15. F. Bauer, J.-F. Capsal, Q. Larcher., F.D. Dos Santos, Advances in relaxor ferroelectric terpolymer: New applications, 2011 International Symposium on Applications of Ferroelectrics and 2011 International Symposium on Piezoresponse Force Microscopy and Nanoscale Phenomena in Polar Materials, ISAF/PFM 2011, 24-27 Juillet 2011, Vancouver Canada

Conférences nationales

1. J.F Capsal, P.J. Cottinet, L. Seveyrat, L. Lebrun, Nanocomposites pour la recuperation d'énergie, GDR Polynano, Paris, 03 Juillet 2014
2. J.F Capsal, P.J. Cottinet, Caractérisation des polymères électro-actifs, détermination des coefficients de couplages, SEEDS, Lyon Octobre 2016

3. J.F. Capsal, Minh Quyen Le, Claude Richard, P.J. Cottinet, Plasticizer additive to enhance the electromechanical response of soft thermoplastic based sensors and actuators: From the process to applications, Conférence Les matériaux polymères pour la fabrication additive, réalités et perspectives, Lyon, Mars 2016

Conférences invitées

1. Jean-Fabien Capsal, G. Moretto, J. Kuhn, D. Audigier, K. Thetraphi, 4D printing of electrostrictive polymers, IWPMA symposium, Lyon, Octobre 2019
2. Jean-Fabien Capsal, Relaxor ferroelectric terpolymer: from physico-chemical properties to applications Journée CNRS des polymers électroactifs, 13 Mai 2019
3. K. Thetraphi, G. Moretto, J. Kuhn, D. Audigier, J-F Capsal, Effective and Simple Terpolymer Actuator based on Multilayered Concept for Next Generation Mirror, 3rd Global Congress on Materials Science and Engineering, GCEMSE 2018, June 2018
4. D. Guyomar, M. Lallart, G. Sébald, P.-J. Cottinet, J.-F. Capsal and J. Galineau, Electroactive materials for harvesting energy on temperature fluctuations and vibrations, International Workshop on Piezoelectric Materials and Applications in Actuators (IWPMA) 2012, Hirosaki, Japan, April 2012.
5. D. Guyomar, M. Lallart, J.-F. Capsal, P.-J. Cottinet, Applications des matériaux intelligents au contrôle vibratoire et à la récupération d'énergie” The first Conference on Electric Energy and Systems, ICEES 2013, Octobre 22-24, 2013 Annaba, Algerie
6. D. Guyomar, M. Lallart, J.-F. Capsal, P.-J. Cottinet, Smart materials for energy harvesting Applications, 12th Conference on Condensed Matter and Statistical Physics, ICCMSP2013, 30 Octobre - 01 Novembre 2013, Errachidia, Maroc
7. J.-F. Capsal, Jérémy Galineu, M. Lallart, P.-J. Cottinet, D. Guyomar, P(VDF-TrFE-CFE) doped with (2 ethylhexyl) phtalate: Towards Low Electric Field Actuators International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials 2013 (THERMEC 2013), 2-6 December 2013, Las Vegas, USA

Présentation invitées dans le cadre de l'accord INTEL/National Taiwan University:

- [PI 1] J.-F. Capsal, M. Lallart, Polymer composites for actuation and sensing, INTEL Center, National Taiwan University, 1er Août 2013, Taiwan
- [PI 2] M. Lallart, J.-F. Capsal, Applications of electrostrictive polymers to actuation and energy harvesting, National Taiwan University, 1er Août 2013, Taiwan

Introduction au mémoire

Les matériaux électroactifs organiques, susceptibles de présenter de bonnes propriétés des couplages électromécaniques, ouvrent la voie à de nombreuses applications d'actionneurs et/ou capteurs hautement intégrables aux structures. Cela permettra à terme d'ajouter aisément des fonctionnalités à des structures inertes pour former de nouvelles structures dites « intelligentes ». L'apparition assez récente de nouvelles familles de polymères à forts couplages électromécaniques associées à des techniques de fabrication additive permettra une intégration dans la structure facilitée, un alourdissement négligeable et un coût réduit pour la nouvelle fonctionnalité.

Plusieurs types de matériaux électroactifs ont été développés mais seulement certains présentent un réel potentiel applicatif, et cela principalement en raison de leur stabilité aux conditions environnementales, leurs coûts ou leurs propriétés conservées en fonctionnement réel. Parmi ces matériaux identifiés comme très intéressants pour les applications futures, citons les polymères diélectriques électrostrictifs et les polymères/composites ferroélectriques. Cependant, ces 2 familles de matériaux n'ont pas vocation à remplir les mêmes fonctionnalités au sein des structures hôtes.

Les polymères diélectriques électrostrictifs, ont pour principale caractéristique une très grande déformation induite sous l'application, aux bornes de l'échantillon, d'un champ électrique. Ces matériaux sont donc des candidats de choix pour le contrôle de forme de structure qui nécessite de grands déplacements et de grandes densités d'énergies mécaniques. Les principaux axes de recherche autour de cette thématique sont liés à la compréhension et la modélisation physique du phénomène d'électrostriction dans ces matrices polymères très hétérogènes ainsi que sur l'optimisation des propriétés de conversion énergétique sous faibles champs électriques. Différentes voies d'étude pour l'amélioration des propriétés et la diminution des tensions électriques nécessaires au bon fonctionnement d'actionneurs réalisés à base de polymères électrostrictifs sont en cours de développement parmi lesquelles la synthèse chimique de nouveaux matériaux et la modification des matrices par voie composite semblent les plus prometteuses. Dans des applications, ces matériaux sont voués à être ajoutés aux structures (procédé additif) et permettre l'apparition d'une fonctionnalité nouvelle de cette dernière.

Les composites ferroélectriques sont des matériaux nouveaux basés sur le concept de donner une propriété fonctionnelle à une matrice initialement inerte. La voie composite est privilégiée dans cet axe de recherche et permet à partir d'un choix adéquat de couples matrices/particules de créer une synergie entre les bonnes propriétés thermiques et mécaniques des polymères et les grandes propriétés électroactives des céramiques particulières. Les propriétés ferroélectriques de ces matériaux en font des candidats incontournables pour les applications capteurs électromécaniques et pyroélectriques. À partir de ces matériaux fonctionnels, il est alors possible soit d'ajouter une fonctionnalité à la structure par procédé additif ou bien dans le cas de pièces en polymères d'intégrer la nouvelle fonctionnalité capteur directement au sein de la matière, le système n'étant alors pas modifié d'un point de vue structurel.

Ajouter des nouvelles propriétés à des structures est une étape qui peut-être grandement facilitée par les techniques en vogue de la fabrication additive. Selon le type d'applications, de systèmes et de configurations, plusieurs méthodes permettront d'intégrer les réseaux de capteurs ou d'actionneurs facilement et à bas coût dans des structures. Citons notamment

l'impression jet d'encre et l'impression 3D dont les avancées sont très rapides. Toutes ces méthodes peuvent être rassemblées sous l'appellation fabrication additive 4D elles permettront à terme d'ajouter une dimension de couplage multiphysique en plus des dimensions mécaniques à ces procédés. Cependant, quel que soit le type de méthode de déposition, le type de matériaux et de substrat, beaucoup de paramètres vont influencer la possibilité et la qualité des méthodes de dépôts. La fonctionnalité et l'optimisation des propriétés de couplages multiphysiques ne sont donc pas garanties seulement par les propriétés intrinsèques de la matière mais vont dépendre grandement de la maîtrise de ces techniques de fabrications additives.

La recherche autour des matériaux à couplages électromécaniques pour la mécatronique est, de par sa nature, fortement en lien avec l'application et se nourrit grandement du besoin du monde industriel. La connectivité des objets et le besoin croissant d'intégrer des fonctionnalités de type capteurs/actionneurs dans les appareils mais aussi de rendre « intelligents » leurs produits déjà commerciaux permet d'alimenter cette recherche aux moyens de cahiers de charges auxquels ces nouvelles familles de matériaux doivent/devront se confronter pour percer face à des technologies déjà établies mais très intrusives pour les structures. Cette « recherche à l'interface » des milieux académique et industriel n'est possible que si de fortes collaborations et échanges entre les parties existent et permettent de *transformer un besoin industriel en un questionnement scientifique* (Laurent Lebrun, 2016).

Ce mémoire détaille les actions de recherche que j'ai réalisées autour des matériaux organiques ou composites pour la conversion électromécanique dans le but de proposer de nouvelles fonctionnalités aux systèmes. Ce travail est détaillé dans une approche « du matériau vers les systèmes » qui rend compte de mon souhait de maîtriser les différentes composantes du processus d'innovation, des niveaux de TRL bas comme le développement de nouveaux matériaux et la validation de preuve de concepts à des niveaux de TRL plus élevés obtenus à l'aide de transferts de technologies en collaboration avec des acteurs du milieu industriel.

Ce mémoire est subdivisé en 4 grandes parties relatives dans une première partie à l'étude du phénomène d'électrostriction et de l'optimisation des propriétés électrostrictives dans les polymères, dans une seconde partie à l'élaboration et la caractérisation de composites ferroélectriques et enfin à une description de différentes applications réalisées à partir de ces matériaux. La quatrième partie est dédiée au projet de recherche à court et long termes.

La nature transdisciplinaire de la recherche que je mène n'est rendue possible que par les nombreuses collaborations et interactions entre collègues sur les projets communs que nous menons. Beaucoup de ces actions de recherche sont issus d'un travail réalisé conjointement avec eux mais ont aussi (**et surtout**) été rendus possibles grâce à la forte implication des différents étudiants en thèse dont j'ai eu la chance d'être co-directeur ou co-encadrant. Merci donc à eux et bonne lecture!

Les polymères électrostrictifs : Des actionneurs souples et légers à grandes déformations

Première partie : Modélisation des propriétés de conversion électromécanique de polymères électrostrictifs

L'objectif de cette partie est de présenter les travaux que j'ai effectués au LGEF autour de la compréhension du phénomène d'électrostriction dans les polymères ainsi que les lois de dimensionnement de matériaux pour des applications. Cette partie est la brique fondamentale de base de la recherche réalisée au LGEF sur l'optimisation des propriétés de couplages électrostrictifs dans les matériaux polymères et permet de définir les propriétés physiques des matériaux à améliorer en vue d'applications.

Contributeurs associés: Dr. M. Lallart, Dr. P-J. Cottinet, Pr. D. Guyomar, Dr. J. Galineau

Thèses associées : Mr. F. Pedroli, Dr. N. Della Schiava, Dr. F. Ganet

I. Classification des polymères électroactifs

Les polymères électroactifs, sont définis comme des composés organiques légers, flexibles et capables de répondre à une stimulation électrique par un changement de dimension et de forme.

Historiquement, les premiers matériaux électroactifs durs ont été découverts en 1880 (Pierre et Jacques Curie) avec la piézoélectricité. Mais, il faut attendre 1949 et Katchalsky pour obtenir des polymères stimulés chimiquement. Ce n'est que depuis la fin des années 90 [1][2] que les scientifiques et industriels s'intéressent aux polymères stimulés électriquement. Bar-Cohen [1] a développé une classification de ces polymères, adoptée depuis par la communauté scientifique et qui sert de base à notre étude. La classification est reportée dans le *Tableau 2*.

1.1. La famille électronique

Définis par Bar-Cohen [1] en anglais comme « Electronics EAP », les polymères de cette famille sont activés par un champ électrique extérieur.

La structure typique de ce type de polymère est composée d'un matériau électroactif pris en sandwich entre deux électrodes (*figure 1*). Il faut noter que le couplage peut être linéaire (piézoélectrique) ou non linéaire, par exemple avec une dépendance quadratique (électrostriction, force électrostatique).

Au sein de cette famille il est possible de diviser celle-ci en classes, chacune se référant à un phénomène particulier d'activation due à des propriétés électriques intrinsèques (*Tableau 2*).

1.2. La famille ionique

Nommé « Ionic EAP » en anglais par Bar-Cohen [1], le principe de fonctionnement de cette famille est basé sur une diffusion d'ions ou de molécules au sein du matériau. L'application d'un champ électrique entre les électrodes entraîne un déplacement d'ions à l'intérieur du matériau qui, au final, change la répartition du solvant près de chaque électrode :

Les cations (ions positifs) migrent vers la cathode (électrode négative) alors que les anions (ions négatifs), qui sont immobiles dans le polymère, subissent une force attractive de l'anode (électrode positive). Au même instant, les molécules d'eau se diffusent vers les régions de grande concentration d'ions positifs, soit près de l'anode, pour équilibrer la distribution de charge. En conséquence, la région proche de la cathode augmente de volume alors que celle proche de l'anode diminue de volume. L'ensemble de ces phénomènes entraîne une flexion de l'échantillon du polymère ionique vers l'anode [3], [4].

Leur architecture est équivalente à celui d'une pile, soit deux électrodes séparées par un électrolyte. La *figure 1* donne un exemple de polymère ionique, il s'agit d'un polymère polyélectrolytes réticulés remplis d'eau. Les deux faces opposées contiennent du métal en grains fins sur une épaisseur d'environ 20 µm. Les particules métalliques, réparties au hasard, se concentrent essentiellement en surface, formant par percolation deux électrodes à large surface de contact (*figure 1*).

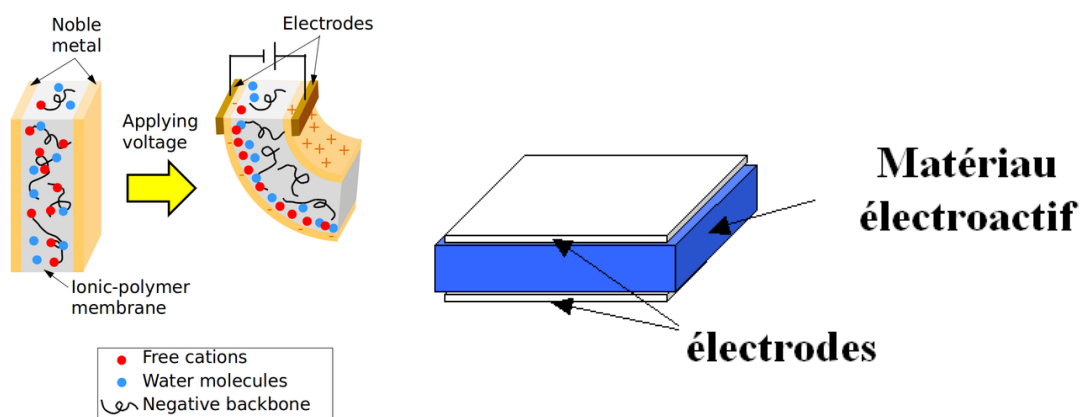


figure 1 : Exemple de structure de polymère ionique et structure typique des polymères électronique

Tableau 2 : Classification des polymères électroactifs

	Nom	Principe Physique	Exemple de matériau
Famille électronique	Polymère ferroélectrique	matériau qui possède, à l'échelle des domaines élémentaires, un moment dipolaire permanent (exemple : piézoélectricité).	● piézoélectrique : PZT, PVDF
	Electret	matériau ayant une polarisation électrique non nulle après exposition à un fort champ électrique ou après injection de charges (Corona poling)	● PVDF, Polypropylène (PP) ou PTFE chargé
	Elastomère diélectrique	matériau fonctionnant sur le principe d'une capacité variable : effet électrostatique entre charges.	● acrylate : VHB 4910 de 3M® ● silicone : HS3 de Dow Corning®
	Elastomère électrostrictif	matériau électrostrictif qui a la particularité d'être composé d'une matrice flexible et d'un polymère greffé sous forme cristalline.	● matrice : copolymère du chlorotrifluoroéthylène ou trifluoroéthylène ● grèffe : P(VDF-TrFE)
	Papier électroactif	matériau type papier composé d'une multitude de particules (fibre naturelle) formant un réseau et, combinant des propriétés piézoélectriques à une migration ionique	● cellulose prise en sandwich entre deux électrodes métalliques (or, platine...)

Les polymères électrostrictifs : Des actionneurs souples et légers à grandes déformations

	Elastomère électroviscoélastique	matériau composé d'un élastomère en silicone et d'une phase polaire. Il se comporte comme un fluide électrorhéologique.	
	Elastomère LCE (liquid cristal elastomer)	matériau qui possède des propriétés piézoélectriques et qui se déforme en réponse à un gradient thermique (Effet Joule pour une activation électrique)	
Famille ionique	Gel ionique	matériau qui devient dense (contraction) ou gonflé (étirement) lors du passage d'un environnement acide à un environnement alcalin.	• polyacrylonitrile
	Composite ionique (IPMC)	matériau qui se courbe en réponse à un champ électrique par migration ionique au sein d'une membrane sélective d'ions.	• membrane sélective : Nafion® ou Flemion® • électrode : platine, or
	Polymère conducteur ionique (CP)	matériau sujet à des réactions d'oxydoréduction qui induisent des variations de volume.	• CP : polypyrrole, polyaniline
	Nanotubes de carbone	matériau dont la balance électronique entre le nanotube et l'électrolyte est modifiée par injection de charges, ce qui induit des changements de dimensions.	
	Fluide Electrorhéologique	matériau sujet à des migrations de particules, qui fait varier les propriétés rhéologiques du fluide comme la viscosité	• LID 3354 de ER Fluid Developments Ltd.

I.3. Principales caractéristiques des deux familles

Aucun polymère ne surpasse les autres, chacun ont leurs avantages et leurs inconvénients, les principaux sont résumés dans le *Tableau 3*.

Tableau 3 : Principales caractéristiques des deux familles.

Famille	Avantages	Inconvénients
Famille électronique	+ force générée importante + temps de réponse court + fonctionne dans des conditions ambiantes + durée de vie importante	- champ électrique d'actionnement élevé (de 20MV/m à 150MV/m) - sens de la déformation unique pour les couplages quadratique
Famille ionique	+ déplacement importants + champ électrique d'alimentation faible 10MV/m + sens de la déformation en fonction de la polarité de la tension	- temps de réponse lent - faible force générée - condition d'utilisation particulière (milieux humides...) - couplage électromécanique faible

Trois caractéristiques importantes ressortent du tableau précédent pour les polymères électroniques, il s'agit de :

- la haute tension nécessaire à l'actionnement
- leur temps de réponse rapide
- la force utile importante

Par contre pour les polymères ioniques les caractéristiques sont aussi au nombre de trois :

- faible tension d'alimentation
- larges déformations
- temps de réponses lents car basés sur une migration ionique

Ces contraintes propres à chaque famille, indiquent un domaine d'application distinct pour chacune d'elles. Les polymères électroniques conviennent mieux pour des applications nécessitant de haute densité de force, tandis que la famille ionique est plus adaptée aux applications basses tensions.

Les études antérieures réalisées sur la faisabilité d'utiliser les polymères électroactifs ont montré l'avantage d'utiliser la technologie de type polymère électrostrictif en raison des fortes densités énergétiques du matériau. Ce matériau sera donc le sujet d'étude de cette partie du mémoire.

II. Compréhension du phénomène d'électrostriction des polymères diélectriques

Depuis maintenant 2 décennies, les matériaux électrostrictifs organiques ont été intensivement étudiés en raison de leur grand couplage électromécanique sous l'application d'un champ électrique externe. Ces polymères, de par leur faible densité et bonnes propriétés mécaniques sont des candidats de choix comme élément actif dans de nombreuses applications pour lesquelles une conversion de grandeur mécanique vers électrique ou bien électrique vers mécanique est nécessaire. Cependant, malgré les nombreuses études dédiées à la compréhension physique du phénomène d'électrostriction dans les polymères, ce sujet est toujours soumis à controverse. Cette compréhension est pourtant cruciale pour le développement et l'optimisation des propriétés électroactives de ces matériaux. Certains auteurs émettent l'hypothèse que le phénomène d'électrostriction dans les polymères diélectriques est défini comme la déformation induite par les forces d'attraction exercées par un champ électrostatique sur le milieu diélectrique (effet Maxwell) quand d'autres supposent que l'analyse thermodynamique est suffisante pour décrire la réponse du matériau à l'excitation électrique. Il est très probable que les 2 effets coexistent dans les polymères électrostrictifs. La question fondamentale est de savoir lequel des effets est majoritaire.

La grande complexité de compréhension réside dans la complexité structurale propre aux polymères. Les polymères diélectriques sont en théorie tous susceptibles d'être électrostrictifs mais pas au même niveau. Ce sont des matériaux fortement hétérogènes et pour la grande majorité des matériaux organiques fortement électrostrictifs, qui nécessitent un module relativement faible, ils sont généralement utilisés au-delà de leur transition vitreuse ce qui induit à basses fréquences des effets « interfaciaux ». Les méthodes de caractérisation réalisées sous faible champ électrique ne sont donc pas adaptées à cause des phénomènes d'activation, saturation induits par la physique des forts champs. Il a été démontré par de nombreux auteurs que la déformation en compression sous fort champ électrique n'est plus décrite par une relation théorique quadratique entre déformation et excitation électrique. Des études récentes ont même mis en avant ce type de déviation à la théorie pour des champs de l'ordre de $E = 10 \text{ V}/\mu\text{m}$, ce qui est faible pour un polymère. Pour expliquer ce phénomène, certains auteurs ont proposé une analyse basée sur le caractère hyper-élastique (forte augmentation du module mécanique) de manière à donner une explication à cette déviation. Cette approche a permis de donner une explication à certains effets observés

expérimentalement mais l'origine physique des effets et les prédictions sont loin d'être optimales.

Afin de donner une interprétation physique et une modélisation fiable de l'électrostriction dans les polymères diélectriques, nous avons choisis une toute autre approche basée sur l'utilisation des statistiques de Boltzmann de l'orientation dipolaire couplées au formalisme de Debye Langevin afin de décrire de manière physique la polarisation macroscopique à partir des propriétés microscopiques inhérentes au matériau. La saturation sous champ de la déformation est alors vue comme une saturation des charges en surface de matériau diélectrique par saturation de l'orientation dipolaire (ou polarisation interfaciale) à module mécanique constant (domaine d'élasticité). Bien que classique cette analyse n'avait jamais été appliquée à la compréhension de l'électrostriction. Afin d'illustrer notre modèle, nous avons testé la validité des hypothèses expérimentalement sur des polymères électrostrictifs types Poly(urethane) et P(VDF-TrFE-CFE) qui sont des polymères semi-cristallins fortement hétérogènes dont la température de transition vitreuse est bien en dessous de la température ambiante.

II.1. Théorie diélectrique des polymères : La saturation de l'orientation comme brique de base du modèle d'électrostriction

Le formalisme de Boltzmann / Langevin montre que le moment dipolaire μ est lié au moment dipolaire d'une seule entité dipolaire d'une molécule ou d'une particule (phase cristalline par exemple ou nano-charges) dans le matériau diélectrique. Une grande proportion des polymères sont des systèmes semi-cristallins et hétérogènes par nature, la polarisation macroscopique totale peut alors être exprimée comme la somme de la contribution liée à l'orientation dipolaire des dipôles dans la phase amorphe, l'orientation dipolaire des dipôles dans la structure cristalline et de la polarisation interfaciale. Si la structure cristalline n'est pas polaire, seule la phase amorphe est impliquée dans la polarisation macroscopique et le moment dipolaire résultant est faible. Cependant, dans certains cas et sous des champs électriques élevés, la structure cristalline est polaire et coopérative, ce qui conduit à un moment dipolaire apparent élevé par rapport à la phase amorphe. Des moments dipolaires très élevés sont également générés par des effets interfaciaux tels que la polarisation Maxwell Wagner Sillars (MWS). Il est possible de définir un champ électrique de saturation à partir duquel l'orientation dipolaire de chaque phase est saturée. Selon la définition du champ de saturation noté E_{sat} , un moment dipolaire plus élevé conduit à un champ électrique de saturation plus faible (plus grande interaction du dipôle avec le champ électrique). Ainsi, plus l'énergie d'interaction entre le dipôle et le champ électrique est élevée, plus le champ électrique requis pour compenser l'énergie thermique d'agitation est faible. Ce formalisme permet de donner une définition physique du champ de saturation E_{sat} en fonction de l'énergie thermique (k_B : constante de Boltzmann et T la température), χ la susceptibilité diélectrique et de la densité des dipôles N .

$$E_{sat}^2 = \frac{Nk_B T}{3\chi} \quad \text{Équation 1}$$

La *figure 2* présente la polarisation macroscopique par rapport au champ électrique appliqué simulé à partir de l'Équation 1 pour un matériau diélectrique avec une susceptibilité diélectrique dans le régime linéaire de $\chi = 47$. Trois moments dipolaires différents ($\mu = 244$ D, 122 D, 61 D) ont été rapportés correspondant à trois valeurs différentes du champ de

saturation. On peut voir sur la *figure 2* que le champ de saturation représente le champ électrique requis pour atteindre la zone non linéaire.

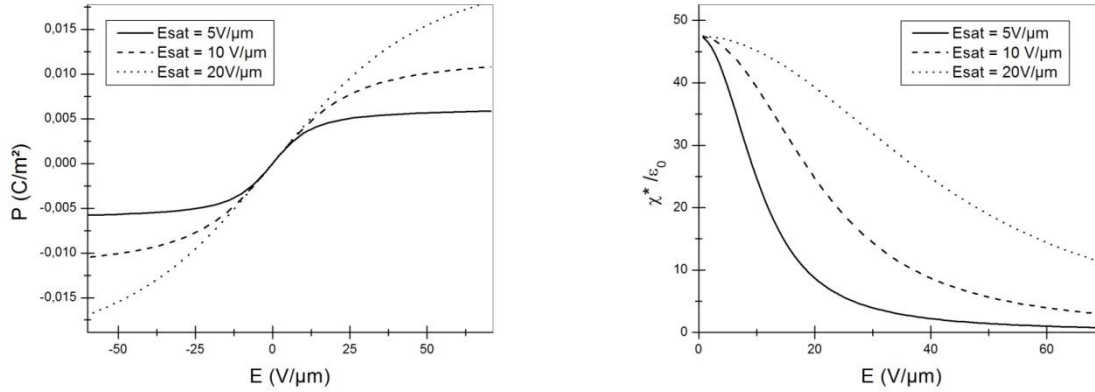


figure 2: Effet du champ électrique de saturation (Esat) et du champ électrique appliqué sur la polarisation macroscopique simulée P et la susceptibilité diélectrique d'un matériau diélectrique avec une permittivité relative sous faible champ électrique de $\epsilon = 48$.

Cette saturation de l'orientation dipolaire avec le champ électrique et le moment dipolaire sert de base à l'établissement de notre modèle d'électrostriction décrivant le comportement de la déformation sous fort champ d'un matériau diélectrique. A permittivité diélectrique constante, l'augmentation de la polarisation à saturation avec l'augmentation du champ de saturation est liée à une densité dipolaire N plus élevée du matériau diélectrique. À mesure que le champ électrique augmente, la susceptibilité diélectrique diminue, ce qui indique que la plupart des dipôles ont été orientés dans la direction parallèle au champ électrique appliqué et ne peuvent plus être inclinés. Les matériaux diélectriques avec un moment dipolaire élevé ont donc une diminution plus prononcée de la susceptibilité diélectrique avec le champ électrique appliqué. Comme nous le verrons par la suite, la susceptibilité diélectrique et son évolution avec le champ électrique sont des paramètres clés de la réponse électromécanique.

L'électrostriction longitudinale dans les matériaux diélectriques peut être exprimée comme la dépendance quadratique de la déformation avec la polarisation macroscopique P [5],[6].

$$S_{33} = Q_{33}P_3(E)^2 = Q_{33}P(E)^2 \quad \text{Équation 2}$$

où S_{33} est la déformation électrostrictive longitudinale, Q_{33} est le coefficient électrostrictif (compression : <0 pour les polymères), et $P(E)$ est la polarisation macroscopique non linéaire.

La déformation induite par les forces de Maxwell ($S_{Maxwell}$) est exprimée en fonction de la permittivité diélectrique non linéaire (ϵ^*) et du module d'Young (Y) du polymère:

$$S_{Maxwell} = \frac{\epsilon^* E^2}{Y} = \frac{\chi^* E^2}{Y} + \frac{\epsilon_0 E^2}{Y} = \frac{dP(E)}{dE} \frac{E^2}{Y} + \frac{\epsilon_0 E^2}{Y} \quad \text{Équation 3}$$

Pour une permittivité diélectrique élevée ($\varepsilon^* \gg \varepsilon_0$), la déformation électrostrictive induite par les forces de Maxwell peut être exprimée par:

$$S_{Maxwell} = \frac{\varepsilon^* E^2}{Y} \approx \frac{\chi^* E^2}{Y} = \frac{dP(E)}{dE} \frac{E^2}{Y} \quad \text{Équation 4}$$

Avec

$$P(E) = N\mu \left[\coth\left(\frac{\mu E}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{\mu E} \right] = N\mu \left[\coth\left(\frac{E}{E_{sat}}\right) - \frac{E_{sat}}{E} \right] \quad \text{Équation 5}$$

Et

$$\frac{dP(E)}{dE} = (\varepsilon^* - \varepsilon_0) = 3(\varepsilon - \varepsilon_0) \left[\frac{E_{sat}^2}{E^2} - \frac{1}{\sinh^2\left(\frac{E}{E_{sat}}\right)} \right] \quad \text{Équation 6}$$

Par soucis de simplification, nous prendrons pour hypothèse que pour $E \ll E_{sat}$, la fonction de Langevin peut être approximée:

$$\Lambda(x) \cong \tanh\left(\frac{x}{3}\right)$$

Ainsi, la polarisation macroscopique peut être identifiée à l'expression empirique couramment utilisée de la polarisation macroscopique, permettant une explication physique de ce phénomène:

$$P(E) = 3E_{sat} \varepsilon \tanh\left(\frac{E}{3E_{sat}}\right) \quad \text{et} \quad \frac{dP(E)}{dE} = \varepsilon^* = \frac{\varepsilon}{\cosh^2\left(\frac{E}{3E_{sat}}\right)} \quad \text{Équation 7}$$

Dans cette équation ε est la permittivité diélectrique mesurée sous faible champ électrique (régime linéaire) et ε_0 la permittivité diélectrique du vide.

Dans ce modèle nous prenons le parti de définir l'électrostriction comme majoritairement générée par les forces d'attractions entre plaques chargées (effet Maxwell). La constante d'électrostriction peut alors être définie:

$$Q_{33} = \frac{1}{Y} \frac{E^2 \frac{dP(E)}{dE}}{P^2(E)} = \frac{1}{9Y\varepsilon} \frac{E^2}{E_{sat}^2 \sinh^2\left(\frac{E}{3E_{sat}}\right)} = \frac{1}{9Y\varepsilon} \frac{x^2}{\sinh^2\left(\frac{x}{3}\right)} \quad \text{Équation 8}$$

et pour $x < 1$, (i.e. $E \ll E_{sat}$ – régime linéaire)

$$f(x) = \frac{x^2}{\sinh^2\left(\frac{x}{3}\right)} \cong 9 \quad \text{Équation 9}$$

Par conséquent, compte tenu des champs électriques faibles (régime linéaire), le coefficient d'électrostriction peut être lié aux propriétés mécaniques et diélectriques du matériau selon une constante de couplage électromécanique Q_{33} :

$$Q_{33} = \frac{1}{Y\varepsilon} \quad \text{Équation 10}$$

L'origine moléculaire de la déformation électrostrictive dans les systèmes polymériques reste controversée. Comme l'électrostriction est une fonction de la polarisation macroscopique, il est possible d'extraire l'origine microscopique de la déformation électrostrictive d'un matériau dipolaire à partir des mesures de $P(E)$ et $\varepsilon(E)$.

La saturation de l'orientation dipolaire est responsable d'une forte diminution de la permittivité diélectrique du matériau soumis à de forts champs électriques. D'après le modèle développé et la déformation de Maxwell étant liée linéairement à la permittivité diélectrique et au carré du champ électrique, l'évolution de la permittivité sous champ électrique permet de décrire la divergence aux modèles classiques sous forts champs. En effet, la grande majorité des études fixent comme constante cette grandeur. Le caractère quadratique de la déformation sous champ électrique serait donc conservé en prenant en compte la forte dépendance des propriétés diélectriques sous forts champs.

II.2. Validation expérimentale du modèle d'électrostriction dans les polymères : Effet Maxwell comme contribution majeure

Afin de proposer une interprétation physique de l'électrostriction ainsi que la saturation de la déformation électrostrictive en termes d'orientation dipolaire et valider le modèle développé ci-dessus, 3 polymères diélectriques différents ont été choisis pour leurs propriétés diélectriques intrinsèques:

- Le poly (propylène) (PP) est un polymère à faible constante diélectrique et faible perte diélectrique. Ainsi, la réponse interfaciale à basse fréquence peut être négligée (Esat élevé).
- P (VDF-TrFE-CFE) est un polymère fortement polaire et faible perte diélectrique (faible Esat).
- Poly (uréthane) (PU) est un polymère très hétérogène avec des pertes diélectriques élevées à basse fréquence et au-dessus de la température de transition vitreuse. Ainsi, la polarisation interfaciale régit majoritairement la réponse diélectrique du polymère à basse fréquence (Esat très faible).

À partir de ces polymères, on peut extraire l'influence de chaque type de phénomènes de polarisation sur la réponse en déformation électrostrictive et l'effet de saturation.

II.2.1. Détermination de l'évolution de la permittivité sous champ électrique

La *figure 3* présente la polarisation macroscopique $P(E)$ en fonction du champ électrique pour un polypropylène (PP) bi-axialement étiré de $12 \mu\text{m}$ d'épaisseur. Le polypropylène est un polymère semi-cristallin faiblement polaire couramment utilisé dans les condensateurs organiques pour son champ électrique de claquage élevé, sa densité d'énergie électrique élevée ($\sim 2 \text{ J} / \text{cm}^3$ à $640 \text{ V} / \mu\text{m}$) et ses hautes propriétés mécaniques. La dépendance de $P(E)$ est linéaire sur une large gamme de champs électriques et la polarisation macroscopique atteint $8 \text{ mC} / \text{m}^2$ pour un champ électrique appliqué de $230 \text{ V} / \mu\text{m}$. Le faible hystérésis mis en évidence sur la mesure $P(E)$ est lié aux pertes diélectriques du polypropylène à basse fréquence. La modélisation (courbe grise) à partir de $P(E)$ expérimental permet d'extraire la permittivité diélectrique relative à champ électrique faible (ϵ) et le champ de saturation (E_{sat}). La permittivité diélectrique de champ faible relative est $\epsilon = 4$. Cette valeur est cohérente avec les mesures diélectriques à basse fréquence rapportées dans la littérature [7]. Un champ électrique à saturation élevé a été trouvé ($E_{\text{sat}} = 22 \text{ kV} / \mu\text{m}$) ce qui est bien au-delà du champ de claquage diélectrique du polymère (donc toujours linéaire dans les applications réelles) et correspond, selon la définition d' E_{sat} , à un dipôle bas moment de $\mu = 0,051\text{D}$. Dans une discussion sur l'origine de la perte diélectrique dans des polymères non polaires ou faiblement polaires, R.N. Work et al. [8] ont estimé que le moment dipolaire effectif du polypropylène était de l'ordre de $\mu = 0,054\text{D}$. Ainsi, la valeur extraite du modèle de formalisme de Debye est en très bon accord avec la valeur attendue de μ . Les valeurs de E_{sat} et ϵ indiquent clairement que la phase amorphe influence principalement le comportement de polarisation du polymère sous des champs électriques élevés. Le grand champ électrique de saturation qui se situe bien au-dessus du champ de rupture diélectrique du polymère PP démontre une permittivité diélectrique constante sur toute la plage du champ électrique.

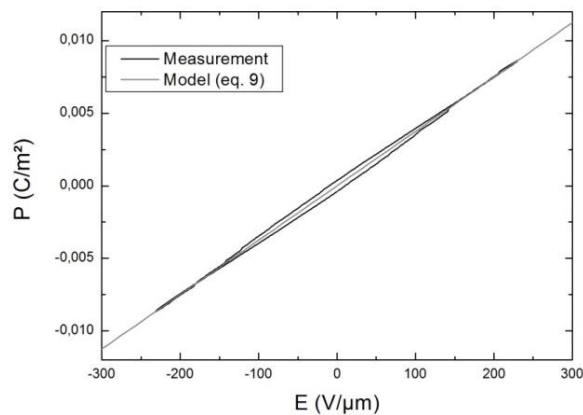


figure 3 : Polarisation en fonction du champ électrique appliqué (mesure et modélisation) pour le polypropylène bi-axialement étiré ($f = 0,1 \text{ Hz}$).

Un autre exemple de mesure $P(E)$ est donné à la *figure 4-a*. Dans ce cas, un terpolymère P (VDF-TrFE-CFE) fortement polaire a été choisi. Ce terpolymère est connu pour sa constante diélectrique élevée, ses comportements électrostrictifs et électro-caloriques élevés [9], [10]. Le cycle $P(E)$ mesuré pour ce terpolymère présente une faible polarisation résiduelle qui est cohérente avec son comportement ferroélectrique relaxeur (légère rémanence). La permittivité diélectrique relative sous champ électrique faible extraite du modèle de Langevin a été déterminée à $\epsilon = 50$. Cette valeur est en très bon accord avec la valeur rapportée par Zhang et al. [11] et Bauer et al. [12]. Un moment dipolaire très élevé de μ

$= 24D$ a été extrait de la dérivation théorique. Cette valeur est plus grande que le moment dipolaire du seul dipôle VDF de la macromolécule ($\mu = 2,2 D$) [13]. Zhang et al. [14] et B. Chu et al. [15] ont supposé que l'introduction des molécules CFE dilate le réseau interchaîne et abaisse l'énergie de la conformation Trans Gauche Trans Gauche '(TGTG') et réalise un changement réversible de la conformation non polaire TGTG 'à polaire (conformation « all trans ») dans la phase cristalline. La valeur élevée de μ extraite du modèle est en bon accord avec cette conclusion et indique que pour ce type de polymères, la composante principale à la polarisation globale réside dans la polarisation relaxante de la phase cristalline. Les cristallites dispersées dans la phase amorphe ayant tendance à agir comme des particules à fort moment dipolaire.

L'évolution de la permittivité diélectrique relative (ϵ^*) sous champ électrique élevé extraite du modèle de Langevin pour le terpolymère P (VDF-TrFE-CFE) est rapportée sur la figure 4-b. La permittivité diélectrique du terpolymère diminue avec l'augmentation du champ électrique appliqué. Pour un champ électrique de $E = 120 V / \mu m$, la permittivité diélectrique du terpolymère fluoré diminue à $\epsilon = 18$. Cette diminution a été attribuée à l'effet de saturation provoqué par les grands moments dipolaires de la phase cristalline du terpolymère qui est bien décrit par l'approche Debye / Langevin.

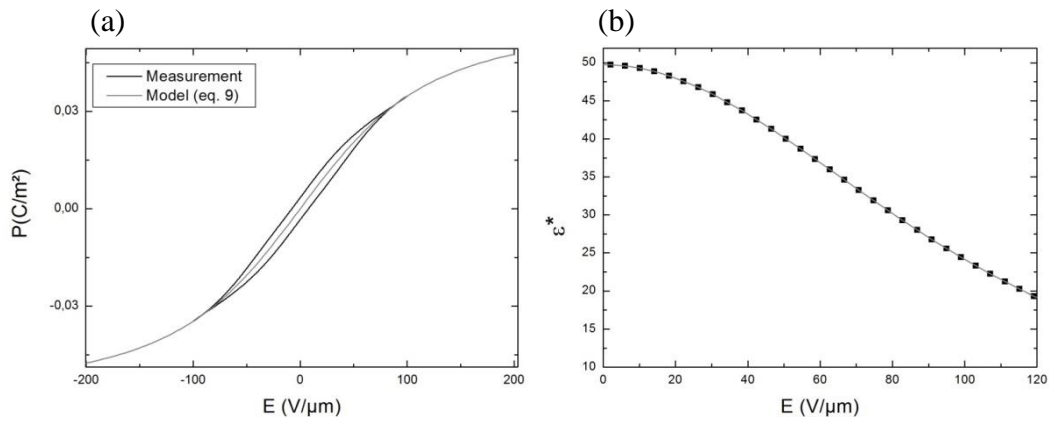


figure 4 : (a) Polarisation en fonction du champ électrique appliqué (mesure et modélisation) du polymère relaxeur ferroélectrique P (VDF-TrFE-CFE) et (b) permittivité diélectrique relative calculée à partir de du modèle de Langevin ($f = 0,1 Hz$).

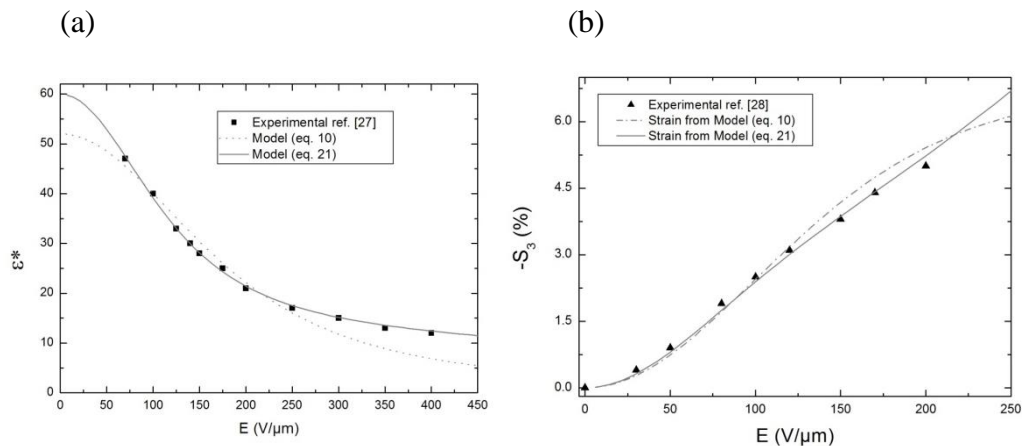


figure 5 : (a) Evolution de la permittivité diélectrique et (b) déformation sous champ électrique pour un P (VDF-TrFE-CFE) (58,3 / 34,2 / 7,5%). (\blacktriangle) les données expérimentales de B. Chu et al. [15], (...) modèle théorique monophasique et (—) modèle théorique biphasique de l'équation (13).

Les polymères électrostrictifs tels que P (VDF-TrFE-CFE) étant semi-cristallins, un modèle biphasique est nécessaire pour évaluer le comportement des phases cristallines et amorphes à très fort champ électrique (jusqu'à $E = 400 \text{ V} / \mu\text{m}$). De plus, pour démontrer la validité de l'approche proposée, la permittivité théorique obtenue par le formalisme de Debye / Lanvevin est comparée à celle des mesures de permittivité de champ électrique élevé dans la littérature [15] (*figure 5*).

Dans un système biphasique (phase amorphe et phase cristalline) comme les terpolymères P (VDF-TrFE-CFE), la polarisation macroscopique et la susceptibilité diélectrique peuvent être exprimées comme la sommation de la polarisation de la phase amorphe (Esat_1, χ_1) et la polarisation de la phase cristalline (Esat_2, χ_2) selon :

$$P(E) = P(E)_1 + P(E)_2 \quad \text{Équation 11}$$

Et

$$\frac{dP(E)}{dE} = \varepsilon^* - \varepsilon_0 = \frac{dP_1(E)}{dE} + \frac{dP_2(E)}{dE} \quad \text{Équation 12}$$

Le moment dipolaire de la molécule VDF est $\mu = 2,2 \text{ D}$ ce qui conduit à un champ de saturation très élevé $\text{Esat} = 476 \text{ V} / \mu\text{m}$ et une permittivité diélectrique de $\varepsilon = 12$ dans le cas de P (VDF). A partir de ces valeurs il est alors possible d'ajuster les données expérimentales avec la contribution de chaque phase du système hétérogène. La *figure 5* montre un accord parfait entre les points expérimentaux et le modèle biphasique. Le moment dipolaire de la phase cristalline extraite du modèle biphasique est égal à $\mu = 18 \text{ D}$ qui est proche du moment dipolaire déduit de la mesure $P(E)$ ($\mu = 24 \text{ D}$). Ceci montre clairement que pour les champs électriques faibles, le comportement diélectrique du polymère est principalement régi par la phase cristalline. Pour les champs électriques élevés, tous les dipôles de la phase cristalline ont été orientés et la permittivité diélectrique est alors régie par la phase amorphe.

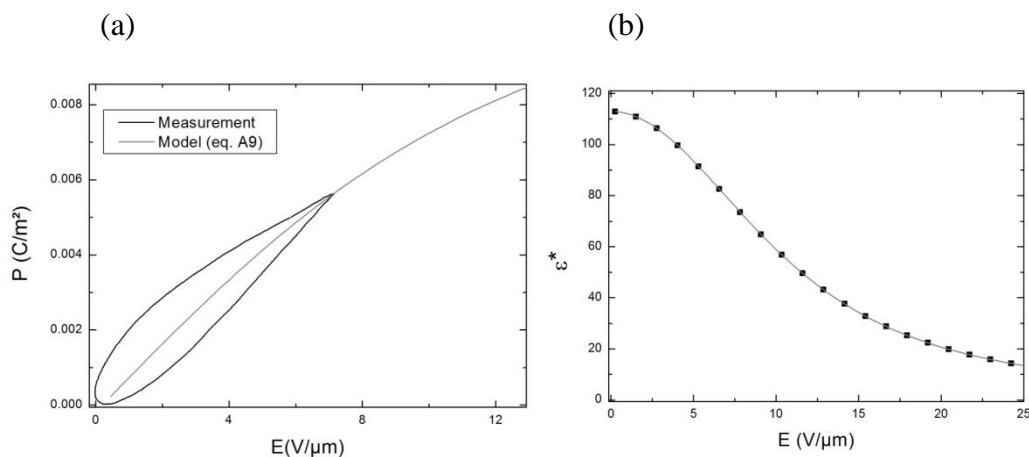


figure 6 : (a) Polarisation en fonction du champ électrique appliqué (mesure et modélisation) pour le polyuréthane et (b) la permittivité diélectrique calculée à partir du modèle de Langevin ($f = 0,1 \text{ Hz}$).

Une mesure du cycle $P(E)$ unipolaire basse fréquence de l'élastomère PU est présentée en *figure 6-a*. Une hystérésis sur $P(E)$ qui a été attribuée aux pertes diélectriques élevées de

l'élastomère PU a été mise en évidence. La polarisation basse fréquence est élevée et le champ électrique de saturation est faible. La permittivité diélectrique relative et le moment dipolaire sous un faible champ électrique, calculés à partir du formalisme de Langevin, se sont avérés être $\epsilon = 116$ et $\mu = 257$ D ($E_{sat} = 5$ V / μm). Ces valeurs sont cohérentes avec un important effet de polarisation interfaciale (MWS) causé par des charges piégées aux interfaces entre la région cristalline et amorphe du polymère [16]. Ainsi, les hétérogénéités dans le système influencent fortement la réponse diélectrique à basse fréquence du polymère PU et conduisent à une saturation précoce de la polarisation. L'influence du champ électrique sur la permittivité diélectrique du polymère PU extrait du formalisme de Langevin a été représentée sur la *figure 6-b*. Les grands dipôles induits par les phénomènes interfaciaux conduisent à une forte permittivité diélectrique sous champ électrique faible et à une saturation précoce de l'effet. Ainsi, une diminution de la permittivité de $\epsilon = 116$ à $\epsilon = 12$ dans une plage de champ électrique de $E = 25$ V / μm est mise en évidence. Selon l'Équation 5, les performances électrostrictives de ce polymère doivent être fortement modifiées par l'évolution de ϵ^* pour des champs électrique faibles.

II.2.2. Effet électrostrictif direct

La valeur de la constante de déformation électrostrictive du polypropylène déterminée à partir du modèle de Langevin est $Q_{33} = 15$ m⁴ / C². Cette valeur est cohérente avec la valeur expérimentale de $Q_{33} = 16$ m⁴ / C² rapportée par S. Eury et al. [17], indiquant que dans cette classe de polymère, les forces de Maxwell induites par l'orientation dipolaire dans la phase amorphe sont responsables de la déformation électrostrictive.

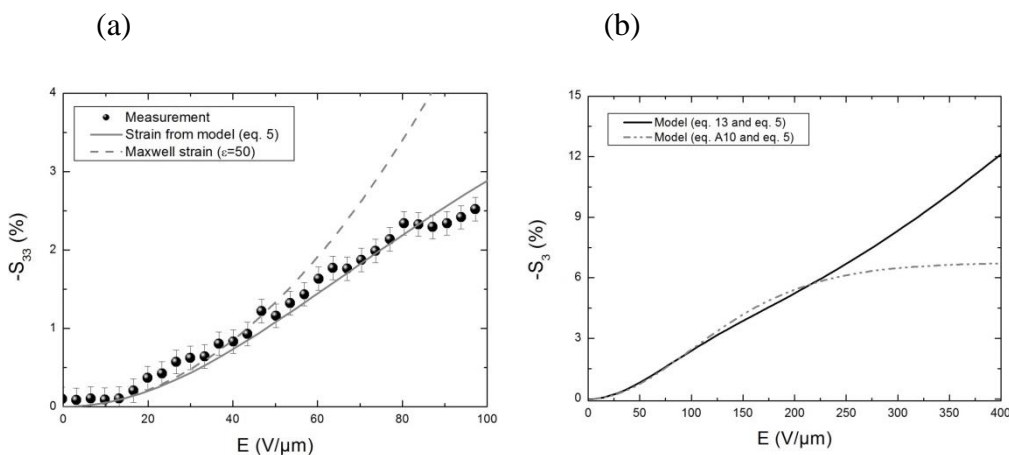


figure 7 : (a) Déformation longitudinale (à $f = 0,1$ Hz) en fonction du champ électrique pour le P (VDF-TrFE-CFE). (●) données expérimentales, (—) modélisation de à partir de la valeur de permittivité sous champ extraite de la mesure $P(E)$ et (---) modélisation calculée avec une permittivité diélectrique constante mesurée à champ électrique faible ($\epsilon = 50$). (b) Prédiction de la déformation longitudinale sous champ électrique élevé pour un modèle théorique biphasique P (VDF-TrFE-CFE), (—) et un modèle théorique monophasique (- ● -).

La déformation électrostrictive longitudinale de P (VDF-TrFE-CFE) par rapport au champ électrique appliqué, a été mesurée à une fréquence de $f = 0,1$ Hz (*figure 7*). La contrainte électrostrictive longitudinale est une contrainte de compression qui n'a pas de dépendance quadratique avec le champ électrique. La déformation maximale mesurée est de près de 2,5% pour un champ électrique appliqué de 100 V / μm . Les données expérimentales

ont été ajustées en utilisant le modèle de Langevin. La contrainte Maxwell calculée avec une permittivité relative constante de champ électrique faible de $\epsilon = 50$ est également représentée (modèle classique). En utilisant les paramètres d'ajustement déduits des mesures $\epsilon^*(E)$ et le module d'élasticité de la matrice polymère mesuré dans les conditions similaires (fréquence de la sollicitation mécanique, température : module d'Young $Y = 70$ MPa), un très bon accord entre les données expérimentales et les prédictions théoriques a été mis en évidence. Le bon ajustement indique que la réponse électrostrictive aux champs électriques inférieurs à $E = 100$ V / μm est principalement due aux forces d'attraction entre les surfaces opposées du polymère (force de Maxwell) induites par l'orientation dipolaire dans la phase cristalline du terpolymère fluoré. Le modèle de contrainte de Maxwell calculé à partir de la valeur de permittivité mesurée sous faible champ électrique surestime la réponse électromécanique réelle. Ainsi, l'identification et la prédiction de l'effet de saturation lié au type de processus d'orientation dipolaire intrinsèque sont d'un intérêt prioritaire pour modéliser la réponse de déformation électrostrictive du polymère et leur application en tant qu'actionneurs.

Comme indiqué précédemment, au-dessus d'un champ électrique appliqué de 100 V / μm , les phases amorphes et cristallines doivent être prises en compte dans la modélisation des propriétés diélectriques. Ainsi, il est très intéressant de prêter une attention particulière à la déformation électrostrictive prédite du terpolymère P (VDF-TrFE-CFE) en utilisant les deux modèles pour $E > 200$ V / μm (figure 7-b). Si l'on ne prend en compte qu'une seule phase, la déformation électrostrictive sature au-dessus de 200 V / μm . Cela peut être vu comme la saturation des dipôles de la phase cristalline qui conduit à des charges électriques constantes sur les deux surfaces (à ϵ_0 près). Dans le cas d'un système biphasique, sur la saturation de la phase cristalline dipolaire, les charges sur la surface du polymère augmentent encore du fait de la non saturation des dipôles de la phase amorphe.

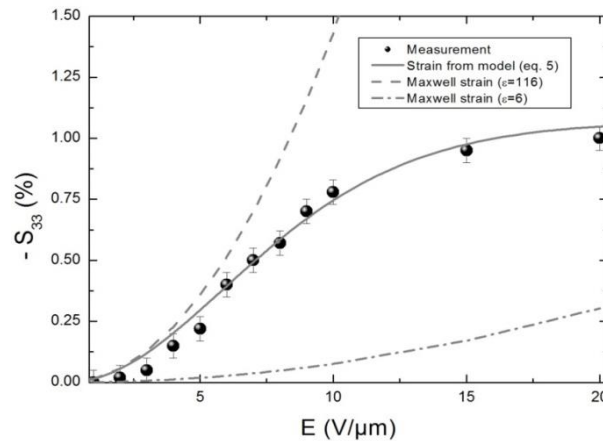


figure 8 : Déformation longitudinale (à $f = 0,1$ Hz) sous champ électrique élevé pour un polyuréthane et modélisation (—) à partir du modèle de Langevin) et de la permittivité diélectrique extraite de la mesure $P(E)$, (---) contrainte Maxwell calculée avec une permittivité diélectrique constante mesurée sous champ électrique faible ($\epsilon = 116$) et (- • -) contrainte Maxwell calculée avec une haute fréquence constante ($\epsilon = 6$).

La déformation électrostrictive longitudinale du polymère PU mesurée à une fréquence de $f = 0,1$ Hz est présentée à la figure 8. En dessous d'un champ électrique de $E = 7$ V / μm , la déformation électrostrictive a une dépendance quadratique avec le champ électrique. Au-delà d'un champ électrique de $E = 10$ V / μm , la déformation électrostrictive longitudinale atteint une valeur constante de $S_{33} = -0,87\%$. Les données expérimentales ont été ajustées à partir des contraintes de Maxwell calculées à partir d'une permittivité

diélectrique extraite du formalisme de Langevin et des contraintes Maxwell calculées à partir d'une permittivité diélectrique constante de $\epsilon = 116$ ($f = 0,1$ Hz et faible permittivité du champ électrique). Un très bon accord des données expérimentales et du modèle de formalisme de Langevin a été trouvé. Ceci reflète la nécessité de prendre en compte la saturation de la polarisation induite par les forts moments dipolaires sous peine de surestimer significativement la valeur de la déformation réelle. Les polymères étant des matériaux hétérogènes, il est nécessaire de considérer avec attention les différents phénomènes de polarisation qui sont très sensibles à la fréquence d'excitation et aux pertes diélectriques sous peine de mal évaluer la déformation électrostrictive réelle sous des champs électriques faibles. A faible champ électrique, la déformation électrostrictive des polymères PU est principalement attribuée aux forces d'attraction entre les surfaces opposées du polymère (force de Maxwell) induites par des charges piégées à l'interface entre les régions cristallines et amorphes qui conduisent à une polarisation interfaciale importante.

II.2.3. Conclusion sur la validité du modèle

Pour les trois types de polymère étudiés, la réponse électrostrictive directe et l'effet de saturation sont bien décrits par le formalisme de Langevin, ce qui indique que les effets de Maxwell purs régissent la réponse électromécanique des polymères dipolaires. Il est donc nécessaire de porter une attention particulière à l'origine physique des processus dipolaires impliqués dans la réponse électrique qui est très fortement influencée par les phénomènes de saturation propre à chacun des types de polarisation. Ces matériaux sont généralement utilisés dans des applications à basses fréquences, et dans des gammes en température pour lesquelles les phénomènes interfaciaux ne doivent pas être omis pour ne pas sous-estimer ni surestimer la déformation électrostrictive. Comprendre la signification physique de l'électrostriction pour ces classes de polymères ouvre la voie au développement de matériaux aux performances accrues en vue d'applications de type actionneurs souples à base de polymères électroactifs (EAP).

III. Établissement de figures de mérites pour des actionneurs électrostrictifs polymères hautes performances

Les matériaux électrostrictifs sont des candidats de choix pour le développement d'actionneur basse fréquence et grande déformation. Tout comme la compréhension de l'origine physique du phénomène d'électrostriction est importante d'un point de vue « matériau », la définition de figure de mérite l'est tout autant d'un point de vue système. Ce chapitre est dédié à l'établissement de ces figures de mérite qui nous le verrons sont cruciales en vue d'une optimisation de propriétés cibles pour des applications futures.

La performance finale d'un actionneur à base de polymère électrostrictif est gouvernée par des nombreuses caractéristiques, telles que sa déformation transversale, sa force de blocage et sa densité d'énergie, qui sont clairement limitées par plusieurs paramètres. En outre l'impact géométrique, les paramètres intrinsèques du matériau tels que la permittivité diélectrique, le module de Young et la rigidité diélectrique, influent fortement sur les propriétés d'actionnement d'un polymère électroactif et donc sur le comportement global du dispositif. En conséquence, une analyse des figures de mérite (FOMs) impliquant tous les paramètres matériels pertinents pour la déformation transversale, la force de blocage et la densité d'énergie a été réalisée, permettant de déterminer le choix de la matrice polymère afin d'atteindre une performance élevée de l'actionneur.

Une étape essentielle d'une telle approche est de pouvoir comparer les performances de différents matériaux afin de trouver la meilleure composition chimique. Une telle comparaison devrait être basée sur une méthode standard qui peut être largement appliquée à tout type de polymère électroactif, conduisant à une manière simple de choisir un actionneur adéquat pour une application spécifique. Ce problème devrait être particulièrement pris en compte dans la phase d'optimisation matérielle, mais de manière surprenante, il n'y a aucune mention dans la littérature. Par exemple, la déformation sous champ électrique pour un polymère est généralement utilisée pour évaluer la qualité de l'actionneur. Cependant, ce critère est loin d'être suffisant car le film polymère peut présenter des déformations extrêmement importantes mais peut être très souple, entraînant des effets indésirables tels qu'un flambement ou un mauvais couplage mécanique qui détériorent les performances du dispositif. Une autre approche trouvée dans la littérature tourne autour du comportement d'actionnement à base de polymère électroactif, dépendant principalement uniquement du coefficient électrostrictif [18], [19].

Dans des applications réelles, l'élément actif doit présenter un compromis entre le déplacement dont il est capable à vide et la force mécanique maximale qu'il est en mesure de générer. Par conséquent, en plus des analyses de la réponse en déformation et du coefficient électrostrictif, d'autres paramètres de matériau, comme le module de Young, la limite du champ électrique, etc., doivent être pris en compte, afin de trouver un bon compromis entre propriétés électriques, force de blocage et déformation à vide et ainsi réaliser des comportements d'actionneurs appropriés à l'application.

III.1. Figure de mérite des matrices polymères basées sur un modèle électrostrictif

Les équations génériques du modèle décrivant la réponse électromécanique d'un matériau électrostrictif peuvent être écrites:

$$\begin{cases} S_{ij} = M_{ijkl} \cdot E_{ij}^2 + s_{ij}^E \cdot T_1 \\ D_{ij} = \varepsilon_{ij} \cdot E_{ij} + 2 \cdot M_{ijkl} \cdot E_{ij} \cdot T_{ij} \end{cases} \quad \text{Équation 13}$$

où S est la déformation, T est la contrainte, D est le déplacement diélectrique, E est le champ électrique, M est le coefficient électrostrictif, s est la compliance et ε est la permittivité diélectrique du polymère. Il est à noter que S_{31} désigne la déformation transversale correspondant au rapport d'évolution de la longueur de l'échantillon (direction de l'axe 1) sous un champ électrique appliqué suivant la direction de l'épaisseur (axe 3). Une explication similaire peut être faite pour d'autres paramètres, comme T_{31} et D_{31} . La figure 1 illustre la direction du champ électrique appliqué ainsi que la déformation.

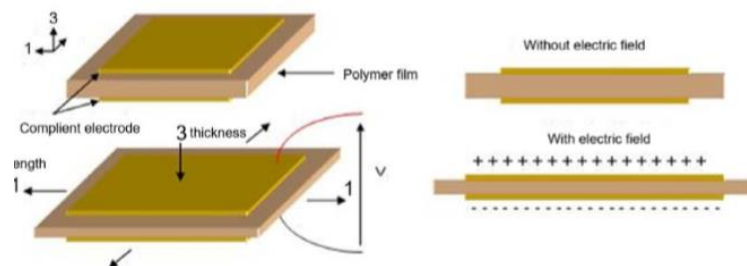


figure 9 : Schéma de principe de l'actionnement électrostrictif.

Sans contrainte, (c'est-à-dire $T_{31} = 0$), la déformation électrostrictive sous champ électrique peut être simplifiée:

$$S_0 = M_{ij} \cdot E_i^2 \quad \text{Équation 14}$$

où le coefficient d'électrostriction, M_{31} , dépend de la permittivité et du module d'Young du matériau:

$$M_{31} \propto \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{Y} \quad \text{Équation 15}$$

Ici, ϵ_r est la permittivité relative du polymère et ϵ_0 est la permittivité du vide. D'après les équations 14 et 15, il est à noter que la déformation résultante sous un champ électrique constant peut être augmentée en augmentant la permittivité ou en diminuant le module de Young. Par conséquent, la figure de mérite (FOM) de la déformation électrostrictive est définie par :

$$T_b = Y \cdot M_{ij} \cdot E_i^2 \quad \text{Équation 16}$$

En combinant avec les équations précédentes, il est possible d'écrire :

$$T_b \propto \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot E_i^2 \quad \text{Équation 17}$$

Cette dernière équation démontre l'intérêt d'avoir des permittivités importantes pour augmenter les propriétés en force de l'actionneur. Un autre critère important concerne la densité d'énergie mécanique ($W_{\text{mécanique}}$), celle-ci s'exprime en régime quasi-statique sous la forme:

$$W_{\text{mécanique}} = \frac{1}{2} Y \cdot S^2 \quad \text{Équation 18}$$

$$W_{\text{mécanique}} = \frac{1}{2} \frac{(\epsilon_0 \cdot \epsilon_r)^2}{Y} E^4 \quad \text{Équation 19}$$

De ce système d'équations, il ressort que le matériau idéal doit disposer d'une grande permittivité tout en garantissant un module Young faible pour conserver le caractère souple des polymères. La Figure de Mérite en énergie (FdMenergie) s'écrit donc :

$$FdM_{\text{energie}} = \frac{(\epsilon_0 \cdot \epsilon_r)^2}{Y} \quad \text{Équation 20}$$

Dans des applications d'actionneurs basées sur des polymères électroactifs, la réponse de déformation, la force de blocage et la densité d'énergie mécanique sous un champ électrique faible peuvent être simultanément améliorées en augmentant la permittivité diélectrique du polymère. Pour un meilleur couplage électromécanique, en particulier dans les

applications d'actionneur fonctionnant à basse fréquence, une diminution du module de Young doit être impliquée mais elle doit être limitée afin de ne pas modifier de manière drastique l'élasticité ou la compliance du matériau. La

figure 10 résume le FOM d'un actionneur électrostrictif basé sur trois paramètres critiques comprenant la réponse de contrainte, la force de blocage et la densité d'énergie mécanique.

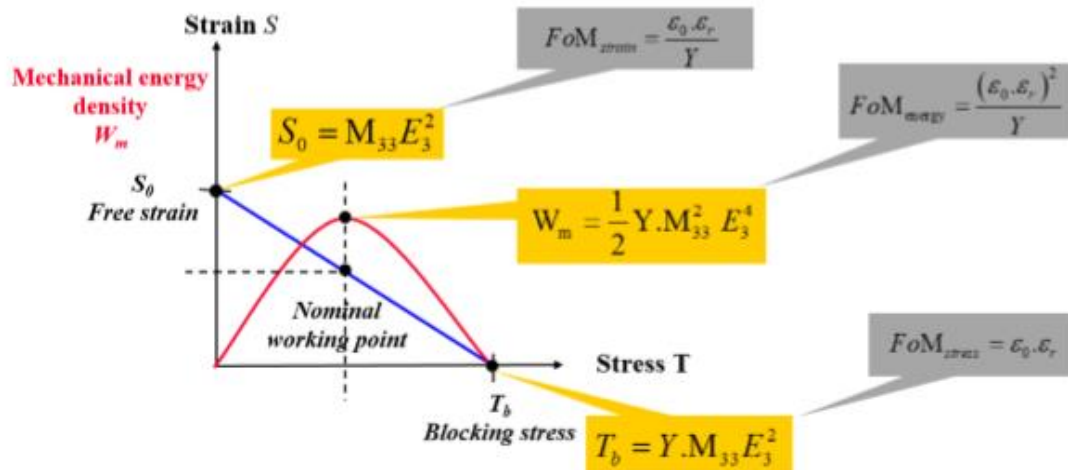


figure 10 : Paramètres pertinents et figures de mérite pour un polymère électroactif.

III.2. Le rôle de la rigidité diélectrique

De par leur nature diélectrique, les matériaux électrostrictifs nécessitent l'utilisation de forts champs électrique ($>50V/\mu m$) pour obtenir des déformations importantes (caractère quadratique). Un matériau électrostrictif idéal doit non seulement avoir une haute valeur de figure de mérite, mais aussi une rigidité diélectrique importante. Ce dernier point est indispensable pour atteindre le niveau de déformation requis. Dans des situations pratiques, chaque matériau a un champ électrique idéal pour le fonctionnement qui affecte directement les limites de la gamme de déformation.

Afin d'illustrer l'influence de la rigidité diélectrique, nous prenons pour exemple trois types matériaux/composites différents, à savoir un polymère pur et deux polymères modifiés (A et B) possédant des coefficients d'électrostriction plus élevés que le polymère pur mais avec des rigidités diélectriques différentes. Sur la figure 11 sont illustrées les différentes relations linéaires entre la déformation et le carré du champ électrique (modèle électrostrictif à coefficient d'électrostriction constant) pour ces trois composites, où la pente de chaque courbe représente le coefficient d'électrostriction M_{31} . Comme observé, la valeur M_{31} de l'échantillon A est plus élevée que pour les autres échantillons, conduisant à une meilleure réponse de déformation pour un champ électrique donné. Néanmoins, son claquage électrique est relativement faible, cela réduit drastiquement la plage de déformation et, par conséquent, limite la conversion électromécanique maximale. Ce type de matériau convient aux applications où une faible tension d'entrée est obligatoire.

D'un autre côté, le matériau pur présente une large plage de claquage électrique mais a une propriété électrostrictive assez médiocre et nécessite une tension appliquée très élevée pour atteindre une déformation satisfaisante.

L'échantillon B semble être un bon compromis entre le comportement électrostrictif et la limite de claquage électrique. Cependant, nous ne pouvons pas conclure que ce matériau est le choix le plus approprié dans toute application pratique, ni que le matériau A, avec son

coefficient électrostrictif plus élevé, le serait. Encore une fois, il faut garder à l'esprit que le choix de chaque matériau est fortement affecté par l'utilisation prévue. Pour une meilleure amélioration des propriétés électromécaniques, il est important d'assurer un juste équilibre entre les différents paramètres, notamment la déformation, la force de blocage, la plage de champ électrique, etc. Le poids donné à chaque critère dépend effectivement de la zone d'application. Le but final est non seulement d'obtenir le meilleur comportement électrostrictif, mais aussi d'avoir une plage de champ électrique raisonnable.

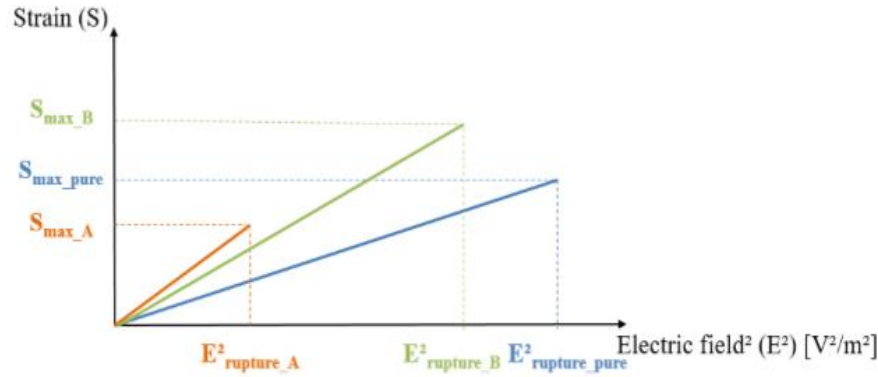


figure 11 : Déformation par rapport aux carrés de champ électrique pour différents composites électrostrictifs.

III.3. La sélection de la matrice électrostrictive

Dans cette section, nous justifions comment choisir un matériau électroactif adapté à une application d'actionnement sur la base des différents critères présentés précédemment. L'inconvénient principal de la plupart des polymères électrostrictifs et des actionneurs diélectrique à base élastomérique est leur exigence de champ électrique élevé [20]. Pour surmonter cette limitation, nous avons développé une solution innovante qui consiste à améliorer les performances électromécaniques d'un terpolymère fluoré P (VDF-TrFE-CTFE) en le dopant avec un plastifiant (par exemple, DEHP ou DINP). Ce point sera développé en détail dans la troisième partie de ce mémoire.

Cette modification chimique simple a permis d'obtenir une excellente déformation électrostrictive avec un champ électrique d'environ 5,5 fois inférieur à celui requis avec un terpolymère conventionnel. Tout en minimisant l'effet de la modification sur la diminution de la rigidité diélectrique de la matrice polymère.

Tableau 4 : Figures de mérite de différents polymères électroactifs

Type	PDMS [21]	PU [22]	Nylon [23]	Neat Terpol [24]	Modif. Terpol [24]
ϵ_r @ 1 Hz	2.5	4.3	5	35	150
Y (MPa)	2	20	2000	100	30
FOMenergy (F^2/N)	2.44×10^{-28}	0.72×10^{-28}	0.01×10^{-28}	9.58×10^{-28}	586×10^{-28}
FOMforce (F/m)	2.21×10^{-11}	3.80×10^{-11}	4.42×10^{-11}	30.9×10^{-11}	133×10^{-11}
FOMstrain (Fm/N)	1.11×10^{-17}	0.19×10^{-17}	0.22×10^{-19}	0.31×10^{-17}	4.42×10^{-17}
Breakdown field (V/ μ m)	200	50	30	150	140

PDMS: Polydimethylsiloxane; PU: Polyurethane; FOM: Figure of Merit.

Le Tableau 4 décrit les caractéristiques de différents polymères électroactifs, y compris le terpolymère modifié et les polymères classiques. Il est clair que le terpolymère modifié

présente d'excellents résultats en termes de force, de déformation et de densité d'énergie mécanique, ses valeurs de mérite étant largement supérieures à celles des autres polymères.

D'autre part, le champ de claquage de l'échantillon modifié est limité à environ 100 V / μm , mais cela est généralement suffisant pour la plupart des applications d'actionnement où la tension d'entrée doit être réduite. Enfin, en utilisant une méthode simple d'ajout d'une quantité raisonnable de plastifiant dans la matrice de terpolymère, le nouveau matériau développé a permis une augmentation considérable des propriétés électrostrictives en faisant ainsi l'un des meilleurs candidats pour les applications d'actionneurs avec une réponse électromécanique exceptionnelle. Il servira de référence permettant d'illustrer l'optimisation des figures de mérite des matériaux électrostrictifs.

III.4. Validation expérimentale des figures de mérites

Cette section décrit un ensemble d'expériences menées sur des actionneurs fabriqués à partir du terpolymère fluoré pur et plastifié. Afin d'évaluer les performances de ces polymères électrostrictifs, la réponse électromécanique a été mesurée en fonction de différents stimuli à basse fréquence ($f = 100$ mHz). Comme mentionné ci-dessus, travailler à basse fréquence a permis d'améliorer la précision des mesures de force et de déformation. Un autre but était de profiter de la permittivité extrêmement élevée du terpolymère modifié dans cette gamme en fréquence.

Il est à noter que, dans notre expérience, le champ électrique d'entrée était limité à environ 40-50 V / μm , ce qui est assez petit par rapport à la résistance au champ électrique du terpolymère (*Tableau 4*). Un champ électrique faible permet également un ajustement avec le modèle électrostrictif classique de Maxwell, toute non-linéarité due à l'effet de saturation étant évitée [24]. Les sous-sections suivantes démontrent que pour de tels champs électriques, des réponses électrostrictives élevées en termes de force et de déformation sont obtenues, confirmant les excellentes caractéristiques d'actionnement des matériaux proposés.

III.4.1. Évolution de la déflexion à vide en fonction du champ électrique

Afin de mettre en évidence les performances d'actionnement des composites entièrement organiques, plusieurs architectures unimorphes ont été étudiées. La figure 9 montre le déplacement induit par un champ électrique pour un actionneur de type unimorphe comprenant un polymère actif déposé sur un substrat de Poly(éthylène téréphtalates) PET inactif. La *figure 12* montre le comportement d'actionnement de l'unimorphe développé sous des champs électriques de 0 V / μm et 50 V / μm . Une réponse de déflexion élevée du terpolymère modifié a été obtenue sous un champ électrique relativement faible.

Le déplacement de la pointe (δ) d'un unimorphe dépend de la géométrie du dispositif ainsi que des propriétés du matériau. Dans des conditions quasi-statiques, la déformation transversale (S31) d'un unimorphe peut être déduite des mesures de déflexion, selon l'expression suivante:

$$\delta_0 = \frac{2.L^2}{2.e} \frac{2.A.B.(1+B)^2}{A^2.B^4 + 2.A.B.(2+3B+2B^2)+1} .M_{31}.E_3^2 \quad \text{Équation 21}$$

où δ_0 est la déviation de la pointe en porte-à-faux; e et L sont, respectivement, l'épaisseur de l'échantillon et la longueur, $Y_{\text{substrate}}$, Y_{poly} , $e_{\text{substrate}}$ et e_{poly} représentent

le module d'Young du substrat, le module d'Young du polymère, l'épaisseur du substrat et l'épaisseur du polymère, respectivement, $A = Y_{\text{substrate}} / Y_{\text{poly}}$ et $B = e_{\text{substrate}} / e_{\text{poly}}$.

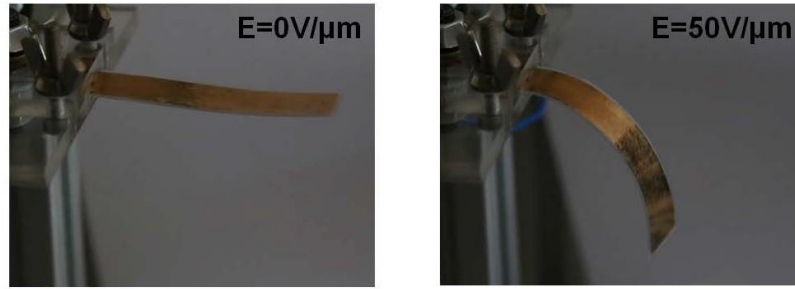


figure 12 : Photographies de l'unimorphe sous différentes valeurs de champ électrique d'entrée.

La figure 13 illustre le déplacement quasi-statique mesuré en fonction du champ électrique appliqué à une fréquence de $f=0,1$ Hz pour les terpolymères purs et modifiés. Une dépendance quadratique de la déflexion induite sous des champs électriques faibles (moins de $50 \text{ V} / \mu\text{m}$) a été observée pour le terpolymère pur. Un écart entre les déplacements mesurés lors de la phase ascendante et descendante est mis en évidence. Cela est consistant avec un phénomène hystérétique lié aux pertes dans le matériau (mécaniques et/ou électriques).

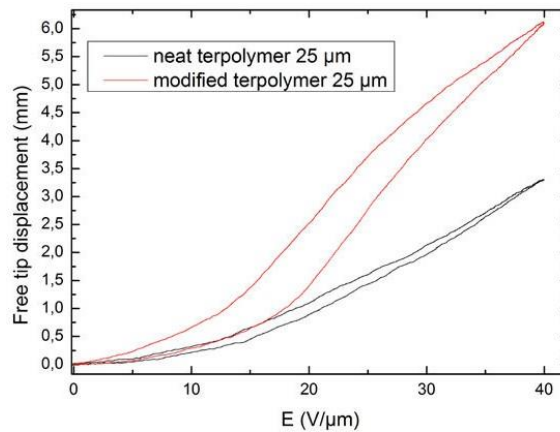


figure 13 : Déflexion libre en fonction du champ électrique mesurée à une fréquence de $f=0,1$ Hz pour deux compositions de terpolymères.

L'effet du plastifiant DEHP sur la réponse électrostrictive du terpolymère à basse fréquence est clairement confirmé sur la figure 13, avec une amélioration de 2,5 fois entre les terpolymères modifiés et purs. Il a été précédemment rapporté que dans le cas des polymères diélectriques, la déformation électrostrictive sous un champ électrique peut être principalement attribuée aux forces de Maxwell, induites par l'orientation dipolaire dans le matériau [25]. De plus, des mesures expérimentales ont démontré une augmentation exceptionnelle de la permittivité diélectrique ainsi qu'un module de Young légèrement réduit du composite plastifié, conduisant à une augmentation importante du coefficient électrostrictif et des valeurs de figure de mérite.

III.4.2. Évolution de la force de blocage en fonction du champ électrique

La figure 14 représente l'évaluation de la force de blocage mesurée en fonction du champ électrique appliqué pour les deux compositions de terpolymère. Une dépendance quadratique de la force de blocage en termes de champ électrique a été obtenue, confirmant un bon accord entre l'expérience et la théorie. Une comparaison entre les 2 échantillons montre une amélioration importante de la force de blocage, avec une augmentation de 2,5 fois supérieure à $40 \text{ V} / \mu\text{m}$. Une si grande amélioration en accord avec le fait que le matériau modifié présentait une permittivité diélectrique plus élevée, conduisant à une FOM plus élevée de la force de blocage.

En conclusion, afin d'optimiser la force et la déformation générées par un matériau électrostrictif, sa permittivité diélectrique doit être augmentée. Cette observation est en corrélation avec les principes de fonctionnement des matériaux électrostrictifs puisque la contrainte électrostatique de Maxwell (TE) induit une déformation dans le matériau. En conséquence, à module mécanique constant, un renforcement de la force conduit à une meilleure réponse en déformation et vice versa. Ces deux paramètres jouent un rôle clef dans la performance finale de l'actionneur à base polymère.

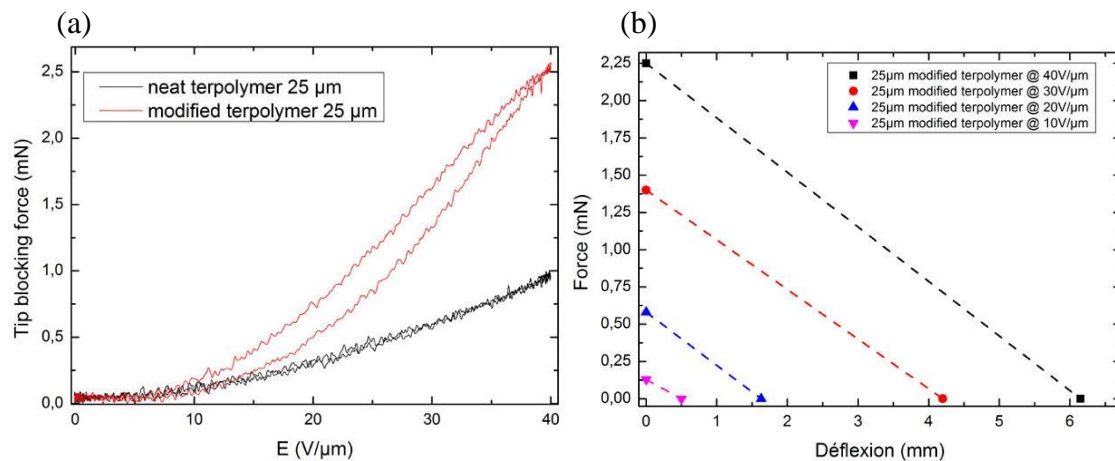


figure 14 : (a) Force de blocage en fonction du champ électrique pour deux compositions de terpolymères et (b) force de l'actionneur en fonction du déplacement à 0,1 Hz sous différents champs électriques.

III.4.3. Force en fonction de la déflexion

La figure 14 montre la force expérimentale de l'actionneur unimorphe en fonction de la déflexion en bout de poutre pour différents champs électriques appliqués. La force à la déflexion nulle est définie comme la force de blocage, correspondant à la force maximale que l'actionneur peut exercer sur un champ électrique. À l'extrémité opposée de la courbe, la déviation à force nulle est appelée la déflexion libre (δ_0). Il est alors possible d'exprimer la fonction de déflexion (δ) de la courbe comme suit:

$$\delta = \delta_0 - F/K$$

$$\text{Équation 22}$$

où F est la force appliquée et K est le coefficient de rigidité de l'actionneur.

Sur la base de la courbe force-déformation, il est possible de prédire le déplacement du système en fonction de la charge extrinsèque appliquée sur l'actionneur, ce qui est un paramètre pertinent pour la conception d'applications à base de matériaux électroactifs.

III.4.4. Densité d'énergie mécanique

L'énergie mécanique générée par un actionneur est également un paramètre important reflétant les performances des polymères électrostrictifs. Dépendant de la position d'un objet soumis à une force conservatrice, l'énergie mécanique est généralement définie comme la capacité de l'actionneur à effectuer le travail de la force.

La *figure 15* illustre l'énergie mécanique générée par deux types d'actionneur unimorphe de terpolymère en fonction de la force appliquée sous un champ électrique $E = 40 \text{ V}/\mu\text{m}$. Le résultat révèle un point optimal où l'énergie mécanique passe par un maximum, correspondant à la moitié de la force maximale. Il convient de noter que l'énergie mécanique du polymère plastifié entièrement organique est six fois plus élevée que celle du polymère pur. Ces dernières remarques démontrent l'avantage d'utiliser un matériau modifié, car le champ électrique appliqué peut être largement réduit pour obtenir des propriétés électrostrictives similaires.

En prenant en compte le volume de l'élément électroactif (i.e. $V=10^{-8} \text{ m}^3$), il est possible d'estimer la densité d'énergie mécanique. La densité d'énergie optimale des terpolymères pur et plastifiée atteint respectivement $70 \text{ J}/\text{m}^3$ et $400 \text{ J}/\text{m}^3$ sous un champ électrique relativement faible de $40 \text{ V}/\mu\text{m}$.

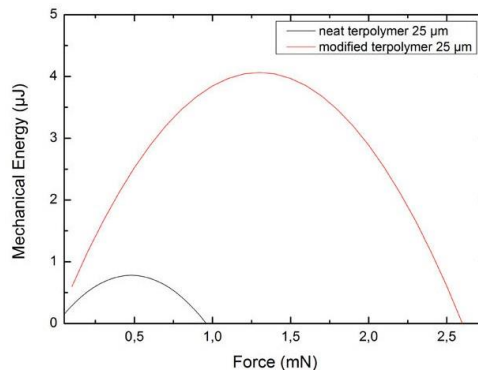


figure 15 : Densité d'énergie mécanique en fonction de la force pour deux compositions de terpolymère et pour un champ électrique de $E = 40 \text{ V}/\mu\text{m}$.

III.5. Conclusion

Cette partie a proposé de nouveaux critères pour évaluer la performance du matériau électroactif sur la base de figures de mérite de la force, de la déformation et de la densité d'énergie. Ces nombres caractéristiques sont fortement affectés non seulement par les paramètres intrinsèques du matériau comme la permittivité (et de son évolution sous champ électrique) et le module de Young, mais aussi par le champ électrique de rupture diélectrique.

L'approche proposée est un moyen efficace de sélectionner une matrice polymère avec de grandes propriétés d'actionnement et permet de simplifier la comparaison entre différents types de matériaux électroactifs. De plus, ce travail fournit une méthode efficace pour obtenir des mesures de force très précises, ce qui peut être très difficile, surtout dans des conditions quasi-statiques. Les résultats expérimentaux ont révélé une grande amélioration des activités électromécaniques en termes de déflexion libre et de force générée sous un champ électrique

Les polymères électrostrictifs : Des actionneurs souples et légers à grandes déformations

relativement faible en modifiant une matrice hautement électrostrictive à base de terpolymère fluoré. Ce phénomène confirme le potentiel élevé de ces matériaux légers pour des applications d'actionneurs, et en particulier dans des dispositifs électroactifs souples multifonctionnels.

Deuxième Partie : Optimisations des propriétés électriques de polymères électrostrictifs à partir du procédé

Comme nous l'avons mis en évidence dans la section précédente, de nombreux paramètres physiques du matériau peuvent être optimisés de manière à obtenir la conversion électromécanique optimale de la matrice polymère. Citons notamment la permittivité diélectrique, le module mécanique mais aussi la rigidité diélectrique. Il a été montré dans la section précédente une dépendance linéaire de la déformation et de l'énergie en fonction des 2 premiers paramètres et une dépendance quadratique avec le champ électrique. Cette partie est dédiée à l'influence des procédés d'élaborations et de purification des matrices polymères sur l'optimisation des propriétés diélectriques et de la rigidité diélectrique.

Contributeurs associés: Pr. C.Richard, Pr. D. Guyomar

Thèses associées :Dr. X. Yin, Dr. Q. Liu

I. Les terpolymères Fluorés : P(VDF-TrFE-CFE/CTFE)

La section précédente a permis de définir les figures de mérite à optimiser pour augmenter les propriétés de conversion électromécanique des polymères électrostrictifs. Le *Tableau 5* donne la $FdM_{\text{énergie}}$ pour différents matériaux couramment utilisés pour l'actionnement.

Tableau 5. Comparaison des matériaux classiquement utilisés.

Type	PDMS	PU	Nylon	P(VDF-TrFE-CFE)
$FdM_{\text{énergie}}$	$4.88.10^{-28}$	$4.68.10^{-28}$	$1.95.10^{-30}$	$19.5.10^{-28}$

Les P(VDF-TrFE-CFE/CTFE) sont des terpolymères qui présentent de nombreuses propriétés prometteuses pour les applications capacitives et électromécaniques. Premièrement, ces terpolymères sont des relaxeurs ferroélectriques avec une hystérésis très mince (*figure 16*). La barrière d'énergie de transition réduite entre les phases polaires et non polaires depuis les grandes régions polaires sont transformées en régions non polaires par les effets de défaut de CFE ou CTFE.

De plus, l'introduction du troisième monomère déplace la transition de phase à la température ambiante et la répartie sur une large plage de température. Le premier effet notable associé au caractère relaxeur ferroélectrique est la grande permittivité diélectrique relative de ce matériau (la plus importante pour un polymère) atteignant 40 à température ambiante et pour une fréquence de 1 kHz. Une telle permittivité diélectrique élevée contribue non seulement à une forte densité d'énergie électrique, mais aussi à la forte contrainte électromécanique. Le module d'élasticité élevé pour ce type de matériau est supérieur à 0,3 GPa, deux ordres de grandeur plus élevé que les élastomères diélectriques présentant une capacité de charge élevée.

Ce compromis entre permittivité diélectrique élevée et module mécanique relativement important font de ce polymère le plus performant d'un point de vue figure de mérite. Cette matrice polymère semble donc la plus prometteuse avec une FdM quatre fois

plus grande que le PDMS et mille fois plus importante que le Nylon. C'est pour cette raison que les travaux d'optimisation se sont focalisés sur cette matrice. De plus des aspects dépendant du monde socio-économique sont aussi rentrés en compte. En effet les deux chimistes qui synthétisent des matrices de terpolymère fluorés (Arkema et Solvay) sont localisées en région Rhône Alpes ce qui rend possible une collaboration étroite entre le monde industriel et la recherche académique. Il est nécessaire de faire état aussi du fait que la société Danfoss a annoncé en 2013 l'arrêt de son activité sur les polymères électroactifs réalisés en élastomère type Silicone.

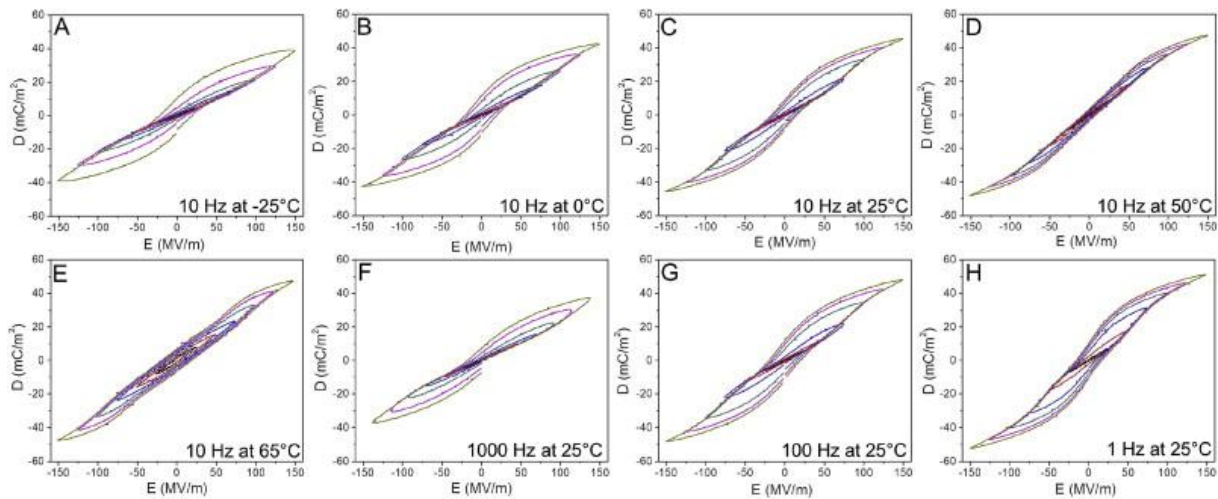


figure 16 : Déplacement diélectrique d'un terpolymère $P(VDF-TrFE-CTFE)$ en fonction du champ électrique et à différentes fréquences [26].

Les propriétés électroactives de ce matériau sont étroitement liées à sa microstructure et à son taux de cristallinité. En effet, chose assez inédite pour un polymère, la forte valeur de permittivité diélectrique est étroitement liée à la phase cristalline et au comportement coopératif sous champ de ses dipôles. La microstructure de la phase cristalline du terpolymère joue un rôle essentiel dans le comportement électromécanique, citons notamment comme paramètres microstructuraux la taille des cristaux, la fraction de cristallinité et la morphologie de la phase.

II. L'optimisation des propriétés électroactives par le contrôle de la cristallinité du polymère

Les propriétés et la structure physico chimique des polymères semi-cristallins sont très dépendantes des méthodes de mise en œuvre et des procédés d'élaborations. Il est donc nécessaire en vue d'optimisation des propriétés électroactives de quantifier l'influence de ces paramètres sur les propriétés physiques des polymères qui gouvernent la réponse électromécanique, à savoir, la permittivité diélectrique, le module d'élasticité et le champ de claquage. Nous le verrons, les terpolymères fluorés sont des matériaux atypiques pour certaines propriétés.

II.1. Influence de la température de recuit sur la recristallisation isotherme des terpolymères fluorés

La figure 17 illustre thermogrammes DSC du P (VDF-TrFE-CTFE) cristallisé de manière isotherme à différentes températures. Deux anomalies endothermiques ont été mises en évidence sur l'ensemble des courbes DSC. La première à basse température est attribuée à une transition ferro-paraélectrique, à savoir la transition de Curie alors que le pic endothermique à haute température est lié à la fusion de la phase cristalline.

Sans recuit thermique préalable, un pic de transition de Curie large et moins intense est mis en évidence pour une température de 47,4 ° C. Curieusement, à mesure que la température de recuit augmente, la région de transition de Curie T_c présente une diffusion évidente vers la température inférieure, comme le montre la figure 17. Il convient également de noter que l'évolution de la température de transition de Curie se fait en deux étapes. Pour des échantillons recuits à une température inférieure à 80 °C, T_c a subi une diminution remarquable de 47,4 °C pour le primitif à 33,9 °C pour l'échantillon recuit à 80 °C. Un recuit au-delà de 80°C montre une dépendance plus modérée de T_c . Cette évolution de T_c avec la température de recuit est attribuable à l'apparition d'une phase cristalline α prédominante lors de la recristallisation de l'échantillon. La transition de Curie est associée à la transition de phase, se référant de près à la modification de la conformation de la chaîne moléculaire en phase cristalline. Ainsi, la diminution de T_c avec l'augmentation de la température de recuit T_a est très probablement liée à l'effondrement du domaine ferroélectrique de la phase cristalline. Les barrières de transition ferro-paraélectrique ont été fortement réduites en raison de l'incorporation de défauts (CTFE ternaire) à celle du copolymère.

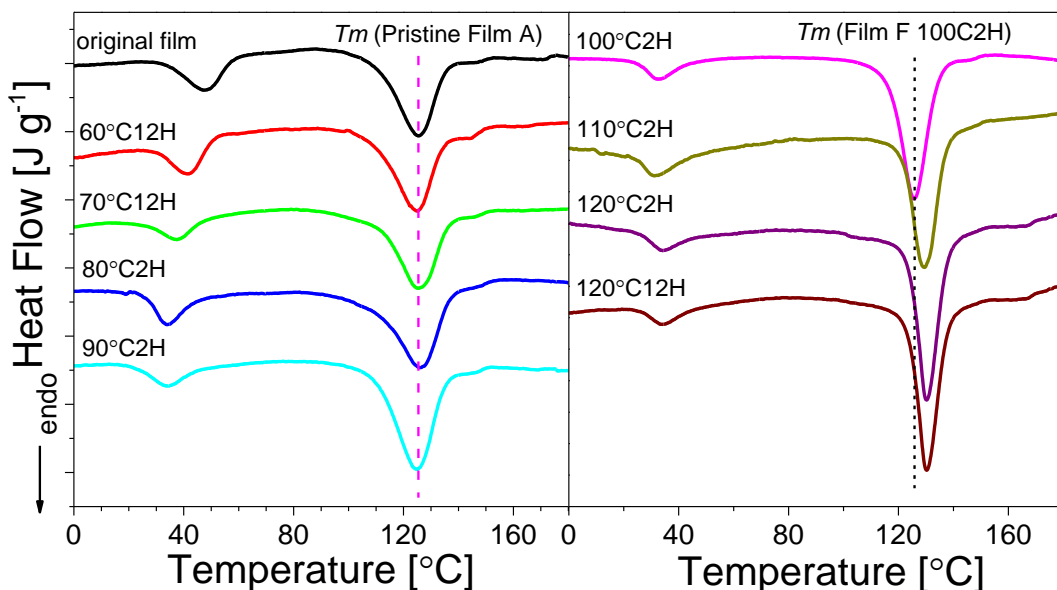


figure 17 : Thermogrammes DSC des films de terpolymère recuits à différentes températures.

Le pic endothermique associé à la fusion de zones cristallines du terpolymère sont elles aussi fortement affectées par le recuit. La figure 18 représente l'évolution des différents paramètres du pic endothermique en fonction de la température de recuit. L'enthalpie de fusion augmente progressivement avec l'augmentation de la température de recuit. Ceci indique que le recuit a favorisé la cinétique de cristallisation par l'accélération du repliement de la chaîne moléculaire dans le réseau cristallin.

Pour une meilleure comparaison, le degré de cristallinité χ_c induit par le recuit isotherme a été déduit des thermogrammes DSC. Le degré de cristallinité a été fortement augmenté de 30,8% à 43,2% pour le terpolymère recuit à 120 ° C. L'amélioration de la fraction cristalline induite par le processus de recuit isotherme déclenche un épaissement des lamelles de cristal. Comme le montre la *figure 18*, aucune modification de la température de fusion n'a été observée pour les films recuits en dessous de 80 ° C. Ceci indique que le processus de recuit à basse température ($T_a \leq 80$ ° C) ne semble pas déclencher le processus d'épaississement des lamelles cristallines, mais réorganise la conformation de la chaîne moléculaire.

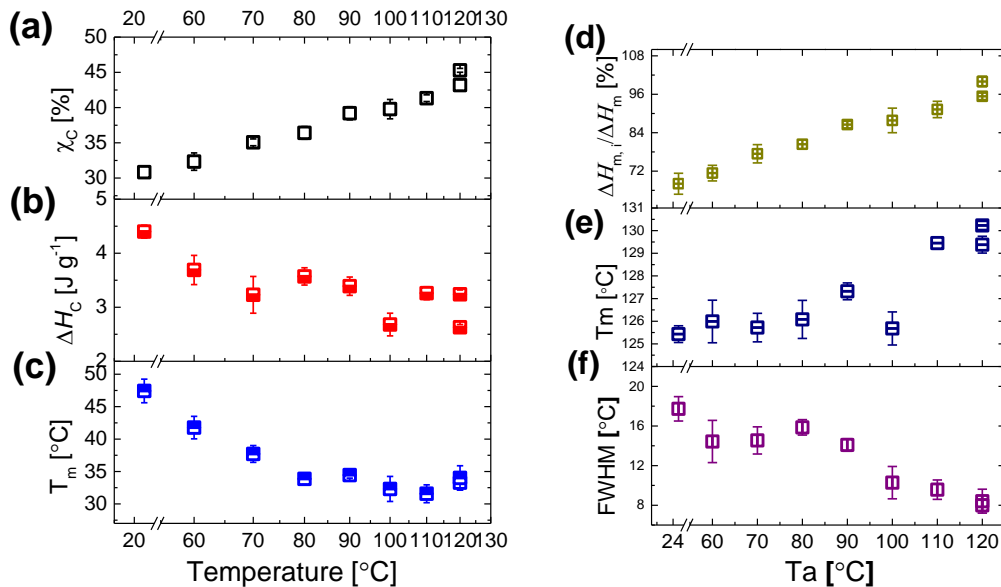


figure 18 : Influence de la température sur (a) le taux de cristallinité χ_c , (b) l'enthalpie de transition de Curie ΔH_c , (c) la température de transition de Curie T_c , (d) rapport entre l'enthalpie de fusion ΔH_m normalisée à la valeur pour le terpolymère de cristallinité maximale, (e) la température de fusion et (f) largeur du pic de fusion à mi-hauteur (FWHM)

Cependant, un recuit à une température supérieure à 80 ° C tend à augmenter la température de fusion des cristaux. Ceci peut être associé à une cristallinité plus élevée induite par le réarrangement thermodynamique de la chaîne moléculaire. Afin d'analyser la distribution de la taille des cristaux, l'écart en température du pic de fusion pris à mi hauteur (FWHM) a été mesuré. Les valeurs FWHM en fonction de la température de recuit ont été tracées sur la *figure 18-b*, montrant une nette diminution en deux étapes. Au-dessous d'une température de recuit de 80 ° C, les valeurs FWHM ont montré une dépendance moindre. Les grandes valeurs FWHM dans cette gamme en température sont un signe de la grande distribution en taille des cristaux, impliquant que les films de terpolymère sont fortement hétérogènes dans la phase cristalline. Il est intéressant de noter qu'une température plus élevée a eu pour effet d'obtenir un terpolymère moins hétérogène avec une forte diminution des valeurs de FWHM de 14,1 ° C à 7,99 ° C. Ceci reflète une taille de cristal beaucoup plus homogène répartie dans la région amorphe. De plus, il a été démontré que les longueurs cohérentes des nano-domaines cristallins (l) sont inversement proportionnelles aux valeurs de FWHM [27]. La diminution de la valeur de FWHM avec la température de recuit tend donc valider l'augmentation de la taille des cristaux dans la phase amorphe pour des recuit à des températures supérieures à 80°C.

Les résultats indiqués ont montré que la transition de Curie et la fusion étaient fortement influencées par le comportement thermodynamique de chaque phase dans le

processus de recuit du polymère. Les propriétés diélectriques et mécaniques des polymères semi-cristallins étant grandement associées à leur phase cristalline, l'optimisation de la cristallinité et de contrôle de l'hétérogénéité sont des paramètres clefs pour l'optimisation des couplages électromécaniques.

II.2. Influence du recuit sur les propriétés Diélectriques

Une analyse diélectrique dynamique large bande (BDS) a permis de quantifier l'influence du taux de cristallinité sur les propriétés diélectriques. La *figure 20* présente l'évolution de la partie réelle de la permittivité pour différents taux de cristallinité (différents recuits) en fonction de la fréquence. A première vue, l'évolution de la permittivité diélectrique avec la fréquence est identique pour tous les échantillons ce qui montre que le recuit n'a pas modifié de manière drastique la dynamique moléculaire de la matrice.

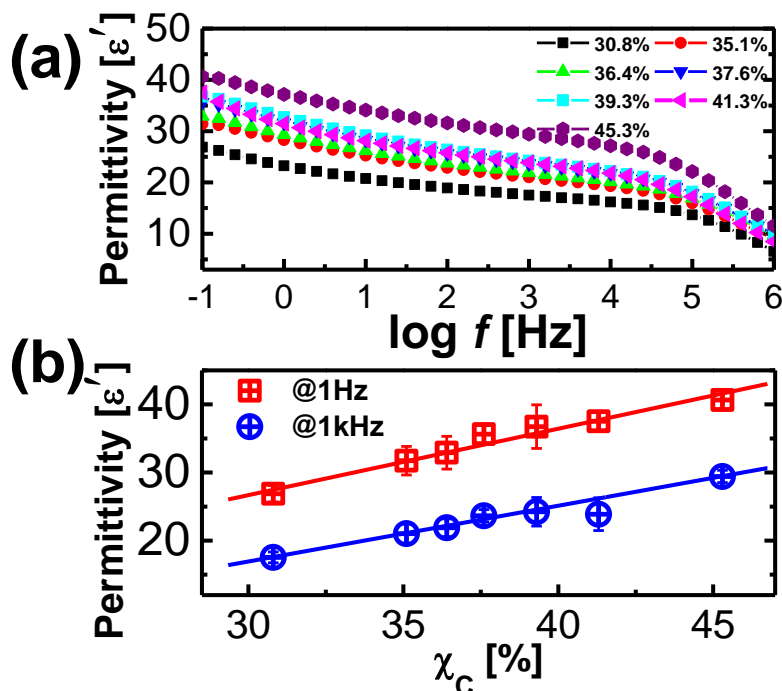


figure 19 : Partie réelle de la permittivité diélectrique de terpolymères P (VDF-TrFE-CTFE) dans diverses conditions de recuit en fonction de la fréquence (a) et partie réelle permittivité diélectrique à une fréquence sélectionnée (0,1Hz et 1k Hz) en fonction du degré de cristallinité χ_c (b).

Les valeurs de permittivité diélectrique diminuent graduellement jusqu'à 100 kHz, suivie d'un déclin abrupt. Cette relaxation est attribuée à la manifestation diélectrique de la transition vitreuse. Les valeurs de permittivité diélectrique à 0,1 Hz et 1 kHz ont été tracées en fonction de la fraction de cristallinité (*figure 20*). La permittivité diélectrique des films augmente de manière quasi-linéaire avec l'augmentation de la cristallinité globale. Dans cette gamme en fréquence, l'évolution de la permittivité diélectrique est principalement associée à l'orientation dipolaire. Il est intéressant de noter que contrairement à la majorité des polymères semi-cristallins dont la permittivité diminue avec la cristallinité, le terpolymère a quant à lui un comportement anormal. La dépendance linéaire de la permittivité avec la fraction cristalline et la forte valeur de permittivité diélectrique de ce type de polymère permet d'en attribuer les origines à un changement de conformation cristalline sous champ électrique.

II.3. Influence du recuit sur les propriétés mécaniques

Les courbes de contrainte-déformation des divers films de terpolymères recuits ont été obtenues par une mesure en traction longitudinale. Un taux maximal d'allongement de 1% a été imposé afin de ne pas sortir de la zone de limite élastique. Afin d'avoir une bonne cohérence avec l'évaluation de la réponse électrostrictive, un déplacement sinusoïdal de fréquence $f = 0,1$ Hz a été appliqué à l'aide d'un moteur unidirectionnel contrôlé avec précision.

Les courbes de contrainte-déformation mécanique représentatives des terpolymères recuits ont été reportées sur la *figure 21*. Les valeurs du module de Young ont été extrapolées à partir de la mesure de pente de la zone linéaire des courbes de contrainte-déformation et reportées sur la *figure 21* en fonction du degré de cristallinité. Avant d'atteindre la saturation de la cristallinité globale des films, une augmentation monotone du module de Young (Y) en fonction du degré de cristallinité (χ_c) a été mise en évidence. Une telle relation entre module élastique et cristallinité est assez commune dans le cas de polymères semi-cristallins [28]. Le processus de recuit isotherme, a permis de renforcer la proportion de phase cristalline rigide et d'interphase, accompagnées d'un équilibre thermodynamique dû à la relaxation moléculaire de la chaîne.

La chaîne moléculaire de la phase amorphe a également été densifiée provoquant un volume libre plus confiné [29], [30], [31]. Le module de Young dépendant de la somme du degré de cristal et de l'interphase a finalement été établi.

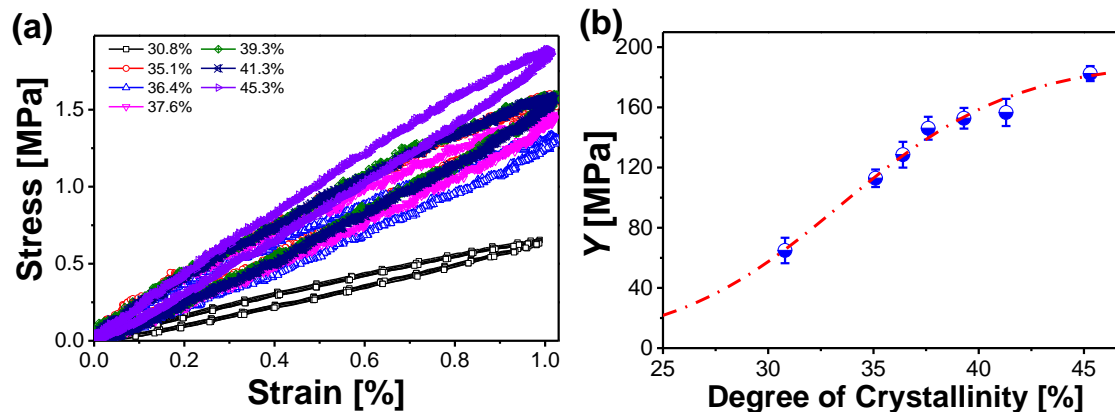


figure 20 : Comportement mécanique des terpolymères P (VDF-TrFE-CTFE) recuits: courbes de contrainte-déformation (a), Evolution du module d'élasticité en fonction de la cristallinité pour les films recuits (b).

II.4. Influence du recuit sur la rigidité diélectrique

Comme nous l'avons démontré dans la partie 1, l'optimisation des propriétés diélectriques et mécaniques ne sont pas suffisantes à elles seules pour définir le meilleur matériau dans une application. Un autre paramètre clef est le champ de claquage diélectrique dont l'influence sur la déformation mécanique est quadratique. Il est donc nécessaire d'avoir un compromis entre de bonnes propriétés physiques mais aussi une capacité de résister au champ appliqué.

Dans le but quantifier l'influence du taux de cristallinité sur la tenue au champ électrique des échantillons, une étude de claquage diélectrique sous forts champs électriques a été entreprise. Des échantillons d'une épaisseur imposée de $60 \mu\text{m} \pm 5\mu\text{m}$ ont été choisis

afin d'éliminer tout effet de la variation d'épaisseur sur la distribution du champ de claquage. Avant toute mesure, des électrodes circulaires d'un diamètre de 6 mm ont été déposées sur chaque face du film. La vitesse de rampe du champ électrique a été fixée à 500V/s^{-1} . Une statistique sur 36 échantillons a été réalisée pour chaque taux de cristallinité afin de pouvoir établir une étude en probabilité de claquage diélectrique. L'évolution de la probabilité de claquage en fonction du champ électrique $P(E)$ est calculée et les données expérimentales sont ajustées à l'aide du modèle classique de Weibull qui prédit une évolution exponentielle de $P(E)$:

$$P(E) = 1 - e^{-\left(\frac{E}{\lambda}\right)^k} \quad \text{Équation 23}$$

Dans cette équation $P(E)$ représente la probabilité de claquage diélectrique du terpolymère fluoré, E le champ électrique appliqué, λ est le facteur d'échelle qui reflète la rigidité diélectrique E_b pour laquelle 63.2% des échantillons ont été détruits. k est un paramètre qui représente l'hétérogénéité de mesure des données.

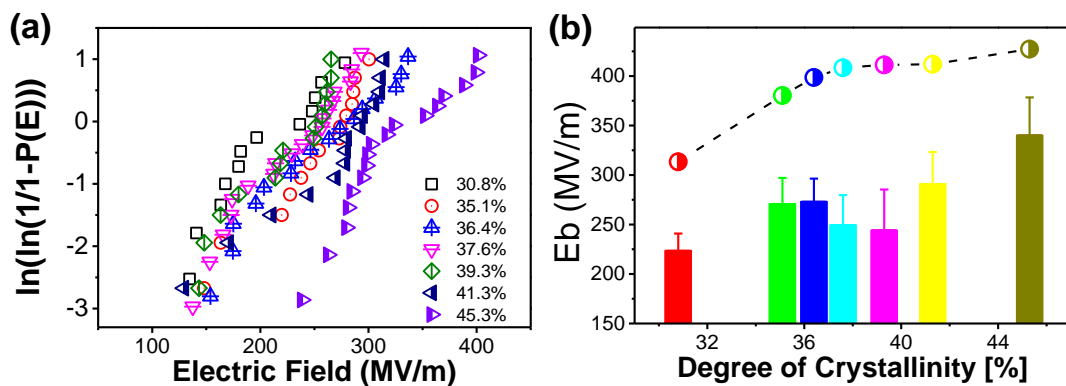


figure 21 : (a) Distribution de Weibull des probabilités de claquage diélectrique en fonction du champ électrique appliqué pour différents taux de cristallinité du P(VDF-TrFE-CFE) et (b) rigidité diélectrique E_b en fonction du taux de cristallinité.

L'évolution de la distribution de probabilités de claquage diélectrique pour différents taux de cristallinité de films de terpolymères est présentée sur la figure 21. Les paramètres issus de l'ajustement des données expérimentales par le modèle de Weibull sont reportés dans le Tableau 6.

Les valeurs de rigidité diélectrique dépendent grandement du degré de cristallinité des films de terpolymères. L'évolution de E_b en fonction de la fraction de cristallinité a été représentée en graphique à barres en figure 21. La valeur de champ de claquage de ce polymère sont très élevées et augmentent avec le taux de cristallinité, passant de $223,9 \pm 17$ MV / m pour le terpolymère sans recuit à $340,4 \pm 38$ MV / m pour le film présentant une cristallinité maximale. Cela indique que la morphologie du polymère et la microstructure sont des facteurs prépondérants sur l'optimisation de ce paramètre.

Il est généralement admis que la résistivité électrique entre la chaîne du polymère est beaucoup plus importante que le long de la chaîne macromoléculaire [15]. Or ce paramètre est un contributeur majeur au claquage diélectrique. Ainsi, pour les terpolymères présentant une cristallinité optimisée, les empilements de chaînes moléculaires sont mieux ordonnés et moins hétérogènes, ce qui a favorisé des valeurs plus élevées de résistance à la rupture diélectrique. Inversement, un terpolymère qui présente un taux de cristallinité moindre a une résistivité électrique plus faible, résultant en une valeur de résistance au claquage plus faible.

De plus, la section précédente a révélé que le polymère était très hétérogène en structure et constitué des phases multiples. La coexistence d'une phase cristalline, de l'interphase et de la phase amorphe qui évoluent avec le recuit causent une grande variation de l'hétérogénéité structurale du matériau. Il est donc important de ne pas négliger le rôle joué par la présence de larges domaines interfaciaux. En effet, la diffusion d'ions porteurs de charge piégés à l'interface donnant naissance à des polarisations interfaciales qui causent une augmentation des champs locaux dans le polymère et donc limitent la résistance aux champs électriques externes. Dans la section précédente, il a été établi que l'augmentation de la cristallinité est associée à une meilleure homogénéité des domaines cristallins. Cette plus grande homogénéité structurale semble responsable de l'augmentation par limitation des phénomènes interfaciaux.

Tableau 6 Valeurs de claquage électrique E_b , paramètres d'ajustement de Weibull (k), épaisseur moyenne des films pour différents taux de cristallinité de terpolymères.

Acronymes	Film A	Film C	Film D	Film J	Film F	Film G	Film I
Cristallinité (χ_c)	30.8	35.1	36.4	37.6	39.3	41.3	45.3
Epaisseur(μm)	66 ± 5^a	57 ± 4	59 ± 3	66 ± 4	65 ± 3	61 ± 3	58 ± 5
E_b (MV/m)	223.9 ± 17	271.1 ± 26	273.4 ± 23	249.7 ± 30	244.4 ± 21	291.3 ± 32	340.4 ± 18
Weibull (k)	3.6 ± 0.2^b	7.5 ± 0.5	4.2 ± 0.4	4.7 ± 0.2	6.5 ± 0.3	9.2 ± 0.4	5.8 ± 0.3

II.5. Réponse Electromécanique et point de fonctionnement optimal

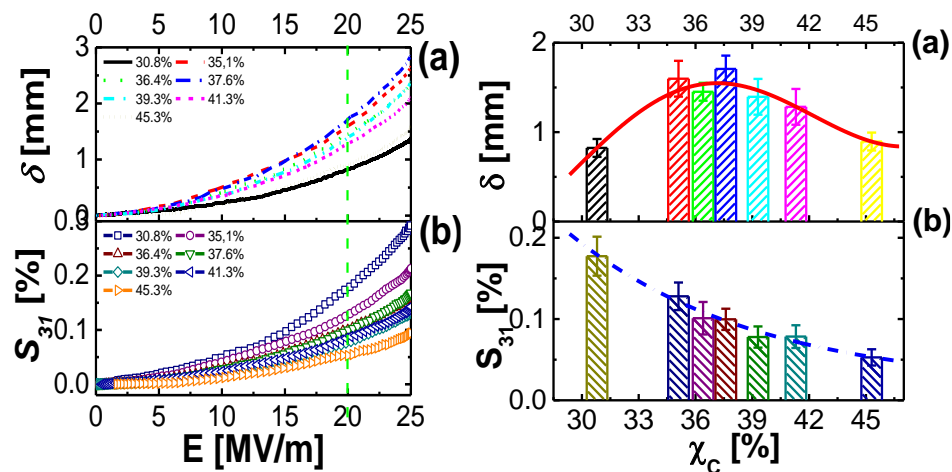


figure 22 : Influence de la cristallinité du terpolymère fluoré et du champ électrique appliqué sur le déplacement et la déformation électrostrictives en configuration actionneur unimorphe.

Les propriétés électromécaniques des terpolymères avec différents taux de cristallinité ont été mesurées en mesurant la déflexion d'un unimorphe en configuration poutre. À partir de la mesure de déplacement en bout de poutre, les propriétés électrostrictives ont été déduites. Les échantillons ont été soumis à un champ électrique de 25 MV/m à une fréquence de 0.1 Hz. Le déplacement δ et la déformation S_{31} induite par l'application d'un champ électrique sous présentée en figure 22. Pour tous les taux de cristallinité, la dépendance de la

déformation avec le champ électrique suit une loi quadratique ce qui tend à démontrer une permittivité constante avec le champ électrique dans ce domaine de fonctionnement. Le déplacement δ and déformation transverse en fonction du taux de cristallinité à champ électrique fixe (20 V/ μm) est aussi présentée en *figure 22*.

L'évolution des 2 paramètres avec la cristallinité du matériau ne sont pas similaires. La déformation électrostrictive S_{31} décroît avec la fraction de cristallinité. Il a été démontré que la permittivité diélectrique augmente avec la cristallinité de même que le module d'élasticité. Or, ces 2 paramètres ont un effet inverse sur la dépendance de la déformation électrostrictive. La diminution de la déformation peut donc être facilement attribuée au fait que l'influence de la cristallinité sur l'évolution du module mécanique est plus importante que sur les propriétés diélectriques. Le matériau qui présente un taux de cristallinité élevé n'a donc pas la déformation la plus importante pour des applications à bas champ électrique.

Si nous considérons le point de vue « application », le paramètre relevant est le déplacement en bout de poutre de l'actionneur unimorphe. Le déplacement δ , montre une évolution surprenante avec la cristallinité. Le déplacement présente une valeur maximale pour un taux de cristallinité d'environ 37% dans cette configuration d'actionneur.

D'un point de vue pratique, le déplacement de la structure dépend non seulement des propriétés électroactives et physiques de la matrice fluorée mais aussi des propriétés mécaniques du substrat sur lequel le polymère électroactif est déposé. C'est un compromis entre les permittivités diélectriques et les propriétés mécaniques des 2 matériaux. La grande déformation transversale associée à un faible déplacement de la pointe est liée principalement au faible module d'élasticité de la matrice (~ 100 MPa) en comparaison du moule d'élasticité du substrat poly(éthylène) (3 GPa). Un compromis entre la déformation électrostrictive à vide du polymère et le ratio des modules d'élasticité permet d'atteindre un point de fonctionnement optimal en vue d'applications. Il est donc important de dissocier les propriétés liées seulement au matériau électroactif de celle liée au fonctionnement de l'actionneur

III. L'optimisation des propriétés électroactives par le contrôle du procédé de mise en œuvre du polymère

Il a été démontré dans la section précédente que la microstructure influence fortement les propriétés électroactives finales du polymère électroactif. Or il est généralement reconnu que le procédé de mise en œuvre peut avoir des effets très importants sur la microstructure des polymères électroactifs. Le but de cette partie est de décrire les activités de recherche autour de l'optimisation des champs de rupture diélectrique (dont la déformation électrostrictive est dépendante de manière quadratique) en fonction de différents paramètres du procédé comme la masse moléculaire du polymère et le degrés de pureté des solvants utilisés lors de la mise en œuvre. En effet, ces 2 paramètres sont du premier ordre dans nombre de procédé de dépôts, citons par exemple l'impression jet d'encre pour laquelle la masse moléculaire et le solvant nécessaire au développement de l'encre sont des paramètres clés qui déterminent la possibilité et qualité d'impression.

III.1.1. La fraction de phase cristalline

Les thermographes DSC de la première rampe de chauffage pour les trois terpolymères fluorés à base de P(VDF-TrFE-CTFE) de masses moléculaires différentes sont rapportés sur la *figure 23*. Les différentes transitions thermiques des terpolymères sont mises en évidences :

- La transition apparaissant à basse température correspond à une transition endothermique associée à la transition de Curie (se situant aux environs de 30 ° C)
- La transition apparaissant à haute température correspondant à une transition endothermique associée à la fusion des phases cristallines (se produisant vers 110 ° C).

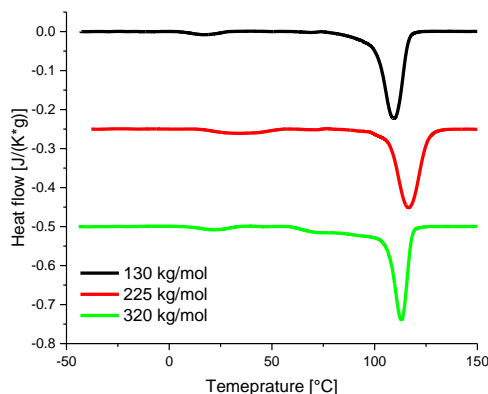


figure 23 : Thermogrammes DSC de terpolymères fluorés de masses moléculaires différentes.

Tableau 7 : Résultats d'analyse thermique de différentes compositions de terpolymères ayant une masse moléculaire moyenne différente.

Mw kg/mol	T _{Curie} °C	T _{melting} °C	ΔH _{Curie} J/g	ΔH _{melting} J/g	ΔH _{Curie} / ΔH _{melting} %	FWHM _{melting} °C	χ _c %
130	18.3	110	3.11	19.21	16.19	9.93	45.74
225	34.5	116	2.26	15.17	14.90	11.27	36.12
320	22.1	113	2.16	14.77	14.62	8.88	35.17

Les résultats de calorimétrie diatherme (DSC) sont résumés dans le *Tableau 7*. Le rapport entre l'enthalpie de transition du curie et l'enthalpie de fusion est calculé comme étant une estimation de l'extension de la ferroélectricité dans le matériau. Les résultats obtenus révèlent que le degré de cristallinité χ_c tend à diminuer avec des poids moléculaires plus élevés. En effet, l'échantillon ayant une masse moléculaire de 130 kg / mole présente une teneur en cristallinité supérieure de 10% à l'échantillon de 225 kg / mole ou à l'échantillon de 320 kg / mole. En effet, une faible longueur de la chaîne semble favoriser fortement l'arrangement des molécules polymériques dans les domaines cristallins. Il est intéressant de noter qu'un degré de cristallinité similaire a été obtenu dans le cas de 225 kg / mol et 320 kg / mol, ce qui peut s'expliquer par le fait que lorsque la masse moléculaire est suffisamment élevée, le développement de la cristallinité atteint un régime saturant. Une tendance similaire est observée pour le rapport entre l'enthalpie de transition de Curie et l'enthalpie de fusion, où les chaînes polymères plus petites semblent améliorer la formation des cristaux stables ainsi que le comportement ferroélectrique.

III.1.2. La rupture diélectrique

La *figure 24* illustre la probabilité de claquage P (E) en fonction du champ électrique de trois terpolymères de masses moléculaires différents. La droite représente le résultat

théorique basé sur l'expression de la loi de Weibull (cf section précédente). Il est intéressant de noter qu'une masse moléculaire plus élevée conduit à une résistance au claquage électrique plus élevée.

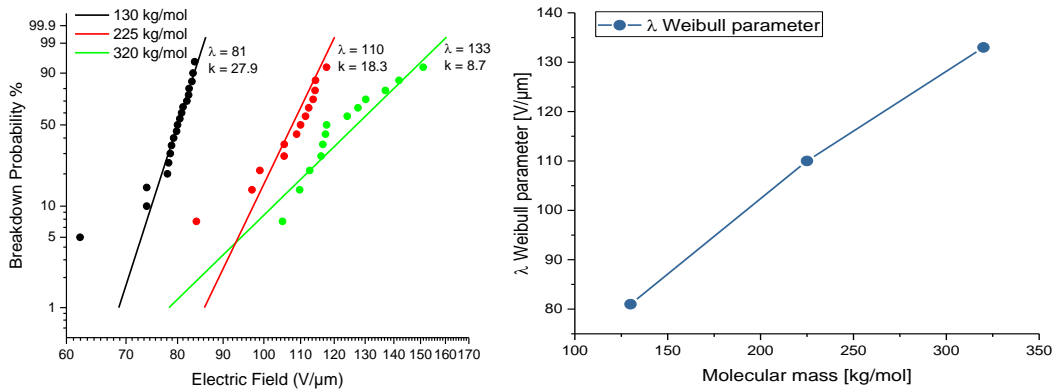


figure 24 : (a) Analyse des probabilités de rupture diélectrique de type Weibull pour des terpolymères fluoés de masses moléculaires différentes et (b) paramètre λ calculé à partir de la distribution de Weibull en fonction de la masse moléculaire

Les résultats de la figure 24 mettent clairement en évidence deux effets principaux de la masse moléculaire sur la résistance à la rupture diélectrique.

Le premier effet est lié à l'homogénéité du matériau exprimée par le facteur de forme k . La répartition expérimentale cumulative de la rupture, bien qu'appliquée par une seule fonction de Weibull, présente une double pente qui évolue avec la masse moléculaire, reflétant l'inhomogénéité dans le film fabriqué. Pour la masse moléculaire la plus faible (130 kg / mol), la variation de pente de la probabilité de rupture expérimentale est d'environ 20% de la probabilité de rupture, alors que pour les échantillons de masse moléculaire plus élevée, soit 225 kg / mol et 320 kg / mol. cela se produit respectivement à 29% et 50% de la probabilité de rupture. En pratique, des défaillances d'échantillons se produisant à des valeurs de champ électrique correspondant aux probabilités de rupture inférieures à 20%, 29% et 50%, respectivement pour les trois terpolymères, sont attribuées à la présence de défauts extrinsèques dans le film EAP fabriqués (impuretés, poussières, etc.).

Le deuxième effet notable concerne l'amélioration de la résistance intrinsèque au claquage du matériau qui est quantifiée par le paramètre λ de la distribution de Weibull: respectivement 81, 110 et 133 V / μm pour les terpolymères à 130, 225 et 320 kg / mol. La figure 24-b montre une relation presque linéaire entre λ et la masse moléculaire du polymère.

III.1.3. Le rôle des pertes diélectriques dans le phénomène de rupture diélectrique : établissement d'un modèle physique en polarisation unipolaire

Afin de mieux évaluer l'effet de la masse moléculaire moyenne sur la morphologie cristalline, une boucle de polarisation unipolaire est réalisée en appliquant un champ électrique sinusoïdal positif de fréquence $f = 0,1$ Hz et une amplitude maximale de 50 V / μm pour le terpolymère 130 kg / mol et 80 V / μm pour les terpolymères à masse moléculaire plus élevées. Après le régime transitoire comprenant les cinq premières périodes d'application de

la tension aux bornes de l'échantillon, il est considéré que les domaines ferroélectriques ont atteint leur état de polarisation rémanente et plus aucun changement de leur état de polarisation n'est possible (le champ électrique appliqué est unidirectionnel). En conséquence, le signal de courant total dans le régime permanent (I_{tot}) est considéré comme la somme du courant de conduction (I_r) et du courant capacitif (I_{cap}) tel qu'écrit dans l'expression suivante:

$$I_{tot} = I_r + I_{cap} \quad \text{Équation 24}$$

Selon le modèle de Debye / Langevin, le courant capacitif peut être subdivisé en ce que l'on appelle le courant de phase amorphe (I_{cap} amorph) et le courant de phase cristalline (I_{cap} cryst) comme indiqué par l'équation suivante:

$$I_{cap} = I_{cap}^{cryst} + I_{cap}^{amorph} \quad \text{Équation 25}$$

Le courant capacitif est donc donné par:

$$I_{cap}^i = \frac{dE}{dt} \epsilon_0 \epsilon_r^i(E) \quad \text{Équation 26}$$

où i désigne la phase (cristalline ou amorphe), E est le champ électrique appliqué, t est le temps, ϵ_0 est la permittivité du vide, $\epsilon_r^i(E)$ est la permittivité relative en fonction de E qui peut être exprimée comme

$$\epsilon_r^i(E) = 3 \epsilon_r(0) \left[\left(\frac{E_{sat}^i}{E} \right)^2 - \left(\sinh \frac{E}{E_{sat}^i} \right)^{-2} \right] \quad \text{Équation 27}$$

où E_{sat} est le champ de saturation relative à la phase du matériau considérée. Les paramètres correspondant à la phase amorphe sont supposés égaux pour les trois EAP différents, soit $E_{sat} = 400 \text{ V} / \mu\text{m}$ et $\epsilon_r(0) = 8$. Ces valeurs ont été choisies égales à celles rapportées sur les travaux décrits dans le chapitre précédent, dans le but de modéliser la contribution capacitive de la phase amorphe.

Le courant de conduction I_r peut être théoriquement estimé à partir le modèle de « conduction par saut » qui, parmi les mécanismes de conduction limités dans le volume, considère la conduction par saut comme le mécanisme de conduction dominant dans les polymères diélectriques polaires [32], [33].

$$i_r \approx i_{hopping} = i_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \sinh\left(\frac{q a E}{2 kT}\right) \quad \text{Équation 28}$$

Dans cette équation E_a est l'énergie d'activation du mécanisme de conduction liée à la profondeur moyenne du piège, k et T sont respectivement la constante de Boltzmann et la température, q désigne la constante de porteur de charge, a désigne la distance piège moyenne et E le champ électrique externe appliqué.

Le modèle de « conduction par saut » peut-être simplement réécrit comme:

$$i_r \approx i_{hopping} = A_0 \sinh\left(\frac{E}{A_1}\right) \quad \text{Équation 29}$$

où

$$A_0 = i_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad \text{Équation 30}$$

et

$$A_1 = \frac{2 kT}{q a} \quad \text{Équation 31}$$

Ces deux dernières variables ont été utilisées pour modéliser le courant de conduction et leurs valeurs sont reportées dans le *Tableau 8*. Il est intéressant de noter que le paramètre A_0 , dédié à l'énergie d'activation du mécanisme de conduction, varie très peu par rapport au changement de masse moléculaire des terpolymères, vérifiant la congruence du mécanisme de conduction pour les trois polymères électroactifs. D'autre part, le paramètre A_1 , caractérisé par les distances de piège a , change significativement en fonction de la masse moléculaire, en particulier une diminution de 2 fois de l'échantillon de 130 kg / mol à 225 kg / échantillon de mol. La tendance à la diminution de la distance moyenne du piège avec le poids moléculaire peut s'expliquer par le fait que les molécules plus petites ont tendance à développer des phases amorphes plus compactes. Au contraire, les molécules plus grosses permettent une réduction du degré de cristallinité et, par conséquent, facilitent la localisation des pièges dans la phase amorphe ou, plus précisément, dans l'espace libre entre les chaînes de polymère. Un volume libre entouré par un segment de chaîne polymère fortement polaire peut représenter des pièges favorables pour des espèces chargées électriquement, par exemple des impuretés ioniques se déplaçant dans le matériau.

Enfin, le courant total peut être estimé comme:

$$i_{\text{tot}}^{\text{model}} = i_{\text{hopping}} + i_{\text{cap}} \quad \text{Équation 32}$$

La *figure 25* illustre simultanément les courants expérimentaux et théoriques ainsi que le courant de conduction par saut du terpolymère de 130 kg / mol. Une excellente cohérence entre les courants mesurés et estimés a été obtenue, confirmant la haute précision du modèle proposé comme décrit dans les équations. Le résultat révèle également que le mécanisme de conduction représente la pente du courant total alors que le mécanisme capacitif caractérise le comportement d'hystérésis.

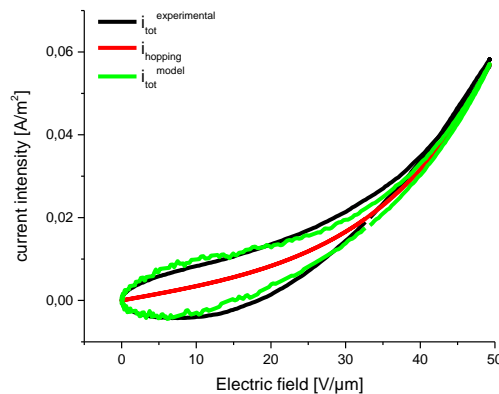


figure 25 : Densité de courant en fonction du champ électrique (mesure et modèle) pour un terpolymère fluoré de faible masse moléculaire 130 kg/mol.

Tableau 8 : Résultats de la modélisation pour les trois terpolymères ayant une masse moléculaire moyenne en masse différente.

Mw kg/mol	A0 Amp	A1 Amp m ² V ⁻¹	a nm	λ V/μm
130	5.26×10 ⁻³	1.59×10 ⁷	1.61	81
225	4.66×10 ⁻³	3.22×10 ⁷	0.80	110
320	5.50×10 ⁻³	4.00×10 ⁷	0.64	133

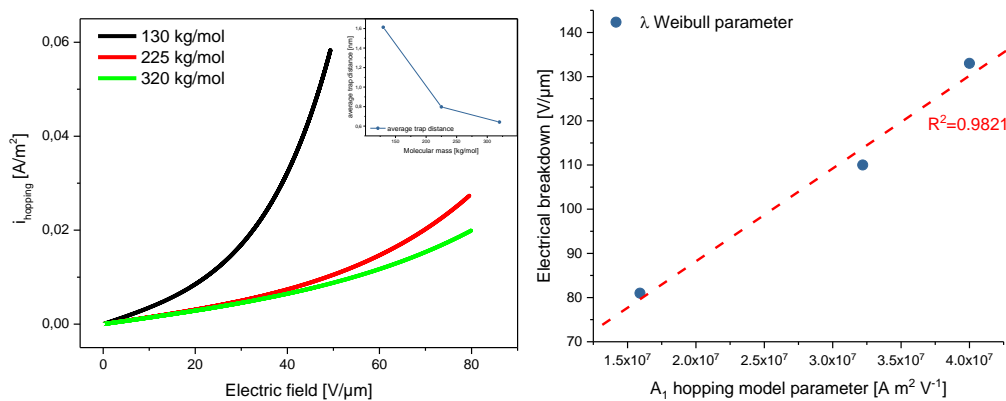


figure 26 : (a) densité de courant de pertes pour trois masses moléculaires différentes et (b) champ de rupture diélectrique en fonction de la distance de pièges calculée à partir du modèle de conduction par saut.

Sur la figure 26-a, la composante du courant total liée au courant de conduction par saut est tracée pour les trois terpolymères de masses moléculaires différentes. Les valeurs de distance de piège moyennes sont tracées dans l'encart de la figure 26-a en fonction de la masse moléculaire moyenne des trois terpolymères. Le courant de pertes liées au processus de conduction est clairement lié à la masse moléculaire de la matrice polymère. Cela représente un paramètre important lors de l'optimisation d'encre électroactives, par exemple, pour lesquelles les masses moléculaires faibles sont à privilégier afin d'obtenir des impressions de grandes qualités.

La figure 26-b rapporte le paramètre λ de la distribution de claquage diélectrique de Weibull en fonction paramètres A1 du modèle de conduction « par saut ». Comme mentionné précédemment, les valeurs du champ électrique de claquage exprimées par le paramètre de Weibull λ se réfèrent à une probabilité de claquage de 63,2%. La dépendance linéaire de λ avec le paramètre A1 du modèle de conduction tend à démontrer que dans cette matrice hautement polaire, le mécanisme de conduction est la contribution majeure à optimiser afin de maximiser le champ de rupture diélectrique du polymère.

Tous les résultats précédents ont révélé que des masses moléculaires plus élevées permettent d'augmenter la résistance électrique de claquage ainsi que d'améliorer le comportement capacitif des EAP. D'un autre côté, une masse moléculaire inférieure présente d'autres avantages en termes de facilité de mise en œuvre comme par exemple par le biais de la transformation en solution et/ou en voie fondue. Les mesures de ruptures diélectrique

expérimentales ont mis en évidence une plus grande hétérogénéité de la rupture diélectrique dans le terpolymère de masse moléculaire élevé (c'est-à-dire 320 kg / mol), entraînant une distribution de claquage électrique inappropriée. De plus, les polymères de masse moléculaire 320 kg / mol ne montrent pas d'amélioration significative en termes de propriétés thermiques et électriques par rapport à la masse moléculaire moyenne, en particulier dans la plage de champ électrique (inférieure à 30 V / μm) généralement utilisée pour les applications. De plus, la différence d'intensité du courant de conduction est négligeable en comparaison du courant de conduction de polymères de masse moléculaire de 225 kg / mol. Par conséquent, le matériau de 225 kg / mol est identifié comme le candidat le plus approprié parmi les trois polymères fluorés permettant d'obtenir la meilleure performance en terme de rupture électrique et de perte diélectrique.

III.2. Rôle de procédé de purification sur les propriétés électroactives finales

III.2.1. Le champ de rupture diélectrique

Une fois que le matériau le plus approprié est identifié, il a été sélectionné pour tester plusieurs méthodes de purification des dissolutions utilisées dans l'élaboration des films. Différents degrés de pureté du solvant Methyl Ethyl Ketone (MEK) ainsi qu'une étape de filtration des solutions ont été étudiés. Le premier solvant est le grade standard de Chromatographie par perméation de gaz (GPC MEK) dont le degré de pureté est supérieur à 99% et le second est la Pharmacopée européenne (MEP) avec une pureté supérieure à 99,5%; tous deux achetés par VWR Chemical. Un système de filtration ayant une dimension de pores inférieure à 0,65 μm a également été mis en œuvre afin d'éliminer les gels de polymères et les parties insolubles des solutions de terpolymères. Trois méthodes de purification ont ensuite été réalisées. La première méthode consiste à diluer le terpolymère dans le solvant GPC MEK, (le moins pur). Une technique similaire est appliquée pour la seconde solution mais celle-ci est ensuite filtrée afin d'éliminer les gels de polymères et les parties insolubles des solutions. La troisième solution est également filtrée mais avec comme solvant le Ph. Eur. MEK (grande pureté). Toutes ces solutions ont été réalisées à partir d'une fraction massique de 25% en masse de terpolymère fluorés de masse moléculaire 225 kg / mol. Les trois échantillons sont respectivement renommés GPC MEK, GPC MEK FILTERED et Ph. Eur. MEK FILTRÉ.

Dans ce qui suit, la pertinence de la pureté de la solution de terpolymère sur la résistance au claquage électrique et la conductivité ionique est étudiée.

La *figure 27* montre la probabilité de rupture diélectrique expérimentale et théorique en fonction du champ électrique pour les trois échantillons proposés. Dans le but d'améliorer la précision, l'estimation théorique de chaque échantillon est ajustée à partir de deux distributions de Weibull comprenant les effets dits « extrinsèques » dues aux défauts (correspondant à la première pente) et le champ électrique de rupture intrinsèque (correspondant à la seconde pente). Comme observé, le GPG MEK FILTERED conduit à une augmentation significative du claquage électrique de 60 V / μm par rapport à la GPC MEK, c'est-à-dire de 133 V / μm à 190 V / μm pour la même probabilité de défaillance de 63,2%. Il est clairement démontré que la filtration de la solution a un double effet:

- une réduction importante des ruptures diélectriques se produit pour des défauts extrinsèques

- la répartition des probabilités de claquage liée aux défauts intrinsèques du matériau augmente considérablement.

L'utilisation de solvants purs contenant moins d'impuretés ioniques permet d'améliorer considérablement la distribution du champ électrique où les paramètres λ augmentent de 190 V / μm à 223 V / μm . Il est intéressant de noter que l'atténuation de la conductivité ionique après filtrage reflète fortement le comportement diélectrique des polymères électroactifs, en particulier à champ électrique élevé.

La *figure 27* illustre les spectres de pertes diélectriques des trois échantillons dans une large gamme de fréquences en utilisant la spectroscopie diélectrique à large bande. À basse fréquence (c'est-à-dire inférieure à des centaines de Hz), l'échantillon traité avec un solvant pur et une filtration présente des pertes diélectriques très fortement diminuées. Parmi les trois échantillons, le Ph. Eur. MEK FILTERED terpolymère montre les propriétés les plus intéressantes en termes de champ électrique de dégradation et de pertes diélectriques. En alliant une masse moléculaire optimale et un procédé de purification des solutions avant mise en œuvre, il est possible de contrôler les pertes diélectriques du matériau qui sont responsables de la rupture diélectrique sous fort champ électrique appliqué. Cela révèle un potentiel important de ce matériau dans le domaine de l'électronique flexible (pour lequel la masse moléculaire joue un rôle important) en particulier pour des applications d'actionnement électromécanique.

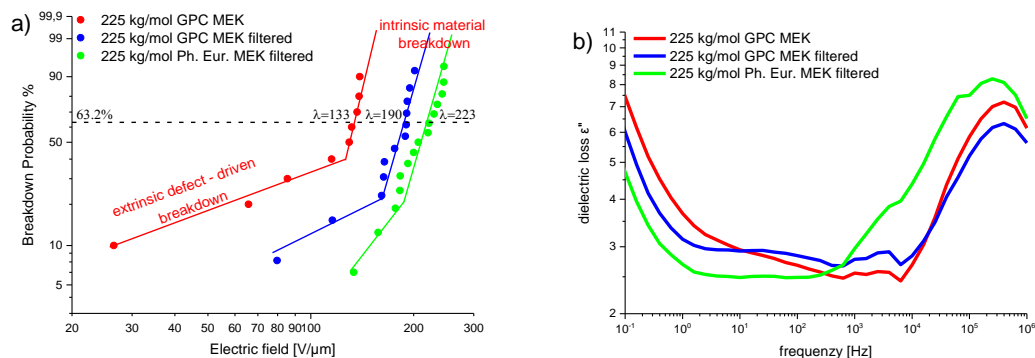


figure 27 : a) Probabilité de rupture diélectrique expérimentale (points) et théorique (Weibull, ligne continue) en fonction du champ électrique. b) spectre de pertes diélectriques à température ambiante du terpolymère fluoré de masse moléculaire 225 kg/mol.

III.2.2. Influence du procédé sur les performances électroactives finales

Les mesures d'actionnement en configuration de type actionneur unimorphe (comme présenté en section précédente) ont permis de caractériser l'effet de purification des procédés de mise en œuvre sur les propriétés électromécaniques finales à partir de mesures du déplacement en bout de poutre sous une charge externe nulle ainsi que de la force de blocage en cas de déplacement nul.

Sur la *figure 28* sont représentés les déplacements expérimentaux par rapport à la force de blocage expérimentale (cercles vides) pour les actionneurs développés à partir de terpolymères de masse moléculaire moyenne 225 kg / mol et pour les 3 procédés de purification décrit plus haut. Tous les résultats ont été normalisés par rapport aux valeurs maximales obtenues par l'un des trois échantillons.

Chaque actionneur est excité à son champ électrique maximum déterminé par l'analyse de probabilité de rupture diélectrique (défini par sa tension de rupture diélectrique), c'est-à-dire $70\text{V} / \mu\text{m}$, $95\text{V} / \mu\text{m}$ et $125\text{V} / \mu\text{m}$ respectivement pour le GPC MEK, GPC MEK FILTRED et Ph. Eur. MEK FILTRÉ. Les résultats mettent clairement en évidence la pertinence des conditions de traitement sur l'application finale. La mise en œuvre par filtration en solution dans le film MEK FILTERED de Ph. Eur conduit à une augmentation de près de deux fois du claquage électrique par rapport à l'échantillon GPC MEK, permettant une amélioration drastique des performances de déplacement et de force en fonctionnement réel. En effet, cette structure en actionneur unimorphe permet d'appliquer un champ électrique de 32% supérieur au GPC MEK FILTERED, donnant lieu à une amélioration de 67% du déplacement de la pointe (soit de $15,74\text{mm}$ à $26,34\text{mm}$) ainsi qu'une augmentation 70 % de la force de blocage (c'est-à-dire de $5,3\text{mN}$ à $9,0\text{mN}$).

L'effet marqué du procédé d'élaboration et de pureté des films sur les propriétés électroactives finales met en évidence que les propriétés physiques de la matrice polymère seules ne suffisent pas à rendre compte de l'efficacité réelle du polymère électroactif utilisé en application. Il est absolument nécessaire de contrôler les procédés de mise en œuvre et le degré de pureté pour minimiser les phénomènes de conduction (souvent néfaste pour les diélectriques) et ainsi optimiser la performance finale du système.

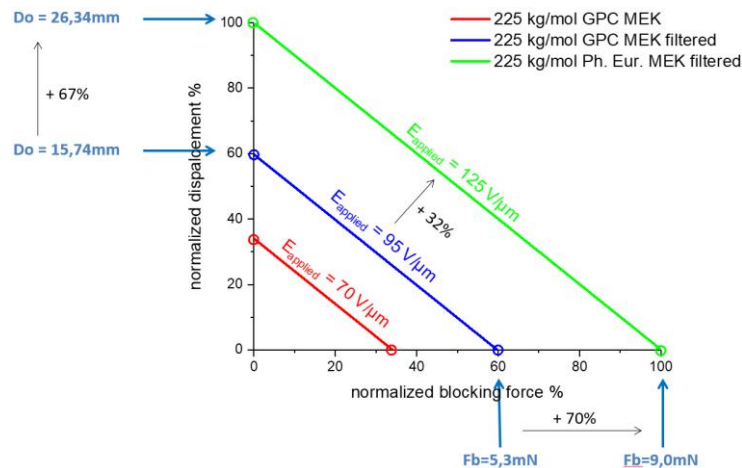


figure 28 : Mesures expérimentales du déplacement en bout de poutre et de la force de blocage des terpolymères fluorés pour différents procédés de mise en œuvre (o). Les valeurs ont été normalisées par rapport aux valeurs maximales obtenues, à savoir $26,34\text{mm}$ and $9,0\text{mN}$ pour l'échantillon Ph. Eur. MEK FILTRED.

III.3. Conclusion

L'interaction de la microstructure et des propriétés électromécaniques du terpolymère de poly (fluorure de vinylidène-trifluoroéthylène-chlorotrifluoroéthylène) (P (VDF-TrFE-CTFE)) a été étudiée par une fraction cristalline ajustée à partir d'un traitement de recuit de température isotherme. En plus de l'augmentation de la cristallinité globale du polymère avec le recuit thermique, il est aussi démontré une amélioration de l'homogénéité de la phase cristalline qui permet une augmentation significative des champs de rupture diélectrique. Les paramètres qui gouvernent l'électrostriction (permittivité diélectrique, module d'élasticité mécanique) sont très influencés et améliorés par le protocole de recuit. Dans un deuxième temps il a été démontré que les différents paramètres qui gouvernent le procédé de mise en

œuvre (pureté des solvants, filtration, masse moléculaire de la matrice) ont un impact très important sur les propriétés électroactives finales.

Cette étude a permis d'évaluer l'influence de la microstructure sur le comportement électromécanique propre à cette famille de matériaux relaxeurs ferroélectriques mais aussi de comprendre le compromis à obtenir entre les performances de la matrice électroactive et son couplage à la structure hôte.

Dans cette partie du mémoire, l'optimisation des propriétés électrostrictives a été principalement orientée vers l'optimisation de la résistance à la rupture diélectrique sous forts champs électriques. Cette optimisation est importante car la dépendance de la déformation électrostrictive avec le champ électrique est quadratique. Cependant, dans de nombreuses applications visées, la tension maximale admissible est définie par le système (encombrement, distance entre pistes conductrices, etc.), et les champs électriques d'utilisation sont alors généralement limités et bien inférieurs aux champs de rupture diélectrique. Il est alors nécessaire d'optimiser les propriétés sous champs électriques réduits par augmentation des propriétés diélectriques et/ou réduction des modules d'élasticité des matrices.

Troisième Partie : Optimisation des propriétés électrostrictives de polymères fluorés: vers de grandes propriétés de conversion électromécanique sous faible champ électrique

L'objectif de cette section est de présenter les actions de recherche menées au LGEF sur l'optimisation des propriétés électrostrictives de matrice polymère sous faible champ électrique. Ces études sont principalement basées sur l'augmentation des propriétés diélectriques de matériaux polymères relaxeurs ferroélectriques (PVDF-TrFE-CTFE) par voie composites matrice organique/particules conductrices et plastification des matrices polymères.

Principal collaborateur : Dr. J. Galineau

Contributeurs associés: Dr. M. Lallart, Dr. P-J. Cottinet, Dr. Minh Quyen Le, Pr. Guyomar

Thèses associées : Dr. N. Della Schiava, Dr. F. Ganet, Dr. Q. Liu, Dr. X. Yin, Mrs. K. Thetraphi

I. Introduction

1.1. Synthèse des méthodes pour augmenter les propriétés électroactives

Différentes méthodes sont actuellement en cours d'investigation pour augmenter les propriétés diélectriques des polymères. Elles peuvent être classées en deux catégories :

- Composite avec particules dispersées aléatoirement (Random composite)
- Synthèse de nouveau polymère (New synthetic polymer)

La première approche consiste à disperser des particules de manière aléatoire dans une matrice de polymère. La seconde consiste à synthétiser des nouveaux polymères pour obtenir les caractéristiques désirées.

1.1.1. Composite avec des particules dispersées aléatoirement

Depuis plus d'une trentaine d'années, en raison de leurs nombreux atouts, les matériaux composites sont étudiés et proposés en amélioration des matériaux traditionnels. Ils apportent de nombreux avantages fonctionnels qui vont de l'augmentation de la résistance mécanique à la durée de vie. Cette recherche a été étendue au monde des polymères électroactifs, dans le but d'améliorer la permittivité diélectrique. Pour cela, des particules avec une grande permittivité diélectrique ou conductrice sont généralement introduites dans une matrice polymère. Les composites obtenus donnent des valeurs de propriété électrique comprises entre celle de la matrice polymère et celle des inclusions.

1.1.1.1. Particules diélectriques

L'utilisation des matériaux inorganiques, avec de grande permittivité diélectrique, est une technique largement développée depuis une vingtaine d'année pour accroître la permittivité d'un composite [34]. Les poudres à base de céramique ferroélectrique ou piézoélectrique en font des candidats de choix pour leur grande permittivité (2000 PMN). Les résultats d'études récentes ont montrés un accroissement de la permittivité d'un facteur 4 pour une matrice silicone chargée à 30% en volume par de la poudre de PMN-PT à 10Hz [35].

Malgré une augmentation importante de la permittivité en utilisant des particules de céramiques, cette méthode n'est pas optimale pour améliorer les propriétés en actionneurs des films polymères [36]. L'inconvénient majeur de ce procédé réside dans les propriétés intrinsèques des particules. En effet les céramiques ferroélectriques sont très rigides, provoquant alors une diminution de la capacité de déformation du composite. Ce phénomène limite donc l'ajout de quantité de particules à de faible pourcentage afin d'obtenir une interaction faible entre la matrice et les charges. De plus le composite ainsi obtenu est bien plus rigide.

1.1.1.2. Particules conductrices ou semi-conductrice

L'utilisation de particules conductrices est une solution intéressante pour l'augmentation de la permittivité. La dispersion de particules conductrices provoque une accumulation de charges à la frontière entre les deux milieux (matrice, particules). Ces charges libres présentes dans le polymère ne contribuent pas seulement à la conduction, mais elles augmentent la polarisation inter faciale, donc la permittivité. L'étude expérimentale de la conduction d'un milieu statistiquement aléatoire, avec des inclusions conductrices et non conductrices, indique qu'en dessous d'une certaine concentration de ces inclusions, le milieu est isolant et au-dessus de cette concentration, le système est conducteur. Pour une fraction v_f d'inclusions conductrices, plus faible que la fraction critique $v_{f,perc}$, il peut y apparaître seulement des amas conducteurs localisés, isolés les uns des autres. Lorsque le dopage atteint la valeur critique $v_{f,perc}$, appelée "seuil de conduction ou de percolation", déterminé expérimentalement, un amas conducteur continu apparaît [37]. Ce seuil dépend fortement de la taille des particules et de leur forme [38]. Malheureusement le maximum de permittivité est obtenu pour les valeurs proches de la percolation.

1.1.2. Synthèse de nouveaux polymères

L'approche optimale pour obtenir le polymère désiré (grande permittivité), consiste à synthétiser de nouvelle architecture moléculaire. Actuellement les voies explorées concernent le mélange de matrice polymère déjà disponible, ou par copolymérisation, ou encore l'ajout d'une chaîne très polarisée afin d'exciter les molécules [39]. Les résultats et méthodes les plus adoptés, pour développer des nouveaux polymères électroactifs jusqu'à présent, sont résumés dans le prochain paragraphe.

Butkewitsh et Scheinbeim utilisent un thermoplastique poly(styrene-ethylene/butylènes-styrene) sulfoné hydraté, qui présente une variation de permittivité de quatre ordres de grandeurs (5 à 50 000). Elle dépend de la quantité d'eau absorbée [39]. L'inconvénient de cette méthode provient de l'augmentation des pertes, qui rend impossible l'application d'un champ électrique assez élevé pour fonctionner en actionneur à cause de l'eau nécessaire dans le processus [39].

Une méthode plus intéressante pour modifier les propriétés diélectriques, consiste à synthétiser un élastomère liquide-cristallin, contenant des chaînes hautement polarisables [40]. Lors du phénomène de polarisation, il y a création de région cristalline d'où une augmentation de la permittivité [40].

Le mélange de différentes matrices semble tout aussi prometteur, avec les travaux de Chiou et al. [41] consacrés à la réalisation d'un polymère à base de silicone et de polyuréthane, qui forme un système avec deux phases physiquement liées, mais chimiquement indépendantes. Cette structure a encore été modifiée par l'ajout de particules de cuivre, qui permettent d'après les auteurs d'avoir une meilleure interface entre les deux matrices [41]. A titre d'exemple pour un composite PU-PDMS 50-50 vol% avec 16 vol% de cuivre, une constante diélectrique de 40 à 10GHz a été mesurée [41].

1.1.3. Comparaison des méthodes

Tableau 9 : Avantages et inconvénients des différentes méthodes utilisées pour augmenter les propriétés électromécaniques des polymères électroactifs

	Type de charge	Avantages	Inconvénients
Composite aléatoire	Diélectrique	+ Possibilité d'obtenir de grande permittivité	-Perte du caractère ductile de la matrice (renforcement mécanique de la matrice) - Nécessite un taux de charge élevé
	Conductrice	+ Possibilité d'obtenir de grande permittivité, pour des faibles taux de charges	- augmentation de la conductivité pour les taux de charge importante
Mélange de polymère	Sans charge	+ grande permittivité sans risque de rigidification ou de rendre le système conducteur	- élaboration à développer - recherche des matrices adéquate
	Diélectrique ou Conductrice	+ Très grande permittivité	- risque pour des taux de charges élevés du renforcement mécanique, et de l'augmentation de la conductivité - processus de fabrication complexe

Comme le prouve l'état de l'art synthétique réalisé dans les précédents paragraphes, les solutions pour augmenter la permittivité des polymères électroactifs sont variées, et nécessaires pour démontrer le potentiel des polymères pour les applications en actionneur (diminution du champ électrique nécessaire pour obtenir des grandes déformations). Le Tableau 9 résume les principaux avantages et inconvénients de chaque technique. Les composites basés sur la dispersion de charges est actuellement la technique la plus mature. Par contre elle souffre d'un certain nombre d'inconvénients, en effet l'ajout de particules dans une matrice influe fortement sur les caractéristiques mécaniques des polymères. Les interactions entre les charges et la matrice se matérialisent par deux effets : l'existence d'élastomère liée aux charges et la présence d'une couche d'élastomère immobilisée au voisinage de la surface des charges. D'autres phénomènes sont également importants, comme la gomme occluse au sein des charges et la percolation des charges dans le matériau. L'ensemble des phénomènes se conjugue et renforce la matrice de départ, la rendant ainsi plus

rigide mais aussi plus fragile et aussi à diminuer drastiquement les champs de rupture diélectrique. Ce dernier effet est l'inconvénient majeur de cette approche pour augmenter les propriétés électromécaniques.

La solution à partir de mélange de plusieurs matrices organiques semble le plus prometteur. Mais cela passe par le développement de connaissances sur les matrices seules, afin de trouver les paramètres optimaux de chacune. De façon générale il est important lors des phases d'amélioration des propriétés électromécaniques, de veiller à trouver le juste équilibre entre les différents paramètres, la course n'étant pas seulement l'obtention du plus grand coefficient d'électrostriction.

II. Les composites à matrice terpolymères fluorés P(VDF-TrFE-CTFE) : L'apport des charges conductrices sur les propriétés électrostrictives

II.1. Composites à particules conductrices : Théorie de la percolation électrique

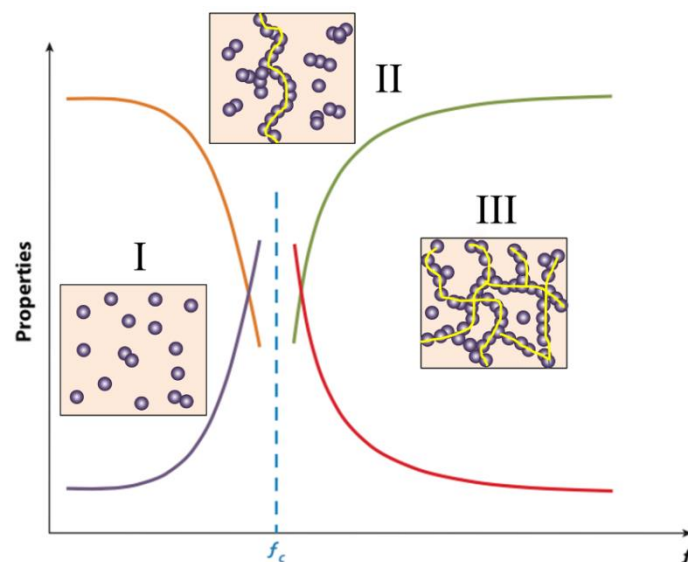


figure 29 : Évolution schématique des propriétés électriques dans un système binaire percolant.

L'utilisation de particules conductrices est une solution intéressante pour l'augmentation de la permittivité. La dispersion de particules conductrices provoque une accumulation de charges à la frontière entre les deux milieux (matrice, particules). Ces charges libres présentes dans le polymère ne contribuent pas seulement à la conduction, mais elles augmentent la polarisation inter faciale, donc la permittivité. L'étude expérimentale de la conduction d'un milieu statistiquement aléatoire, avec des inclusions conductrices et non conductrices, indique qu'en dessous d'une certaine concentration de ses inclusions, le milieu est isolant et au-dessus de cette concentration, le système est conducteur. Pour une fraction v_f d'inclusions conductrices, plus faible que la fraction critique $v_{f,perc}$, il peut y apparaître seulement des amas conducteurs localisés, isolés les uns des autres. Lorsque le dopage atteint la valeur critique $v_{f,perc}$, appelée "seuil de conduction ou de percolation", déterminée expérimentalement, un amas conducteur continu apparaît [42]. Ce seuil dépend fortement de

la taille des particules et de leur forme [43]. Malheureusement le maximum de permittivité est obtenu pour les valeurs proches de la percolation [44].

Malgré ces inconvénients, des résultats encourageants laissent supposer que cette méthode de charge est très prometteuse pour l'augmentation des propriétés électromécaniques des polymères électroactifs. Par exemple, les résultats de Wang et al. [45] sur P(VDF-TrFE) chargés avec 40% en masse de cuivre-phthalocyanine oligomer ont montré une augmentation d'un facteur 10 de la permittivité (40 à 425), pour des pertes $\tan\delta=0.7$.

$$\varepsilon'_c = \varepsilon'_m \left(\frac{V_{f,perc} - V_f}{V_f} \right)^{-q}$$

Équation 33

II.2. Les nanocomposites terpolymères fluorés/noir de carbone

II.2.1. Fabrication des composites

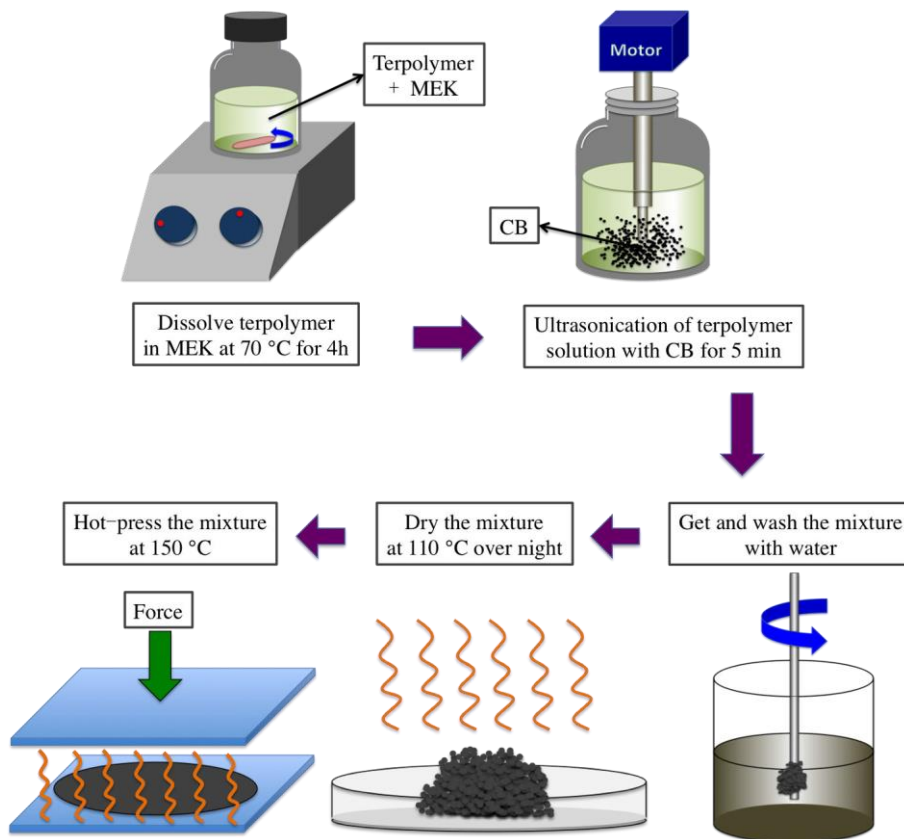


figure 30 : Illustration du procédé d'élaboration des nanocomposites P(VDF-TrFE-CFE)/CB.

Le nanocomposite P (VDF-TrFE-CFE) / CB a été fabriqué par une méthode simple de mélange en solution (figure 30). Le terpolymère a été dissout dans du MEK à l'aide de l'agitateur électromagnétique à une température de 70 ° C pendant 4 heures. La fraction massique de la solution de P (VDF-TrFE-CFE) / MEK a été fixée à 14%. La quantité requise de nanoparticules CB a été introduite dans la solution et dispersée pour former un mélange

uniforme par ultrasonication pendant 5 min. La fraction massique de nanocomposite CB dans la matrice polymère varie de 1,5% à 5% en poids. Après l'ultrasonication, la solution bien dispersée a été immédiatement versée dans un bécher rempli d'eau. Un bâtonnet de verre a été utilisé pour agiter la solution rapidement. Puisque le MEK et l'eau sont solubles l'un par rapport à l'autre et que le terpolymère / CB n'est pas soluble dans l'eau, le mélange solide terpolymère / CB prend rapidement en masse. Le mélange obtenu a été lavé avec de l'eau déionisée et ensuite déplacé dans une boîte de Pétri et a été placé dans un four à 110 ° C pendant une nuit pour éliminer le solvant résiduel. Les composites résultants ont été pressés à chaud à une température de 150 ° C, au-dessus de la température de fusion de P (VDF-TrFE-CFE). Des films ayant une épaisseur typiquement d'environ 150 μm ont été obtenus pour la caractérisation des propriétés physiques.

II.2.2. Propriétés diélectriques des nanocomposites

La *figure 31* montre les propriétés diélectriques des nanocomposites en fonction de la fréquence avec une variation des fractions massiques de noir de carbone. Comme prévu, une permittivité diélectrique est augmentée avec l'ajout d'une quantité de CB croissante. En effet, la permittivité diélectrique relative de la matrice terpolymère P (VDF-TrFE-CFE) initialement égale à 50 à 100 Hz et température ambiante passe 140 dans les mêmes conditions pour les nanocomposites chargés à 4,5% en masse, ce qui est presque 3 fois plus élevé. Comme on peut le voir sur les figures *figure 31-a* et *b*, une forte augmentation et ensuite une diminution de la permittivité diélectrique ont été mise en évidence dans la plage de fractions massiques allant de 4,25% en poids à 5% en poids. Ce phénomène peut être expliqué par la théorie de la percolation [46] généralement utilisée pour décrire les changements spectaculaires des propriétés électriques. Une amélioration de la permittivité diélectrique peut être obtenue dans des composites réalisés à partir de particules conductrices lorsque le taux de charge est très proche du seuil de percolation et dans une gamme de fraction massique très étroite. Le seuil de percolation est étroitement associé à la dispersion des particules. Pour le même type de particules, une valeur plus élevée de seuil de percolation sera obtenue pour une meilleure dispersion des particules conductrices.

L'existence de micro-capacités [47] composées de nanoparticules CB conductrices et d'une fine couche de matrice polymère isolante sont responsables de l'augmentation de la permittivité diélectrique. Davantage de micro-capacités sont formées avec l'augmentation du taux de charge en CB, ce qui conduit à un léger accroissement de la permittivité diélectrique. Jusqu'au seuil de percolation pour une fraction massique de 4,68%, les nanoparticules CB sont isolées par le polymère isolant en couche mince et l'apparition de ces micro-capacités entraîne une augmentation spectaculaire de la permittivité diélectrique. Au-delà du seuil de percolation, la permittivité diélectrique diminue à cause de la formation du réseau conducteur à travers les nanocomposites. A basse fréquence, une plus forte dépendance en fréquence des propriétés diélectriques avec une charge de CB croissante a été observée, ce qui peut être expliqué par une polarisation interfaciale, de type Maxwell-Wagner-Sillars bien connue [48]. En raison des différences de propriétés diélectriques et de conduction des particules CB et du polymère, des charges électriques ont été accumulées sur l'interface entre les nanoparticules CB conductrices et la matrice polymère isolante. Les temps de relaxations mis en jeu pour ce type de polarisation étant long ($> 1\text{s}$) la polarisation interfaciale ne contribue aux propriétés diélectriques générales qu'à basse fréquence.

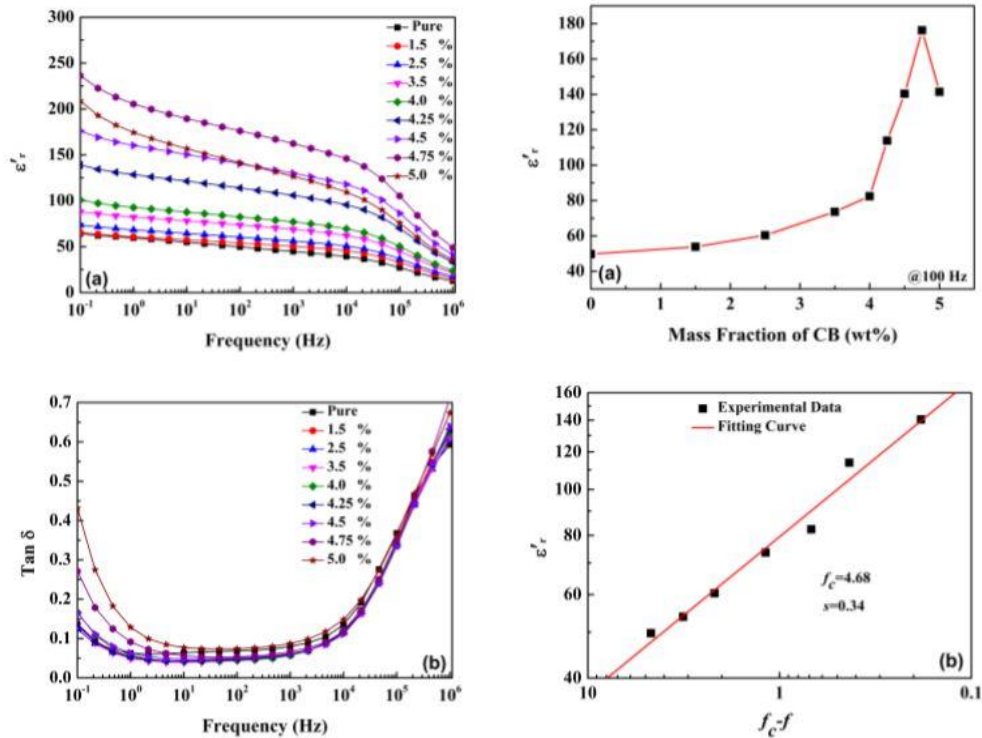


figure 31 : Propriétés diélectriques des nanocomposites P [VDF-TrFE-CFE] / CB. (a) Dépendance en fréquence de la permittivité diélectrique (ϵ') et (b) la perte diélectrique ($\tan \delta$). Evolution de la (c) permittivité diélectrique en fonction de la fraction massique de CB ($f=100$ Hz et $T=25^\circ\text{C}$) et (d) sa courbe d'ajustement en utilisant la théorie de la percolation

La figure 31 montre la dépendance en fréquence des pertes diélectriques avec la fréquence pour différents taux de charge en nanoparticules CB. Tous les nanocomposites en dessous du seuil de percolation, présentent des pertes diélectriques quasiment identiques à celle de la matrice polymérique sur une large gamme de fréquences allant de 0,1 Hz à 1 MHz. A basse fréquence, et pour des composites dont le taux de charge est proche du seuil de percolation, les pertes diélectriques augmentent par un effet de polarisation interfaciale susmentionnée. À une fréquence de 10 Hz à 1000 Hz, les nanocomposites ont une faible perte diélectrique de 0,05, comparable au P(VDF-TrFE-CFE). Il est à noter toutefois que ces mesures sont réalisées sous très faible champ électrique.

Les fortes propriétés diélectriques des terpolymères fluorés relaxeurs ferroélectriques sont liées au changement de conformation de la phase cristalline sous champ électrique. Il est donc primordial de vérifier l'influence des nanoparticules sur cette transition de phase sous champ électrique. Sur la base de ce fait, une comparaison des propriétés diélectriques en fonction de la température pour la matrice P (VDF-TrFE-CFE) et les nanocomposites avec une charge CB de 4,0% en poids a été réalisée afin de quantifier l'influence de l'introduction de CB sur les propriétés diélectriques des nanocomposites. La figure 32 montre que les nanocomposites présentent un comportement relaxeur ferroélectrique inchangé. Il illustre que l'introduction de particules CB n'a pas influencé la nature relaxeur ferroélectrique qui joue un rôle majeur dans la réalisation d'une grande contrainte électrostrictive par une permittivité diélectrique importante.

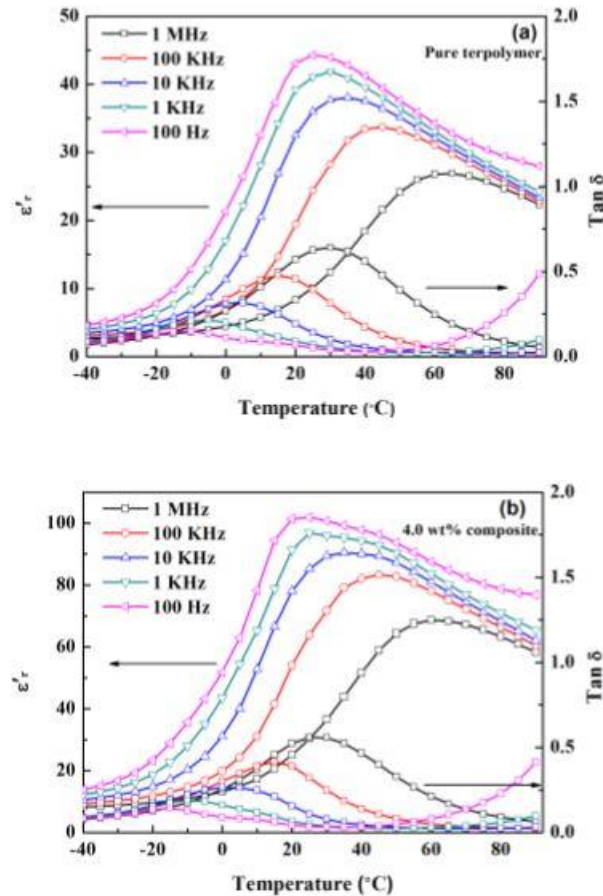


figure 32 : Dépendance en température des propriétés diélectriques du (a) P (VDF-TrFE-CFE) et (b) du nanocomposites avec un taux de charge massique de CB de 4,0%.

II.2.3. Propriétés mécaniques des nanocomposites

Comme décrit dans les sections précédentes, la propriété électrostrictive finale des matériaux n'est pas seulement déterminée par les propriétés diélectriques, mais aussi par les propriétés mécaniques et plus exactement par un compromis entre ces 2 grandeurs. Le module d'élasticité est un paramètre clef qui contrôle directement la contrainte maximale atteignable. Les polymères diélectriques de faible module d'élasticité fourniront une forte déformation électrostrictive au même champ électrique appliqué. Bien que les composites à base de céramiques ou de charges conductrices présentent une permittivité diélectrique très élevée, une charge élevée de particule entraîne une perte de flexibilité qui limite ainsi ses propriétés électromécaniques finales. Le but de cette partie est de quantifier l'influence des charges de noir de carbone sur les propriétés mécaniques des matrices de terpolymère fluoré.

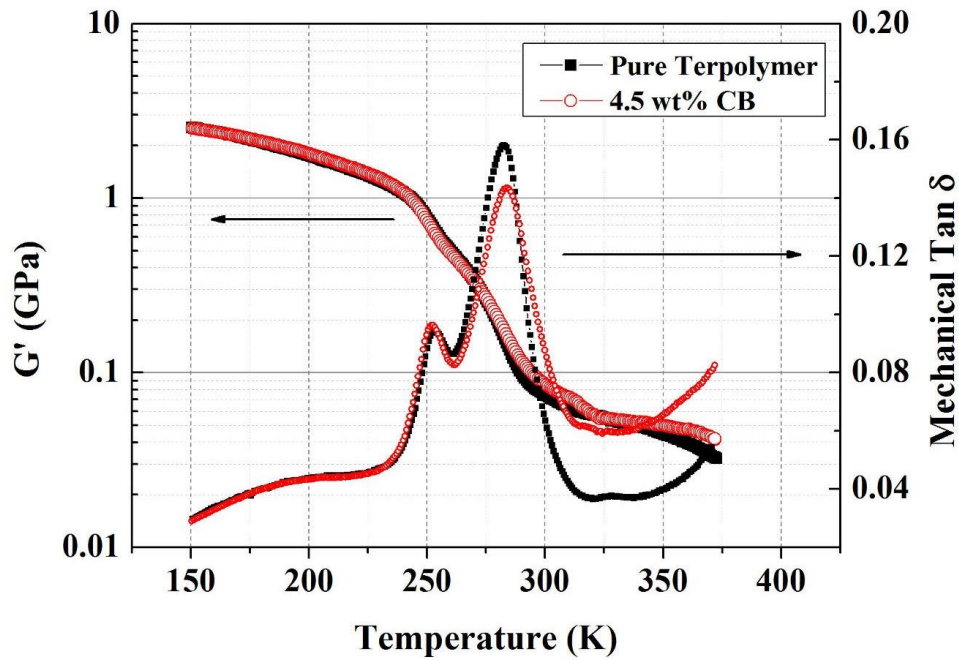


figure 33 : Analyses mécaniques dynamiques (DMA) du P(VDF-TrFE-CFE) et de son nanocomposite à base de particules de noir de carbone avec un taux de charge massique de 4.5%.

Les propriétés mécaniques du terpolymère pur et des nanocomposites avec une charge de CB de 4,5% en masse ont été étudiées par DMA de 150 K à 375 K à une fréquence de 1 Hz. Comme le montre la figure 33, les nanocomposites présentent un comportement mécanique similaire à la matrice polymère sur toute la plage de température. Pour des températures supérieures à 250 K, une diminution très marquée du module de cisaillement a été mise en évidence ce qui peut être interprété par deux transitions de la matrice de terpolymère correspondant à deux pics de relaxation visibles sur les courbes de pertes mécaniques :

- La première transition (pour une température de 252 K) est attribuée à la manifestation mécanique de la transition vitreuse provenant du mouvement micro-brownien des chaînes macromoléculaires principales dans la région amorphe.
- La seconde relaxation se (pour une température de 283 K) est la transition de structure provoquée par les défauts cristallins instables dont la séquence all-trans est perturbée aléatoirement par la configuration trans-gauche [49] .

Cette étude montre que l'addition de nanoparticules de noir de carbone dans la matrice polymère n'a pas d'effet négatif sur les propriétés mécaniques de la matrice polymère et que les nanocomposites conservent la flexibilité et la souplesse du terpolymère fluoré. Le module d'Young calculé à température ambiante avec un coefficient de Poisson de 0,33 est d'environ 0,4 GPa. Ainsi, le nanocomposite P (VDF-TrFE-CFE) / CB peut répondre aux exigences mécaniques pour les applications électrostrictives.

II.2.4. Effets des particules sur le champ de rupture diélectrique

La résistance au claquage diélectrique des nanocomposites P (VDF-TrFE-CFE) / CB a été étudiée par une analyse de Weibull à deux paramètres. La *figure 34* présente les résultats de l'analyse de probabilité de Weibull de la résistance à la rupture pour les nanocomposites. Pour les nanocomposites étudiés, une diminution de la résistance à la rupture de 80,2 MV/m pour le terpolymère pur à 9,6 MV/m pour un nanocomposite contenant 4,5% en masse de charges CB a été observée.

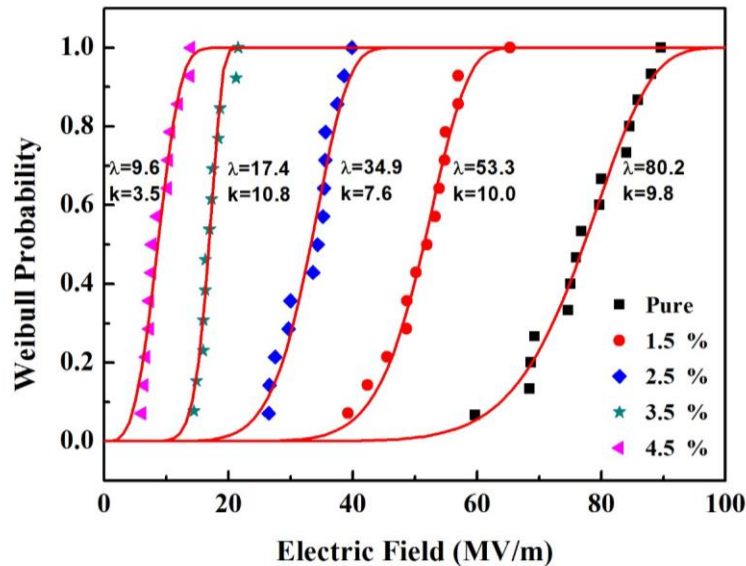


figure 34 : Analyse de probabilité de Weibull pour la résistance au claquage diélectrique mesuré pour les nanocomposites P (VDF-TrFE-CFE) / CB.

La diminution de l'épaisseur de la couche isolante entre les charges conductrices avec des chargements de CB contribue non seulement à une augmentation importante de la permittivité diélectrique de l'ensemble des nanocomposites, mais également à une augmentation du champ électrique local. Un tel champ électrique local inhomogène qui est étroitement lié aux couches isolantes inter-particules est responsable de la réduction de la résistance au claquage. Pour les composites sous le seuil de percolation, l'effet tunnel est le mécanisme conducteur dominant dans lequel les particules conductrices ne sont pas géométriquement connectées mais électriquement par un tunnel électronique [50], [51]. La concentration accrue du champ électrique local facilite la connectivité du tunnel à un champ électrique plus faible, ce qui réduit la force de rupture. Cela représente un effet particulièrement néfaste en vue d'application dans des systèmes électroactifs.

II.2.1. Estimation théorique des performances électromécaniques de nanocomposites

Nous avons démontré dans la section précédente que la réponse électrostrictive des terpolymères à un champ électrique inférieur à 100 MV/m peut être principalement attribuée à la force de Maxwell induite par les charges opposées sur la surface générée par l'orientation dipolaire de la phase cristalline du polymère.

Tableau 10 : Estimation de la déformation électrostrictive des nanocomposites P(VDF-TrFE-CFE)/CB à une fréquence de 1Hz et température ambiante.

CB Loading (wt.%)	ϵ_r	Y (MPa)	E_b (MV/m)	$\epsilon_r \epsilon_0 / Y$ (F/(m Pa))	S_m (%)	$YS_m^2/2$ (J/cm ³)
0	59.2	400	80.2	1.31×10^{-18}	0.70	9.79×10^{-3}
1.5	60.7	400	53.3	1.34×10^{-18}	0.32	2.01×10^{-3}
2.5	68.2	400	34.9	1.51×10^{-18}	0.15	4.66×10^{-4}
3.5	82.1	400	17.4	1.82×10^{-18}	0.046	4.17×10^{-5}
4.5	160.4	400	9.6	3.55×10^{-18}	0.027	1.48×10^{-5}

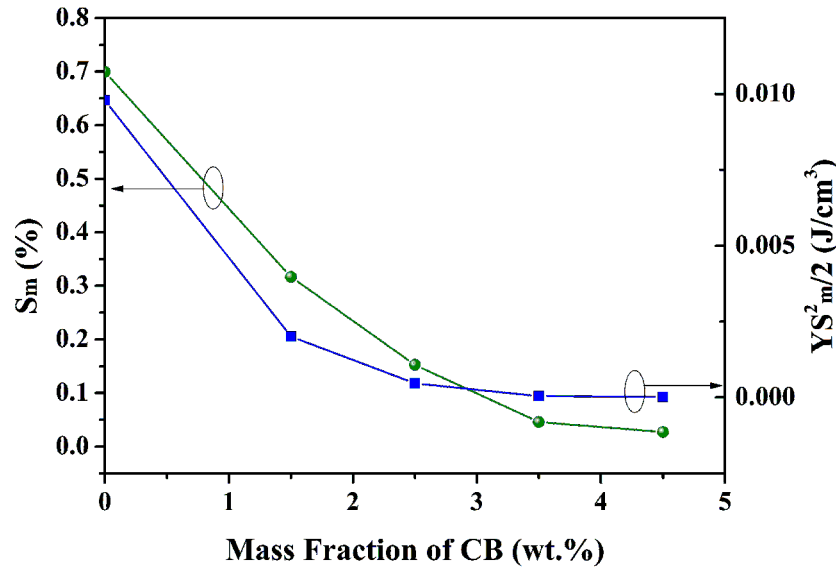


figure 35 : Estimation de la déformation longitudinale maximale et de la densité d'énergie élastique du nanocomposite P (VDF-TrFE-CFE) / CB en fonction de la charge CB.

Les performances électromécaniques des nanocomposites P (VDF-TrFE-CFE) / CB, (le coefficient électrostriction, la déformation maximale induite par le champ et la densité d'énergie élastique) ont été estimées à partir du modèle classique d'électrostriction. Comme le montre le *Tableau 10*, la permittivité diélectrique est améliorée avec des nanoparticules CB introduites, ce qui entraîne un coefficient électromécanique accru. Cependant, la diminution du champ électrique admissible (effet de claquage diélectrique) limite fortement la déformation maximale (S_m) ainsi que la densité d'énergie mécanique.

Comme on peut le voir à partir des performances électromécaniques estimées pour les nanocomposites P (VDF-TrFE-CFE) / CB, l'amélioration de la permittivité diélectrique (effet positif) ne peut pas contrebalancer le déclin des performances électromécaniques associées à une forte réduction de la résistance au claquage diélectrique. En effet, pour les polymères électrostrictifs, la déformation électrostrictive dépend de manière quadratique avec le champ électrique appliqué et de manière linéaire avec la permittivité diélectrique. Ainsi, une résistance à la rupture diélectrique réduite limitera le champ électrique de fonctionnement et par conséquent, la déformation maximale réalisable.

II.2.1. Conclusion : Les faiblesses de l'approche composites

La théorie de la percolation a été utilisée pour expliquer l'amélioration des propriétés diélectriques et un seuil de percolation de 4,68% en masse a été observé pour des nanocomposites P(VDF-TrFE-CTFE)/noir de carbone. La faible modification des propriétés mécaniques, la permittivité diélectrique améliorée et les faibles pertes diélectriques des nanocomposites semblent faire de ces matériaux des candidats de choix pour les applications d'actionneurs. Mais ces mesures réalisées sous faibles champs électriques diffèrent fortement du comportement électrique de ces matériaux sous forts champs électriques.

En effet, la couche isolante mince entre les charges CB qui contribue à la grande amélioration de la permittivité diélectrique conduit également à une diminution de la résistance au claquage diélectrique qui limite ses applications pratiques comme matériau électrostrictif. Les performances électromécaniques des nanocomposites P (VDF-TrFE-CTFE) / CB montrent que l'introduction de particules conductrices a induit une permittivité diélectrique améliorée, mais plus important encore, une résistance au claquage diélectrique nettement réduite, conduisant à un déclin performances électrostrictives du terpolymère.

Ainsi, la difficulté de maintenir une dispersion homogène et reproductible en forts volumes associée à la détérioration des propriétés sous forts champs électriques mettent à mal cet axe de recherche vers des matériaux à forts pouvoir d'électrostriction.

III. La plastification des matrices terpolymères P(VDF-TrFE-CTFE) : vers des composites électrostrictifs de très hautes performances

Il a été démontré dans la section précédente que l'ajout de particules inorganiques dans les matrices polymères ne permet pas d'obtenir un compromis favorable à l'augmentation significative de la déformation électrostrictive. D'un certain point de vue, une augmentation des propriétés revient aussi à une diminution du champ électrique nécessaire (à déformation constante) et donc de la tension (à épaisseur constante) dans les systèmes. Cette partie du mémoire vise à détailler les actions de recherche réalisées autour des matériaux relaxeurs ferroélectriques plastifiés en vue de la réduction des champs électriques appliqués. Cette action de recherche a donné naissance à une famille brevets et permis l'utilisation de terpolymères dans des applications concrètes que nous détaillerons plus en avant de ce mémoire.

III.1. L'approche tout organique à base de plastifiant

Les polymères électroactifs (EAP) présentent des avantages tels que de faibles densités, une flexibilité mécanique, une facilité de traitement, d'excellentes propriétés d'isolation électrique et un faible coût, ce qui en fait de bons candidats pour les systèmes électromécaniques. Différents types de EAP diélectriques existent. Les tentatives visant à améliorer la déformation et l'énergie générées par les EAP diélectriques comprennent principalement l'utilisation d'additifs inorganiques dans la matrice polymère active. Cependant, les améliorations ne sont pas significatives et l'énergie mécanique reste faible.

Nous avons proposé au LGEF une solution simple et efficace pour améliorer les performances électromécaniques du terpolymère fluoré en réduisant le champ électrique requis. Les résultats préliminaires ont démontré que le dopage du polymère avec un plastifiant conduit à augmenter la mobilité moléculaire de la macromolécule, entraînant une diminution

du module d'Young du matériau. D'un point de vue électrique, les polymères étant par nature des systèmes hétérogènes, l'augmentation de la mobilité moléculaire permet - au-dessus de la température de transition vitreuse et sous un champ électrique appliqué - de piéger les charges aux frontières des hétérogénéités du polymère. Dans le cas des polymères semi-cristallins, les charges piégées aux limites de la phase amorphe / cristalline induisent de grands effets de polarisation de Maxwell Wagner Sillars. Ce type de polarisation interfaciale est associé à une augmentation significative de la permittivité diélectrique à faible fréquence. Par conséquent, le choix d'un couple matrice polymère / plastifiant adéquat permet la génération de grands dipôles macroscopiques combinés à des hétérogénéités de phase tout en réduisant le module d'Young du polymère et en augmentant sa permittivité diélectrique.

En raison de la permittivité diélectrique améliorée et de la diminution du module d'Young, une grande amélioration de la déformation électrostrictive longitudinale à basse fréquence (28 fois plus élevée que pour le terpolymère pur à $10 \text{ V} / \mu\text{m}$) a été obtenue. Plus important encore, par rapport aux composites traditionnels, les polymères modifiés par le DEHP présentaient un effet réduit sur la résistance au claquage diélectrique, ce qui est très important pour les applications pratiques des actionneurs.

Par conséquent, l'approche proposée ici est prometteuse pour le développement, en utilisant des plastifiants à faible coût, de nouveaux composites entièrement organiques avec d'excellentes propriétés électrostrictives pour des applications d'actionneurs. En conséquence, l'ingénierie de phase proposée permet d'améliorer à la fois la déformation électrostrictive et la densité d'énergie mécanique générée.

Un exemple de l'actionnement du terpolymère P (VDF-TrFE-CFE) modifié selon le procédé développé au LGEF est illustré à la *figure 36*. Comme on peut le constater, l'échantillon est dans une configuration à un point fixe. Pour un déplacement donné de l'actionneur, le champ électrique appliqué sur le composite organique est presque 5 fois plus faible que celui appliqué au terpolymère de P (VDF-TrFE-CFE) pur, reflétant une amélioration significative des propriétés électromécaniques du matériau proposé.

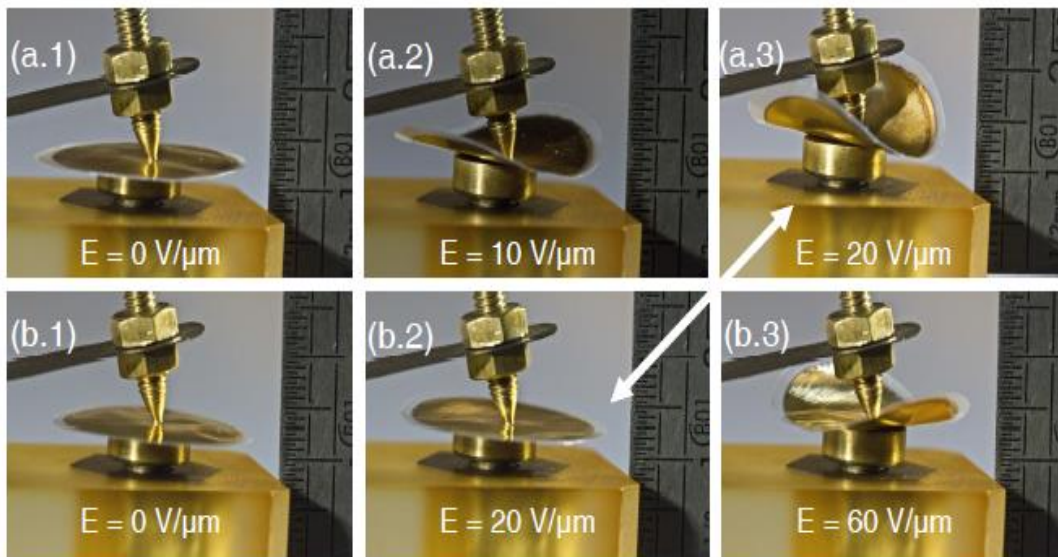


figure 36 : Exemple de capacité d'actionnement qualitatif: (a) Photographie du déplacement mécanique dans une configuration d'actionneur à point fixe pour composite P (VDF-TrFE-CFE) / DEHP sous un champ électrique de (a.1) $0 \text{ V} / \mu\text{m}$, (a.2) $10 \text{ V} / \mu\text{m}$, (a.3) $20 \text{ V} / \mu\text{m}$ et (b) déplacement mécanique du terpolymère pur sous un champ électrique de (b.1) $0 \text{ V} / \mu\text{m}$, (b.2) $20 \text{ V} / \mu\text{m}$, (b.3) $60 \text{ V} / \mu\text{m}$

III.2. Choix du couple plastifiant/matrice

III.2.1. Propriétés physiques des mélanges

Les propriétés thermiques des terpolymères plastifiés ont été étudiées par DSC. Les films ont été recristallisés à la température de « onset » des pics de fusion. La température de pic de fusion diminue lorsque la teneur en CTFE augmente, ce qui est cohérent avec une diminution de la cristallinité en fonction de la teneur en ter-monomère du CTFE. Les polymères modifiés utilisant du DEHP présente un décalage de la température de fusion et la température de début de pic de fusion d'environ 5 ° C vers les basses températures (*figure 37*).

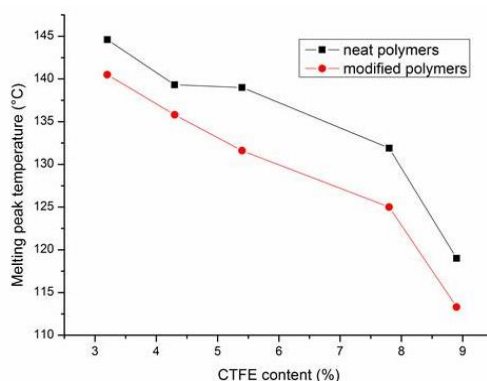


figure 37 : Température de fusion des polymères purs (noirs) et modifiés à l'aide de DEHP à 15% en masse (rouge) en fonction de la teneur en CTFE de la matrice fluorée

Comme observé sur la *figure 38*, la modification des polymères en utilisant un plastifiant de type DEHP n'affecte pas la cristallinité ni même l'enthalpie de fusion des cristaux. Les résultats ont montré une légère diminution entre les polymères purs et plastifiés et les différences peuvent être attribuées aux incertitudes des mesures. En outre, seule une différence de 1 ° C entre les polymères purs et modifiés a été trouvée sur la largeur de demi-pic. Par conséquent, les hétérogénéités des cristaux sont restées inchangées.

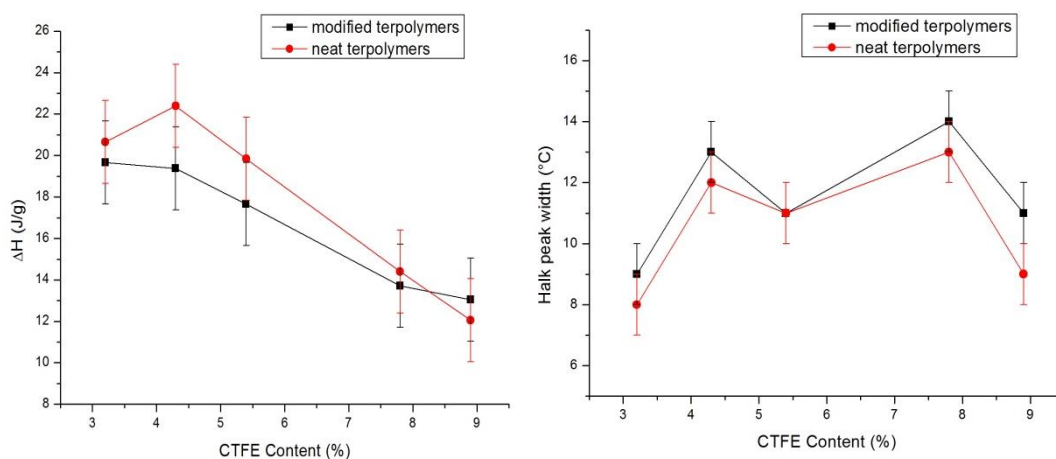


figure 38 : Enthalpie de fusion des cristaux et (à gauche) largeur de pic à demi-fusion pour les polymères purs (noir) et les polymères modifiés (rouge) en fonction de la teneur en CTFE

En supposant que la température de fusion est affectée dans la même proportion que la température de transition vitreuse (augmentation de l'entropie de la phase amorphe) [52],

[53], il est possible d'exploiter la formule de Gordon-Taylor (équation 34) pour prédire l'effet d'un plastifiant miscible sur la température de fusion d'une matrice de polymère:

$$\frac{1}{Tg} = \frac{\omega_{polymer}}{Tg_{polymère}} + \frac{\omega_{plasticizer}}{Tg_{plasticizer}} \quad \text{Équation 34}$$

Dans cette équation, Tg est la transition vitreuse du polymère plastifié, $w_{polymère}$ est la fraction en poids de la phase amorphe du polymère et $w_{plastifiant}$, la fraction en poids du plastifiant dans la phase amorphe du polymère. $Tg_{polymer}$ et $Tg_{plasticizer}$ sont la température de transition vitreuse du polymère et du plastifiant respectivement.

Sur la base des températures de transition vitreuse du terpolymère (-30 ° C) et du plastifiant DEHP (-70 ° C), on peut théoriquement déduire de l'expression de Gordon-Taylor que la température de transition vitreuse d'un terpolymère modifié à 15% de DEHP est diminuée de 7 ° C par rapport au terpolymère pur. Cette estimation est en accord avec les résultats expérimentaux où une différence de 6 ° C a été obtenue entre les deux types de terpolymère.

Selon l'hypothèse précédente, le DEHP semble être miscible avec la matrice terpolymère quelle que soit la teneur en CTFE. De plus, quelle que soit la fraction de ter-monomère, la modification du DEHP n'affecte pas la phase cristalline des matrices et les faibles différences peuvent être attribuées à l'effet du ter-monomère sur les propriétés thermodynamiques du polymère.

Le module d'Young des matrices de terpolymères à base de CTFE est fortement influencé par la teneur en ter-monomère. En effet, le module d'Young du polymère à base de ter-monomère à 8,9% est presque 5 fois inférieur à celui du polymère à base de ter-monomère à 3,2%. Comme le montre la *figure 39*, l'addition de 15% de DEHP dans la matrice de polymère a diminué de façon importante le module d'Young des terpolymères fluorés.

L'ajout de 15% d'agent plastifiant dans la matrice diminue d'un facteur 2 les propriétés mécaniques de la matrice polymère. Il est aussi démontré que la teneur en CTFE de la matrice fluorée n'a eu aucun effet sur le phénomène de plastification des terpolymères. Ce résultat est en bon accord avec une bonne miscibilité du DEHP dans la matrice de terpolymère fluoré.

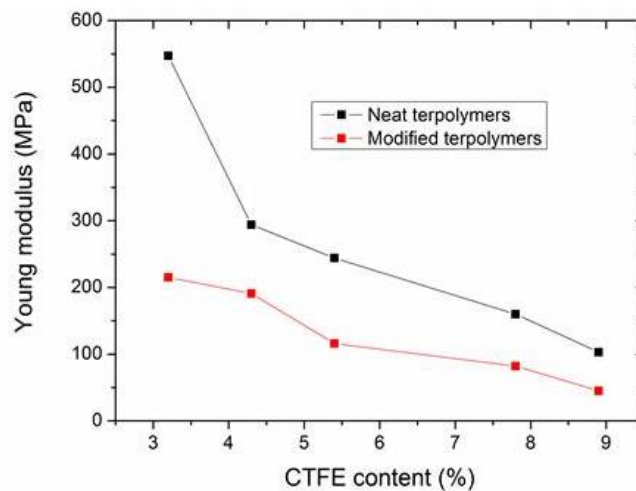


figure 39 : Module d'élasticité en fonction de la teneur en CTFE des matrices fluorées pour la matrice polymère pur (noir) et le polymère plastifié (rouge)

III.2.2. Propriétés électromécaniques

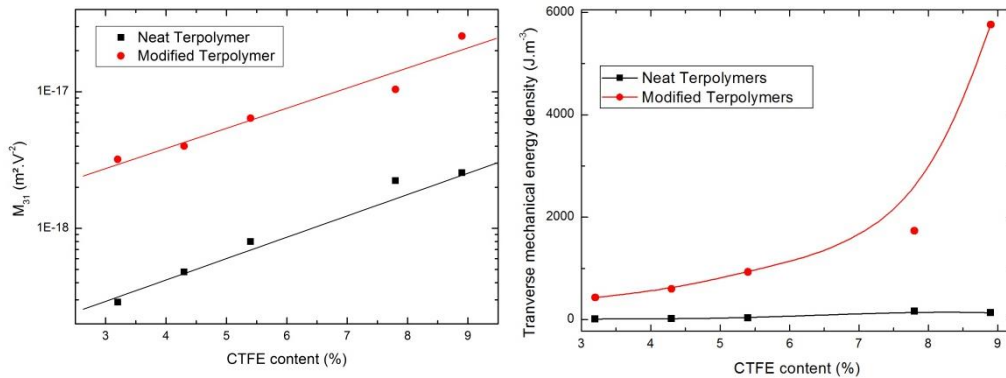


figure 40 : Évolution du coefficient d'électrostriction transverse M_{31} et de la densité d'énergie mécanique en fonction de la teneur en CTFE de la matrice polymère fluorée pour les terpolymères purs (noir) et plastifiés (rouge)

Les propriétés électrostrictives de ces nouveaux matériaux ont été déterminées à partir de la mesure de la déformation transversale sous champ électrique pour différents teneurs en CTFE. À partir de ces mesures, le coefficient d'électrostriction transversal M_{31} et la densité d'énergie mécanique ont été calculés et reportés en figure 40. Comme on peut l'observer, les capacités électrostrictives des deux types terpolymères (purs et plastifiés) augmentent avec la teneur en CTFE. Cependant, les polymères plastifiés conduisent à une augmentation beaucoup plus élevée de la déformation par rapport aux polymères purs. Par conséquent, il n'y a pas de compositions de polymères pour lesquelles les propriétés électromécaniques ne pourraient pas être améliorées par l'addition de plastifiant.

La courbe d'évolution du coefficient électrostrictif M_{31} fait apparaître une relation exponentielle entre la teneur en CTFE et le coefficient électrostrictif pour les polymères purs et modifiés. De plus, les pentes sont analogues pour ces deux matériaux. Pour chaque composition du terpolymère, un rapport de 10 entre les coefficients d'électrostrictions est trouvé sous un champ électrique de $25 \text{ V} / \mu\text{m}$. En conclusion, il n'y a pas d'influence de la teneur en ter-monomère sur le degré de renforcement d'un terpolymère fluoré lorsqu'il est plastifié avec du DEHP. La teneur en ter-monomère n'affecte que le coefficient électrostrictif des polymères purs qui est ensuite multiplié par un facteur 10 lorsque le DEHP est utilisé comme plastifiant.

L'évolution des densités d'énergie mécanique des terpolymères à base de CTFE pur et DEHP modifié avec la teneur en ter-monomère est présentée sur la figure 40. Ces mesures démontrent que plus la déformation électrostrictive est élevée, plus la densité d'énergie mécanique est élevée. Ainsi, pour les applications d'actionnement, le meilleur matériau qui présente une déformation élevée sous champ électrique et une densité d'énergie mécanique élevée est le terpolymère à base de CTFE à 8,9% plastifié avec 15% de DEHP.

III.3. Influence du type de plastifiant

D'un point de vue applicatif, la nature du plastifiant peut jouer un rôle très important surtout sur la nature toxique de certains agents plastifiants (DEHP). Afin d'évaluer l'influence du type plastifiant sur la réponse électromécanique des terpolymères, deux types phtalates (DEHP classé toxique et DINP classé non toxique), un trimellitate (Diplast) et un plastifiant de type polymérique dérivé de l'acide adipique et d'alcool poly(hydrique) (Pallamol 652) ont été mélangés à 15% (w / w) avec un terpolymère contenant une teneur de 8.9% CTFE. Cette

matrice de terpolymère a été sélectionnée pour sa réponse électromécanique élevée. Le ratio de plastifiant a été choisi car il fournit les réponses électromécaniques les plus élevées. Au cours du processus de fabrication des films de polymère une séparation de phases entre la matrice polymère et le plastifiant Diplast s'est produit rendant cette voie non viable. Le terpolymère n'étant pas miscible avec les trimellitates. Dans les résultats suivants, seuls les plastifiants de type DEHP, le DINP et le Pallamol sont considérés.

III.3.1. Propriétés physiques

Le *Tableau 11* résume les différents paramètres issus de l'analyse calorimétrique diatherme (DSC) pour la matrice terpolymère pure et les mélanges réalisés à partir différents plastifiants.

Tableau 11 : Température de fusion, début du pic de fusion, demi-largeur du pic de fusion et enthalpie de fusion déduite des graphes DSC

	Température de fusion (°C)	Température de début de pic de fusion (°C)	Demi-largeur du pic de fusion (°C)	Enthalpie du pic de fusion (J/g)
53029	119.0	109.1	9	12.05
53029DP15	113.3	103.1	11	12.76
53029DINP15	116.2	105.8	10	12.7
53029PALA15	117.2	104	16	6.76

Pour tous les plastifiants étudiés, la température de fusion a été réduite de près de 5-6 ° C. L'enthalpie de pic de fusion (image de la cristallinité) a été légèrement augmentée sauf pour les terpolymères modifiés Palamoll 652 pour lequel l'enthalpie diminue de 12,05 J / g pour les terpolymères à base de CTFE pur à 6,76 J / g pour le polymère modifié à 15% de Pallamoll 652. Cela est attribué à une diminution importante de la cristallinité des matériaux réalisés à partir de ce plastifiant. De plus, l'effet de ce plastifiant sur la demi-largeur de pic est plus important que pour les autres mélanges. Ainsi, il semble que Pallamoll 652 affecte la phase cristalline du terpolymère et empêche la cristallisation des terpolymères pendant le processus de recuit. Pour tous les autres plastifiants, l'augmentation de la mobilité de la chaîne tend à aider à la cristallisation des terpolymères pendant le processus de recuit. Cela est corrélé avec la cristallinité plus élevée des matériaux plastifiés en comparaison de la matrice fluorée.

L'équation de Gordon-Taylor a été utilisée pour les polymères modifiés par phtalate afin de comparer les diminutions théoriques et expérimentales de la température de fusion des terpolymères modifiés, en supposant que la température de fusion est affectée dans la même proportion de la température de transition vitreuse. Les terpolymères modifiés par un phtalate ont été choisis car ils n'affectent pas la phase cristalline et augmentent légèrement la cristallinité du terpolymère. D'après l'expression de Gordon-Taylor, une diminution de la température de fusion a été estimée égale à 6 ° C pour le terpolymère modifié par le DEHP et à 4 ° C pour le terpolymère modifié par le DINP. Ces valeurs théoriques sont en bon accord avec celles mesurées expérimentalement par le DSC, indiquant une bonne miscibilité du plastifiant phtalate dans les terpolymères à base de CTFE.

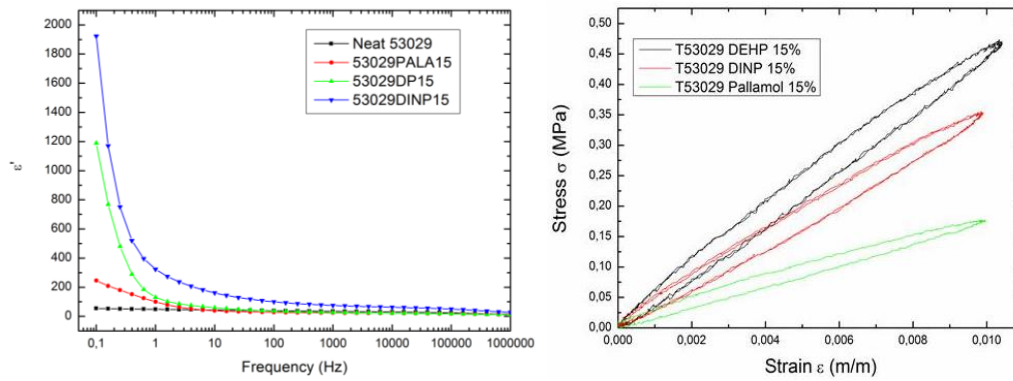


figure 41 : Permittivité diélectrique relative du P(VDF-TrFE-CTFE) sans plastifiant (noir), 15% (w / w) DEHP (rouge), 15% (w / w) Palamoll 652 (vert), 15% (w / w) DINP (bleu) et (b) Effet du plastifiant sur le module d'élasticité mécanique de la matrice fluorée.

La figure 41 montre l'évolution permittivité diélectrique relative en fonction de la fréquence des terpolymères fluorés purs et modifiés. La valeur très élevée de permittivité diélectrique mesurée à basse fréquence ne peut pas être expliquée par l'augmentation de l'enthalpie de fusion de la phase cristalline dans les terpolymères (augmentation de la cristalline phase polaire). La gamme en fréquence ainsi que les valeurs de permittivité atteintes permettent d'attribuer cette augmentation aux phénomènes de polarisation MWS. Il est intéressant de noter que dans le cas des terpolymères à base de CTFE, l'influence de l'agent plastifiant DINP est plus prononcée que l'effet du DEHP sur les propriétés diélectriques des polymères. Dans le cas du DEHP et du DINP, l'augmentation est importante et la permittivité diélectrique relative atteint 1200 à 0,1 Hz pour le DEHP et 1900 à 0,1 Hz pour le DINP. Dans le cas de Palamoll 652, l'augmentation est plus modérée avec une permittivité diélectrique relative de 200 à 0,1 Hz. Les mesures diélectriques confirment que le choix de l'agent plastifiant est d'une importance primordiale dans l'amélioration de la réponse diélectrique à basse fréquence de la matrice. Une raison possible est la plus grande interaction des terpolymères à base de CTFE avec le plastifiant DINP qui conduit à une plus grande mobilité de la chaîne polymère. En conséquence, les phénomènes MWS en sont augmentés.

La figure 41 présente les mesures mécaniques en contrainte / déformation pour le terpolymère modifié avec différents agents plastifiants. Il semble que Pallamol ait plastifié le terpolymère fluoré beaucoup plus que les agents de type phtalates. Ce point est cohérent avec la diminution importante de l'enthalpie de fusion calculée à partir des mesures DSC. Comme expliqué ci-dessus, Palamoll 652 diminue considérablement la cristallinité, conduisant à un polymère de module d'Young faible.

Pour les terpolymères modifiés par agent phtalate, l'évolution du module d'Young avec l'agent plastifiant n'est pas en accord avec la température de fusion mesurée par DSC. La température de fusion des terpolymères modifiés par le DEHP est inférieure de 3 ° C à la température de fusion du terpolymère DINP, ce qui indique que l'effet plastifiant est plus prononcé avec le DEHP qu'avec le DINP. Ainsi, le module d'élasticité des terpolymères à base de DEHP devrait être inférieur à celui des terpolymères à base de DINP. D'autre part, les mesures diélectriques confirment que la réponse diélectrique basse fréquence et les phénomènes interfaciaux sont plus prononcés dans les terpolymères à base de DINP, ce qui indique une plus grande mobilité moléculaire, qui est en accord avec un plus grand effet plastifiant des terpolymères à base DINP cette fois. Une plus grande interaction dipolaire entre les terpolymères à base de CTFE et le DINP qu'avec le DEHP ainsi qu'une cristallinité plus importante des terpolymères modifiés à l'aide du DEHP pourraient être responsables de cette contradiction.

Selon les caractérisations mécaniques et électriques et à partir des valeurs de permittivité et de module d'Young, on s'attend donc à ce que le DINP donne lieu à une déformation électrostrictive plus importante que le DEHP et le Palamoll 652.

III.3.2. Propriétés électromécaniques

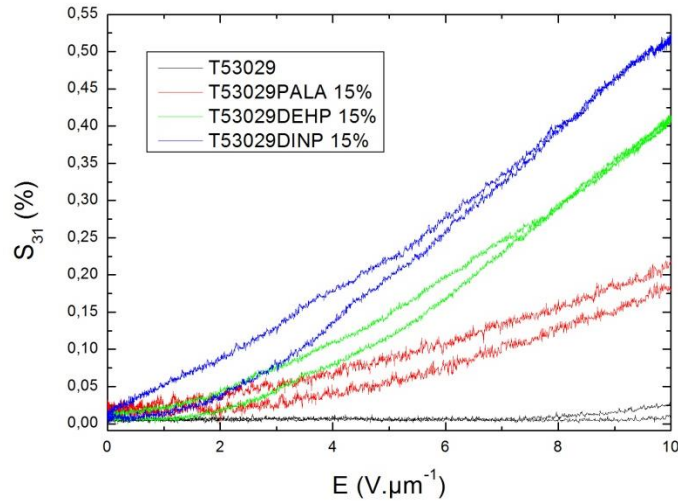


figure 42 : S_{31} mesurée pour un terpolymère P(VDF-TrFE-CTFE) avec 15% (w / w) Palamoll (vert), DEHP (rouge), DINP (bleu)

La figure 42 montre la déformation électrostrictive transversale S_{31} en fonction du champ électrique mesurée sur des terpolymères purs et modifiés. Pour un champ électrique inférieur à $10 V \cdot \mu m^{-1}$, la mesure de déformation électrostrictive de la matrice de terpolymère pur est extrêmement faible et difficile à quantifier. La figure 42 démontre que les plastifiants de type phtalate ont donné les meilleurs résultats en termes de propriétés électromécaniques des terpolymères fluorés. Pour un champ électrique appliqué de $10 V / \mu m$, la déformation transversale a été considérablement améliorée en comparaison du polymère pur, d'un facteur de 8, 16 et 20 respectivement pour Palamoll 652, DEHP et DINP.

Pour le terpolymère modifié à l'aide de DINP, une valeur de déformation transverse de $S_{31} = 0,52\%$ pour un champ électrique de $10 V / \mu m$. En calculant le ratio entre la permittivité diélectrique et le module d'élasticité des différentes formulations, une augmentation théorique d'un facteur 1,8 et 2,9 pour le plastifiant DINP par rapport au DEHP et Pallamoll 652 sont attendus. Expérimentalement, une augmentation d'un facteur 1,3 entre DINP et DEHP et de 2,6 entre DINP et Pallomoll 652 ont été mesurées. Ces valeurs sont du même ordre, et une légère différence peut provenir des incertitudes de mesure des différents phénomènes de saturation qui n'ont pas été pris en compte dans cette estimation.

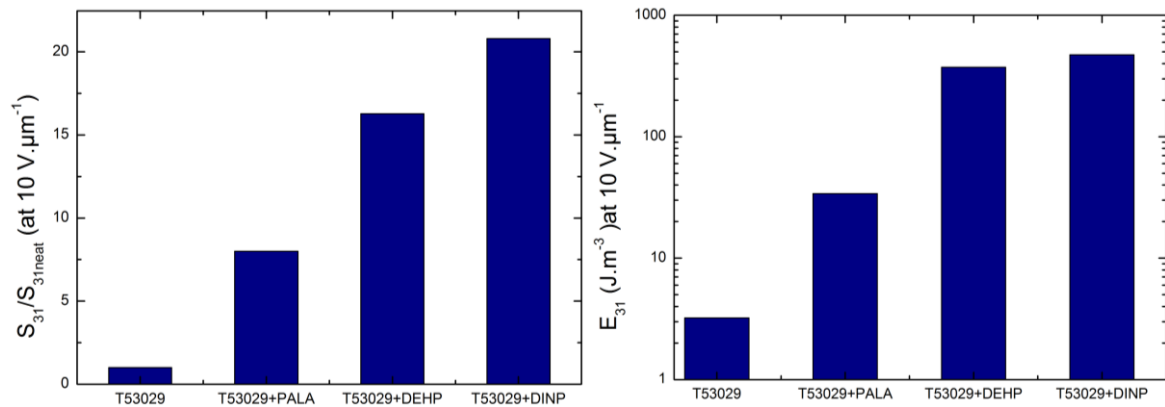


figure 43 : (à gauche) S_{31} pur à 10V / μm normalisée par rapport à la valeur du polymère et (à droite) la densité d'énergie mécanique associée.

Les densités d'énergie mécanique des terpolymères purs et modifiés à base de CTFE ont été calculées et reportées sur la figure 43. Il est intéressant de noter qu'une augmentation significative de la densité d'énergie mécanique et de déformation a été obtenue. Par exemple, le terpolymère à base de Palamoll offre une augmentation d'un facteur 10 de la densité d'énergie mécanique ainsi qu'une augmentation d'un facteur 8 de la réponse à la déformation par rapport au polymère pur. Les terpolymères à base de phtalates atteignent les meilleures densités d'énergie mécanique avec une augmentation de près de 170 fois par rapport au terpolymère à base de CTFE.

Pour des applications pratiques, le terpolymère à base de CTFE modifié avec DINP présente le meilleur compromis entre la déformation et la densité d'énergie mécanique sous un faible champ électrique. Cependant, même si l'influence est moins importante que les autres modifications, l'effet Palamoll sur les propriétés électrostrictives du terpolymère à base de CTFE est d'importance primordiale puisque ce polymère possède d'autres avantages que les plastifiants phtalates, par ex. pas de suintement et moins de toxicité.

Sur la base de ces résultats, une bonne cohérence avec les hypothèses précédentes a été révélée, confirmant que le comportement électrostrictif peut être prédit à partir d'une mesure diélectrique de faible champ électrique et d'une analyse mécanique dynamique (dans le régime linéaire).

III.4. Influence de la fraction massique de plastifiant

La discussion menée dans la section précédente a permis de définir la combinaison polymère / plastifiant la plus performante. Nous discuterons ici de l'influence de la teneur en DINP sur les propriétés physiques de la matrice ainsi que sur ces performances électriques et électrostrictives.

III.4.1. Propriétés Physiques

Une étude par DSC a permis de mettre en évidence une diminution de la température du pic de fusion à mesure que la teneur en DINP augmente. Cette diminution est quasi-linéaire (figure 44) sur toute la gamme en fraction massique de DINP étudiée. La température de la transition de fusion des terpolymères a diminué de 120 ° C pour le terpolymère pur à 116 ° C pour le polymère à 16% de DINP modifié. La diminution linéaire de la température de fusion avec la teneur en DINP est en bon accord avec la théorie basée sur l'équation de

Gordon Taylor. Ainsi, il semble que quelle que soit la teneur en DINP, jusqu'à 16% (en masse), le plastifiant est miscible avec la matrice polymère à base CTFE.

La figure 45 montre l'enthalpie de fusion de la phase cristalline des terpolymères en fonction de la fraction massique d'agent plastifiant. L'enthalpie de fusion est une image directe de la cristallinité du polymère. Il semble que, d'abord (teneur en DINP ≤ 4 % (en masse), la cristallinité diminue avant d'augmenter rapidement entre 4 % (en masse) et 8 % (en masse). Au-delà 8 % en masse l'augmentation est quasi-linéaire. Il est supposé, qu'une fois que les polymères sont suffisamment plastifiés (6 à 8% en masse de DINP), les chaînes polymères peuvent se déplacer plus librement les unes par rapport aux autres et peuvent donc favoriser la cristallisation.

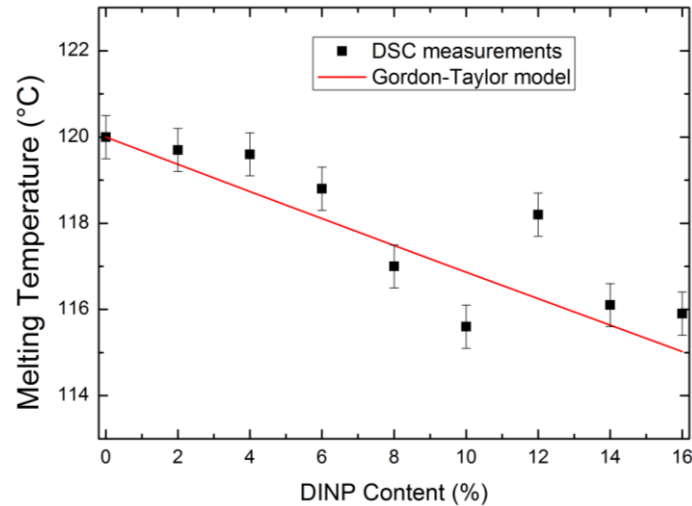


figure 44 : Température de fusion mesurée par DSC et modèle Gordon-Taylor du terpolymère en fonction de la fraction massique en DINP

Cette variation de l'enthalpie du pic de fusion est associée à une faible augmentation de la demi-largeur de pic. Cette très faible variation (~ 2 ° C) permet de conclure que l'homogénéité en taille des cristallites n'est pas modifiée par l'ajout de DINP comme plastifiant car, même s'il y a une augmentation de demi-largeur de pic, cette augmentation reste modérée.

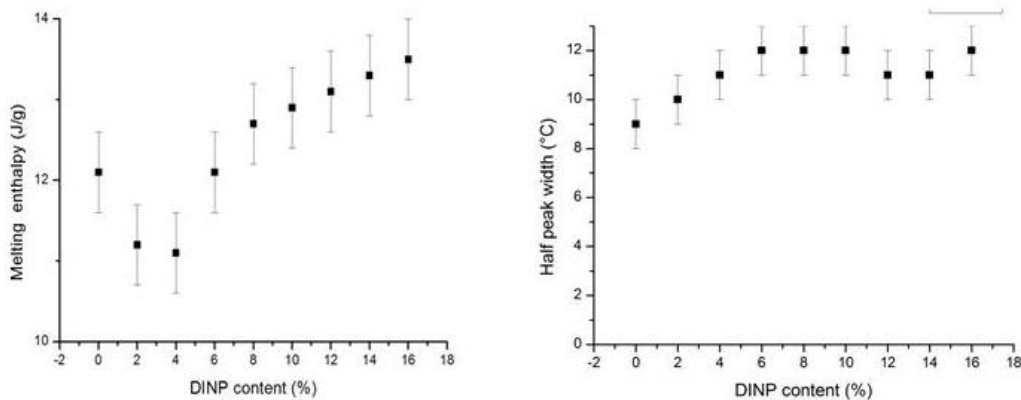


figure 45 : L'enthalpie de pic de fusion et la largeur de demi-pic (droite) des terpolymères modifiés en fonction de la fraction massique en DINP

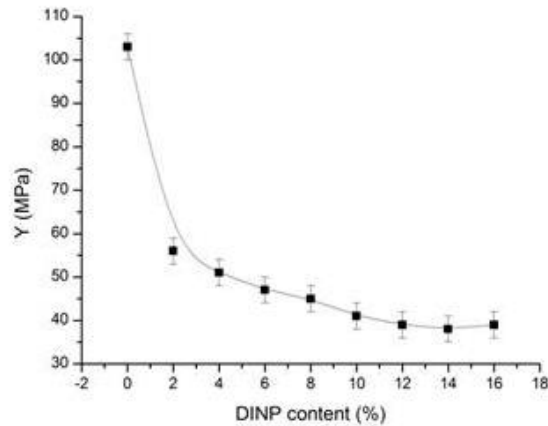


figure 46 : Module d'élasticité des terpolymères modifiés en fonction de la fraction massique de DINP

La figure 46 montre l'influence du plastifiant de type DINP sur le module d'élasticité de la matrice polymère. Une grande diminution du module d'élasticité est mise en évidence pour des fractions massiques inférieures à 2% (masse). Cette forte diminution ne peut pas être expliquée par la diminution de l'enthalpie de fusion et doit être attribuée principalement à l'augmentation de la mobilité moléculaire de la chaîne polymère. Au-dessus de 2% (en masse), la diminution du module d'Young est moins marquée avant d'atteindre un plateau à 39 MPa pour une teneur en DINP allant jusqu'à 10% (en masse).

La saturation du module d'élasticité avec l'augmentation de la teneur en DINP a été attribuée à la saturation de la mobilité moléculaire du polymère au-delà de 4% d'agent plastifiant. Ce point est cohérent avec la saturation de la largeur du demi-pic et l'enthalpie de fusion déduite des mesures de DSC. En effet, du point de vue de la loi de mélange, le module d'élasticité doit diminuer à mesure que la quantité de DINP augmente. Cependant, la cristallinité du polymère (proportionnelle à l'enthalpie de fusion) augmente de 5,2% à mesure que l'on ajoute le DINP. Cette augmentation de la cristallinité tend vers une augmentation du module d'élasticité de la matrice avec l'ajout de DINP. Il semble donc que ces effets se compensent et conduisent à une saturation du module d'élasticité pour une teneur en DINP supérieure à 10% (en masse).

III.4.2. Propriétés électriques

III.4.2.1. Mesures sous faibles champs électriques

Les propriétés diélectriques mesurées par BDS ont été reportées en figure 47. La permittivité diélectrique des terpolymères plastifiés augmentent de manière significative à basse fréquence. Sur la figure 47, est reportée l'évolution de la permittivité à 0.1 Hz en fonction de la fraction massique de DINP. Il est clairement mis en évidence une augmentation exponentielle avec la fraction massique.

Il est intéressant de prêter une attention particulière à l'évolution de permittivité diélectrique à haute fréquence en fonction de la teneur en DINP. La permittivité diélectrique à haute fréquence diminue jusqu'à une teneur en DINP de 8% puis sature. Ce comportement semble lié à l'effet DINP sur l'évolution du module d'élasticité du terpolymère avec l'agent plastifiant. En effet, au-delà d'une fraction massique de 8%, le nombre de dipôles responsables de la haute valeur de cristallinité diminue à mesure que la teneur en DINP

augmente, mais l'effet est compensé par l'augmentation fraction de phase cristalline de la matrice fluorée.

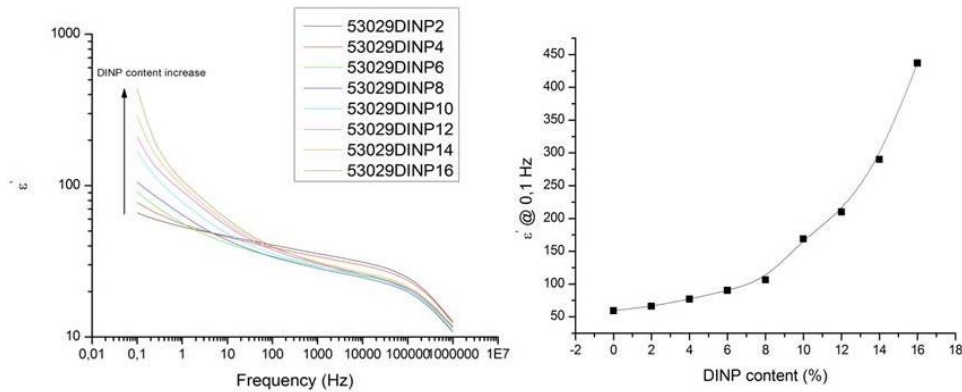


figure 47 : (à gauche) La permittivité relative en fonction de la fréquence et (à droite) La permittivité relative à 0,1 Hz du P(VDF-TrFE-CTFE) plastifié en fonction de la fraction massique de DINP

Le formalisme des pertes diélectriques ($\tan \delta$) a été utilisé pour vérifier l'influence de la fraction massique de DINP sur la relaxation diélectrique des entités dipolaires de la matrice polymère à base de CTFE:

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$$

Équation 35

Où ε'' et ε' sont respectivement la partie imaginaire et la partie réelle de la permittivité diélectrique.

Or, la conduction ionique des polymères au-dessus de leur température de transition vitreuse augmente les pertes diélectriques mesurées:

$$\varepsilon'' = \varepsilon_{dipol} + \varepsilon_{conductivity}$$

Équation 36

Ainsi, il est difficile à partir des mesures directes d'extraire la dépendance en fréquence des relaxations diélectriques à basse fréquence dans les polymères semi-cristallins puisque la réponse est la somme des pertes de relaxation dipolaires (ce que l'on souhaite quantifier) et de la conductivité ionique (effet néfaste). Comme la conductivité ionique n'affecte pas la partie réelle de la permittivité diélectrique, un moyen facile d'éviter les pertes liées à la conductivité ionique est d'utiliser la transformée mathématique de Kramer-Kronig à partir de la partie réelle de ε (équation 37) [54]:

$$\varepsilon'' = -\frac{\pi}{2} \frac{d\varepsilon'}{d \ln(2\pi f)}$$

Équation 37

Où ε' est la partie réelle de la permittivité diélectrique et f est la fréquence.

La figure 48 présente un exemple des pertes diélectriques d'un terpolymère à base de DINP à 16% mesurées et calculées à partir de la partie réelle de la permittivité diélectrique.

Pour les mesures directes, seules deux relaxations sont clairement distinguables. La relaxation à haute fréquence est une relaxation dipolaire et elle est attribuée à la manifestation diélectrique de la transition vitreuse qui influence le comportement relaxeur ferroélectrique du terpolymère fluoré. La relaxation à basse fréquence est liée aux phénomènes interfaciaux (MWS) et à la conduction ionique. La dépendance à basse fréquence des pertes diélectriques calculées à partir de la transformée de Kramers-Kronig est assez différente tandis que la réponse à haute fréquence reste inchangée en comparaison des mesures directes. Les pertes diélectriques à basse fréquence sont fortement réduites, indiquant une conductivité ionique élevée dans ce type d'échantillon. A l'aide de cette méthode, deux modes de relaxations dipolaires apparaissent à basse fréquence. A la fréquence la plus basse, l'augmentation des pertes dipolaires a été attribuée aux charges piégées aux hétérogénéités du polymère semi-cristallin conduisant à un effet dit de Maxwell-Wagner-Sillars (polarisation mésoscopique).

La suppression de la conductivité ionique met en évidence un processus de relaxation dipolaire à 10 Hz. Dans les polymères semi-cristallins, ce type de processus de relaxation est généralement attribué à la manifestation diélectrique de la transition vitreuse d'une phase amorphe contrainte de mobilité moléculaire réduite. Ainsi, il est montré que la transformée de Kramers-Kronig est un outil puissant pour l'étude de la dynamique moléculaire dans de tels composites à base de plastifiants.

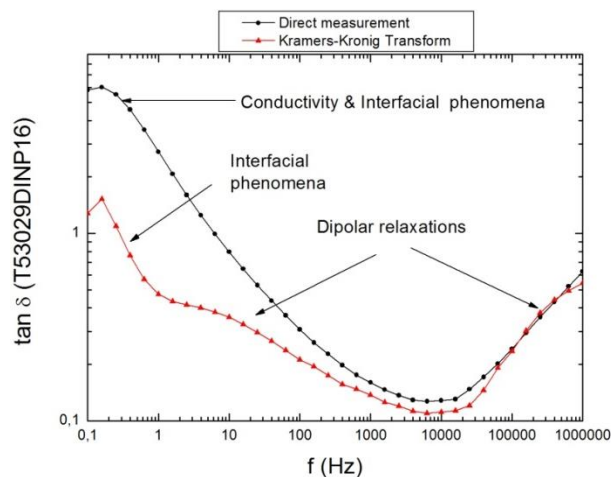


figure 48 : Pertes diélectriques mesurées et calculées (Kramer-Kronig) pour un terpolymère à 16% de DINP en fonction de la fréquence

Les pertes diélectriques des terpolymères à base de DINP calculées à partir de la transformée de Kramer-Kronig sont présentées figure 49. La relaxation à haute température associée à la transition vitreuse (mode α) est légèrement décalée vers une fréquence plus élevée avec l'augmentation du DINP. Ceci est en bon accord avec une augmentation de la mobilité moléculaire des chaînes polymères à mesure que la teneur en plastifiant augmente. Cependant à température ambiante, l'influence de la teneur en DINP sur la position fréquentielle du mode α est faible (inférieure à 1 décade). Ceci pourrait s'expliquer par le fait qu'à température ambiante (bien au-dessus de la transition vitreuse), les entités dipolaires du polymère ont déjà un volume libre élevé.

L'influence majeure apparaît pour les relaxations diélectriques à basse fréquence. En effet, le mode α' associé à la phase amorphe contrainte est fortement influencé par la teneur en DINP. Le DINP tend à augmenter de façon remarquable la mobilité moléculaire des entités dipolaires du mode α' . Pour les terpolymères à base de DINP pur ou à faible teneur, la mobilité moléculaire dans la phase amorphe contrainte est trop faible pour permettre aux charges de migrer dans la phase. Pour les polymères à base de DINP à haute teneur, la

mobilité moléculaire permet la migration de charge dans la phase amorphe contrainte. La relaxation MWS en est influencée dans la même proportion que le processus mode α' . Comme la relaxation MWS est liée à des charges piégées aux frontières entre la phase amorphe et la phase cristalline, un changement dans la mobilité moléculaire de la phase amorphe contrainte est supposé influencer le processus de relaxation MWS. Ce processus est fortement dépendant du gradient de permittivité diélectrique et des conductivités entre deux phases, et ces paramètres sont fortement affectés par la teneur en DINP.

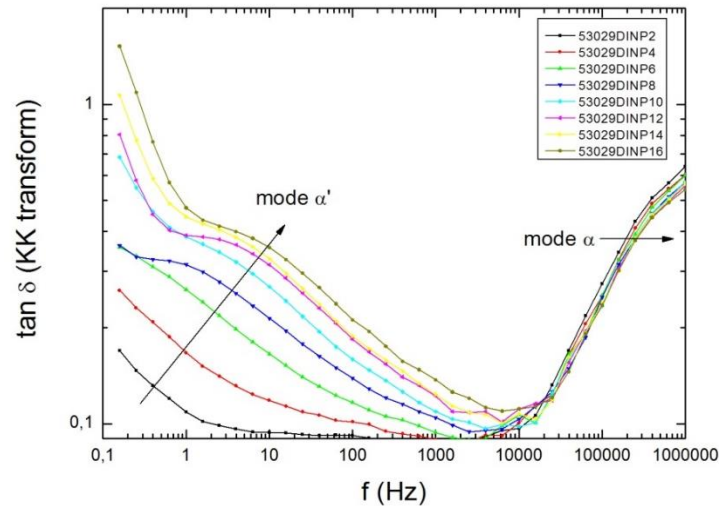


figure 49 : Pertes diélectriques calculées à partir de la transformation de Kramer-Kronig en fonction de la teneur en DINP.

III.4.2.2. Mesures sous forts champs électriques

La figure 50 présente le courant en fonction du champ électrique mesuré pour les terpolymères fluorés plastifiés à différents taux de DINP. Pour une faible teneur en DINP, le courant présente un comportement capacitif avec de faibles pertes dont la conductivité ohmique peut être dérivée de la pente des données $I(E)$. Les pertes augmentent avec une augmentation de la teneur en DINP jusqu'à 12% de polymères à base de DINP. Au-delà de cette fraction massique en plastifiant, les pertes diminuent.

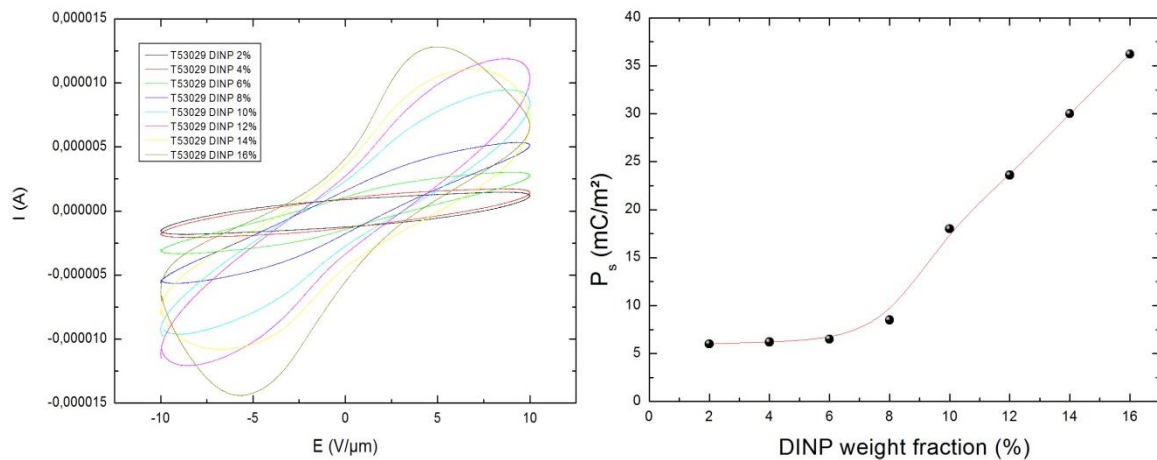


figure 50 : (à gauche) Mesures du courant en fonction du champ électrique (100 mHz) et déplacement diélectrique (à droite) calculé à $10V/\mu m$ en fonction du taux massique de DINP.

Le déplacement diélectrique (Ps) à une fréquence de 100 mHz et un champ électrique de 10 V/ μm a été calculé à partir des courbes I (E) après soustraction du modèle linéaire de la conduction ohmique. On trouve que Ps augmente légèrement jusqu'à une teneur en DINP de 8%. Cette tendance devient plus prononcée et atteint 37 mC/m² pour 16% de DINP.

L'évolution de Ps en fonction de la fraction massique de DINP est en accord avec l'évolution de la permittivité diélectrique mesurée sous faible champ électrique (BDS).

A haute teneur en DINP, les courbes I (E) ont l'apparence du courant d'un matériau ferroélectrique. Mais il faut garder à l'esprit que dans cette étude, nous utilisons un modèle linéaire pour décrire la conduction ohmique dans les terpolymères plastifiés. Une étude préliminaire sur le courant continu dans des terpolymères plastifiés invalide cette hypothèse et tend à montrer que la conduction ohmique est non linéaire et sature à partir d'un certain champ électrique. Ainsi, en prenant en compte une conductivité non linéaire, la courbe I (E) n'est plus de type ferroélectrique mais capacitive. L'étude du comportement conducteur dans les terpolymères ferroélectriques relaxeurs modifiés par plastifiant nécessite plus d'approfondissement puisqu'il régit la polarisation MWS et donc la réponse électromécanique du polymère à basses fréquences.

III.4.2.3. Rigidité diélectrique

La résistance au claquage diélectrique a été mesurée avec 36 échantillons pour chaque type de terpolymère P (VDF-TrFE-CTFE) modifié par un agent plastifiant. Les résultats de l'analyse de probabilité de Weibull de la résistance au claquage diélectrique mesurée pour le terpolymère pur et le terpolymère P (VDF-TrFE-CTFE) modifié sont présentés sur la *figure 51*. Comme représenté, une diminution de la résistance au claquage diélectrique a été observée avec une charge accrue de DEHP. Pour le terpolymère pur, la résistance au claquage diélectrique a une valeur aussi élevée que 269 MV / m et diminue à 207 MV / m pour le terpolymère avec une charge de DEHP de 10% en poids. Une diminution plus prononcée de la résistance au claquage diélectrique est observée pour une fraction massique 15% de DEHP. Une telle diminution de la résistance au claquage accompagne toujours l'augmentation de la permittivité diélectrique pour les matériaux composites.

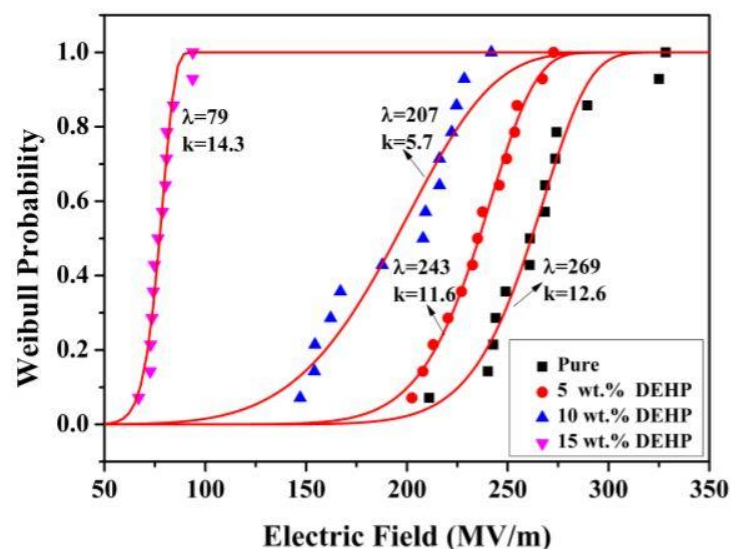


figure 51 : Analyse de probabilité de Weibull de la résistance au claquage diélectrique mesurée pour le terpolymère pur et les terpolymère P (VDF-TrFE-CTFE) modifiés

Tout d'abord, comme nous l'avons vu dans la section précédente, le plastifiant introduit améliore la mobilité des chaînes polymères et améliore de manière similaire la mobilité des porteurs de charge; Deuxièmement, la conductivité électrique plus élevée du plastifiant par rapport au terpolymère tend à augmenter la conductivité globale du terpolymère modifié par le plastifiant; De plus, le terpolymère est semi-cristallin, c'est un matériau biphasique par nature et la région interfaciale dont la mobilité moléculaire a été augmentée par l'effet du plastifiant tend à augmenter encore l'hétérogénéité du système polymère, entraînant de fait une augmentation de la non-uniformité de la distribution du champ électrique dans le terpolymère.

Tous ces facteurs conduisent à la réduction de la résistance au claquage diélectrique avec une augmentation de la charge d'agent plastifiant. Cependant, même avec un taux de charge important, et contrairement aux composites réalisés à partir de charges inorganiques, la résistance au claquage des terpolymères modifiés par le plastifiant n'est pas réduite à un niveau très bas. L'introduction du plastifiant a fortement augmenté la permittivité diélectrique basse fréquence, et plus important encore, une résistance à la rupture aussi élevée que possible a été obtenue, ce qui est favorable à l'application électromécanique des polymères électrostrictifs et répond aux verrous technologiques induits par les matériaux composites à particules dispersées.

III.4.3. Propriétés électrostrictives

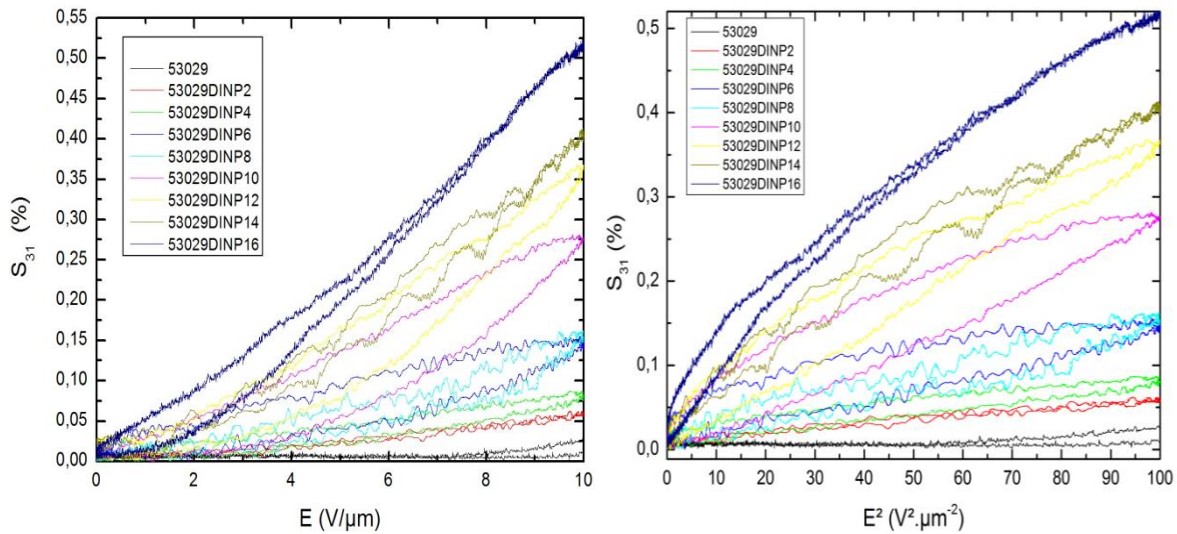


figure 52 : (gauche) Déformation transversale par rapport au champ électrique et déformation transversale (droite) par rapport au carré du champ électrique pour les terpolymères à base de DINP.

La figure 52 présente les déformations transversales obtenues pour les terpolymères plastifiés à base de DINP. Comme attendu, une forte augmentation de la réponse électrostrictive des polymères en fonction de la teneur en DINP a été observée. La première augmentation de la déformation transversale, pour une teneur en DINP < 6 %, peut être attribuée à la diminution du module d'Young (permittivité quasi constante sur cette plage). Une forte augmentation à partir de 8% en masse est mise en évidence. Cette augmentation importante des propriétés électromécaniques est principalement liée à une forte augmentation de la permittivité, le module d'élasticité étant constant dans cette gamme en DINP.

L'aire des courbes de déplacement transverse sous champ électrique de la figure 52 est une image des pertes (électriques et mécaniques). Il est montré que les pertes ont augmenté jusqu'à une teneur en DINP de 10-12% (masse), puis ont diminué. Un tel effet est cohérent

avec l'évolution des pertes diélectriques associées à la conductivité ionique rencontrées dans les mesures diélectriques et électriques. À une fréquence de 100 mHz, il semble que les pertes électromécaniques soient principalement attribuables aux pertes électriques.

Les déformations transversales ont été tracées en fonction du carré du champ électrique afin de vérifier la dépendance quadratique attendue du phénomène d'électrostriction à grandeurs physiques constantes. Jusqu'à une teneur en plastifiant de 4% en masse, l'évolution de S_{31} est linéaire avec le carré du champ électrique, reflétant une dépendance quadratique de la déformation électrostrictive avec le champ électrique et donc un coefficient d'électrostriction constant. Lorsque la teneur en DINP a augmenté au-dessus de 4%, le comportement non quadratique de la déformation électrostrictive est de plus en plus prononcé. Cela est consistant avec un phénomène de saturation des entités dipolaires impliquées dans le processus MWS qui conduit à une diminution de la permittivité diélectrique sous champs électriques élevés.

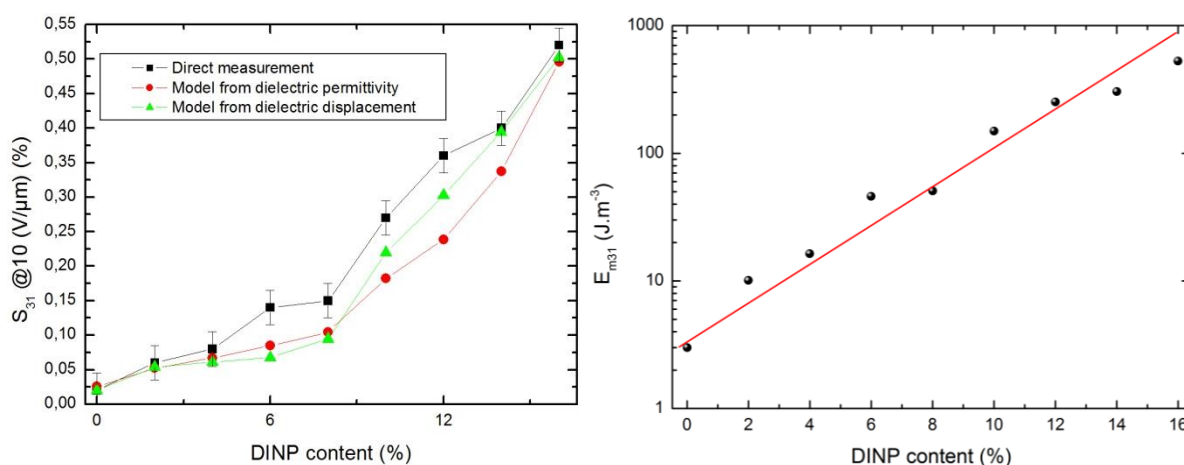


figure 53 : (à gauche) Déformation transversale mesurée à $10\text{V} / \mu\text{m}$ et 100 mHz (mesures directes et des modèles) et (à droite) densité d'énergie mécanique à $10\text{V} / \mu\text{m}$ en fonction de la fraction massique en DINP

La déformation électrostrictive mesurée à un champ électrique appliqué de $10\text{V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ est représentée sur la figure 53 en fonction de la teneur en DINP. Ces valeurs ont ensuite été comparées à la déformation prévue calculée à partir de la permittivité diélectrique mesurée à champ électrique faible (BDS) et du déplacement diélectrique mesuré à forts champs électriques (courbes $I(E)$). Les deux modèles décrivent bien l'évolution de S_{31} en fonction de la teneur en DINP. Cependant, les valeurs de déplacement déduites à partir des mesures sous champ électrique élevé (modèle du déplacement diélectrique) semblent plus proches des valeurs mesurées.

Une telle amélioration des performances électrostrictives de ces terpolymères modifiés par du DINP peut également être exprimée en termes de couplage électromécanique en utilisant le coefficient de couplage k du matériau proposé. Ce coefficient est défini comme la racine carrée de l'énergie mécanique sur l'énergie totale (sans perte):

$$k_{31} = \sqrt{\frac{E_m}{E_m + E_s}} = \sqrt{\frac{YS_{31}^2}{YS_{31}^2 + \epsilon_{33}E^2}} \quad \text{Équation 38}$$

où S_{31} , Y et ϵ_{33} sont la déformation transversale, le module d'Young et la permittivité diélectrique respectivement.

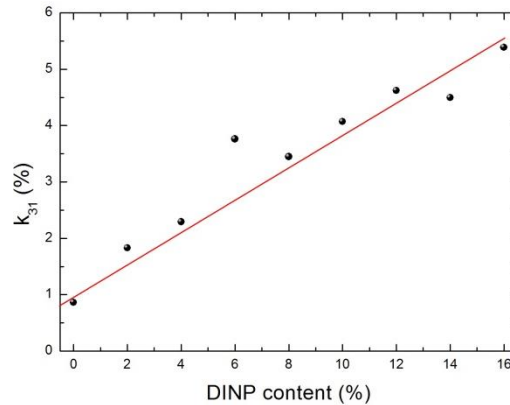


figure 54 : Coefficient de couplage transversal k_{31} à $10V / \mu m$ en fonction de la fraction massique de DINP, mesures directes (ligne pointillée) et de la modélisation linéaire (ligne continue)

Une relation linéaire du facteur de couplage k et de la teneur en DINP a été démontrée. Pour un même champ électrique, cette modification simple de la matrice polymère a permis un gain d'un facteur 5 du coefficient de couplage.

III.4.4. Conclusion

Basé sur la nature hétérogène du terpolymère semi-cristallin et le rôle important que joue la polarisation d'interface pour la réponse diélectrique et électromécanique, un plastifiant moléculaire a été introduit dans un terpolymère électrostrictif pour former un composite polymère entièrement organique avec des performances électromécaniques améliorées. Les résultats expérimentaux indiquent que le plastifiant introduit augmente le volume libre du terpolymère et augmente la mobilité des chaînes polymères. En conséquence, plus de porteurs de charge sont piégés dans la région d'interface élargie entre la région amorphe et la région cristalline, conduisant à une permittivité diélectrique considérablement augmentée à basse fréquence en raison de la polarisation interfaciale favorisée et de la résistance au claquage diélectrique modérément diminuée. De plus, par effet de plastification, le terpolymère devient plus souple (module d'élasticité plus faible).

Sur la base de cette modification des propriétés du terpolymère avec le plastifiant, des terpolymères ayant des performances électromécaniques hautement améliorées ont été obtenus. Les terpolymères modifiés par un plastifiant présentent une déformation induite par le champ et une densité d'énergie élastique près de 200 fois plus élevées que le terpolymère P(VDF-TrFE-CTFE) pur qui est le matériau électrostrictif organique présentant la plus haute densité d'énergie mécanique et le meilleur compromis force/déplacement en vue d'applications.

Un phénomène de saturation de la déformation induite par le champ électrique se produit pour des taux de charges supérieurs à 10% en masse. Ce phénomène est associé à l'apparition précoce d'un comportement de saturation diélectrique sous un champ électrique modérément faible en présence d'agent plastifiant. En résumé, la modification du terpolymère électrostrictif avec le plastifiant fournit un moyen prometteur, simple et peu coûteux afin de réaliser un polymère électroactif entièrement organique avec des propriétés électromécaniques améliorées.

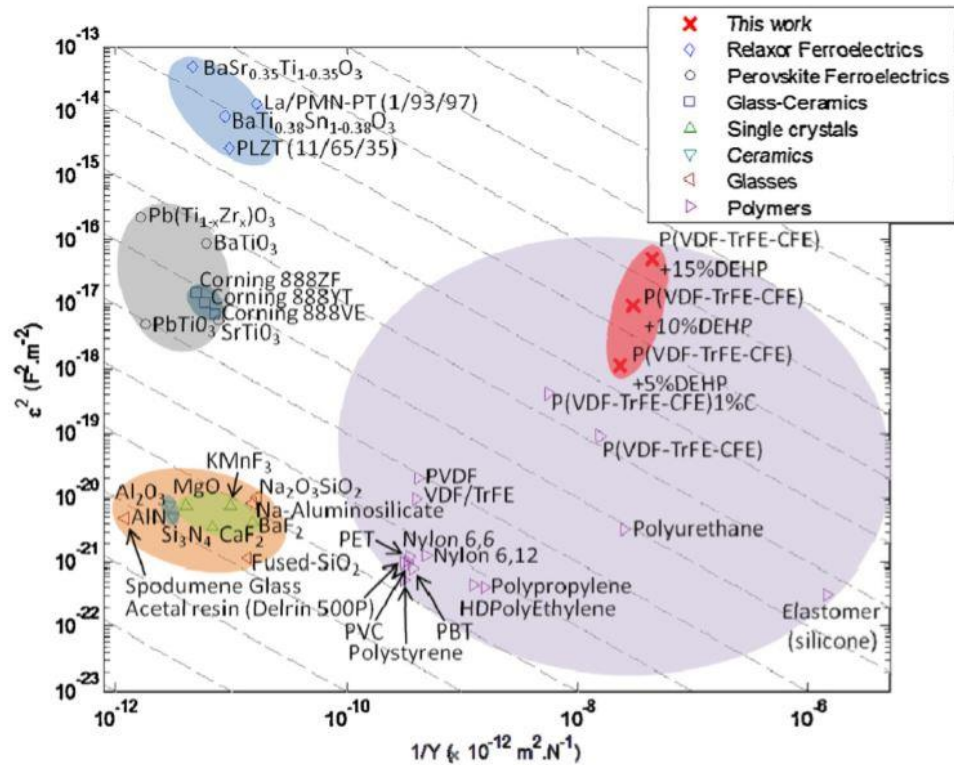


figure 55 : figure de mérite des propriétés électrostrictives de matériaux organiques et inorganiques

En outre, à partir de l'expression de l'énergie mécanique et en supposant que la contrainte est induite par l'effet de Maxwell (cf. section précédente), il est possible de comparer le matériau proposé avec d'autres en considérant la valeur de figure de mérite (FOM) définie comme :

$$FOM = \frac{\epsilon^2}{Y} \quad \text{Équation 39}$$

Une comparaison de ce facteur de mérite est présentée en *figure 55*, il est clair que les terpolymères plastifiés (en rouge) surpassent tous les matériaux considérés (FoM constant représenté en pointillés), y compris les céramiques relaxeurs ferroélectriques, de plusieurs ordres de grandeur faisant de ces nouveaux matériaux des candidats de choix incontournables dans des systèmes électromécaniques de grandes déformations et basses fréquences.

De cette étude il est possible de définir un matériau optimal en vue d'applications qui présente à la fois un très grand coefficient d'électrostriction, une grande densité d'énergie mécanique et un champ de claquage élevé permettant de maximiser tous les paramètres physiques responsables du phénomène d'électrostriction des polymères diélectriques. Les mélanges tout organique PVDF-TrFE-CTFE)/DINP chargés à 10% en masse serviront donc de brique technologiques pour les applications développées dans les sections suivantes.

Les composites ferroélectriques: Des capteurs hautement intégrables aux structures

Cette partie du mémoire vise à présenter les activités de recherche réalisées autour de la thématique des matériaux à couplages électromécaniques pour des applications capteurs souples et intégrables. Cette partie de mes activités de recherche est dans la continuité des activités menées depuis ma thèse (au CIRIMAT) sur les composites piézoélectriques (relation structure-propriétés). Les activités de recherche et l'environnement du LGEF m'ont permis de poursuivre ces études et comme nous le verrons dans les sections à monter cette brique technologique à des niveaux de TRL assez importants et en collaboration avec un partenaire industriel. Il est à noter la forte collaboration sur cette thématique avec le Laboratoire de Physique des Polymères (PhyPol) du CIRIMAT de Toulouse. De par l'origine de ce projet de recherche, la continuité et l'expertise acquise au cours des différents développements (à partir du niveau de TRLO) et des perspectives ouvertes par les nouvelles techniques de fabrication additive, cette partie de la recherche que je mène au LGEF représente une part importante (passée et future) dans ma carrière.

Contributeurs associés: Dr. P-J. Cottinet, Dr. M-Q. Le

Thèses associées : Dr. Y. Hebrard, Dr. F. Ganet

I. Introduction

Les capteurs ferroélectriques se trouvent dans un grand nombre d'applications, passant de l'automobile à la défense. Généralement les capteurs sont basés sur l'utilisation de céramique massive. Mais celles-ci souffrent d'un grand nombre d'inconvénients comme leurs fragilités, une intégration complexe, ainsi que leur coût de mise en œuvre. Des matériaux organiques sont disponibles à base de matrice fluorée, mais leur procédure de polarisation est délicate car il faut travailler proche du champ de rupture diélectrique. De plus, le coût de ces matériaux est important et la tenue en température assez limitée, ce qui représente un frein pour beaucoup d'applications. Le développement de composite basé sur une approche organique-inorganique pourrait apporter une solution au problème, grâce à leurs propriétés spécifiques. Cette partie est dédiée aux actions de recherche que j'ai menées sur cette thématique autour des niveaux de TRL bas comme le développement des matériaux et les caractérisations de ses propriétés.

Dans le but de comprendre le choix technologique fait par le LGEF, cette partie est dédiée dans un premier temps à présenter les technologies de capteurs pour effectuer des mesures vibratoire avec leurs avantages et leurs inconvénients. Puis une introduction à la solution proposée basée sur le développement de composite organique-inorganique pour répondre aux besoins exprimés par le monde industriel.

II. Contexte et état de l'art application aux capteurs de vibrations

Il existe globalement quatre types de capteurs pour la mesure de vibrations (piézoélectrique, piézo-résistif, capacitif et électromagnétique) couvrant la grande majorité des applications. Leur principe de fonctionnement n'est généralement pas très différent et

repose sur le concept d'une masse suspendue par un ressort. Le *Tableau 12* résume les principaux avantages et limitations de chacune des familles de capteurs.

Pour réaliser le choix d'une famille de capteurs de vibrations il existe des critères incontournables en fonction de l'application envisagée :

- la sensibilité
- la gamme de mesure
- la température d'utilisation
- la masse
- les dimensions
- le prix
- la bande passante
- facilité d'intégration

Afin de faciliter la comparaison des technologies de capteurs le *Tableau 13* résume les principales caractéristiques des différentes technologies.

Tableau 12 : Les principales technologies

Type	Principaux avantages	Principales limitations	Domaine d'application privilégié
<i>Piézoélectrique</i>	+ Utilisable à haute température (jusqu'à 700°C) + Coût généralement peu élevé (entre 200€ et 600€ pour les plus courants) + Large échelle de mesure (10 ⁻⁵ g à 10 ⁵ g) + Sensible aux vibrations de faible amplitude + Faible encombrement + Réponse en fréquence étendue de 0.5Hz à 40kHz	- Ne passe pas la composante continue - Peu adapté aux chocs pyrotechniques au-delà de 100 000g	<ul style="list-style-type: none"> ● Phénomènes vibratoires impulsionnels ou non ● Caractérisation du comportement de structures et d'équipements ● Mesures à hautes températures ● Mesures sismiques ● Mesures de chocs ● Phénomènes vibratoires basse fréquence (analyse de confort vibratoire).
<i>Piézorésistif</i>	+ Passe la composante continue + Faible encombrement + Adapté à la mesure de chocs de haute amplitude (supérieure à 100 000g)	- Température inférieure à 130°C - Coût plus élevé que le piézoélectrique - Moins sensible aux faibles niveaux que le piézoélectrique	<ul style="list-style-type: none"> ● Mesures d'accélération de faible amplitude et de vibration basse fréquence (jusqu'à quelques kHz) ● Mesure de chocs ● Caractérisations d'équipements et de structures (mesure quasi-statique) : comportement de véhicules lors d'essais routiers, crashes-test, etc.
<i>Capacitif</i>	+ Passe la composante continue + Signal de sortie élevée (4V en pleine échelle contre 400mV pour le piézorésistif) + Peu sensible à la température + Robuste	- Température inférieure à 130°C - Echelle de mesure limitée (inférieure à 1 000g) - Limitations en fréquence (pas plus de quelques centaines de Hz)	<ul style="list-style-type: none"> ● Phénomènes vibratoires de faible amplitude et de base fréquence, acceptant des surcharges ponctuelles importantes. ● Mesure d'accélération statique et quasi-statique (comportement de véhicules sur routes ou sur bancs, comportement d'ouvrages d'art, etc.)
<i>Electromag</i>	+ Passe la composante continue + Résolution très élevée	- Coût (entre 2 000€ et 3 000€) - Fragilité	<ul style="list-style-type: none"> ● Mesures de faible amplitude et de phénomènes inertiels basse fréquence.

Les composites ferroélectriques : Des capteurs hautement intégrables aux structures

	(jusqu'à 10^{-6} g) + Signal de sortie élevé	- Encombrement - Température inférieure à 150°C	• Exemples : correction de trajectoire, stabilisation de plates-formes, etc.
--	---	--	--

Tableau 13 : Principales caractéristiques

Type	Capacitif	Piézoélectrique	Piézorésistif	Electromagnétique
Dimensions	Moyennes	Faibles	Faibles	Importantes
Gamme de température	Moyenne	Elevée	Moyenne	Moyenne
Sensibilité aux faibles niveaux	Moyenne	Moyenne	Faible	Elevé
Coût	Moyen	Moyen	Moyen	Elevé
Echelle de mesure	Limitée	Très large	Large	Limitée
Résistance aux chocs	Très élevée	Très élevée	Moyenne	Faible
Température max.	Basse	Elevée	Basse	Moyenne
Sensibilité à la température	Faible	Moyenne	Moyenne	Faible
Bande passante	Moyenne	Importante	Importante	Faible

Les acteurs du marché sont à la recherche de solutions disposant d'une bande en fréquence importante avec un coût économique relativement faible, afin de pouvoir intégrer des nouvelles fonctionnalités sur différents types de structures (rigide, flexible, acier, polymère, etc.) sans pour autant changer le design de pièce qui peuvent engendrer des dépenses importantes.

La figure 56 donne une représentation schématique du coût des technologies de capteurs en fonction de la bande de fréquence. On peut noter le vide technologique de solutions permettant de disposer d'une fonction avec une bande passante importante et un coût modéré. En effet les accéléromètres piézoélectriques ont un coût supérieur à 100 € sans le système de conditionnement du signal. A l'inverse les accéléromètres de type MEMS à variation de capacité sont relativement bon marché mais dispose d'une bande passante limitée. De plus les deux technologies sont complexes à mettre en œuvre sur des structures flexibles ou non planes en raison de leur rigidité propre.

Ces observations sont en accord avec le développement de la plastronique qui requiert le développement de matériaux électroactifs pour apporter de nouvelles fonctionnalités aux produits. L'ensemble de ces remarques ont conduit donc au développement d'un matériau piézoélectrique sous forme de composite organique-inorganique.

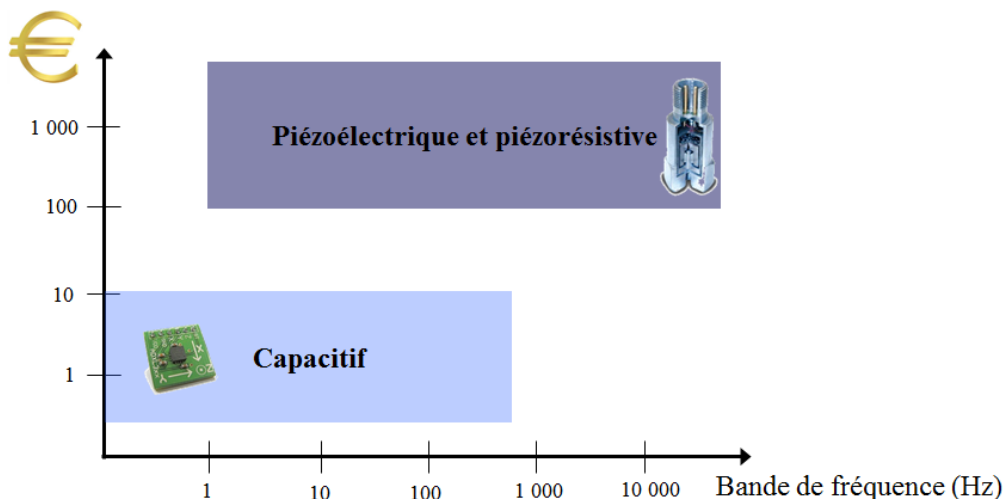


figure 56 : Illustration de l'état de l'art des capteurs de vibrations

III. Mise en œuvre de composite organique-inorganique

III.1. Qu'est-ce qu'un composite ferroélectrique ?

Les composites piézoélectriques sont une alternative à l'utilisation des céramiques ferroélectriques (PZT, BaTiO₃) en alliant la mise en œuvre aisée, un coût relativement faible et les bonnes propriétés mécaniques des polymères aux fortes propriétés électroactives des céramiques. Les premiers composites piézoélectriques furent élaborés dès 1976 par Furukawa et al. [55] sur des composites Epoxy/PZT microniques. Cependant les taux de charges nécessaires pour obtenir des propriétés électroactives étant souvent élevés, l'utilisation de nanoparticules dispersées de manière homogène dans la matrice est une alternative à la dégradation des propriétés mécaniques du composite induite par des charges microniques. En effet les céramiques piézoélectriques sont des matériaux à forts coefficients piézoélectriques qui sont généralement proche de 100pC/N. La stabilité thermique des propriétés piézoélectriques de ces matériaux, souvent supérieure à 130°C, et les faibles champs électriques nécessaires pour polariser les céramiques rendent ces matériaux très attractifs pour leur utilisation dans des applications de type transducteur. Cependant, la densité des céramiques (supérieure à 6g.cm⁻³), la difficulté de mise en œuvre sur de grandes surfaces et leur fragilité mécanique sont un frein à toute utilisation de ces matériaux pour des applications à la détection de chocs supérieurs à 1J ou de capteur de grandeurs mécanique faible coût. Récemment des matériaux composites créant une synergie entre les fortes propriétés électriques des céramiques aux propriétés mécaniques des polymères (mise en œuvre, résistance à l'impact) ont été développés [34].

Pour résumer les composites piézoélectriques sont une classe de matériaux fonctionnels consistant en une phase active (matériau piézoélectrique) dispersée dans une phase non active (matrice polymère) afin de former différents types de connectivité. Ces matériaux électroactifs permettent de créer une synergie entre les propriétés mécaniques des polymères et leur facilité de mise en œuvre et les propriétés de conversion électromécaniques des céramiques inorganiques. Le choix d'un couple Céramique/Polymère permet de moduler les propriétés en accord avec les contraintes liées à l'utilisation finale (contraintes thermiques, mécaniques, environnementales, etc.).

Dans le but de rendre compte des relations inter-spatiales dans un matériau multiphasique, Newnham et al. [56] ont proposé un concept basé sur la connectivité des phases constitutives (*figure 57*). Dans un système bi-phasique, chaque phase peut-être connectée en 1, 2 ou 3 dimensions. Le concept de connectivité est alors représenté par 2 nombres indiquant le degré de connectivité des particules et de la matrice. Il existe 10 combinaisons possibles de connectivité associée à ce modèle. Cependant, les plus utilisées d'un point de vue pratique sont la connectivité 1-3 (applications sonar) et la connectivité 0-3 (particules dispersées de manière homogène dans la matrice polymère). Le paramètre de connectivité est primordial car il contrôle les différentes propriétés physiques (mécaniques, électroactives, diélectriques) des composites piézoélectriques. La connectivité du composite est à choisir selon le type d'application visée. L'avantage du composite 0-3 repose sur sa facilité de mise en œuvre et au nombre important de couples particule/matrice répondant aux différents types d'applications.

La connectivité 0-3 présente en outre l'avantage de pouvoir conserver une certaine ductilité mécanique du composite (avantage de la matrice polymère) tout en conférant des propriétés piézoélectriques tout à fait acceptables dans les domaines d'applications des

capteurs (souvent supérieures aux céramiques lors de mesures en tension). Un autre avantage majeur, est la grande bande passante (avantage des céramiques) de ce type de matériau actif dans des applications de types capteurs de vibrations. La réponse électromécanique des composites piézoélectriques en connectivité 0-3 est bien inférieure aux connectivités de type 1-3 ou 3-3 dans lesquelles un réseau 3D de céramiques est établi dans le composite toutefois l'excellente synergie entre les propriétés mécaniques et de mise en forme de la matrice et les propriétés actives des charges permettent d'intégrer une fonctionnalité électroactive aux polymères conventionnels sans en altérer la structure. Au vue des avantages inhérents à cette structure, et du développement des procédés de fabrication additive, jet d'encre, extrusion, il semble intéressant de s'orienter sur celle-ci pour la réalisation du capteur.

III.2. Les principaux paramètres à prendre en compte pour la réalisation d'un composite

Les paramètres à prendre en compte pour l'élaboration d'un composites sont les suivants :

- Sélection de la matrice et des particules (à partir de l'application)
- Protocole de polarisation (optimisation)
- Influence de la taille des particules et de la fraction de particules

III.2.1. Sélection du couple matrice et particule

La sélection de la matrice est généralement dictée par l'application, à titre d'exemple les activités effectuées au LGEF ont conduit à différents scénario :

- Conservation du matériau déjà utilisé dans la structure (matrice PA, PP, PU,etc).
- Sous forme d'un dépôt à l'aide d'une peinture, pour effectuer de grande surface
- Sous forme d'encre par exemple à l'aide de matrice polyvinylpyrrolidone (PVP) pour l'impression jet d'encre.

Pour les particules ferroélectriques, les paramètres à prendre en compte concernent la température du Curie qui est en lien avec les contraintes applicatives. Mais aussi la taille des particules, afin d'assurer qu'elles conservent leur caractère ferroélectrique et leur influence sur les propriétés intrinsèques du composite (mécanique et électrique). La *figure 58* donne l'évolution du coefficient piézoélectrique en fonction de la taille pour deux types de matériaux (BaTiO₃ et PZT). L'information qui ressort concerne le fait que taille influence les propriétés électroactives. Il existe donc un compromis à faire entre la facilité de mise en œuvre, la modification des propriétés mécaniques et les propriétés piézoélectriques. De plus pour une taille de particules qualifiées de critiques, celles-ci ne posséderont plus de propriétés de conversion en raison du passage d'une maille quadratique à cubique (non centro-symétrique).

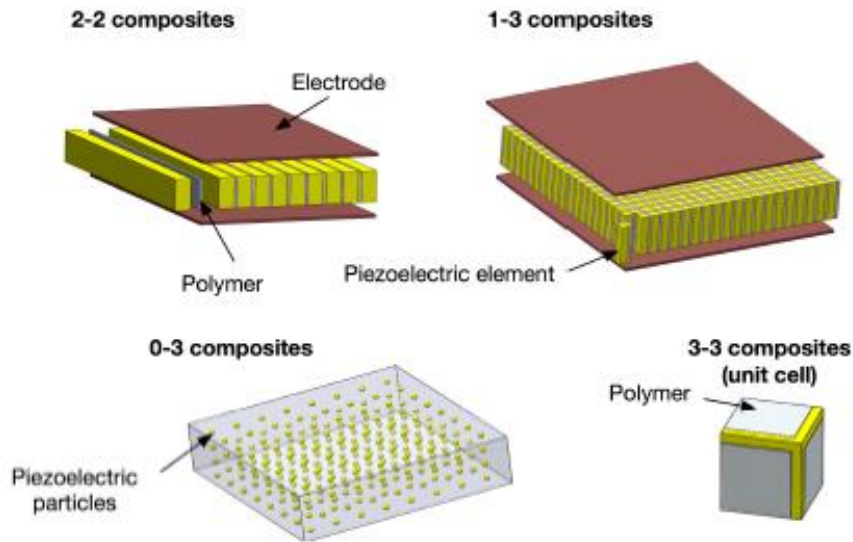


figure 57 : Représentation Schématique des composites piézoélectriques selon différentes connectivités (extrait de [56]).

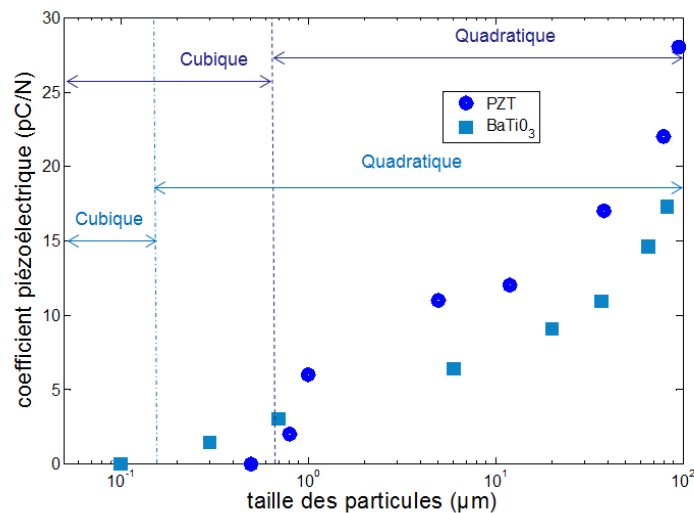


figure 58 : Influence de la taille des particules sur les propriétés piézoélectriques

III.2.2. Procédé de polarisation des composites en connectivités 0-3

Le caractère ferroélectrique d'un composite en connectivité 0-3 n'est obtenu qu'après une phase de polarisation sous champ électrique. Cette étape est primordiale et permet l'orientation des dipôles électriques intrinsèques de la phase inorganique. Ceci permet de créer une polarisation rémanente dans le matériau responsable des propriétés piézo/pyroélectriques.

III.2.2.1. Effet du temps de polarisation du niveau de champ électrique

La figure 59 présente l'évolution de la constante d'un composite à matrice polyamide chargée en particules monocristallines de titanate de baryum en fonction du champ électrique

de polarisation appliqué. Dans cet exemple, la température de polarisation est fixée à 100°C. Le coefficient piézoélectrique d33 augmente et atteint un plateau pour un champ de 3 kV/mm. Cette valeur est équivalente au champ coercitif de la céramique de BaTiO3. Ceci représente un avantage majeur des composites en connectivité 0-3 par rapport aux polymères piézoélectriques. En effet, le champ de polarisation de ces derniers est près de 30 fois supérieurs à celui des composites. Les composites permettent donc d'allier les propriétés mécaniques de polymères et les faibles champs de polarisation des céramiques ferroélectriques.

Le coefficient d33 est tracé en fonction du temps de polarisation à 100°C sur la *figure 59*. A l'instar de l'augmentation de d33 avec le champ, d33 atteint une polarisation maximale après un certain de polarisation (~15 minutes). L'orientation des dipôles d'une céramique est quasi-instantanée en comparaison du temps de polarisation nécessaire pour orienter les dipôles dans les composites. La polarisation des composites semble gouvernée par la phase organique et les phénomènes de polarisation interfaciale.

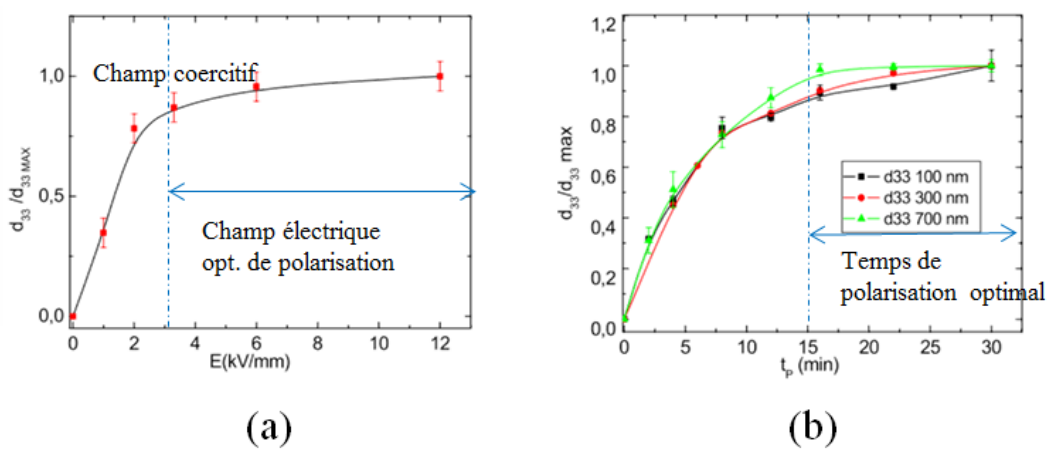


figure 59 : Paramètres clés pour la polarisation des composites: (a) Constante piézoélectrique normalisée en fonction du champ électrique, (b) influence du temps de polarisation sur la constante piézoélectrique

III.2.2.2. Effet de la température sur la polarisation

Un des paramètres primordiaux pour une polarisation optimale est la température à laquelle l'orientation des dipôles intrinsèques à la phase inorganique est réalisée. La *figure 60* présente l'évolution, du coefficient d33 en fonction de la température de polarisation pour un composite PA 11-BaTiO3 polarisé sous un champ de 3,3 kV/mm pendant 30 minutes. Ce champ correspond au champ coercitif d'une céramique de titanate de baryum. Le coefficient piézoélectrique est de 1 pC/N lorsque la température de polarisation est inférieure à 30°C.

Pour des températures de polarisation comprises entre 30°C et 70°C, le coefficient d33 augmente fortement de 1 pC/N à 5 pC/N à 70°C. Au-delà de cette température de polarisation le coefficient piézoélectrique est constant. Afin de comprendre ce phénomène, le thermogramme de l'analyse par Courant Thermo-Stimulés (CTS) complexe du polyamide 11 est superposé sur la *figure 60*. Un mode de relaxation est mis en évidence dans la gamme en température sur laquelle le coefficient d33 augmente fortement. Ce mode de relaxation est attribué à la manifestation diélectrique de la transition vitreuse du polyamide. Pour obtenir des coefficients ferroélectriques optimums, il est nécessaire de polariser au-delà de la transition vitreuse de la matrice.

La piézoélectricité des composites est un phénomène macroscopique lié à l'orientation des dipôles intrinsèques des particules. Les nanoparticules sont dispersées dans la phase

amorphe de la matrice. L'augmentation de la mobilité moléculaire de celle-ci, i.e. au-dessus de la température de transition vitreuse, permet une orientation des dipôles électriques des nanoparticules dans la direction de polarisation des composites.

Le temps d'établissement et la température à partir de laquelle les composites sont polarisés à saturation peuvent être expliqués par l'augmentation de la permittivité au-delà de T_g et l'apparition de phénomènes interfaciaux. Les relaxations de type Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) sont caractérisées par une augmentation conséquente de la permittivité diélectrique du milieu. Or le champ local appliqué aux particules dépend de la permittivité diélectrique du composite. Plus la valeur de la permittivité du composite est élevée plus le champ appliqué aux particules est proche du champ appliqué aux bornes de l'échantillon. Le champ requis pour polariser les composites devient alors proche de celui nécessaire pour polariser les céramiques (~ 3 kV/mm). Les temps de polarisation caractéristiques d'un matériau organique montrent que l'augmentation de d_{33} au-delà de T_g est fortement influencée par ce phénomène de type MWS. Il faut ajouter à ce phénomène une plus grande mobilité des dipôles de la phase inorganique à l'approche de la transition de Curie.

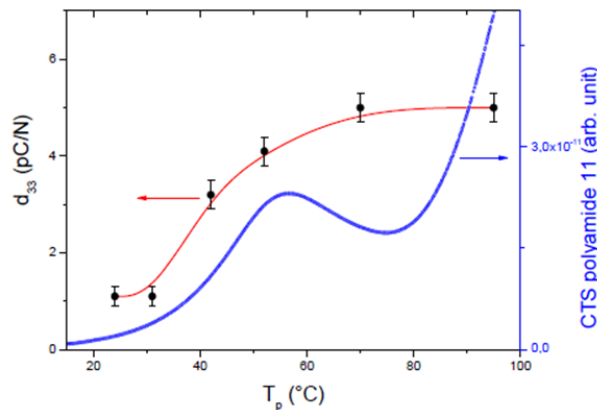


figure 60 : Constante piézoélectrique en fonction de la température de polarisation et courant thermo-stimulés de la matrice PA en fonction de la température.

III.2.2.3. Influence de la taille des particules sur l'activité électroactives

L'influence de la taille des nanoparticules sur les propriétés piézoélectriques des composites à matrice polymère est présentée sur la figure 61. Le coefficient piézoélectrique augmente linéairement avec le taux de charge en particules inorganiques. A taux de charge constant, i.e. le coefficient piézoélectrique diminue avec la taille des nanoparticules de 5,5 pC/N pour les particules de 700 nm à 4,5 pC/N pour du BaTiO3 300 nm et à 1,6 pC/N pour 100 nm. La matrice polymère étant para-électrique, la diminution des propriétés piézoélectriques des composites avec la taille des inclusions est attribuée à la diminution du caractère ferroélectrique des nanoparticules avec leur taille.

Pour des applications de type capteurs de chocs ou de vibration, le coefficient de tension piézoélectrique g_{33} est généralement utilisé et permet de rendre compte de la sensibilité du matériau composite sous contrainte. Pour des composites en connectivité 0-3, le coefficient g_{33} atteint un palier pour 20% vol. de particules.

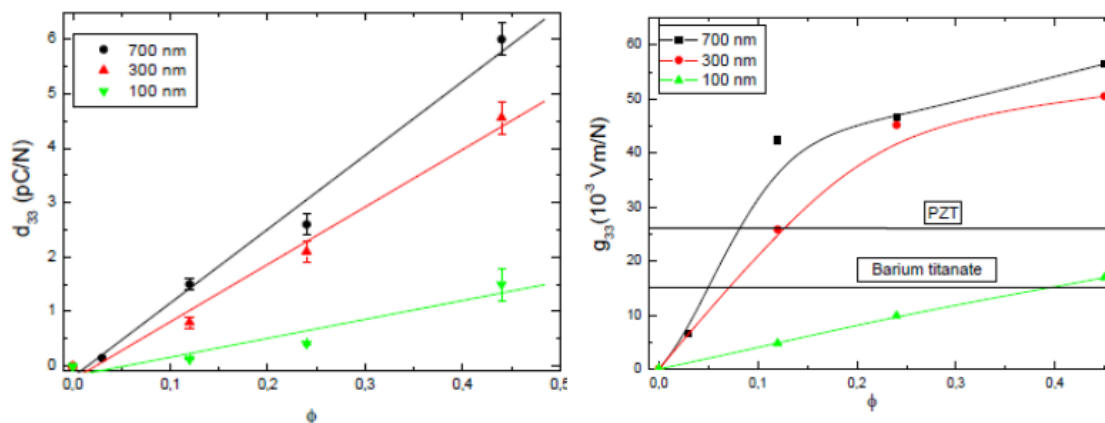


figure 61 : Effet de la fraction volumique et de la taille des particules sur la constante piézoélectrique

Les composites chargés en particules de BaTiO₃ 700 nm et 300 nm ont un g_{33} supérieur aux céramiques de PZT et de titanate de baryum. En circuit ouvert, la réponse en tension d'un matériau piézoélectrique dont la force est appliquée dans la direction de polarisation de l'échantillon est donnée par:

$$\Delta V = g_{33} \cdot T_3 \cdot e \quad \text{Équation 40}$$

Avec T₃ la contrainte mécanique appliquée dans la direction de polarisation de l'échantillon (épaisseur) et e l'épaisseur du composite. Le pouvoir de détection par effet piézoélectrique des composites est donc supérieur à celui des céramiques piézoélectriques. A titre d'exemple, pour un composite PA 11 - BaTiO₃ chargé à 12% vol. et de 100 μ m d'épaisseur sur lequel est appliquée une contrainte de 1 N/cm², la tension générée par effet piézoélectrique est V = 40 mV.

III.2.2.4. Les propriétés pyroélectriques de composites

La nature ferroélectrique des composites développés ouvre la voie vers l'utilisation de ces matériaux pour des applications de couplage électrothermiques ou comme élément sensibles de capteurs pyroélectriques faibles coûts, légers, grande surface et hautement intégrables. De manière similaire aux applications piézoélectriques, le choix matrice particules sera dictée par l'application. L'intérêt de cette voie composite réside dans la possibilité de donner de nouvelles fonctionnalités à de la matière électriquement inerte (voie plus intéressante que d'essayer d'accroître les propriétés de couplages des polymères ferroélectriques). Nous présentons ici la caractérisation des propriétés pyroélectriques des composites ferroélectriques à base Polyamide (inerte)/BaTiO₃(active) .

L'évolution des pyrocourants pour des fractions volumiques de 12%, 24% et 45% est présentée sur la figure 62.

Le taux de charge augmente la valeur du coefficient pyroélectrique des nanocomposites de 3 μ C/K/m² pour $\phi = 12\%$ à 5,3 μ C/K/m² pour 24% et à 8,3 μ C/K/m² pour 45% vol. La température de transition de phase cristalline orthorhombique/quadratique augmente avec la fraction volumique de 12°C pour $\phi = 12\%$ à 14,5°C pour $\phi = 24\%$ et à 17,5°C pour 45% vol. Ce décalage est dû à une meilleure définition du pic de transition avec l'augmentation du taux de BaTiO₃ 700 nm. L'évolution du coefficient pyroélectrique en

fonction de la fraction volumique est présentée sur la *figure 62*. Le coefficient pyroélectrique p_3 augmente de manière linéaire avec ϕ . Cette évolution est bien décrite par la loi de mélange modifiée, appliquée aux composites où seule la phase inorganique est ferroélectrique.

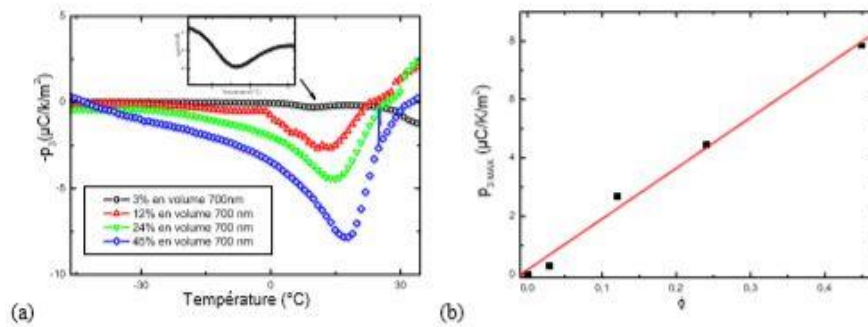


figure 62 : Coefficient pyroélectrique en fonction de la température des composites PA11-BaTiO3 700 nm chargés à $\phi = 12\%$, 24% , 45% et (b) $p_{3\text{max}}$ en fonction de la fraction volumique

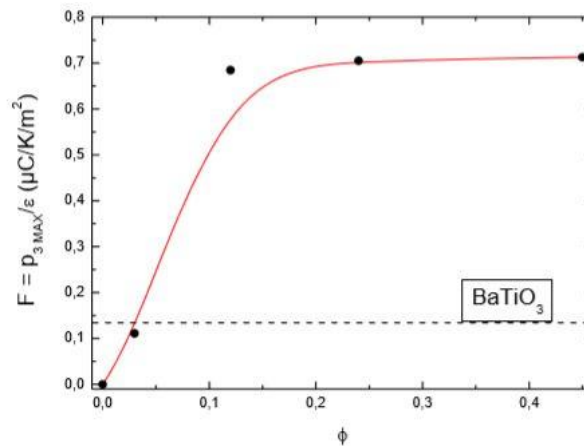


figure 63 : Facteur de mérite $F = p_3 / \epsilon$ en fonction de la fraction volumique pour les composites PA11 BaTiO3 700 nm

De manière similaire aux propriétés piézoélectriques, il est possible de définir un facteur de mérite pyroélectrique qui rend compte de la variation de tension produite par une variation de température. Le facteur F augmente jusqu'à un taux de 12% vol.. La valeur de F pour $\phi = 12\%$ est de $0,7 \mu\text{C}/\text{K}/\text{m}^2$. Il n'est donc pas nécessaire de charger la matrice à des taux supérieurs à 12% vol. pour obtenir une détection optimale.

Le facteur de mérite des composites à matrice polyamide est supérieur aux céramiques de titanate de baryum limitées par la forte valeur de leur permittivité diélectrique. Le facteur F des céramiques est de $0,13 \mu\text{C}/\text{K}/\text{m}^2$. L. Ibos [57] a montré que le coefficient pyroélectrique du PA 11 à 20°C est de $8,7 \mu\text{C}/\text{K}/\text{m}^2$. Le facteur F de ce polymère est donc de $3,5 \mu\text{C}/\text{K}/\text{m}^2$ à 20°C . Ce résultat pour le PA 11 est nettement supérieur au facteur de mérite des composites.

Cependant les difficultés de mise en œuvre ainsi que les champs de polarisation nécessaires pour rendre ce polymère ferroélectrique restreignent son utilisation. Par contre ces composites ont de faibles champs de polarisation (environ 50 fois moins importants que le PA 11) et une mise en œuvre aisée.

Il est possible de déterminer la réponse en tension d'un détecteur réalisé à partir d'un composite PA 11-BaTiO3 chargé à 12% vol. et soumis à un gradient de température ΔT . Pour une épaisseur de film de $100 \mu\text{m}$, et un facteur de mérite $F = p_3/\epsilon_r = 0,7 \mu\text{C}/\text{K}/\text{m}^2$, la réponse

en tension estimée du composite est de 7,9 V/K. Cela constitue une sensibilité satisfaisante pour la plupart des applications (*figure 63*).

III.2.3. Exemple de mise en œuvre sous forme d'une peinture piézoélectrique

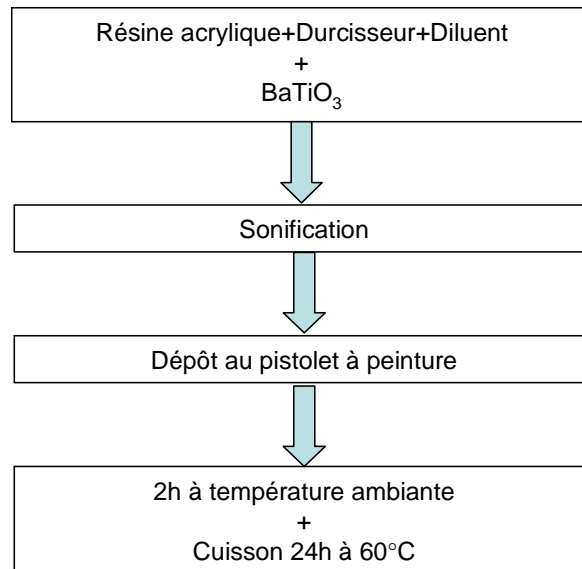


figure 64 : Protocole d'élaboration des nanocomposites PU/BaTiO₃

Les principales règles de dimensionnement à prendre en compte dans la réalisation d'un composite ont été présentées dans les paragraphes précédents, cette partie illustre la mise en œuvre sous forme d'une peinture. Dans cet exemple, qui sera développé dans la partie du mémoire dédiée aux applications réalisées à partir de ces matériaux, le choix du couple particules/matrice a été dicté par l'application. Les différents paramètres imposés par l'application pour le choix des composites ont été :

- La méthode de dépôt de la couche active
- La tenue aux UV
- L'adhésion sur substrat métallique
- La bande passante de l'élément électroactif
- Le protocole de polarisation
- L'utilisation de particules sans plomb
- Une gemme en température <100°C
-

Ainsi, des peintures actives ont été élaborées à partir de systèmes bi-phasiques constitués d'une matrice poly(uréthane) (PU) bi-composant qualité marine (Stoppani Glasstop U.V.) chargée en nanoparticules de titanate de baryum (BaTiO₃). Le protocole d'élaboration de ces composites est présenté sur la *figure 64*.

Les nanoparticules de titanate de baryum sont incorporées dans un mélange adéquat de résine acrylique, durcisseur et de diluant avec un rapport (1 :0.5 :0.3) conformément à la fiche technique de la peinture. La fraction massique de BaTiO₃ est fixée à 70% de la masse du mélange résine acrylique et durcisseur. La dispersion des nanoparticules est réalisée par utilisation d'une canne à ultrasons. La matrice PU est alors déposée sur le substrat puis laissée sécher à température ambiante pendant 2h et traitée thermiquement à 60°C pendant 24 h afin

de polymériser la matrice. L'épaisseur du revêtement composite est comprise entre 50-100 μm . La simplicité du procédé décrit permet d'envisager le dépôt de cette couche électroactive dans un grand nombre d'applications.

III.3. Composites piézoélectriques à haute température de fonctionnement

La section précédente a permis de décrire les différents paramètres qui régissent les procédés d'élaborations et de caractérisations des composites ferroélectriques et composites sans plomb à base de particules de titanate de baryum. Bien que la grande majorité des applications présentent des contraintes en température en adéquation avec la température de transition de Curie de ces céramiques (fonctionnement à de températures inférieures à 100°C pour une transition de Curie de $T_c=120$ à 130°C), il semble nécessaire pour des applications plus ciblées de développer des composites capables de récupérer de l'information utile dans des environnements en température plus sévères ($\sim 170^\circ\text{C}$). Le but de cette partie est de décrire les activités de recherche autour du développement de particules et de composites sans plomb dont la gamme en température est augmentée par l'utilisation de particule de niobate de sodium (NaNbO_3 ou NNO).

III.3.1. Synthèse de particules de Niobate de Sodium

Les nanofils de NNO ont été synthétisés par une réaction hydrothermale entre le pentoxyde de niobium (Nb_2O_5 , Aldrich) et l'hydroxyde de sodium (NaOH , Aldrich). Dans la première étape, du pentoxyde de niobium a été dispersé pendant 5 minutes dans un bain à ultrasons contenant une solution d'hydroxyde de sodium 10M. Ensuite, l'autoclave a été rempli (taux de remplissage de 50%) avec la solution et scellé. La réaction a été conduite à 180°C pendant 3 heures (pour les fibres) ou 8h (pour les cubes). Le précipité recristallisé blanc $\text{NaNb}_6\text{O}_{15}\text{OH}$ a été récupéré, lavé plusieurs fois avec de l'eau déionisée et recuit à 600°C pendant 6 h afin d'obtenir NaNbO_3 .

L'évolution morphologique des produits solides dans la réaction à 180°C a été largement décrite dans les travaux publiés par Zhu et al. [58]. La fine poudre de Nb_2O_5 s'agglomère en barres irrégulières pour former des fibres de niobate ayant un facteur de forme très élevés (>10). Les fibres sont un intermédiaire métastable de cette réaction et elles se transforment complètement en produit final, des cubes de NaNbO_3 , pour une réaction prolongée.

La *figure 65* présente la morphologie NN NW déterminée par un microscope électronique à balayage JEOL JSM 6700F (SEM). Ces NN NW élaborés ont un diamètre allant de 500 nm à 1 μm et une longueur de 50 à 100 μm . La structure cristalline des NN a été révélée par diffraction des rayons X (XRD) à température ambiante et les résultats présentés sur la *figure 65-b*. Le spectre XRD a été indexé en tant que structure orthorhombique avec un groupe spatial de $Pbma$, comme indiqué par la carte JCPDS n° 89-8957 du matériau NaNbO_3 (rapport atomique Na / Nb proche de 1). Aucune impureté cristalline n'a été détectée sur le diffractogramme. Comme l'électro activité des céramiques inorganiques dépend d'une structure cristalline non centro-symétrique (en tant que structure cristalline orthorhombique), les NN sont supposées être ferroélectriques à température ambiante. Néanmoins, la taille de NN NWs est critique. Les NN NW doivent avoir au moins une longueur sub-micrométrique pour empêcher la sédimentation pendant le traitement composite et cette longueur ne doit pas être trop petite pour maintenir la structure cristalline non cubique.

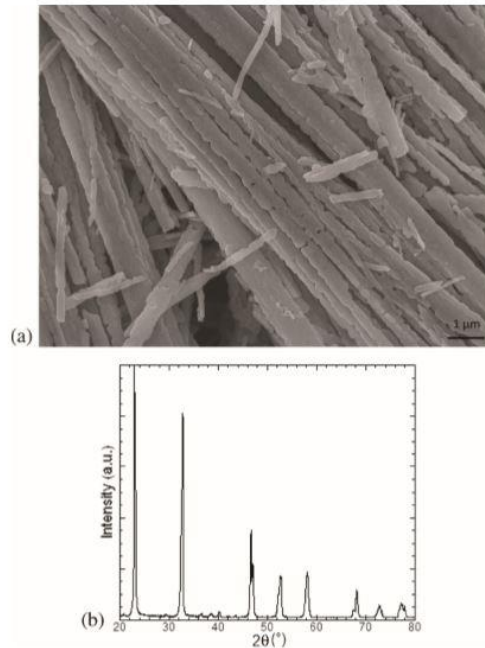


figure 65 : (a) Une image au microscope électronique à balayage (MEB) des NN NW préparés et (b) des spectres XRD d'un ensemble de NN NW mesurés à température ambiante.

III.3.2. Transition de Curie des particules de niobate de sodium

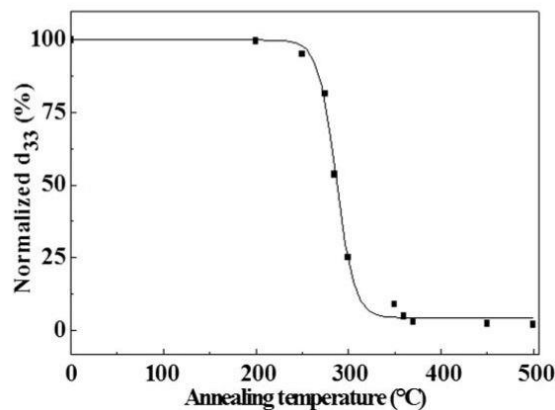


figure 66 : Transition de Curie déduite à partir de l'évolution de la constante piézoélectrique des céramiques de Niobate de Sodium (NN) en fonction de la température de vieillissement thermique [59].

La température de de transition de Curie des particules de NN a été caractérisée à partir d'une mesure effectuée sur un disque céramique massif fabriqué à partir des poudres synthétisées, polarisé et ayant subi un vieillissement thermique à différentes températures.

La figure 66 représente l'évolution de d_{33} (%) normalisé à la valeur de la céramique brute en fonction de la température de vieillissement. La valeur maximale d_{33} est mesurée à 34,5 pC/N, ce qui est en accord avec les valeurs trouvées dans la littérature [60], [61]. Il est intéressant de noter que la transition, mesurée à 287°C, est étalée sur une large plage de température (de 265°C à 310°C). Ceci peut s'expliquer par l'influence de la taille des grains NN sur la transition P-R.

La température de transition de Curie élevée de ces particules ouvre la voie à l'élaboration de composites ferroélectriques plus écoresponsables et dont la gamme en température est proche des céramiques à base de plomb.

III.3.3. Propriétés piézoélectriques des composites à base de Niobate de Sodium

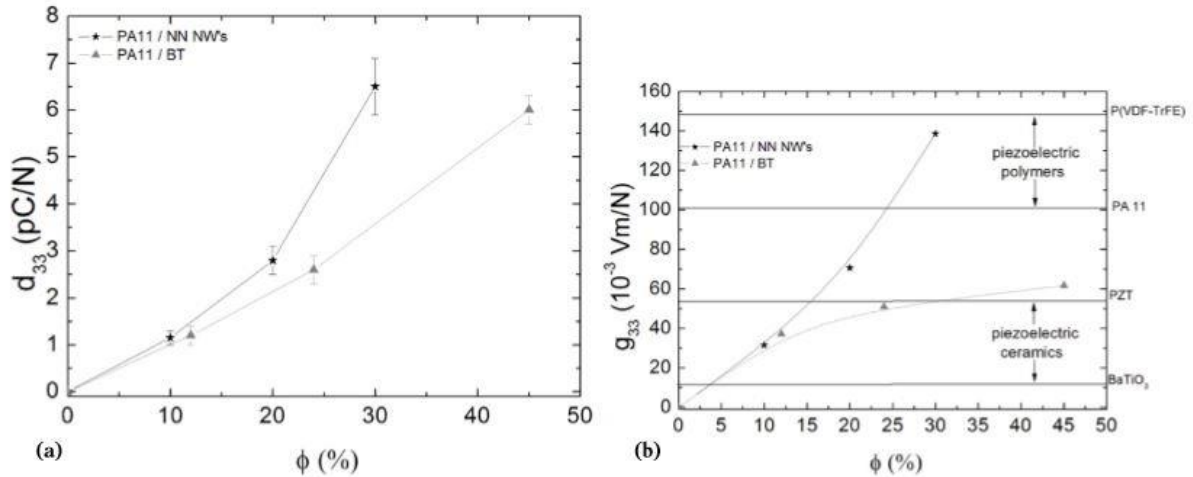


figure 67 : Constante piézoélectrique d_{33} (a) et constante de tension piézoélectrique g_{33} (b) des composites PA 11 / NN NW et des composites de particules PA 11 / BaTiO₃ en fonction de la fraction volumique de la phase inorganique.

L'activité piézoélectrique finale est caractérisée par la mesure de la constante piézoélectrique mesurée dans la direction du champ de polarisation (d_{33}). La figure 67-a présente la constante piézoélectrique d_{33} enregistrée à 100 Hz et 25 ° C, par rapport à la fraction volumique des particules inorganiques. L'évolution de d_{33} avec la fraction volumique pour les composites PA 11 / NN NW est similaire à l'évolution de sa polarisation rémanente P_r déduite des courbes de polarisations I(E). Ces résultats sont cohérents avec le fait que d_{33} est liée à la variation de P_r soumise à la charge mécanique dynamique. d_{33} augmente de 1 pC/N pour une fraction volumique de 10% à 6,5 pC/N pour $\phi = 30\%$. Une étude bibliographique montre que cette valeur est comparable à celle d'un composite polymère / PZT [62]. Il est important de souligner que l'élaboration des NN NW ne nécessite pas de précurseur toxique comme dans le cas des céramiques piézoélectriques couramment utilisées (PZT, BaTiO₃, etc.).

La constante piézoélectrique des composites PA 11 / NN NW est comparée à d_{33} des composites nanoparticules PA 11/BaTiO₃. Le BaTiO₃ (BT) est une céramique ferroélectrique avec un d_{33} élevé (~110 pC/N) et une permittivité diélectrique relative très élevée de 1500. Cette céramique présente des propriétés piézoélectriques 2 fois plus importantes que les céramiques de NN et a une permittivité diélectrique 7,5 fois plus élevée [63]. Cependant, l'activité piézoélectrique finale des composites fabriqués avec NN NWs est plus importante que les composites PA 11 / BT. Pour une fraction volumique de 30%, la constante d_{33} des composites fabriqués à partir de NN est 2 fois plus importante que le d_{33} des composites à base de particules BT. Ceci indique qu'il est possible d'obtenir des composites plus écologiques ayant une activité piézoélectrique élevée.

La figure 67-b montre la constante de tension piézoélectrique g_{33} des composites PA 11 / BT ou PA 11 / NN NW en fonction de la fraction volumique des particules céramiques. g_{33} représente la tension générée aux bornes de l'échantillon lorsqu'il est soumis à une charge

mécanique. La tension générée par l'effet piézoélectrique sur un composite de 100 μm d'épaisseur avec 30% de NN NW soumis à une charge de 1 N/cm^2 est égale à 140 mV.

La valeur g_{33} du composite PA 11 / BT se stabilise à une fraction volumique de 30%. La valeur de g_{33} pour ce composite est supérieure à celles obtenues pour la céramique piézoélectrique conventionnelle. Cependant, la forte augmentation de la permittivité diélectrique PA 11 / BT (due à la très forte permittivité diélectrique de la céramique BT) avec la fraction volumique est responsable de la saturation de g_{33} et conduit à des composites moins sensibles que les polymères piézoélectriques. Dans le cas des PA 11 / NN NW, la meilleure adaptation d'impédance entre la céramique et le polymère conduit à un rapport optimisé entre d_{33} et ϵ' responsable de la non-saturation de g_{33} . La sensibilité piézoélectrique finale des PA 11 / NN NW avec une fraction volumique de 30% est dans la même gamme que la sensibilité piézoélectrique du polymère P (VDF-TrFE), qui est le polymère piézoélectrique le plus sensible.

III.4. Conclusion

Cette étude montre clairement qu'il est possible d'utiliser des matériaux flexibles et respectueux de l'environnement pour l'utilisation des capteurs. L'activité piézoélectrique des composites développés est supérieure à celle des composites PA 11 / BaTiO₃. Ces composites ont une activité piézoélectrique proche des composites PZT / polymère mais sont sans plomb.

De plus, la haute température de Curie des NN NWs et la température de fusion élevée de PA 11 ont conduit à des composites avec une stabilité thermique plus élevée de l'activité piézoélectrique en comparaison des polymères piézoélectriques (jusqu'à 180°C)

**Exemples d'applications développées à partir des
matériaux électroactifs**

Application des polymères électrostrictifs plastifiés au domaine médical : cathéter et fil guide intelligents

Cette partie portera sur une synthèse des actions de recherche réalisées pour juger de la possibilité d'appliquer les polymères électrostrictifs modifiés à l'aide d'un plastifiant pour la réalisation d'instrument de chirurgie cardiovasculaire. Cela a été mené dans le cadre du projet européen INCITE ENIAC (porteur Phillips) dont j'étais le responsable scientifique côté LGEF et aussi dans le cadre d'un projet de maturation de la SATT Pulsalys pour la valorisation du brevet FR1453423A.

Contributeurs associés : Dr. P-J. Cottinet, Dr. M-Q. Le, Pr. P. Lermussiaux, Pr. A. Millon

Thèses associées : Dr. F. Ganet, Dr. N.Della Schiava

I. État de l'art et besoin du monde médicale en fonction mécatronique

La chirurgie mini-invasive a subi un important gain de popularité dernièrement parmi les pratiques cliniques suite aux études scientifiques montrant que ces interventions sont plus intéressantes en termes de mortalité et de coûts, que les opérations traditionnelles – ouvertes[64]. La plupart des opérations impliquent l'utilisation de fils-guide et cathéters flexibles, guidés par le chirurgien dans les artères ciblées au moyen d'imagerie sous rayons X en temps réel (angiographie)[65]–[67]. Ainsi la manœuvrabilité de fils-guide lors de la navigation intravasculaire est un élément clef du succès ainsi que de la durée de telles procédures. En effet, la difficulté à guider et manœuvrer le fil-guide augmente les risques de complications telles que rupture de vaisseaux, thrombose...[68] Certaines de ces complications peuvent être réduites par l'emploi d'héparinisation générale, utilisée de manière habituelle en chirurgie endovasculaire aujourd'hui, cependant cela entraîne un risque d'hémorragie par la même occasion.

Pour nombre d'opérations le fil-guide est dirigé depuis un point d'entrée dans une artère facile d'accès (souvent l'artère fémorale) jusqu'à une artère cible potentiellement éloignée dans le corps et reliée par des vaisseaux tortueux et des embranchements [68]. Avec un fil-guide traditionnel l'extrémité distale est dirigée en effectuant des rotations manuelles du fil et/ou du cathéter afin d'exploiter leurs courbures données lors de leur fabrication pour naviguer en enfonçant l'un puis l'autre au fil des embranchements et autres obstacle jusqu'à l'artère ciblée[68], [69]. Ainsi il est difficile de faire progresser l'extrémité distale au niveau de courbures importantes, tout particulièrement si c'est en plus un embranchement – un angle de plus de 90° s'avère être un important obstacle qui apparait régulièrement[70] (par exemple l'embranchement de l'aorte à l'artère rénale droite).

Face à ces obstacles, différents mécanismes de guidage ont été développés et sont maintenant utilisés par des praticiens, parmi lesquels ceux à guidage manuel et « pullwire »[71]. Cela a donné naissance à énormément de designs de cathéters différents[68], [71].

Les actionneurs en matériaux dits « intelligents » permettent d'envisager une alternative aux moyens de guidage classiques. Les polymères à mémoire de forme (PMF) ont été étudiés durant ces dernières années dans cette optique de guidage. Le moyen d'activation

de ces propriétés mécaniques le plus répandu pour permettre à un PMF de reprendre sa configuration initiale est le chauffage direct de celui-ci, cependant d'autres méthodes ont été étudiées telles que les rayons UV ou infrarouges, le changement de pH ou encore des champs magnétiques[72]. Une étude de Buckley et al. a exploré la possibilité d'apporter de l'énergie calorifique au PMF par induction magnétique en chargeant un polymère avec des particules ferromagnétiques puis en l'exposant à un champ magnétique alternatif[73]. Les alliages à mémoire de forme (AMF) sont plus étudiés que les PMF et ont des temps de réponse inférieurs, cependant leurs densités sont supérieures, ainsi que leurs coûts alors que les déformations atteignables restent inférieures [74].

Un cathéter actionné au moyen d'alliage à mémoire de forme est défini comme étant un tube – en polymère – parcouru par des fils en AMF colinéaires à l'axe du cathéter, dont la courbure est obtenue en chauffant l'un des fils entraînant son rétrécissement en dehors de la ligne neutre du cathéter, courbant celui-ci [68]. Une fois l'apport calorifique coupé, l'AMF refroidit et retrouve sa configuration initiale [68]. Cependant plusieurs points posent problème quant à ces méthodes, tels que la sécurité du patient lors du chauffage des matériaux, la vitesse de refroidissement des AMF/PMF (afin d'avoir des temps de réponses acceptables), la gestion de plusieurs fils d'AMF, le contrôle de la courbure malgré les phénomènes d'hystérésis [74].

Des systèmes hydrauliques/pneumatiques ont aussi été étudiés comme, par exemple, le design breveté par Miles consistant en un cathéter en polymère, parcouru par des tubes pour acheminer le fluide – pneumatique ou hydraulique[75]. Cependant, la miniaturisation requise pour les applications de chirurgie mini invasive (CMI) rend la tâche très complexe, là où un matériau électroactif peut facilement avoir des dimensions minuscules.

Les besoins des chirurgiens en termes de performances peuvent être variés, cependant les principaux besoins à prendre en compte pour la réalisation d'un fil-guide piloté à distance sont : la courbure maximale atteignable, le temps nécessaire pour l'obtenir et bien-entendu le diamètre le plus faible que l'on puisse obtenir. Le design est un facteur déterminant pour les performances que pourra accomplir le fil-guide, influence les courbures atteignables, la maniabilité ainsi que la difficulté de réalisation ou la fiabilité [76]. L'objectif des travaux de recherche est d'étudier la possibilité de réaliser un tel fil-guide, actionnable à l'aide d'un polymère électroactif en vérifiant que les critères suivants ne poseraient pas problème [76] : angle représentatif dans les vaisseaux humain et temps de réponse.

Hutchins et al. ont publié une étude sur les courbure des vaisseaux sanguins dans le corps humain [77], des mesures ont été faites des diamètres de vaisseaux à des embranchements ainsi que les angles formés à ces embranchements par des vaisseaux d'artères coronaires. Les résultats montrent l'absence de corrélation entre diamètre des vaisseaux et angle des embranchements, ces angles variant entre 32 et 124°. Valeurs corrélées aux designs des fils-guide et cathéters vendus dont les extrémités distales peuvent se trouver pré-courbées à des angles compris entre 30 et 120°[78]. Cette amplitude étant très importante, l'utilité d'un dispositif permettant de faire varier la géométrie de la partie distale d'un fil-guide apparaît évidente.

Bien que les actionneurs traditionnels utilisés dans le domaine de la robotique médicale tels que les actionneurs électromagnétiques, les actionneurs hydrauliques ou pneumatiques, ont été étudiés en profondeur et présentent des performances parfois exceptionnelles, ils présentent des défauts rédhibitoires quand il est question de chirurgie mini-invasive ; ils sont rigides et par-dessus tout complexes, ce qui rend leur miniaturisation à ces échelles un challenge pour l'instant insurmontable dans le contexte de ce genre d'applications. Défaut que l'on ne retrouve pas avec les polymères électroactifs étant donné que les dimensions de la partie actives ne sont pas limitées par la réalisation de pièces

complexes, étant simplement un sandwich de 3 couches (électrode/polymère/électrode) pouvant assez facilement atteindre la quelques dizaine de micromètres d'épaisseur.

D'un point de vu plus général l'obtention d'un fil guide contrôlable électriquement apporterait de nouvelles perspectives pour la robotique médicale. En effet de nombreuses équipes travaillent à la robotisation de ce genre d'instrument. Le but est d'en faire ce qu'on appelle des instruments dextres actifs de chirurgie mini-invasive. Concrètement, il s'agit de parvenir à motoriser et asservir les mouvements de la structure pour :

1. Permettre un maniement sans effort et à une seule main par le biais de commandes électriques à la poignée (mini-joystick, bouton...)
2. Coordonner les mouvements articulaires dans l'esprit d'un contrôle des déplacements de l'effecteur dans l'espace de tâche
3. Automatiser certains gestes, par exemple le suivi d'outil ou la compensation des mouvements physiologiques.

Dans la littérature de nombreux instruments dextres actifs actionnés par moteurs électriques extracorporels ont été proposés. Ces moteurs peuvent être incorporés dans une poignée [79] ou bien carrément en déport sur un robot porte-instrument (DaVinci) ou encore sur la table d'opération [80]. Cependant, dans le but de minimiser l'encombrement extracorporel et de simplifier la chaîne de transmission mécanique, l'intégration de matériaux électroactifs semble une solution prometteuse. L'objectif étant l'application des polymères électrostrictifs pour le contrôle de forme et le retour haptique de force. La *figure 68* illustre de façon schématique le fonctionnement attendu de la structure.

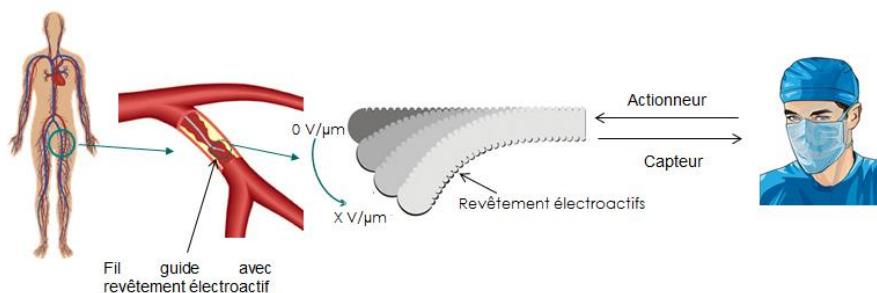


figure 68 : Illustration schématique d'une application chirurgicale de fil-guide "intelligent"

II. Présentation du prototype de fil guide à l'échelle laboratoire

II.1. Principe de fonctionnement du fil guide intelligent

Un fil guide est par nature cylindrique comme l'illustre la *figure 68*, le but du projet est de réaliser un revêtement électroactif autour d'un film guide afin de rajouter des fonctions de changement de forme et de retour d'information haptique. D'un point de vu applicatif il est important de disposer d'un actionneur à un degré de liberté. En effet il est possible d'obtenir par simple rotation du fil les autres degrés de liberté.

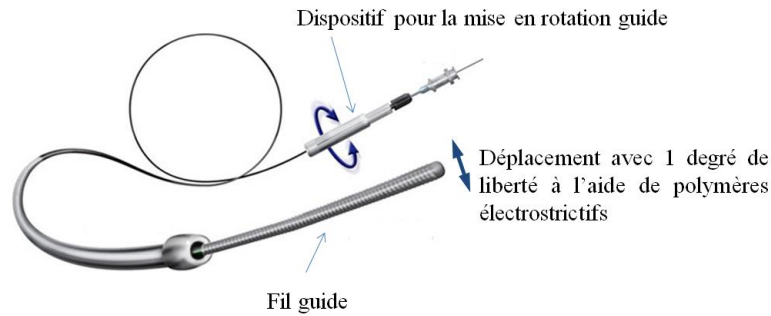


figure 69 : Principe de fonctionnement général du fil guide développé au LGEF en partenariat avec les HCL

L'obtention d'un degré de liberté impose de sectoriser l'électrode comme cela était le cas pour la conformation de grande surface en raison de la dépendance quadratique de la déformation avec le champ électrique. Le principe de fonctionnement de cette architecture est illustré de façon schématique dans la figure 70. Dans ce cas le fil guide au centre représente l'électrode commune, il est alors possible en fonction de la zone alimentée de réaliser les mouvements correspondant à un degré de liberté. Pour résumer la structure de base de l'actionneur consiste en une ossature à base d'un fil guide conducteur entouré d'une matrice polymère.

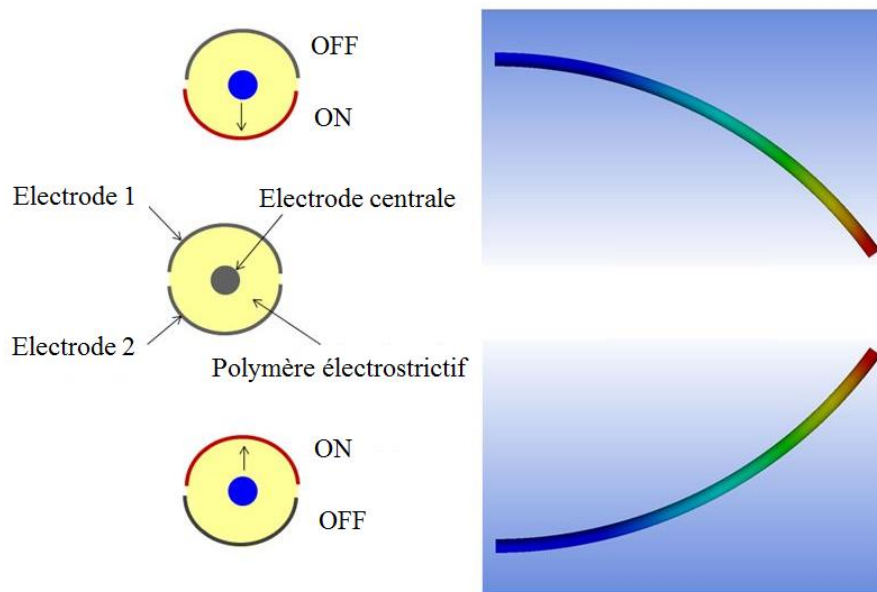


figure 70 : Architecture du fil guide intelligent pour disposer de la fonction contrôle de forme

L'architecture étudiée étant complexe, l'approche par un modèle analytique n'est pas envisagée. Une solution par élément fini est préférée. Cet outil est utilisé pour modéliser les phénomènes physiques de base, le comportement multiphysique étant considéré comme simple – le comportement électrostrictif affecte le comportement mécanique, mais pas l'inverse – la résolution des problèmes électrique et mécanique se fait donc séquentiellement, la déformation d'électrostriction étant calculée en premier puis ajoutée comme chargement mécanique élastique lors de la résolution du problème mécanique[81]. La géométrie du modèle de fil-guide "intelligent" est donc celle d'un cylindre à base circulaire, recouvert sur chaque moitié d'une couche uniforme d'un matériau conducteur, parcouru en son centre par

Exemples d'applications développées à partir des matériaux électroactifs

une âme en matériau, lui aussi, conducteur. Ce modèle géométrique a été réalisé à l'aide de l'outil intégré à ANSYS, permettant de modifier aisément les dimensions afin de tester plusieurs configurations possibles. Les dimensions typiques sont disponibles dans le *Tableau 14*.

Tableau 14 : Paramètres géométriques du fil guide

Name	Value	Description
D _{outer}	1.4 mm	Diamètre extérieure
D _{inner}	1 mm	Diamètre intérieur
L	60 mm	Longueur de polymère électrostrictif
E	30V/ μ m	Champ électrique

La *figure 71* donne la répartition du champ électrique lorsque l'électrode 1 est alimentée par un champ électrique de 30V/ μ m. Une observation concerne le fait que le champ électrique est réparti de manière symétrique entre l'électrode centrale et l'électrode 1 à travers la couche de polymère électrostrictive. Par contre le champ électrique entre l'électrode 2 et l'électrode centrale est nul, cela est logique puisqu'aucun champ électrique n'était appliqué. Cette configuration d'électrode permet donc de sectoriser la répartition du champ électrique dans la structure. Ceci est nécessaire pour le développement d'un fil de guidage orientable.

Afin de connaître les résultats attendus en termes déformation et le gain obtenu grâce à l'ajout de plastifiant des simulations ont été réalisées sur deux compositions de matériaux, les résultats sont disponibles en *figure 72*. L'avantage d'utiliser un composite tout organique est clairement démontré dans la simulation, où l'angle de flexion généré est plus élevé que pour le polymère pur. Pour obtenir un angle équivalent avec le matériau non modifié un champ électrique six fois supérieur sera nécessaire, ce qui correspond au champ de rupture diélectrique du matériau pur [82], [83] limitant ainsi le domaine d'application de ce dernier.

De façon à valider complètement le fonctionnement de la structure du point de vue de la simulation, l'évolution du profil de déplacement en fonction du champ électrique et de l'électrode alimentée a été effectuée et présenté dans la *figure 73*. Les résultats démontrent bien la possibilité de pouvoir obtenir un déplacement dans un espace à un degré de liberté grâce à la sectorisation des électrodes.

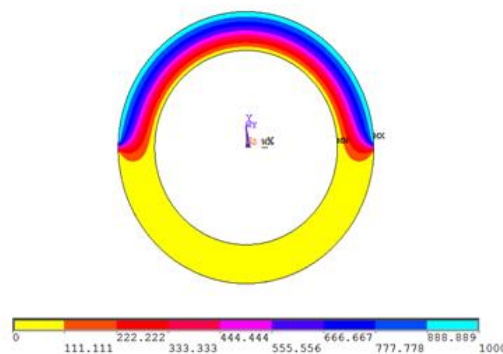


figure 71 : Modélisation par élément finis de la répartition du champ électrique dans la section

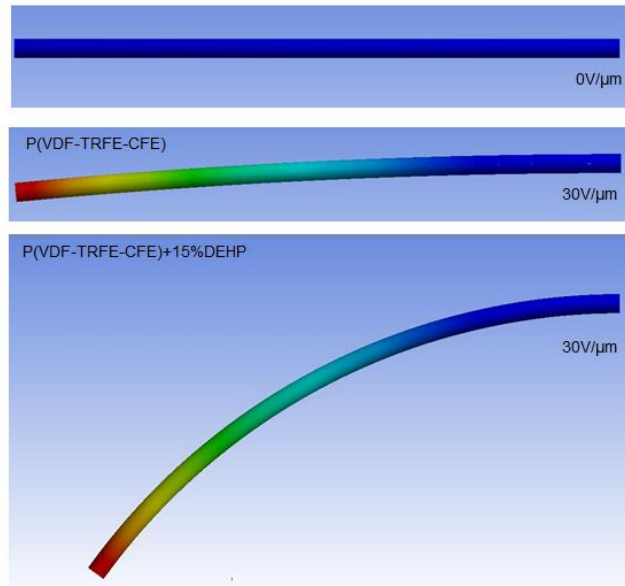


figure 72 : Comparaison des composition de matériaux à l'aide d'une modélisation par éléments finis réalisé sous ANSYS

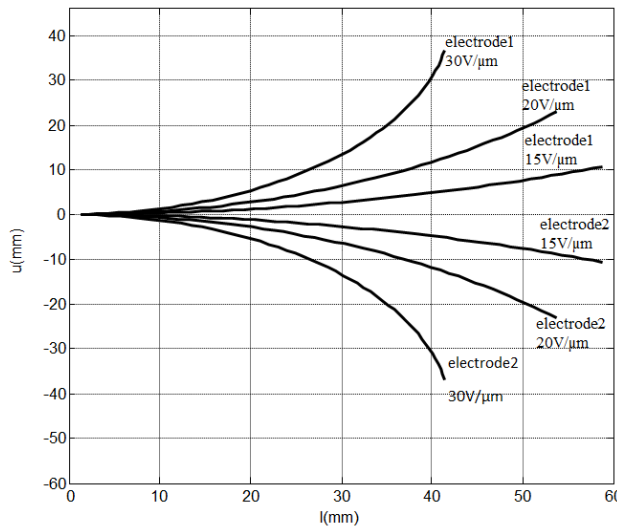


figure 73 : Évolution du profil de déplacement pour différentes niveaux d'excitation électrique et de configuration de répartition du champ électrique

Les résultats de simulation démontre le potentiel applicatif du matériau composite développé au LGEF pour répondre au besoin de contrôle de forme de fil guide utilisé en chirurgie mini-invasive. La prochaine partie concerne la validation expérimentale des concepts avancés.

II.2. Réalisation pratique du fil guide électroactif et analyse des résultats

II.2.1. Réalisation du prototype à l'échelle laboratoire

Au vu de l'architecture envisagée à savoir un tube, il semble que l'extrusion soit la méthode la plus en adéquation avec le besoin applicatif. Celle-ci est courante dans l'industrie

des thermoplastiques et connaît un essor important depuis ces dernières années avec le développement des procédés de fabrications additives et les machines d'impression 3D. Démontrer la possibilité d'extruder un polymère électroactif permettrait de répondre aux besoins applicatifs mais ouvrirait aussi d'autres perspectives avec la possibilité d'imprimer des pièces en matériaux électroactifs directement en 3D.

Pour répondre à ce challenge scientifique et technique une synthèse spécifique a été demandée à l'entreprise Arkema afin de disposer de poudre avec une MFI (Melt Flow Index) ou IFC (Indice de Fluidité à Chaud) importante. En effet cette valeur rend compte de la propension d'un polymère à être extrudé.

De façon générale l'extrusion est de loin le plus important des procédés de mise en forme des polymères. Le principe de base de l'extrusion mono-vis est l'utilisation d'une vis sans fin, qui tourne à l'intérieur d'un fourreau cylindrique. Procédé continu, l'extrusion est utilisée pour fabriquer des produits finis ou des semi-produits de section constante (films, plaques, tubes, profilés...) par passage au travers d'un outillage appelé filière. Dans ce cas, les fonctions principales du procédé sont d'assurer la fusion du polymère solide, puis la mise en pression et le mélange du polymère fondu, afin d'alimenter dans de bonnes conditions la filière, qui donnera sa forme au produit fabriqué. L'extrusion est aussi utilisée, en dehors de la mise en forme, pour des étapes de granulation, de mélange en voie fondue ou de polymérisation.

Dans le cas de l'étude les opérations d'extrusion ont été réalisées à l'aide d'un extrudeur de laboratoire permettant de mettre en œuvre des faibles quantités de matériaux petite (*figure 74*) à des températures entre 150 et 170°C et une vitesse de rotation variables. Une fois les paramètres réglés, une longueur de tube de 50 cm environ est extrudée. Dans un deuxième temps, ce tube est sectionné en tronçons homogènes en dimension de 5 à 6 cm de longueur tout en écartant ceux dont la qualité n'était pas satisfaisante. La *figure 75* montre un échantillon retenu pour faire des mesures.

II.2.2. Résultats et discussions sur les propriétés électromécaniques du tube

Pour mesurer les performances du terpolymère modifié extrudé, plusieurs tubes ont été réalisés, dans différentes dimensions. La *figure 76* montre la courbure mesurée, à 25 V/ μm en fonction du rapport Longueur/Diamètre du tube. Il est important de noter que la courbure maximale atteignable par un tube augmente avec l'augmentation du ratio L/D[84].



figure 74 : Extrudeur de laboratoire du LGEF



figure 75 : Tube extrudé de P(VDF-TrFE-CFE) avec 15%wt de DINP

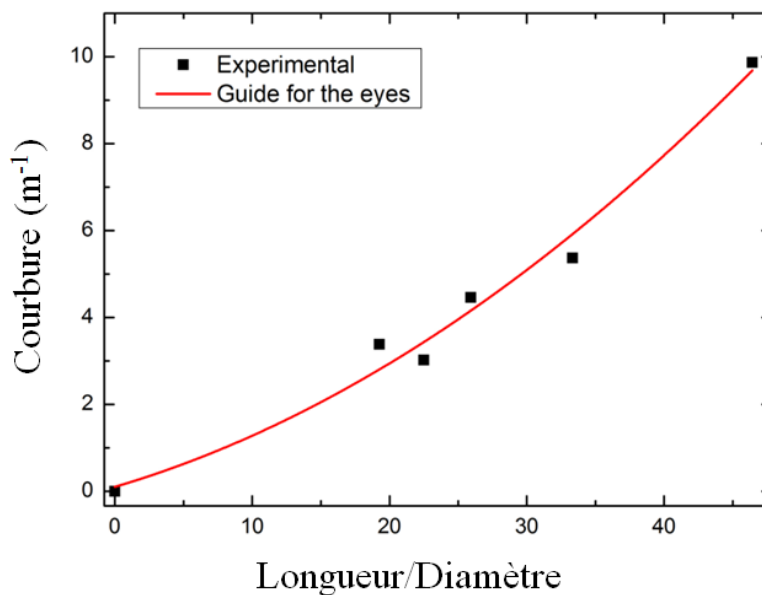


figure 76 : Courbure expérimentale en fonction du rapport longueur/diamètre pour un champ électrique d'actionnement de $25 \text{ V}/\mu\text{m}$.

La figure 77 représente l'angle de courbure résultant d'un champ électrique statique pour un échantillon d'une longueur utile de 65mm, d'un diamètre intérieur de 1mm et d'un diamètre extérieur de 1.4mm. En raison de la nature du matériau une dépendance quadratique de la déformation intrinsèque en fonction du champ appliqué est observée. L'angle obtenu avec ce design correspond à une valeur typique d'angle de vaisseau sanguin dans le corps [78], rendant ainsi normalement possible une navigation plus aisée du fil-guide « intelligent » dans le système vasculaire. Cette fonction de pilotage de la courbure de l'extrémité distale d'un fil-guide est particulièrement importante dans le cadre du développement des procédures de chirurgie mini invasive[76]. Pour illustrer les courbures obtenues, deux clichés disponibles en figure 78, montrent l'échantillon dans l'état non excité puis soumis à un champ de $50\text{V}/\mu\text{m}$.

La figure 79 montre la réponse temporelle du matériau à un échelon de tension de $20\text{V}/\mu\text{m}$, réponse que l'on peut scinder en deux parties : une première phase de réponse rapide de l'ordre de 20ms, responsable de la moitié de la courbure, puis d'une phase plus lente d'environ 150ms pour le reste de la déformation, attribué aux temps de relaxation des phénomènes interfaciaux. Le temps de réponse de la structure est inférieur à ceux d'autres

matériaux électroactifs tels que des polymères ioniques, dont les temps de réponse dépassent la seconde[37].

Pour résumer les prototypes réalisés au laboratoire, démontre que le matériau et la structure est à même de correspondre aux besoins applicatifs de la chirurgie mini-invasive en terme de capacité d'orientation et de temps de réponse.

La capacité de changement de forme n'est pas la seule propriété demandée pour le développement d'un fil guide « intelligent ». En effet, les opérations de chirurgie mini invasive sont de plus en plus réalisées à l'aide de robots [86]. Ainsi, un retour de force est indispensable afin de limiter les risques de perforation et de permettre l'automatisation. Les technologies actuelles de capteurs sont très chères à intégrer, principalement dû au fait que les contraintes techniques – de dimension en particulier – sont importantes encore plus de le cas du fil-guide [87]. L'objectif est de juger de la possibilité d'utiliser le matériau déjà intégré au fil guide pour réaliser la fonction de retour d'information de force en faisant fonctionner le dispositif en mode pseudo-piézoélectrique. En effet à partir des équations phénoménologique et en mode pseudo-piézoélectrique consistant à appliquer un champ statique de polarisation EDC, il est possible d'écrire que le déplacement diélectrique D est égal à :

$$D = 2.M.E_{DC}.T$$

Équation 41

Avec M le coefficient d'électrostriction et T la contrainte mécanique

Il ressort de l'équation que le déplacement diélectrique est proportionnel à l'excitation mécanique subie par le matériau, d'où la possibilité de remonter à l'information de force. De plus il est courant d'indiquer que le produit $2.M.E_{DC}$ correspond au coefficient pseudo-piézoélectrique équivalent d_{equ} .

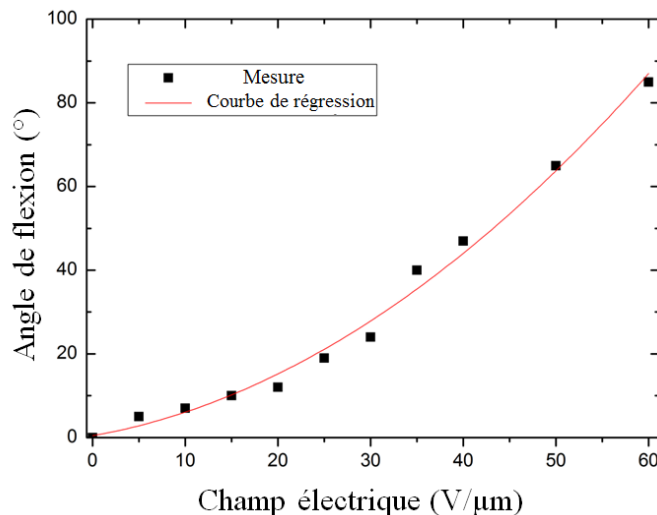


figure 77 : Angle de flexion en fonction du champ électrique



figure 78 : Photographie du prototype de fil guide pour deux niveaux d'excitation électrique

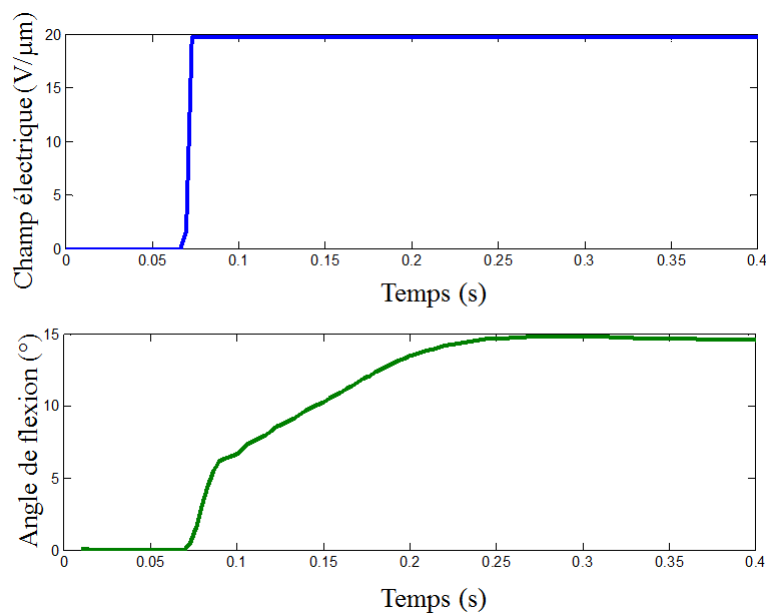


figure 79 : Angle en fonction du temps à un champ de 20V/μm

Pour caractériser la réponse en capteur du matériau, le film de polymère a été fixé dans le banc de caractérisation dans lequel l'échantillon est placé entre deux mors : l'un fixe et l'autre à un actionneur linéaire. Ainsi il était possible de soumettre l'échantillon à un profil de déformation donné, dans le plan du film. Le courant circulant est mesuré à l'aide d'un amplificateur de courant. L'effort appliqué à l'échantillon a été mesuré avec un capteur d'efforts d'une sensibilité de 48 mV/N et la déformation élastique a été déduite à partir de la mesure de déplacement de l'actionneur.

Les éprouvettes de traction mesuraient 60 mm de longueur et 10 mm de largeur, avec une longueur effective (avec électrode) de 40 mm.

La figure 80 montre l'évolution temporelle de courant et de l'excitation mécanique pour une éprouvette de polymère électrostrictif, en mode pseudo-piézoélectrique ($EDC=6V/\mu m$). Il existe un déphasage entre la déformation et le courant généré. Ce déphasage apparaît clairement dans l'équation 42, le courant étant proportionnel à la dérivée temporelle de la déformation.

$$I = 2.A.M_{31}.E_{DC}.Y.\frac{\partial S_1}{\partial t}$$

Équation 42

Avec A la surface de l'électrode et Y le module de Young

En intégrant le courant, il est possible de remonter à l'information de charge électrique, comme l'illustre la *figure 81* qui donne l'évolution temporelle de la force et de la quantité de charge, dans ce cas les deux grandeurs sont en phase. De plus une bonne dépendance linéaire entre la force appliquée et la réponse électrique, démontrant ainsi le potentiel d'utiliser le matériau comme capteur de force.

Le coefficient piézoélectrique équivalent (d_{equ}) est utilisé pour faciliter la comparaison des performances électromécaniques d'un matériau électrostrictif à celles d'un matériau piézoélectrique conventionnel. La *figure 82* représente l'évolution du coefficient piézoélectrique en fonction du champ électrique statique (E_{DC}). Pour un champ électrique inférieur à $10 \text{ V}/\mu\text{m}$ et à basse fréquence, tous les composites organiques possèdent des coefficients piézoélectriques comparables à ceux de céramiques piézoélectriques. À ces valeurs de champ, le terpolymère pur P(VDF-TrFE-CFE) présente seulement un coefficient du niveau du P(VDF-TrFE). Ces résultats montrent l'avantage d'utiliser le matériau en mode pseudo-piézoélectrique, permettant d'utiliser le même élément pour l'actionnement et la mesure, facilitant le design, réduisant les coûts, tout en offrant des performances en sensibilité semblables à celles de matériaux piézoélectriques. De plus l'architecture du fil guide se prête bien à cette fonction, en raison de la présence des deux électrodes, où il est possible d'utiliser une électrode pour l'orientation et la seconde comme capteur de force comme l'illustre la *figure 83*.

Afin de valider le principe le prototype de fil guide a été excité manuellement pour simuler par exemple la navigation du guide à travers les vaisseaux sanguin du corps. La réponse temporelle du déplacement en son bout du fil guide mesuré à l'aide d'un capteur laser et de la réponse électrique du capteur situé sur le fil guide est montrée en *figure 84*. Les résultats démontrent bien la possibilité de remonter à l'information mécanique en utilisant une partie du fil guide comme corps d'épreuve pour la réalisation du retour d'information de force.

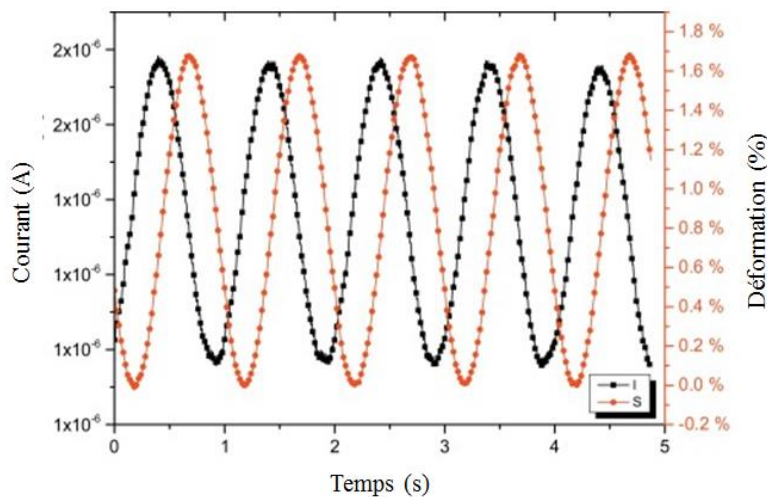


figure 80 : Évolution temporelle du courant et de la déformation en mode pseudo-piézoélectrique

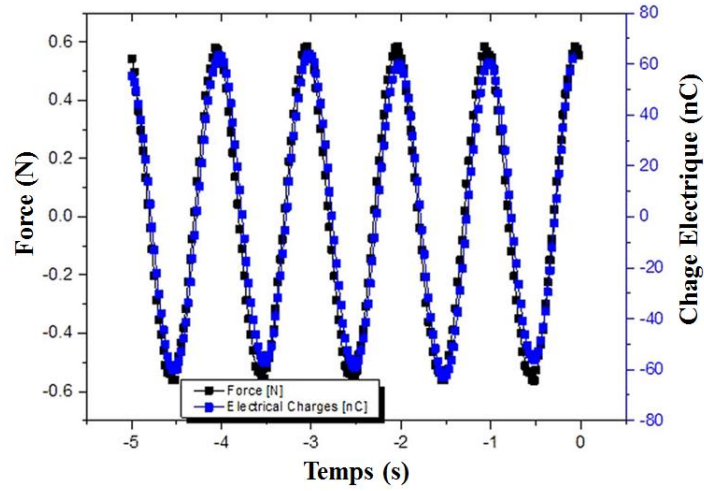


figure 81 : Évolution temporelle de la force et de la charge électrique en fonction du temps.

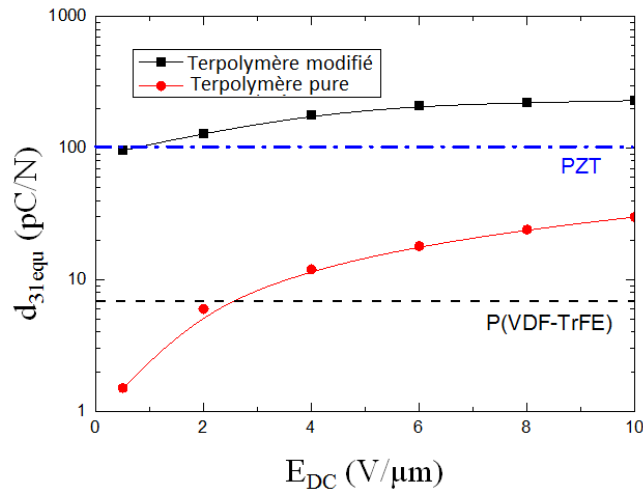


figure 82 : Évolution du coefficient piézoélectrique en fonction du champ statique

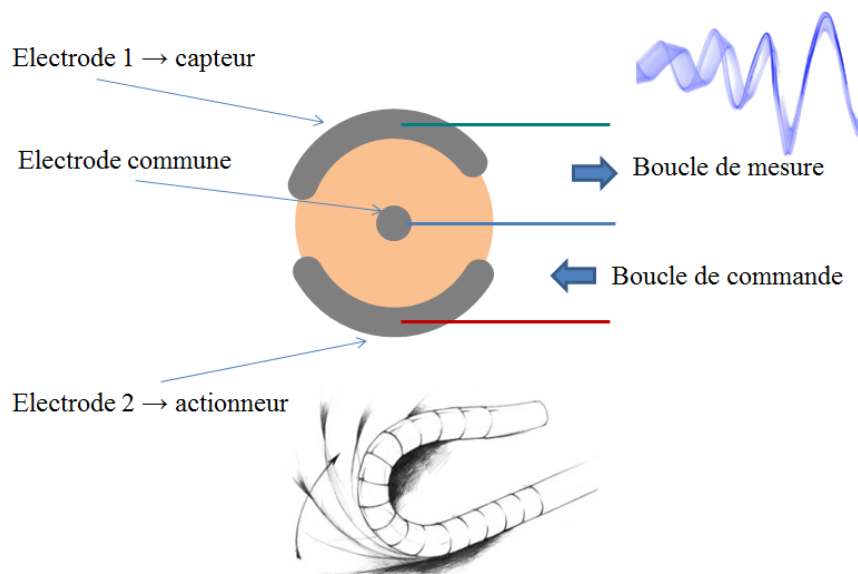


figure 83 : Principe du fonctionnement de l'architecture avec les possibilités d'orientation et de retour de force

Exemples d'applications développées à partir des matériaux électroactifs

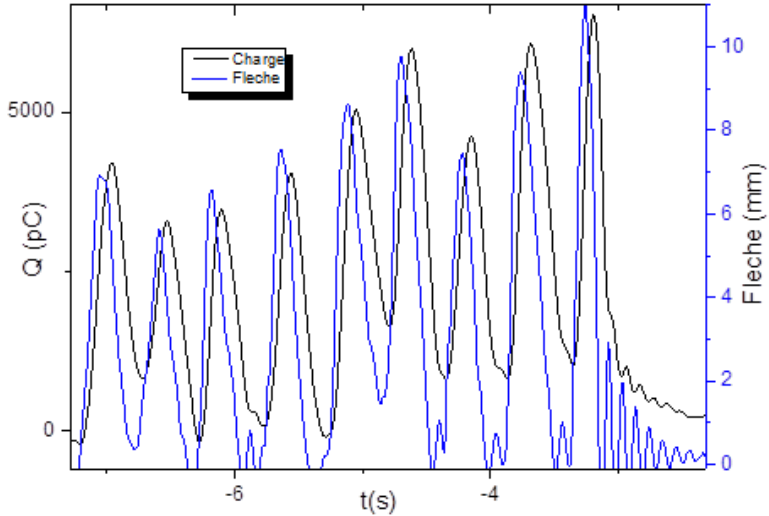


figure 84 : Réponse du capteur intégré au fil guide en mode pseudo-piézoélectrique

Application des polymères électrostrictifs plastifiés au domaine spatial : vers de nouveaux miroirs conformables

Cette partie porte sur une synthèse des actions de recherche réalisées pour juger de la possibilité d'appliquer les polymères électrostrictifs modifiés à l'aide d'un plastifiant à la réalisation d'un miroir conformable permettant de réduire les coûts de production des miroirs utilisés en astrophysique en supprimant l'étape de polissage très coûteuse et chronophage. Cette étude est menée dans le cadre d'une collaboration entre le Centre d'Astrophysique de Lyon (CRAL) et l'Université de Hawaii. En 2018, ce projet (dont je suis le responsable scientifique côté LGEF) a été sélectionné pour financement ANR de l'appel générique.

Contributeurs principaux : Dr. Gil Moretto, Dr. D. Audigier, Pr. J. Kuhn

Thèses associées : Mrs. K. Tethrapi

I. Description du projet LiveMirror

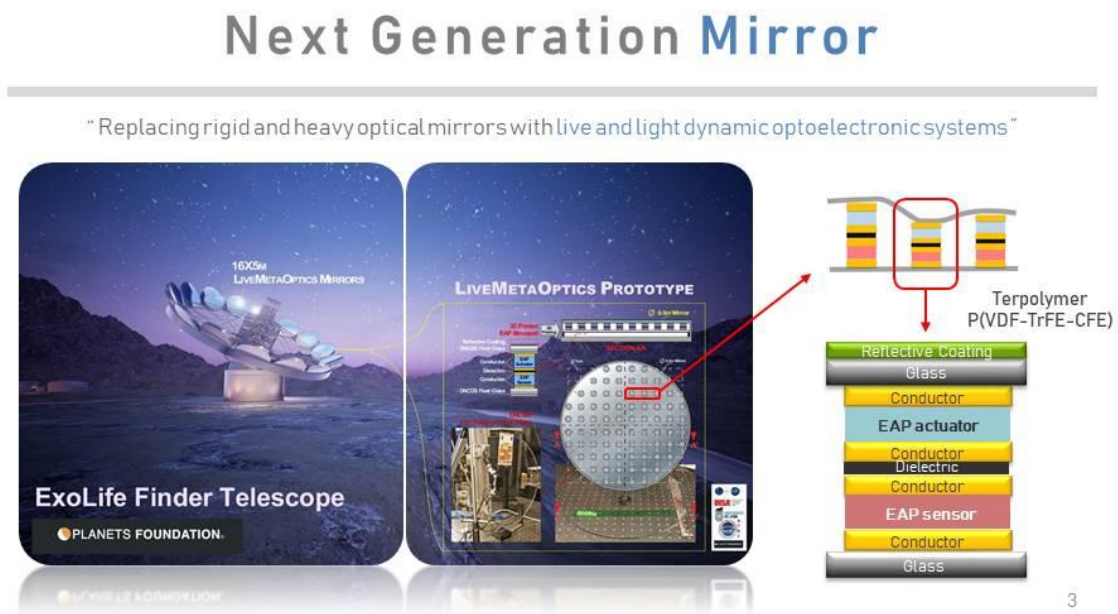


figure 85 : Illustration du projet LiveMirror et du principe d'actionnement

La communication optique et la télédétection (au sol et dans l'espace), y compris en astronomie, demandant des observations hautement dynamiques, sont les prochaines frontières de la communication haut débit (Henniger & Wilfert, [88]) et les futures technologies de surveillance spatiale civils [89]. Chacun de ces domaines nécessite une technologie de miroir de verre à grande résolution, or la recherche sur ces miroirs n'a pas suivi le rythme des avancées des capteurs optiques et infrarouges.

Par conséquent, les systèmes de communication et de télédétection sont actuellement limités par les coûts et les restrictions de fabrication de leurs optiques qui doit être de très haute qualité. Le projet Live Meta Mirror vise à développer une technologie nouvelle et

interdisciplinaire pour la création de systèmes optiques à base de méta-matériaux extrêmement légers et de diffraction limitée avec une qualité optique exceptionnelle et des coûts et des temps de production spectaculaires.

La nouveauté est de remplacer les miroirs optiques rigides et lourds classiques par des systèmes optoélectroniques dynamiques "vivants" et légers constitués d'une fine feuille de verre optique polie au feu "active" supportée par un réseau de capteurs / actionneurs à plusieurs degrés de liberté intégrés et miniaturisés à l'aide de la fabrication additive et de l'impression 3D.

Cette technologie comporte quatre nouvelles composantes clefs qui sont les objectifs du projet:

1. Développer une technique de «dégrossissage déterministe du verre sans contact» (fired-polished) (DNCGS) qui génère des formes asphériques optiquement. La nouveauté est de remplacer le polissage (façonnage) classique (très lent et par conséquent coûteux) réalisé par abrasion avec une surface optique extrêmement lisse qui n'a jamais été polie abrasivement. Cela donne une forme asphérique qui est à quelques microns près de la surface optique de forme précise désirée.

2. Assurer un contrôle actif de la forme avec des actionneurs polymères à plusieurs degrés de liberté et des capteurs déposés à l'aide d'une technologie de fabrication additive d'impression 3D et ainsi créer des systèmes optimisés à base de polymères électroactifs (EAP) dans un sandwich de surfaces de verre DNCGS. Cela crée un nouveau méta-matériau hybride avec des propriétés de rapport rigidité / densité supérieures.

3. Les structures hybrides nécessiteront une calibration optique rapide et efficace et une technique de co-phasing. Notre système d'actionneur de force et de capteur «3D-imprimé» fonctionnera en combinaison avec un algorithme de contrôle de solveur métrologie optique et Kirchhoff-Love, qui, intégré dans un système de réseau d'information hautement parallèle permettra le maintien dynamique d'une forme désirée du miroir à grande échelle. (Parabole sur et / ou hors axe par exemple).

4. La qualité de l'image est une question cruciale et fondamentale à résoudre pour valider les télescopes extrêmement volumineux (terrestres ou spatiaux) pour les systèmes d'astronomie, de communication optique et de télédétection.

Les percées ciblées par cette technologie sont: 1) densité de surface des miroirs optiques (x7) significativement plus faible, 2) rugosité de surface significativement améliorée et lumière diffusée (x10) inférieure, et 3) temps de production significativement plus court (x15). Ces réalisations, pour de nombreuses applications, sont supérieures aux technologies conventionnelles de miroir de polissage abrasif soustractif, en réalisant des surfaces optiques très précises sans polissage abrasif coûteux. Ce projet vise à produire et tester un système d'imagerie à diffraction limitée Live-MetaOptics.

Au final, le démonstrateur validera le miroir Live-MetaOptics en termes de performances de qualité d'image. Ce projet est nouveau et ambitieux, scientifiquement et technologiquement réalisable grâce à une collaboration interdisciplinaire entre le CRAL / CNRS (Centre de Recherche d'Astrophysique de Lyon), la LGEF / INSA (Laboratoire de Génie Électrique et Ferroélectricité de Lyon) et l'ATRC / UH (Advanced Technology Research Center, l'Université d'Hawaii, à Maui, HI, USA). L'ambition de ce projet est grande et a pour but de créer une technologie évolutive au miroir d'au moins 8m, qui améliorera considérablement la qualité optique (non abrasive) et réduira la densité de surface des miroirs par rapport aux optiques conventionnelles, et réduira considérablement le coût des communications optiques et télescopes spatiaux et spatiaux astronomiques.

Le projet n'est qu'à ses débuts mais les résultats sont déjà encourageants. Notre travail au LGEF est orienté sur le développement du réseau l'actionneur à base de polymères électroactifs et de sa technique de dépôt par fabrication additive (objectif de l'ANR LiveMetaOptics). Les modélisations préliminaires réalisées par le CRAL permettent d'avoir un objectif réel en termes de déformation à atteindre et de force à générer afin de compenser les irrégularités du miroir dû aux contraintes résiduelles lors de la phase de refroidissement à l'état fondu.

Il est défini que l'objectif est une force générée de 1N pour un déplacement de 10 μm avec des zones à compenser de taille 5 cm. La suite de cette partie du mémoire vise à décrire les actions de recherche permettant d'atteindre ce cahier des charges et ainsi valider la première brique fonctionnelle de cet ambitieux projet.

II. Principe du miroir de nouvelle technologie

Un design pour la structure hybride Live-MetaOptics, à savoir un sandwich de surfaces déformables séparées par un treillis d'actionneurs EAP à force variable en série avec des capteurs de force EAP est présenté en *figure 86*. La surface supérieure (DNCGS) est appelée la surface de contrôle et la surface inférieure est la surface de réaction. La force statique de chaque capteur de force EAP est contrôlable et déterminée par une métrologie indépendante de la forme de la surface supérieure. Une autre configuration est la configuration en pilier (*figure 86-d*). Le réseau de capteurs/actionneurs alimentés indépendamment permettra de compenser les déformations locales liées au refroidissement du miroir dans sa phase de coulage.

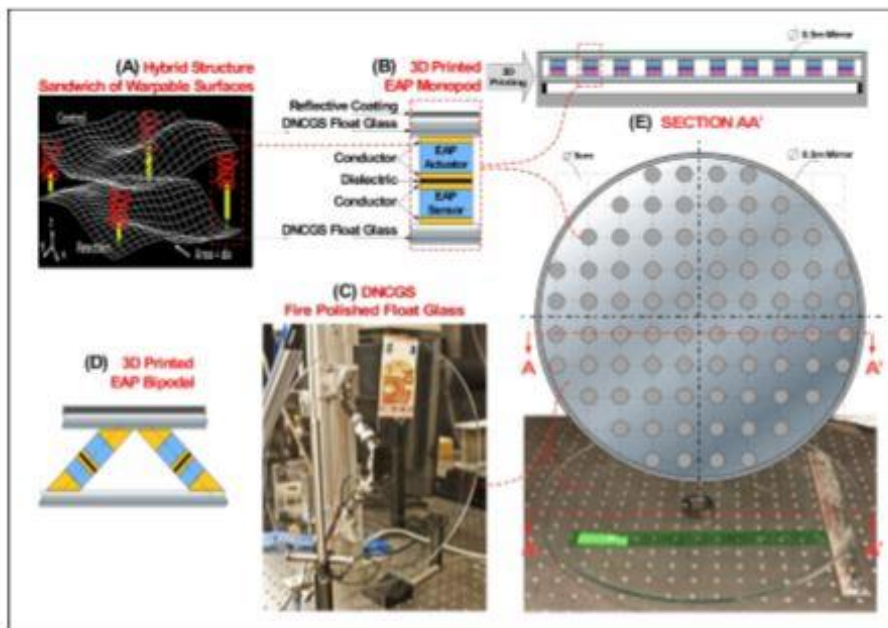


figure 86 : illustration du miroir de nouvelle technologie composé de d'un réseau de capteurs/actionneurs à base de polymères électroactifs

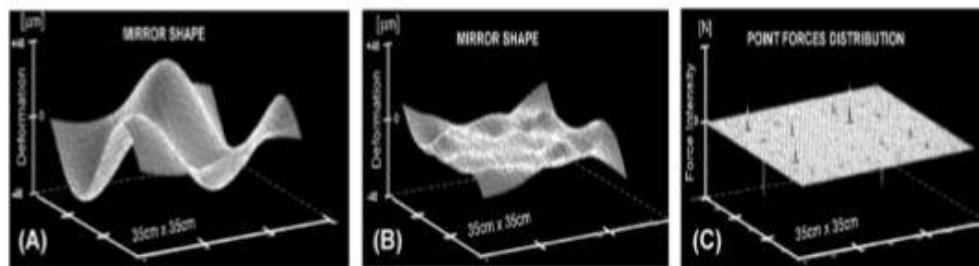


figure 87 : Simulations de l'algorithme de contrôle K-L appliqué à un miroir initialement déformé (A). Un résultat préliminaire des forces du point K-L (25 points de poussée et de traction) appliqués comme indiqué en (C) est montré dans (B). L'erreur de forme RMS est réduite de plus d'un ordre de grandeur.

La figure 87 présente les résultats de simulations de l'algorithme de contrôle K-L appliqué à un miroir initialement déformé. Il est clairement démontré que l'utilisation d'actionneurs dont les propriétés électroactives permettent de générer une force de 1N pour un déplacement de 10 μm et répartis en réseau sous la surface du miroir permet de compenser grandement (diminution d'un ordre de grandeur) la rugosité de surface.

III. Développement de l'actionneur multicouche à base de terpolymères fluorés plastifiés

C'est un élément essentiel de la technologie à étudier et à développer. Le développement des actionneurs imprimables en 3D (force et détection) doit être suffisamment robuste pour permettre un système évolutif avec des centaines d'actionneurs (figure 86), stable et avec une haute précision mais aussi permettre des résolutions de déformation dans la gamme micro-nanométrique avec des déformations maximales de plusieurs micromètres. Cette partie vise à détailler les résultats obtenus sur le développement de l'actionneur à base de terpolymère fluoré P(VDF-TrfE-CTFE) plastifié à l'aide de DINP.

III.1. L'actionneur multicouches

La figure 88 illustre le concept de commande de forme active hybride basée sur un actionneur EAP et un capteur. Nous avons mis en évidence dans les sections précédentes qu'une modification par plastification de la matrice polymère permettait de grandement diminuer les champs électriques nécessaires au phénomène d'électrostriction. Or dans ce projet, des déplacements de près de 10 μm sont nécessaires. En première estimation à partir des valeurs de coefficient d'électrostriction des terpolymères plastifiés, il semble nécessaire d'atteindre une épaisseur de couche électroactive de 2 mm pour l'objectif visé. De plus, les champs électriques nécessaires, même s'ils sont faibles, font que les tensions appliquées sur un échantillon de 2 mm d'épaisseurs ne sont pas adaptées au cas pratique. Il est donc nécessaire de minimiser les tensions (à champ électrique constant) en développant une structure multicouche parallèle.

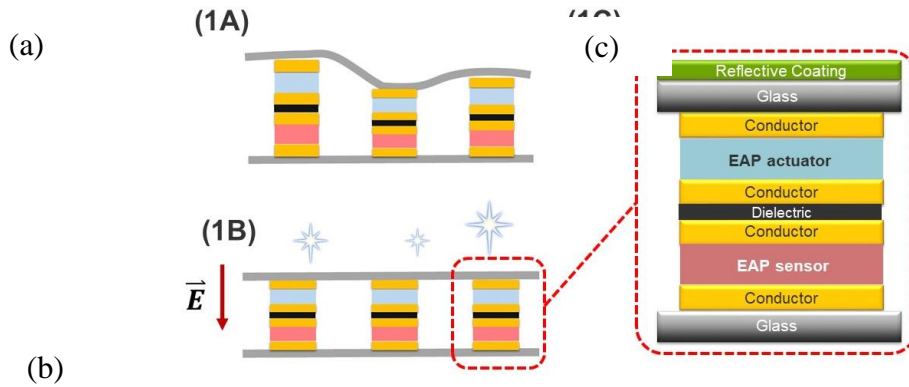


figure 88 : Schéma du système de contrôle de forme de miroir hybride: (a) sans contrôle de champ électrique d'entrée, (b) sous contrôle de champ électrique, (c) Architecture de contrôle de système hybride basé sur EAP dans des configurations de capteur et d'actionneur.

Le terpolymère P (VDF-TrFE-CFE) 56,2% -36,3% -7,5% a été sélectionné pour ses grandes propriétés électrostrictives et les films composites comprenant 10% de plastifiant DINP ont été fabriqués à partir de ce matériau. L'épaisseur des films tels que préparés ont une épaisseur comprise entre 230 μm à 250 μm . À partir de ces films préalablement électrodés sur chaque face, la structure multicouche telle que représentée sur la figure 89 a été réalisée en superposant plusieurs couches individuelles. Comme illustré sur la figure 89, une couche adhésive électriquement conductrice et un film en aluminium ont été insérés entre chaque couche pour assurer la connexion électrique de l'échantillon final. Ce système multicouche peut être modélisé comme un certain nombre de condensateurs connectés en parallèle. L'épaisseur totale de la couche finale est de 3 mm, mesurée par un comparateur mécanique (FLORENZA THYEZ, France) dans l'ordre de 0,001 μm , qui était égale à la somme de l'épaisseur des couches individuelles.

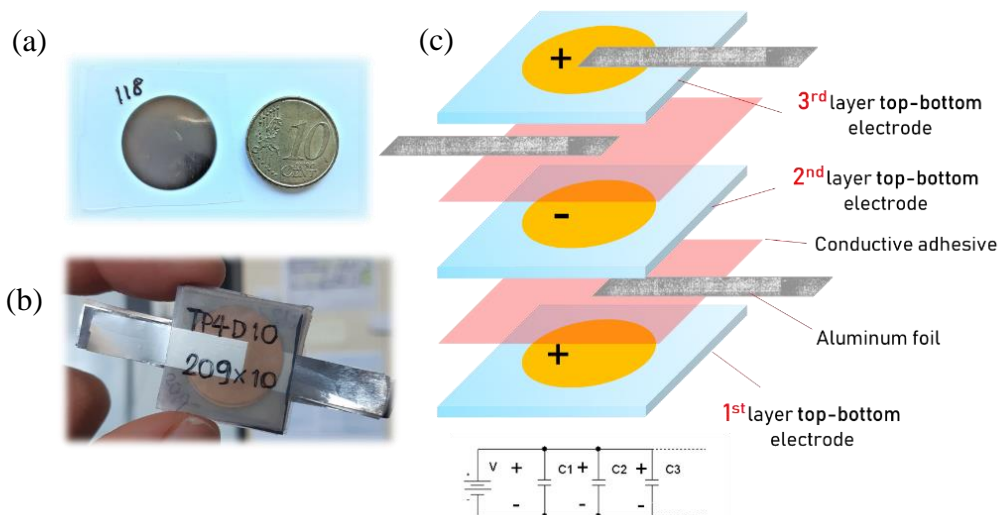


figure 89 : Film de terpolymère plastifié revêtu d'une électrode en or des deux côtés, (b) Films de terpolymères en configuration multicouches, (c) Exemple d'un film multicouche pouvant être modélisé en plusieurs condensateurs en parallèle.

III.2. Caractérisation expérimentales des performances électromécanique de l'actionneur multicouches

Il a été montré précédemment que dans le cas du polymère diélectrique, la déformation électrostrictive sous champ électrique peut être principalement attribuée aux forces de Maxwell induites par l'orientation dipolaire à l'intérieur du matériau. Dans la direction longitudinale, la contrainte Maxwell compressive longitudinale S_{33} sous un champ électrique donné peut être exprimée comme:

$$S_{33} \propto \left(\frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{Y} \right) E_3^2 \quad \text{Équation 43}$$

où ϵ_0 et ϵ_r sont respectivement le vide et la permittivité relative, Y est le module d'Young et E est le champ électrique appliqué.

La contrainte peut être améliorée en augmentant simultanément la permittivité et en réduisant le module d'Young. Il est possible d'appliquer un champ électrique élevé mais ce paramètre est toutefois limité par la résistance au claquage diélectrique du matériau. Une solution a été rapportée dans les travaux précédents, où le plastifiant DINP a été incorporé dans la matrice de terpolymère, augmentant considérablement la déformation sous un champ électrique très faible, contrairement au matériau pur où une haute tension est nécessaire pour atteindre une déformation suffisante. Il a été mentionné dans que la mobilité moléculaire conduisant à une forte augmentation de la permittivité diélectrique était plus prononcée à basse fréquence. Par conséquent, tous les essais expérimentaux seront effectués à une excitation de 50 mHz. La *figure 90* montre une amélioration de la déformation longitudinale d'une couche individuelle 10 fois plus élevée pour le terpolymère dopé par rapport à la matrice terpolymère (Il est à noter la faible masse des échantillons, les deux échantillons monocouches ont une masse de $m = 142$ g).

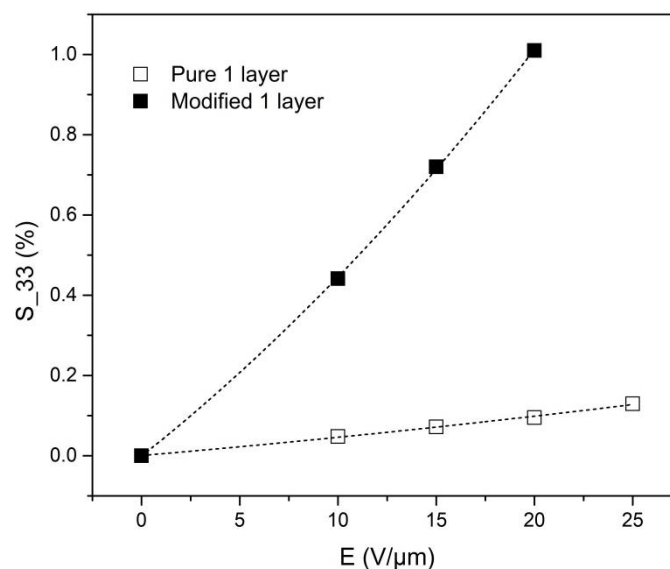


figure 90 : Déformation longitudinale en fonction du champ électrique pour une couche unique de terpolymère pur et du terpolymère modifié.

La validation de la déformation longitudinale d'une couche individuelle permet d'envisager l'étude des performances électrostrictives du terpolymère dont le nombre de couches varie de 1 à 6. La *figure 91* montre la permittivité diélectrique et les pertes $\tan(\delta)$ des différents terpolymères en configuration multicouches dans une large gamme de fréquences. Comme observé, la permittivité augmente linéairement avec le nombre de couches alors que les pertes diélectriques sont identiques pour tous les échantillons, ce qui rend la conception multicouche possible pour atteindre une permittivité extrêmement élevée tout en conservant de faibles pertes. Sur la base de la connexion électrique de chaque film unique, le film multicouche a été modélisé comme une structure de condensateurs parallèles et sa capacité C résultante peut être exprimée comme:

$$C = \sum_{k=1}^n C_k \quad \text{Équation 44}$$

où C_k est la capacité électrique de la couche k , et n est le nombre de couches. En supposant que la capacitance de la couche n est la même et égale à C_0 , la capacité totale C est réécrite comme:

$$C = nC_0 \quad \text{Équation 45}$$

Par conséquent, la capacité totale résultant de l'EAP multicouche augmente de n fois, confirmant une permittivité améliorée de 6 fois pour l'échantillon à 6 couches par rapport à une couche unique. Ces résultats ont confirmé la possibilité de réaliser un actionneur électroactif de haute performance avec une permittivité apparente géante (par exemple de 100 à 600) en augmentant simplement le nombre de couches actives.

Du point de vue du procédé de fabrication des empilements multicouches, des couches minces de polymères connectées en parallèle présente une faible variation de permittivité par couche révélant un procédé de fabrication simple et fiable.

Afin de mieux évaluer les performances diélectriques du dépôt multicouche, la *figure 92* représente la permittivité et les pertes $\tan(\delta)$ des échantillons purs et des terpolymères modifiés avec une seule couche et 6 couches. Il convient de noter que la permittivité diélectrique représentée sur la *figure 95-a* montre une valeur évidemment plus élevée dans l'échantillon modifié comparée à celle de l'échantillon pur quel que soit le nombre de couches et des pertes diélectriques supérieures. Cet effet peut s'expliquer par la plus grande mobilité moléculaire du terpolymère plastifié qui conduit à une augmentation de la conduction ionique dans les basses fréquences.

La *figure 93* illustre la déformation totale de l'actionneur multicouche en fonction du nombre de couches de terpolymère dopés qui sont tous excités sous un champ électrique alternatif d'amplitude de $10 \text{ V}/\mu\text{m}$ et de fréquence de 50 mHz. Sur chaque actionneur, une force de 1.42 N a été appliquée. Le résultat montre une relation parfaitement linéaire entre la déformation longitudinale et le nombre de couches, ce qui est en bon accord avec le modèle théorique et les mesures diélectriques. Comme observé sur la *figure 93*, la déformation totale est passée de 0,5% à 2,0% respectivement pour l'échantillon monocouche et composé de 6 couches.

Exemples d'applications développées à partir des matériaux électroactifs

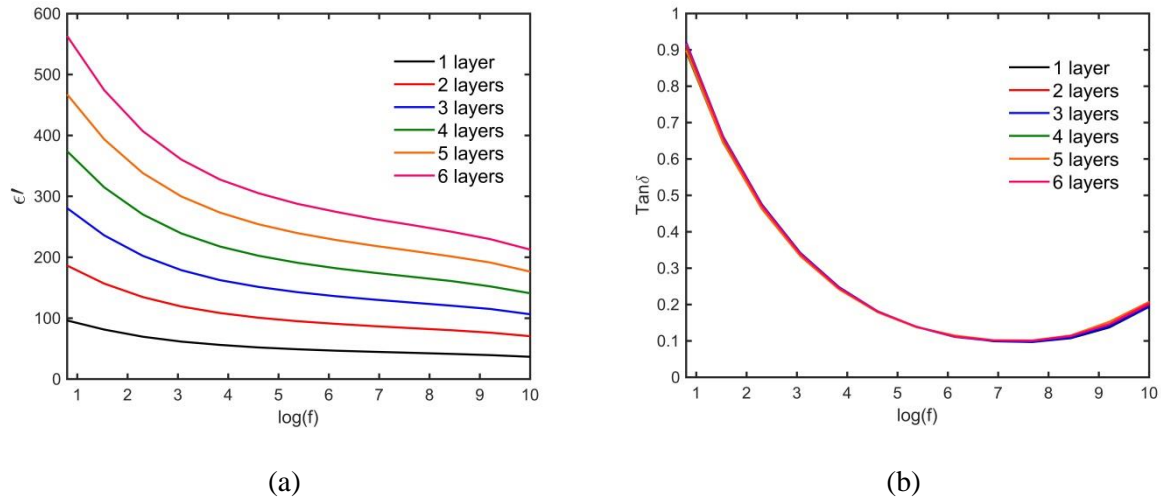


figure 91 : Permittivité diélectrique relative en fonction de la fréquence du terpolymère modifié avec un design multicouche de 1 à 6 couches. b) Tangente de perte en fonction de la fréquence du terpolymère pur avec un design multicouches de 1 à 6 couches.

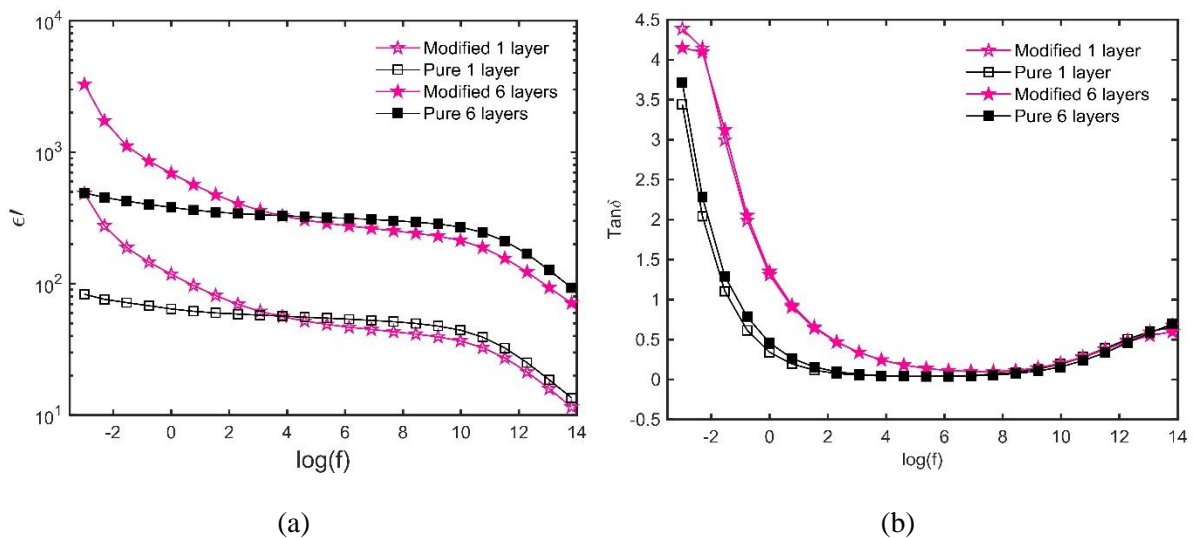


figure 92 : a) Permittivité diélectrique relative et b) tangente de perte en fonction de la fréquence des terpolymères purs et modifiés avec une seule couche ou 6 couches.

Le système hybride à miroir intelligent peut être construit en utilisant l'actionneur à base de terpolymère modifié en tant que structure à contrôle de forme. Différents poids simulant la masse du miroir de 100g à 1500g ont été directement appliqués sur la zone active des échantillons multicouches. La figure 94 décrit la déformation totale en termes de force (c'est-à-dire déduite du poids supplémentaire) pour l'empilement à six couches. Les résultats expérimentaux ont démontré que la déformation longitudinale diminuait progressivement en fonction de la force appliquée, et la plus forte déformation a été enregistrée pour l'échantillon à six couches. Il est intéressant de noter que même lorsque la force appliquée atteint 15 N, la déformation totale est toujours importante, reflétant une excellente performance d'actionnement du terpolymère modifié dans des conditions de charge significatives. Cela permet de conclure que la force de blocage de ce polymère et de la structure, est largement plus grande que 15N. Ce résultat valide de manière certaine l'objectif en termes de force et de déplacement sous faible champ électrique que doit satisfaire cet actionneur pour l'application

de type miroir hybride. Ce résultat est en accord avec l'analyse théorique de l'actionneur ainsi développé qui donne une force de blocage de 50N environ.

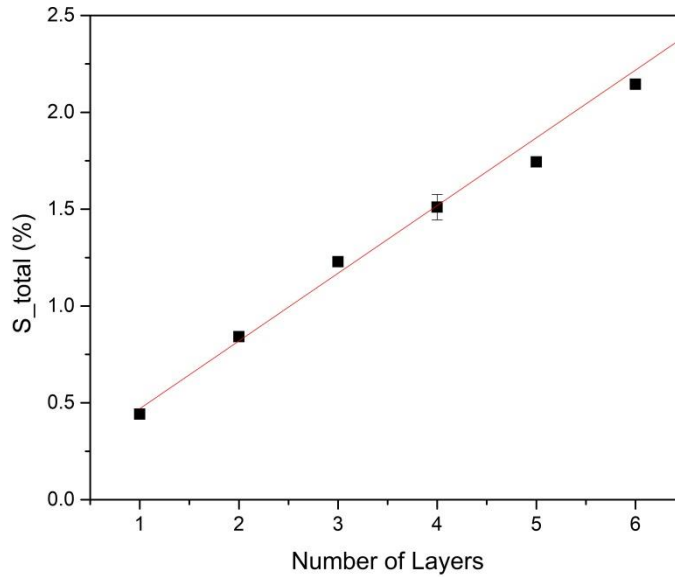


figure 93 : Déformation longitudinale totale en fonction du nombre de couches de terpolymère plastifié + 10% de DINP sous une force appliquée de 1,42 N.

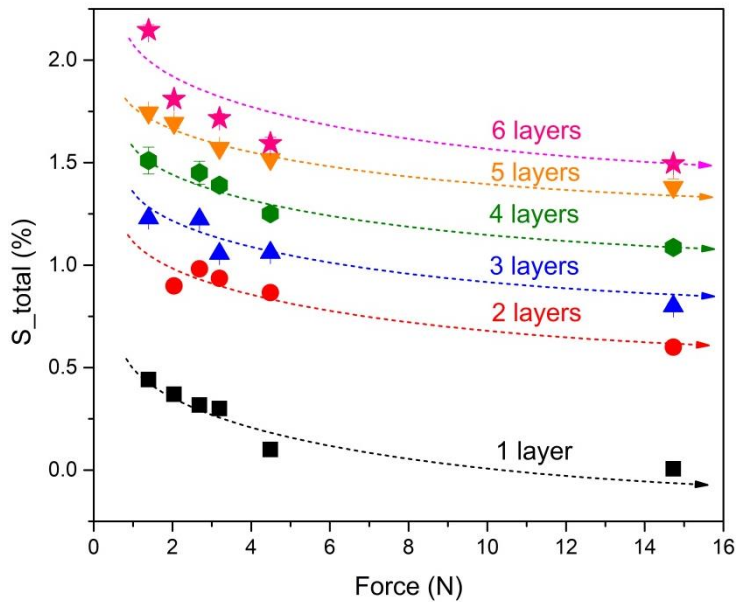


figure 94 : Déformation totale en fonction de la force appliquée sur l'échantillon pour des actionneurs multicouches à base terpolymère + 10 % DINP.

La capacité de l'actionneur du terpolymère dopé, en particulier avec un design multicouche, a indubitablement montré une réponse de contrainte améliorée. Ce comportement peut être mis en évidence à partir de l'observation de la figure 95 où la déformation quasi-statique sous 20 V / μm du film plastifié à 6 couches conduit à une augmentation de 8 fois de la déformation en comparaison du terpolymère pur.

De manière similaire la force de l'actionneur réalisé à partir de 6 couches de terpolymères dopés présente un déplacement largement supérieur au terpolymère pur et cela même pour des forces appliquées très importantes.

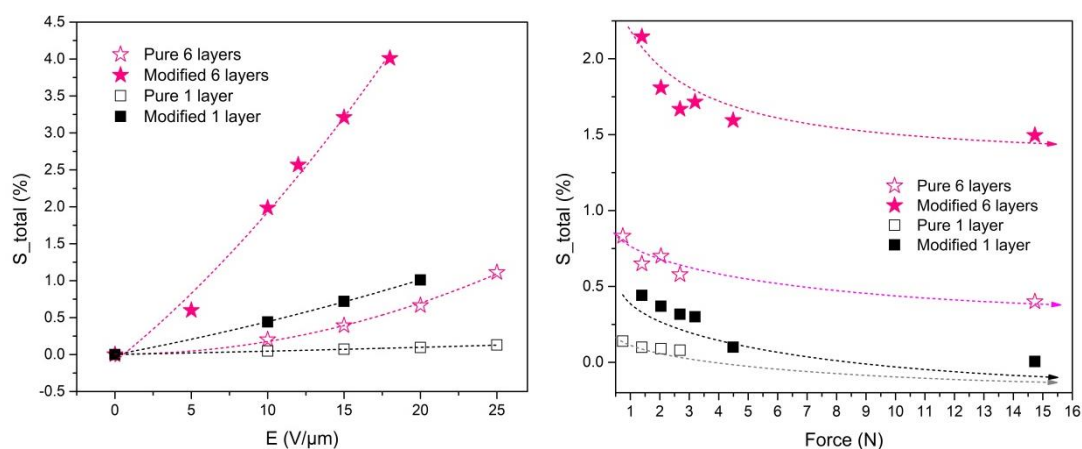


figure 95 : Déformation totale en fonction du champ électrique des terpolymères purs et modifiés avec une seule couche ou 6 couches et comparaison de la déformation totale en fonction de la force à $E = 10 \text{ V} / \mu\text{m}$ des échantillons à une couche et à six couches

III.3. La preuve de concept du miroir à l'échelle laboratoire

Pour valider la preuve de concept de l'actionneur développé pour contrôler la forme de du miroir, le terpolymère modifié comprenant un empilement à 6 couches a été intégré entre deux plaques de verre rigide et plates de 3 mm d'épaisseur et de forme carrée de 15cm x15cm.

Comme montré sur la figure 96-a, les verres ont été fixés parallèlement et serrés entre deux supports en aluminium. Une distance entre plaques de verres de 3mm a été imposée à l'aide de cales en céramiques.

Dans une telle configuration, la déformation des plaques de verre induite par le déplacement de l'EAP sera maximale au centre. Deux bandes réfléchissantes ont été collées sur la face supérieure de la plaque de verre, ce qui a permis de mesurer la déformation de la structure à l'aide d'un capteur laser sans contact (Microtrak II, MTI Instrument, Inc.). La figure 96-b illustre le déplacement quasi-statique mesuré en fonction de la position sur la plaque verre sous des champs électriques faibles de 10V/ μ m et 20V/ μ m.

La déformation résultante a atteint la valeur maximale à la position centrale et diminue graduellement lorsque la distance du centre augmente. Un comportement légèrement asymétrique de la courbe de déplacement a été mis en évidence du fait des conditions de serrage des plaques de verre.

Il est clairement mis en évidence à partir de ces mesures que le dispositif proposé permet d'atteindre une contrainte de 10 μ m avec une force d'entraînement suffisante pour cintrer le verre. Cette première validation expérimentale permet de confirmer les modélisations réalisées sur ces structures conformables et satisfont entièrement les exigences entre termes de forces et déplacement et performances d'actionnement tout en étant actionné sous un champ électrique faible (20V/ μ m).

En outre, les résultats expérimentaux permettent de confirmer la faisabilité de contrôler facilement la forme d'une structure rigide à partir d'un actionneur EAP, ce qui semble très prometteur pour l'intégration future de la structure active intelligente comprenant un actionneur multi-terpolymère pour l'astronomie optique adaptative.

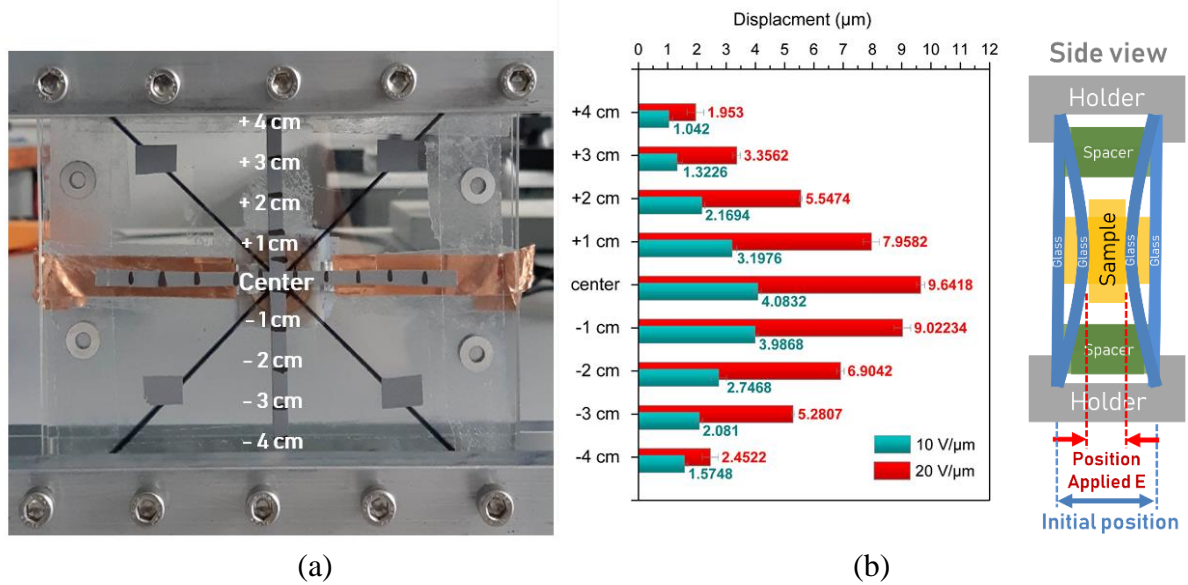


figure 96 : La preuve de l'empilement multicouche d'un actionneur inséré entre deux plaques de verre et le déplacement mesuré correspondant aux différentes positions sur la plaque.

III.4. Conclusion

Ce travail vise à améliorer la capacité d'actionnement des polymères électrostrictifs sous faible tension en couplant une approche de modification de la matrice terpolymère par dopage à l'aide d'un agent plastifiant et à un procédé de développement de système multicouche basé sur un empilement de couches individuelles permettant d'atteindre des épaisseurs millimétriques de matériaux électroactifs connectés électriquement en parallèle afin de réduire les tensions d'utilisation. Les résultats expérimentaux ont révélé que l'échantillon multicouche permet d'atteindre une déformation de générer une force mécanique très importante sous un faible champ électrique et donc une tension réduite. L'étude actuelle a montré une possibilité d'augmenter le déplacement libre avec la force de blocage de l'actionneur EAP multicouche, ce qui ouvre la porte à différentes recherches scientifiques, en particulier dans les structures dynamiques hybrides pour le contrôle de la forme des surfaces de qualité optique.

Le projet LiveMetaOptics ayant été reçu au financement de la campagne ANR générique 2018, le projet n'en est encore qu'à ces balbutiements. Toutefois, la preuve de concept ayant été démontrée, il est maintenant envisagé de s'intéresser de manière plus poussée au mode de développement de systèmes multicouches par fabrication additive directement intégrés sur les miroir et plus particulièrement sur les zones rugueuses préalablement déterminées optiquement. Cette recherche ouvre la voie à l'impression de réseaux d'actionneurs pour le contrôle de forme de structure à grande échelle.

Application des composites piézoélectriques au domaine aéronautique: Au plus près de la structure

Dans cette partie du mémoire, nous détaillerons les différentes actions de recherche menées au LGEF autour de la problématique du contrôle de santé des structures aéronautiques. Afin d'illustrer cette partie deux exemples d'applications réalisées ont été détaillées. Ces applications se différencient par la nature du substrat hôte (composite renforcé à fibre de carbone CFRC ou substrat métallique) et par la nature de l'information à contrôler (impact ou vibration). Cette partie est fortement en lien avec les activités de transferts technologiques vers des partenaires industriels que je mène en co-développement avec Dr. Pierre-Jean-Cottinet.

Contributeurs associés : Dr. P-J Cottinet, Dr. M-Q. Le, Dr. E. Dantras, Pr. C. Lacabanne

Thèses associées : Dr. Y. Hebrard, Dr. F. Ganet

I. Substrats composites à fibre de carbone: détection d'impacts délaminants sur structure aéronautique

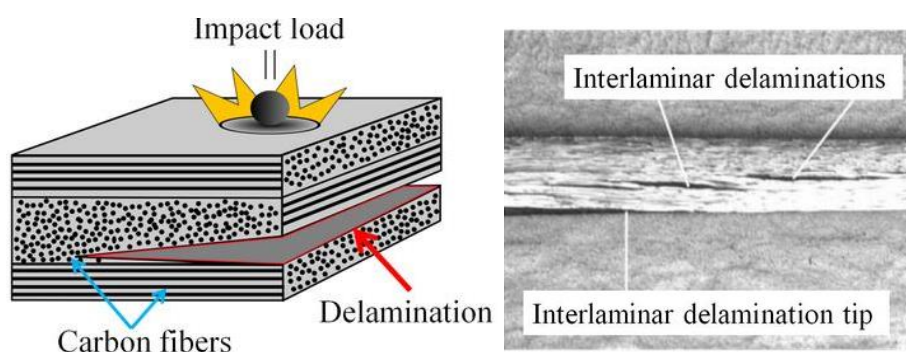


figure 97 : principe de délamination causé par un impact sur CFRC et image de microscopie de délamination [90]

Les composites renforcés à l'aide de fibres de carbone (CFRC) présentent un grand intérêt pour les industries aérospatiales en raison de ses excellentes propriétés mécaniques telles que sa résistance et sa rigidité élevée et son potentiel de réduction de poids [91], [92].

Cependant, étant donné que les CFRC ont une structure stratifiée, les structures CFRC sont facilement endommagées par une charge d'impact externe et une délamination est provoquée. Un exemple d'une délamination est illustré sur la figure 97. Il est montré que la délamination dans le CFRC diminue considérablement la résistance de la structure [93], [94]. Bien que la détection de délaminage soit d'une grande importance, il est techniquement difficile de détecter un délaminage dans les CFRC parce que ces dommages ne sont pas visibles de l'extérieur de la structure. La méthode d'essai actuellement adoptée pour l'inspection détaillée des avions en CFRC est principalement l'analyse par ultrasons. Cependant, les essais ultrasoniques détaillés sont effectués seulement une fois tous les quatre ans lors du démontage des avions au cours de l'inspection et cela prend énormément de temps.

Ainsi, la détection et prédiction du délaminage pour les avions dont de plus en plus de parties sont en CFRC est un sujet d'intérêt majeur pour l'industrie.

L'intégration de matériaux souples, légers et hautement sensibles sur les structures hôtes à contrôler est donc de première importance afin de prévenir les phénomènes de délamination de ces matériaux fibrés. Dans cette partie nous proposons d'utiliser un matériau composite piézoélectrique permettant de détecter, quantifier et localiser les impacts sur des structures composites aéronautiques.

Le risque de délamination a été défini par un niveau de force d'impact (30 N) à ne pas dépasser servant d'indicateur tout ou rien.

1.1. Élaboration du l'éprouvette de test

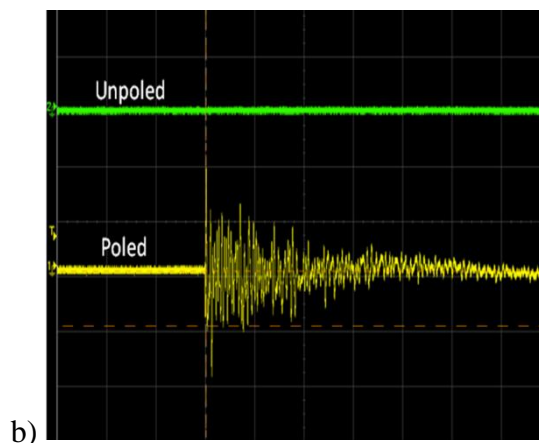
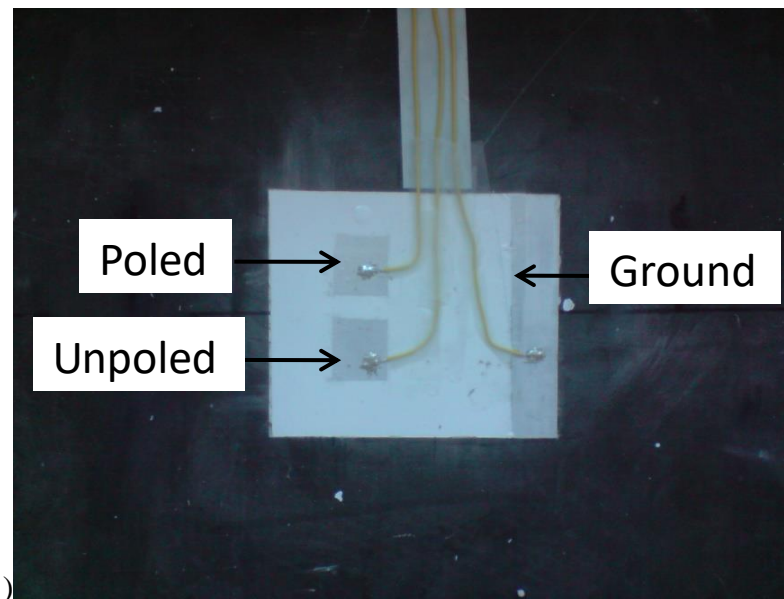


figure 98 : Photographie du capteur piézoélectrique PU / BaTiO₃ 300nm déposé sur une plaque CFRC (a) et réponse des capteurs polarisé et non polarisé suite à un impact (b).

Les nanocomposites piézoélectriques ont été élaborés par la dispersion de nanoparticules ferroélectriques de titanate de baryum (BaTiO₃ Marion Technologies®) dans une matrice polymère polyuréthane (PU Mapaéro®). La taille des nanoparticules de BaTiO₃ est de 300 nm. Dans un premier temps, la quantité requise de phase inorganique a été

dispersée dans 5g de résine acrylique et 4 mL d'eau. La suspension est ensuite soumise aux ultrasons pendant 30 secondes. Dans un deuxième temps, 1,2 g d'isocyanate est ajouté à la solution et mélangé pendant 5 minutes. La peinture est alors déposée au pistolet à peinture sur une surface, séchée et polymérisée à 60°C pendant 12 heures. L'épaisseur finale du nanocomposite est d'environ 100 µm et la fraction volumique en BaTiO₃ de 12%.

La détection et la localisation d'impacts en temps réel sont réalisées sur une plaque composite Epoxy/fibre de carbone (CRFC) de 1,6*1,6 m² et de 2 cm d'épaisseur. Préalablement au dépôt de la peinture électroactive, une couche conductrice électriquement de laque d'argent est déposée au centre de la plaque de CRFC et connectée à la masse. Cette couche sert d'électrode inférieure au capteur. Ensuite, la peinture PU/BaTiO₃ est déposée sur le substrat et polymérisée. Une électrode de 1,5*1,5 cm² en laque d'argent est alors déposée sur le composite. Des fils sont connectés aux 2 électrodes à l'aide d'époxy conductrice. Une photographie du capteur est présentée sur la *figure 98*. Afin de donner un caractère ferroélectrique macroscopique au nanocomposite, un protocole de polarisation est appliqué à l'échantillon permettant d'orienter les dipôles intrinsèques aux nanoBaTiO₃. Le nanocomposite est soumis à un champ électrique continu de 4 kV/mm à une température ambiante pendant 30 minutes. Lors d'une sollicitation mécanique, le signal généré par le capteur PU / BaTiO₃ est transmis à un amplificateur / convertisseur de charges électriques (DJB instruments®) et mesuré à l'aide d'un oscilloscope (Agilent®). Durant toutes les mesures, un échantillon non polarisé permettant de vérifier la validité de la réponse piézoélectrique est utilisé comme référence. Les capteurs ainsi préparés sont ensuite recouverts d'adhésif conducteur afin de protéger le signal électrique de toute perturbation électromagnétique.

1.2. Détection d'impacts sur plaque Époxy/fibre de carbone (CRFC)

Les essais d'impacts ont été réalisés dans 3 différentes directions (*figure 99*) par la chute d'une bille de 1,6 kg sur une hauteur comprise entre 10 cm et 1m. L'énergie des impacts est comprise entre 0,16 J et 16 J. Sur *figure 98* sont présentées les réponses du capteur non polarisé et polarisé lors d'un impact sur la plaque CRFC. Seul le composite polarisé génère un signal électrique lors de l'impact ce qui confirme la validité de la détection par effet piézoélectrique direct. Un bon rapport signal sur bruit est aussi mis en évidence.

La *figure 99-a* reporte la tension pic à pic (V_{pp}) du signal générée par le capteur en fonction de l'énergie de l'impact réalisé à 35 cm du capteur dans les directions 1, 2 et 3. V_{pp} augmente avec l'énergie de l'impact. L'évolution de V_{pp} est identique quelque soit la direction de la zone impactée. Pour les faibles énergies d'impacts, l'amplitude mesurée est indépendante de la direction. Cependant, pour les énergies supérieures à 1,5 J, V_{pp} varie sensiblement avec la direction de la zone impactée. En effet, la présence de barres de renforts parallèles à la direction 2 et 3 sous la plaque CRFC génère une répartition inhomogène des contraintes dans le composite CRFC suivant les directions 1, 2 et 3. Néanmoins, la détection de l'impact est maximale dans la direction orthogonale aux barres de renforts.

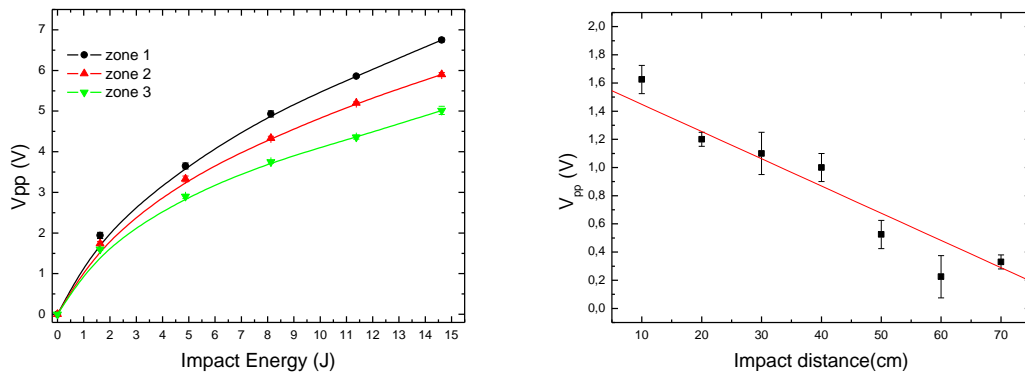


figure 99 : Tension générée par le capteur piézoélectrique en fonction d'énergie de l'impact (a) et de la distance impact/capteur (b).

L'influence de la distance de l'impact sur la tension générée par le capteur est mise en évidence sur la figure 99-b. L'énergie de l'impact est fixée à 1.6 J et l'impact réalisé dans la direction 3. La distance de l'impact varie de 10 cm à 70 cm. L'amplitude V_{pp} diminue fortement avec l'augmentation de la distance impact-capteur. Cette diminution atteint 80% pour un écart en distance de 60 cm. Il est à noter toutefois l'importante incertitude relevée sur ces mesures, dues à la présence des barres de renforts, pouvant amener une erreur d'évaluation de la distance d'environ 20 cm.

1.3. Localisation d'impacts sur plaque Époxy/fibre de carbone (CRFC)

L'évolution de V_{pp} avec l'énergie de l'impact et la distance peut être utilisée pour localiser les impacts sur la plaque par une méthode conventionnelle de triangulation. Cependant cette technique requière au moins 2 capteurs pour une triangulation bidimensionnelle et une grande précision lors de la mesure. Dans notre cas, une répartition inhomogène des contraintes dans le CRFC est créée par la présence des barres de renforts. Ceci limite la résolution de la localisation par la technique de triangulation. Pour pallier à ce désavantage, une méthode de cross corrélation a été utilisée pour réaliser la détection et la localisation d'impacts en temps réel. Les essais ont été réalisés dans une zone de 90*90 cm².

Un programme LABVIEW a été créé pour la localisation par la technique de cross corrélation. Dans un premier temps, une base de données a été réalisée par l'enregistrement successif des réponses du capteur en différents endroits de la plaque CRFC. L'enregistrement est réalisé tous les 10 cm dans la direction x et y formant ainsi une zone de 90*90 cm² comprenant 100 points (points blancs sur figure 100-a). Cette base de données enregistrée, un impact est réalisé sur le composite CRFC et le signal généré est corrélé à chacun des signaux de la base de données. Le maximum de corrélation renvoie la zone impactée sur un graphe 3D.

Sur les figure 100-(b-g) sont reportées 6 localisations d'impacts réalisés sur la zone de 90*90 cm² de la plaque CRFC. Le maximum de corrélation apparaît en rouge et détermine la localisation exacte de l'impact déduit de la technique de cross corrélation [95], [96]. Pour chaque impact, la localisation calculée coïncide parfaitement à la localisation réelle de l'impact. Il est possible d'augmenter la résolution de cette technique en diminuant la distance entre 2 enregistrements dans la banque de données. Cette éprouvette représentative montre la bonne sensibilité de la détection et de la localisation d'impacts en temps réel par la méthode

Exemples d'applications développées à partir des matériaux électroactifs

de cross corrélation réalisée par une peinture électroactive alliant les propriétés mécanique de la matrice aux performances électroactives des nanoparticules de titanate de baryum.

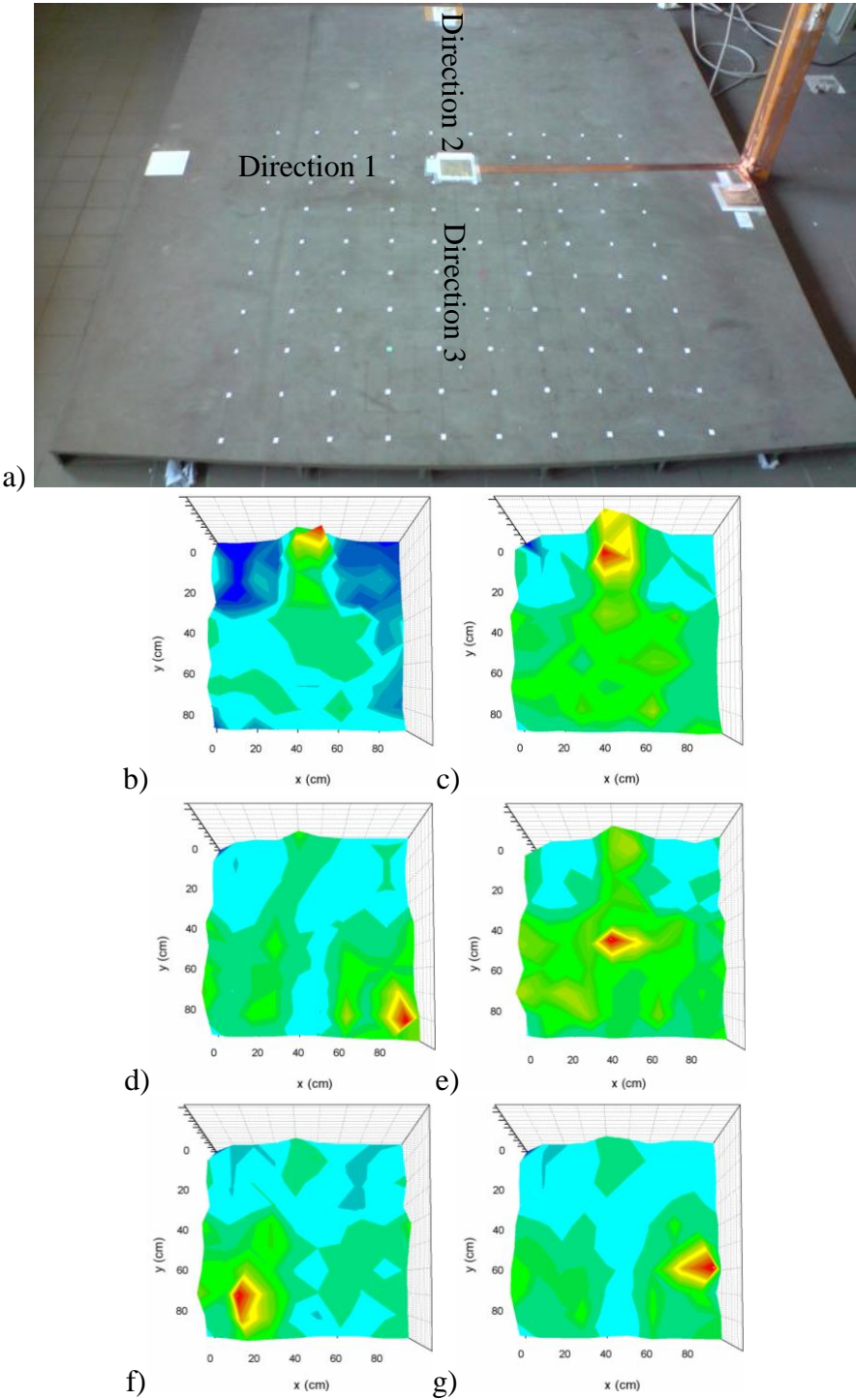


figure 100 : Photographie du capteur et de la plaque CRFC (a) et détermination de la zone impactée par la technique de cross corrélation (b-g). Le rouge indique le maximum de corrélation.

1.4. Synthèse sur l'utilisation des composites piézoélectrique pour la détection d'impacts

Dans cette étude une peinture électroactive permettant la détection et la localisation d'impacts en temps réel a été élaborée. Une éprouvette représentative de ce nanocomposite déposée sur une plaque CRFC de 1,6*1,6 m² a permis la validation de la détection d'un impact par l'effet piézoélectrique direct sur une large gamme en énergie et en distance. Une méthode de cross corrélation a été mise au point et validée permettant la localisation en temps réel d'un impact. De part, la ductilité, leur facilité de mise en œuvre, leur faible champ de polarisation ainsi que leur faible coût, ces matériaux sont une alternative aux verrous technologiques des éléments piézoélectriques inorganiques usuels.

II. Substrats métalliques: Contrôle de santé des roulements

Cette partie concerne le travail réalisée dans le cadre de la collaboration entre le LGEF et la société SKF.

La majorité des roulements sont composés d'une bague intérieure et d'une bague extérieure, d'éléments roulants (billes ou rouleaux), et d'une cage. Les éléments roulants situés entre les deux bagues du roulement sont maintenus à égale distance les uns des autres par la cage qui les guide et facilite leur rotation. La surface sur laquelle roulent les éléments roulants est appelée « chemin de roulement ». Elle supporte les charges appliquées aux roulements. En général, la bague intérieure est montée sur l'arbre et la bague extérieure dans le logement.

Les éléments roulants se divisent en deux catégories : les billes et les rouleaux. Les rouleaux sont classés en fonction de leur forme, rouleaux cylindriques, rouleaux coniques, rouleaux sphériques ainsi que les aiguilles. Le contact entre les éléments roulants et les bagues pour les roulements à billes est ponctuel alors que le contact pour les roulements à rouleaux est linéaire. Les roulements sont conçus de telle manière que les éléments roulants effectuent simultanément une rotation autour de leur propre axe et autour de l'axe des pistes. La *figure 101* illustre les différents types de roulements couramment utilisés.



figure 101 : Illustration des différents types de roulement de chez SKF

Exemples d'applications développées à partir des matériaux électroactifs

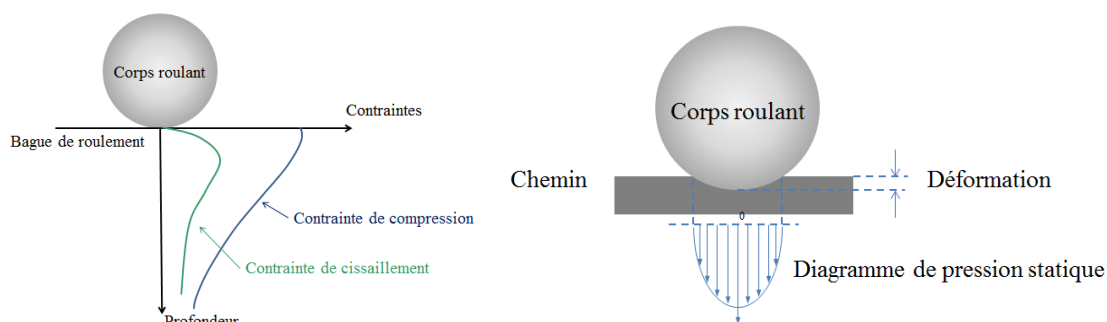


figure 102 : (gauche) Théorie de Hertz, répartition des contraintes sous la piste de roulement (extrait de [97]) et (droite) Pression de Hertz, déformation au niveau du contact (extrait de [97])

La cage ne supporte pas directement les efforts appliqués au roulement. Elle permet de maintenir les éléments roulants à égale distance les uns des autres tout en les retenant à l'intérieur du roulement. Les types de cage varient en fonction de leur fabrication (en tôle emboutie, usinée, massive acier ou laiton, polyamide injecté).

Le roulement est un organe très important de différents systèmes conçus pour assurer la rotation d'une pièce par rapport à une autre, tout en supportant de fortes charges. Les deux paramètres importants sont donc la vitesse et la charge. Les charges exercées sur un roulement peuvent se répartir de différentes manières : charges radiales, charges axiales ou charges composées. Le principe de construction du roulement conduit à des contacts entre les corps roulants et les bagues qui sont le siège de très fortes charges spécifiques. Les contraintes de compression peuvent atteindre 3500N/mm^2 et les contraintes de cisaillement peuvent atteindre 1000N/mm^2 . La déformation de la bille et de la bague au niveau de la zone de contact est schématisée en figure 102.

II.1. Les phénomènes induisant une dégradation du roulement

Par définition, la durée de vie d'un roulement est une donnée statistique caractérisant le nombre de cycles, c'est-à-dire de tours qu'il peut effectuer en étant soumis à une contrainte spécifique, avant de présenter des défauts d'écaillage des surfaces de contact. Une courbe de fiabilité des roulements est obtenue analytiquement [98] à partir de la durée de fonctionnement atteinte par 90% des roulements d'un même type. Cependant, cette évaluation de la durée de vie des roulements ne prend en compte que les phénomènes de fatigue des matériaux.

De manière générale, l'usure d'un roulement peut difficilement être décrite théoriquement du fait de la complexité des mécanismes mis en jeu et de l'interdépendance de ceux-ci. En effet, un mécanisme d'usure n'intervient jamais seul, mais un ensemble de mécanismes conduit à la dégradation d'un roulement et à la diminution de sa durée de vie. De nombreux facteurs externes aux roulements, influençant leur durée de vie, à savoir :

- Effet des contraintes mécaniques
- Corrosion
- Contamination du roulement
- Défaut de lubrification
- Températures de fonctionnement

La prochaine partie concerne la présentation synthétique des principales solutions actuellement utilisées pour la détection des défauts dans les roulements.



figure 103 : Dégradation de chemins de roulement dues à des surcharges mécaniques (extrait de [99]), (a) Aspect de la bague interne d'un roulement sur-charge, (b) Ecaillage d'une piste de roulement

II.2. Les grandeurs à quantifier pour le diagnostic du roulement

Actuellement la majorité des « roulementier » cherche à intégrer des fonctions supplémentaires pour réaliser du diagnostic, basées sur la mesure de vibration, mais aussi de charge mécanique.

Concernant la mesure de vibration, il s'agit de la technique de référence pour juger du bon fonctionnement du roulement. La méthode la plus couramment utilisée est de placer des capteurs sur le carter de la machine, au plus près des roulements à surveiller. Il est important de noter que le positionnement des capteurs revêt un caractère essentiel pour une bonne détection des défauts. Les accéléromètres sont souvent de nature piézoélectrique en raison d'une large bande passante comparée à la technologie capacitive. Ces méthodes, utilisées en maintenance préventive depuis de nombreuses années, ont largement fait leurs preuves. Elles permettent de détecter de façon précoce l'apparition d'un défaut, et même pour certaines d'entre elles, d'en connaître l'origine [98], [100]. Leur principe est simple. À chaque fois qu'une bille entre en contact avec un écaillage ou une fissure, il se produit des chocs (de nature périodique), qui se caractérisent par un signal vibratoire particulier [98][101]. Une analyse temporelle, et surtout fréquentielle, de ce signal permet d'en déduire une mine d'informations : l'amplitude des chocs dépend de la dimension et de la géométrie du défaut, de la vitesse de rotation, de la charge... et leur fréquence de répétition est liée notamment à la localisation du défaut (bague, bille, etc.). En comparant le signal obtenu avec un certain nombre de fréquences "caractéristiques" connues, il est alors possible de déduire la nature du défaut [100]. Dans la pratique, la présence des défauts aux fréquences caractéristiques n'est pas toujours facile à déceler [101]. Disposer d'un capteur de vibration directement intégré au roulement permettrait sans doute d'augmenter la fiabilité des diagnostics.

La seconde technologie de capteurs à développer concerne la mesure de la charge mécanique vue par le roulement qui est un indicateur direct avec sa durée de vie, permettant une très bonne fiabilité dans le diagnostic. En effet lorsqu'un roulement est placé dans une machine, il subit des contraintes mécaniques radiales et axiales. Les contraintes axiales apparaissent plus particulièrement dans des machines entraînant un ventilateur ou lorsqu'il existe une pré-charge axiale, c'est-à-dire un dispositif appliquant une poussée ou une traction dans l'axe de l'arbre de rotation. Les contraintes radiales, quant à elles, existent nécessairement du fait de la masse de l'arbre de rotation de la machine. Ces dernières s'exercent donc sur la bague interne du roulement qui les transmet à la bague externe par l'intermédiaire des billes. Ainsi, les contraintes radiales ne s'exercent pas en un seul point de la bague externe mais se répartissent dans la moitié inférieure de celle-ci, comme le

schématise la *figure 104*. Si les efforts exercés sont trop importants, il y a surcharge du roulement. La résistance des matériaux des bagues ou des billes est mise à mal et il se produit des criques et fissures internes, voire un écaillage des pistes de roulement ou des billes si les efforts sont cycliques. La dégradation du roulement est alors considérée comme critique. Au vue des deux applications visées par l'entreprise SKF notre partenaire dans ce projet, les contraintes sur la technologie des capteurs sont les suivantes :

- facilité d'intégration
- bonne sensibilité sur une large bande de fréquence
- faciliter d'implémentation à posteriori
- Possibilité de détecter des déformations relativement faible (spécifique à la mesure d'effort)
- Cout de la technologie modérée pour être compétitif par rapport aux solutions actuelles

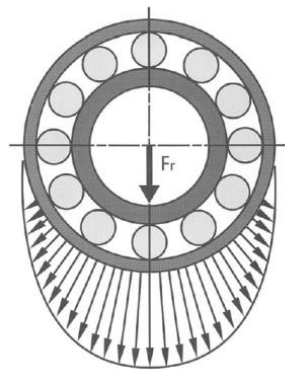


figure 104 : Répartition des contraintes mécaniques radiales et zones de charge au sein d'un roulement à bague externe fixe (extrait de [102])

II.3. Intégration de composite piézoélectrique sur roulement

Au vu de l'architecture typique des roulements, l'implémentation d'un matériau de type peinture piézoélectrique sur la bague extérieure semble être un bon compromis et permet de prendre en compte les contraintes d'intégration du roulement dans son environnement. En prenant un parallèle avec les roulements dits mécatroniques intégrant des capteurs de position ou de vitesse, il faut que la surépaisseur produite par l'ensemble capteur et électronique d'interfaçage ne dépasse l'épaisseur du roulement.

Un composite ferroélectrique a été développé afin de pouvoir être déposé directement sur la bague, il s'agit d'une formulation à base de peinture acrylique. La méthode de fabrication des capteurs à base de composite piézoélectrique peut être synthétisée sous forme de cinq étapes (*figure 64*):

- dépôt au pistolet de la peinture piézoélectrique
- recuit de la couche piézoélectrique
- réalisation de l'électrode supérieure (laque argent);
- mise en place de la connectique électrique ;
- polarisation de l'ensemble sous champ électrique contrôlé.

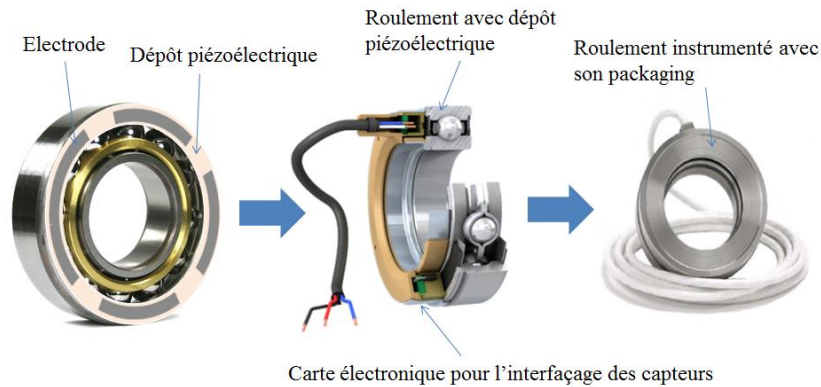


figure 105 : Illustration schématique de l'intégration du dépôt piézoélectrique pour la réalisation de roulement instrumenté

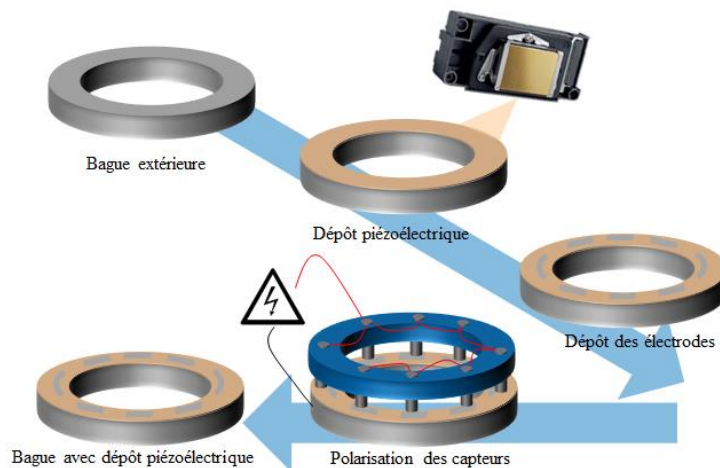


figure 106 : Synthèse sur le processus de fabrication du dépôt piézoélectrique sur la bague du roulement

II.4. Mesure de vibration sur roulement à l'aide de composite piézoélectrique

Le but de cette partie est de présenter une synthèse des travaux effectués pour juger de la possibilité d'utiliser un revêtement piézoélectrique comme capteur de vibrations.

II.4.1. Présentation du banc de caractérisation

Afin de caractériser la réponse, le roulement est positionné dans un boîtier dans lequel un anneau intégrant des contacts à billes a été fixé afin d'assurer la liaison électrique (figure 107). Cet ensemble est entraîné en rotation à l'aide d'un moteur commandé via une interface Labview permettant de simuler différents profils de vitesse (figure 108). Des capteurs d'accélération sont placés sur le boîtier à différentes positions X, Y, Z afin de pouvoir comparer les résultats avec ceux obtenus par une approche classique.

Exemples d'applications développées à partir des matériaux électroactifs

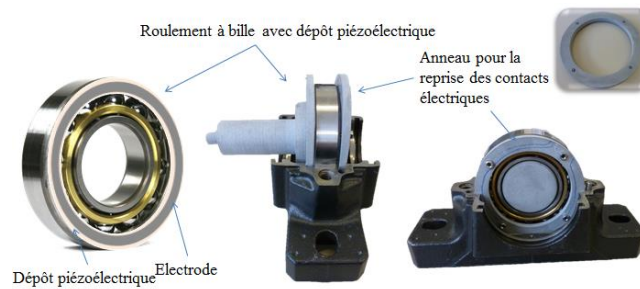


figure 107 : Intégration du roulement à dépôt piézoélectrique pour la mesure de vibration dans le boîtier

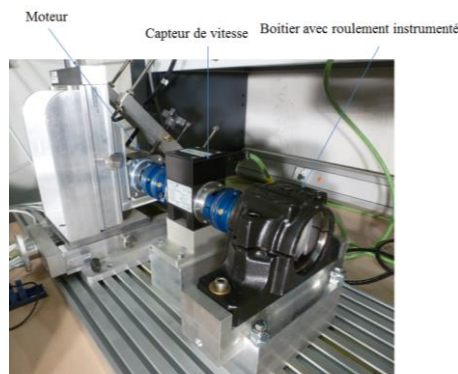


figure 108 : Vue d'ensemble du banc de caractérisation

II.4.2. Résultats et discussions sur la mesure de vibration appliquée au roulement

La figure 111 synthétise l'ensemble des mesures correspondant aux mesures obtenus à l'aide d'un accéléromètre commercial, situé à l'endroit où la signature vibratoire du roulement est la plus importante et celle du composite piézoélectrique intégré au roulement et interfacé avec un amplificateur de charge.

D'un point de vu temporel, les deux signaux ont la même allure, avec une amplitude relativement faible avant la mise en rotation, et l'apparition de vibrations lors de la montée en vitesse.

Afin de comparer le signal électrique issu de chaque capteur, les méthodes fréquentielles sont utilisées. Elles s'appuient sur la transformée de Fourier, et plus particulièrement pour des signaux numériques sur la transformée de Fourier discrète rapide (Fast Fourier Transform, FFT). Cette représentation permet de connaître le contenu fréquentiel d'un signal temporel, et de localiser les fréquences caractéristiques de défauts. Il est intéressant de noter que le composite piézoélectrique indique les même raies que celle de l'accéléromètre. Cette observation indique donc la possibilité de pouvoir utiliser un matériau piézoélectrique déposé sur la bague pour obtenir une information sur la vibration. Cela est aussi visible dans le cas d'une analyse temps-fréquence disponible en figure 111. Les variations de vitesse sont facilement décelables par une augmentation des fréquences caractéristiques. A titre indicatif le cout en matière première à l'échelle laboratoire pour effectuer une surface 1 cm² est inférieure à 1€€. Ce prix est à comparer avec celui d'un accéléromètre piézoélectrique très largement supérieur (200€ sans électronique de

conditionnement du signal). La peinture piézoélectrique, bien que présentant des propriétés électroactives intrinsèques moins importantes permet toutefois grâce à son très bon couplage à la structure d'obtenir des propriétés de détections importantes qui s'allient à un procédé de déposition simple et peu coûteux.

II.5. Mesure d'effort en utilisant un dépôt piézoélectrique

II.5.1. Principe de la mesure d'effort à l'aide de la peinture piézoélectrique

La force appliquée au roulement peut donc se mesurer par les effets qu'elle provoque : contraintes et déformation, soit au niveau de liaison : roulement/environnement, c'est-à-dire bague extérieure/ logement ou bague intérieure / arbres, soit au niveau de la liaison bagues/billes. Il a été choisie d'intégrer le composite piézoélectrique sur la bague extérieure d'un roulement, dans une configuration analogue à celle utilisée pour la mesure de vibration. La différence majeure réside dans la sectorisation des électrodes afin de disposer d'un capteur sensible au passage de chaque bille. La photographie d'une bague équipée de huit capteurs est disponible en *figure 109*. Des modélisations par éléments finis (FEM) indiquent une déformation locale de la structure lors du passage de la bille comme l'illustre les résultats de simulations présentés en *figure 109*. Il ne s'agit pas de la position optimale en termes de déformations, mais d'un compromis entre la position et la facilité d'intégration de l'élément sensible dans une structure réelle.

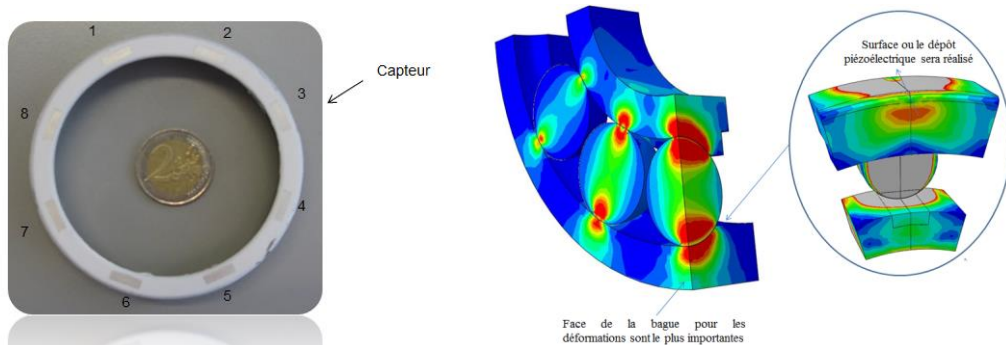
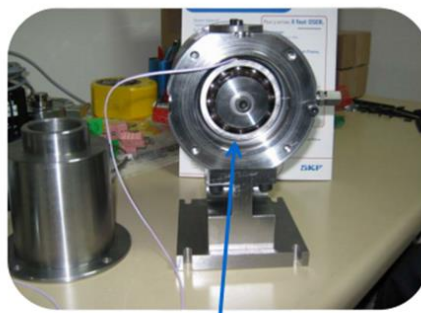


figure 109 : (gauche) Photographie d'une bague instrumentée avec huit capteur en composite piézoélectrique. (droite) Répartition des déformations dans un roulement à bille obtenu sous élément fini



Roulement instrumenté

figure 110 : Photographie du banc de caractérisation pour la mesure d'effort.

Exemples d'applications développées à partir des matériaux électroactifs

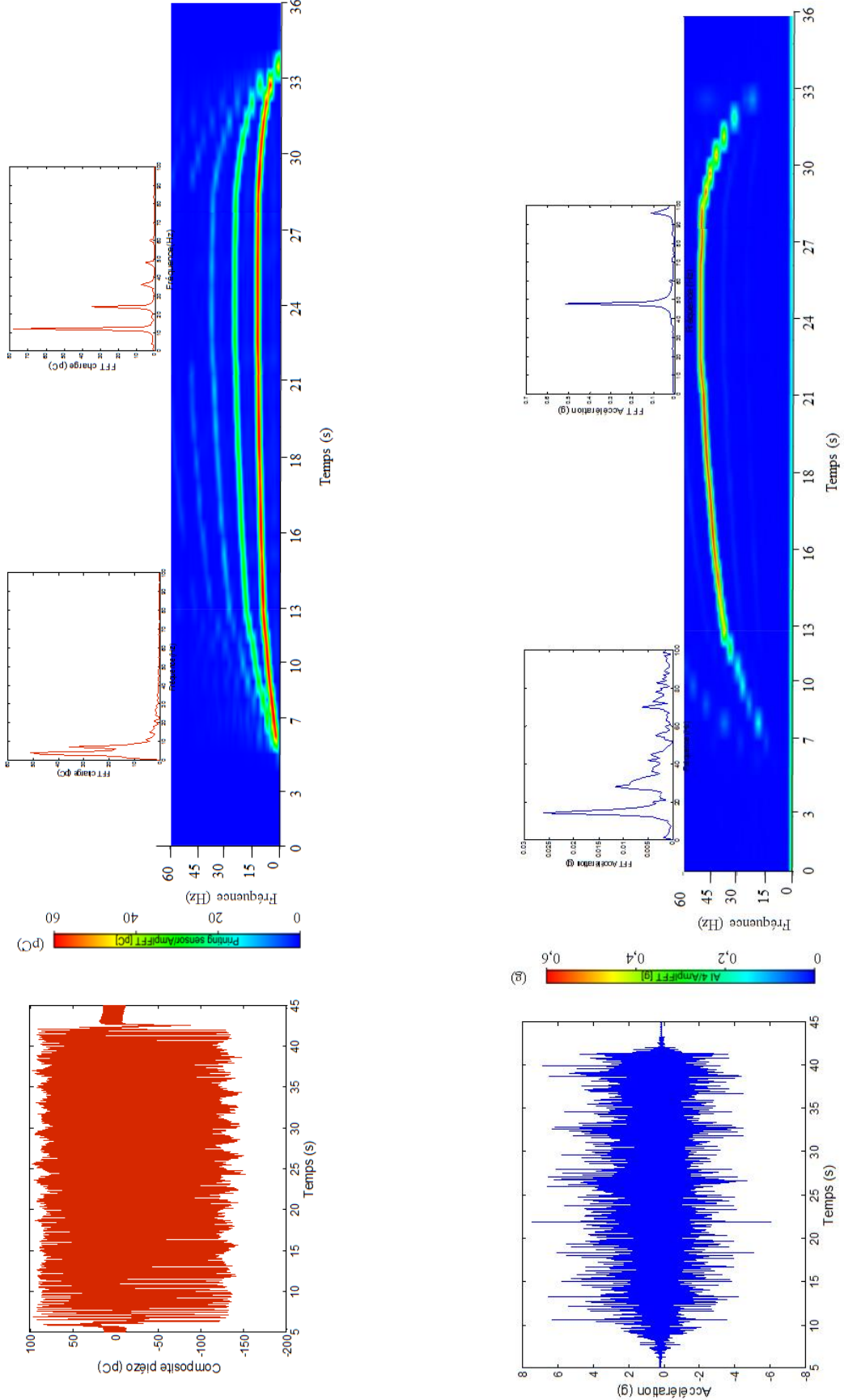


figure 111 : Exemple de résultats de mesures effectuées pour caractériser la réponse en capteur de vibration d'un composite piézoélectrique déposé sur la bague d'un roulement

Pour réaliser les caractérisations des prototypes, un banc spécifique a été développé en partenariat avec la société SKF. Dans cette structure une charge statique est appliquée au roulement à l'aide d'un actionneur hydraulique. Une cellule de charge est intégrée afin de connaître la force appliquée. Le banc permet d'appliquer au roulement des charges purement axiales. Le roulement est ensuite entraîné en rotation à l'aide du moteur utilisé pour la mesure de vibration. La *figure 110* donne une vue du dispositif de caractérisation. Les signaux issus des huit capteurs sont mesurés à l'aide d'une carte d'acquisition de chez DEWE équipée de module amplificateur de charge.

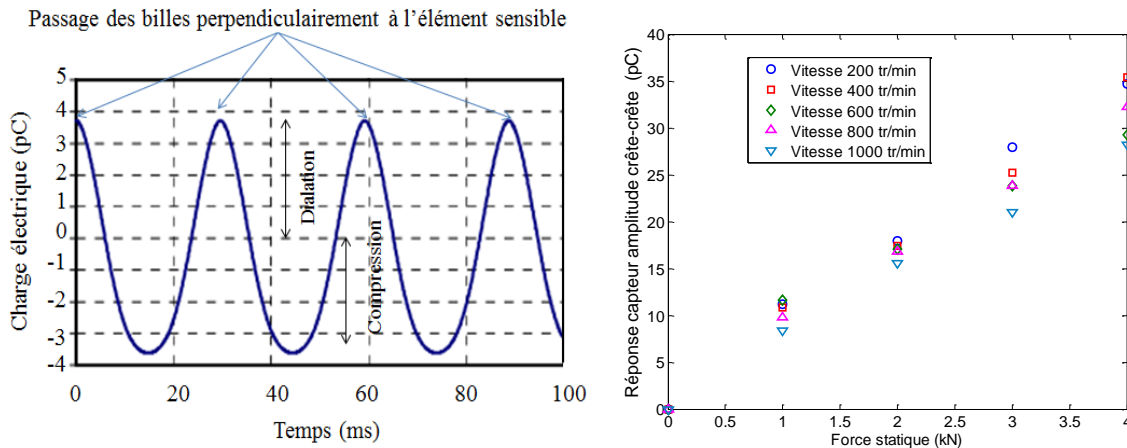


figure 112 : (gauche) Allure temporelle de la réponse d'un capteur réalisé à l'aide d'un composite piézoélectrique pour une vitesse de 400 tr/min et une charge statique de 1kN. (droite) Amplitude crête-crête en fonction de la charge statique et pour différentes vitesse de rotation

L'allure temporelle d'un signal issu d'un capteur après filtrage est présentée en *figure 112*. Le maximum est obtenu lors du passage de la bille à la normale du capteur. De plus la fréquence du signal permet de remonter à la vitesse de rotation de la machine, une bonne corrélation a été obtenue avec la mesure obtenue à l'aide d'un capteur de vitesse.

Sur la *figure 112* est aussi représentée l'amplitude crête-crête mesurée en fonction de la charge statique et pour différentes vitesses de rotation. La première observation qui ressort des mesures concerne est qu'il existe une dépendance linéaire entre la réponse du capteur et la charge mécanique appliquée. Par contre la vitesse influence les résultats pour les niveaux importants de charge mécanique. Cela est imputable à la dynamique propre du roulement. Ces résultats préliminaires indiquent de manière certaine la possibilité de remonter à l'information d'efforts subis par le roulement.

II.6. Synthèse sur l'utilisation des composites piézoélectrique pour le contrôle de santé des roulements

La première intégration du composite piézoélectrique sur un roulement a démontré la possibilité de remonter aux vibrations mécaniques lorsque le matériau est déposé directement sur la face du roulement. De plus, les mesures ont montré qu'en modifiant la structure des électrodes il était possible de remonter à l'effort généré localement par le passage de la bille et donc à la charge mécanique vue par celui-ci. Pour résumer les composites piézoélectriques sont donc une alternative à l'utilisation des céramiques ferroélectriques (PZT, BaTiO₃) en alliant la mise en œuvre aisée, un coût relativement faible et les bonnes propriétés mécaniques des polymères aux fortes propriétés électroactives des céramiques. Ils peuvent être formulés

Exemples d'applications développées à partir des matériaux électroactifs

sous différents formes, peinture, fibre, encre, dans le but de disposer d'une solution en lien avec le besoin applicatif.

Positionnement des actions de recherche

Et

Projet de recherche

Cette partie est dédiée au positionnement de cette recherche dans le contexte international et national. Au cours de cette partie, nous détaillerons l'impact actuel de la recherche autour des matériaux électroactifs pour la mécatronique ainsi que les différents compétiteurs et/ou futurs collaborateurs identifiés.

I. Analyse documentaire Scopus de la thématique des polymères électroactifs

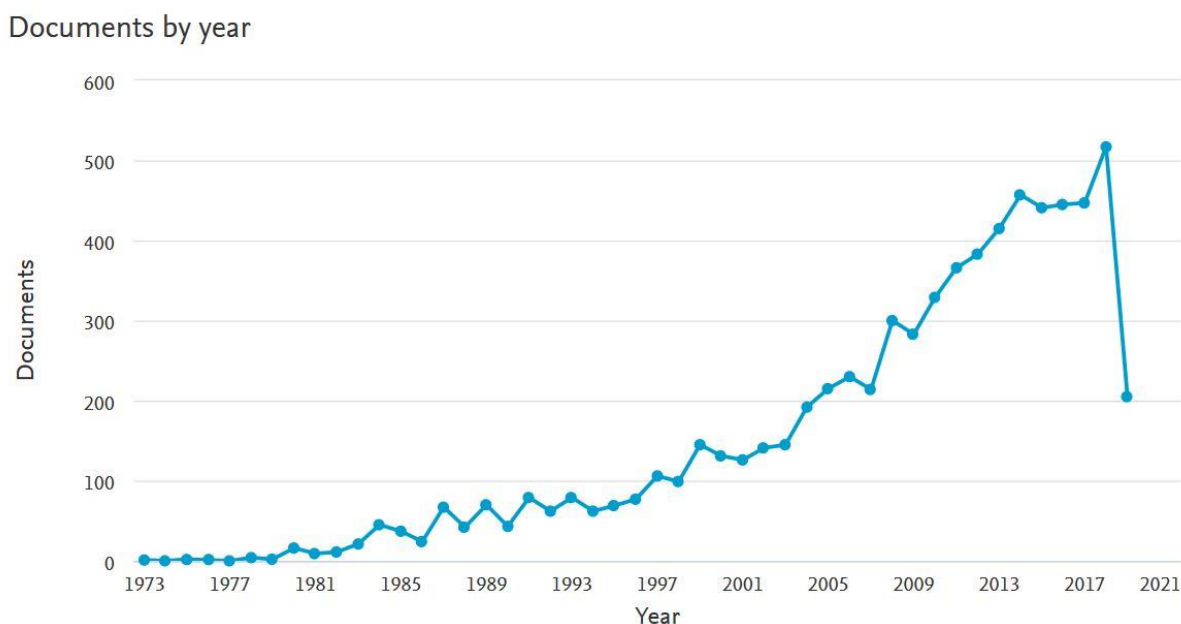


figure 113 : Analyse Scopus du nombre de publications par année associées à la recherche par mot clef « Electro-active polymers ».

Les actions de recherche autour des polymères électroactifs ne cessent de croître depuis la fin d'années 1990. Les différents développements autour de ces matériaux et leurs intégrations aux structures ont permis un essor continu de cette technologie. Ces recherches réalisées autour de matériaux organiques qui présentent des propriétés de couplage multiphysique sont une alternative aux matériaux inorganiques souvent utilisées depuis la fin des années 1950. L'intérêt croissant de ce type de matériaux se fait conjointement avec l'essor des matériaux polymères à hautes valeurs ajoutées dans le secteur industriel. L'intégration de nouvelles fonctionnalités aux structures a été réalisée sur différents fronts du domaine de la recherche, allant de la Chimie par la synthèse de nouveaux matériaux aux propriétés couplées, la Physico-Chimie des matériaux et procédés jusqu'aux domaines de l'Ingénierie et de la recherche applicative. L'essor de la fabrication additive donne un nouvel élan à l'introduction de matériaux électroactifs polymères dans des structures hôtes. Cependant, nombre de défis scientifiques et technologiques sont à relever afin de faire franchir un cap permettant à ce type de technologies d'être finalement appliquées dans des domaines concrets.

Comme l'indique la figure 114, la France est un contributeur majeur de cette thématique en troisième position derrière les USA et la Chine se positionnant ainsi comme le premier contributeur européen. Il est aussi intéressant de noter que malgré sa bonne position dans le classement international, la recherche autour des matériaux électroactifs en France est dotée de financements très faibles en comparaison des autres nations. Le principal contributeur

français est le CNRS qui n'arrive pourtant qu'en 11^{ème} position de ce classement. La recherche autour de cette thématique en France semble donc très efficace mais pourrait être améliorée par une augmentation de l'investissement sur la recherche. Cela semble être en bonne voie, en effet, ces 3 dernières années un nombre croissant d'appels à projets et de projets académiques ont été financés autour des matériaux électroactifs à hautes intégrabilités.

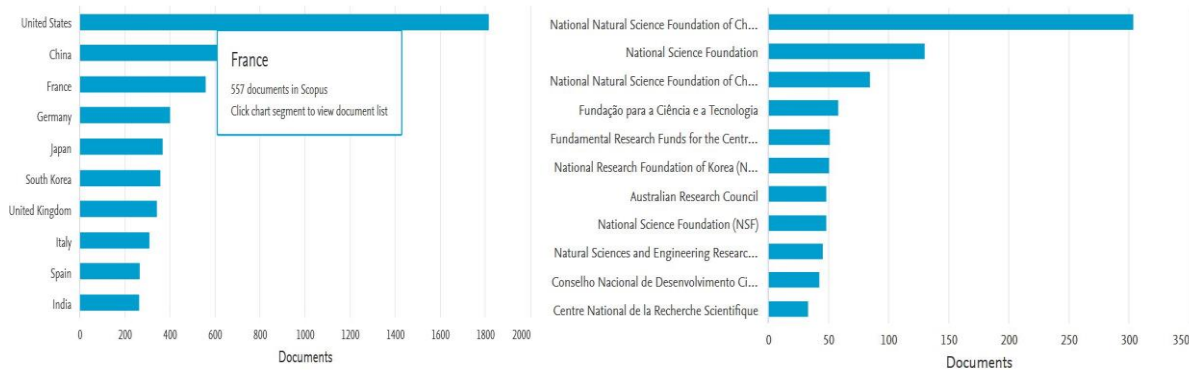


figure 114 : Analyse Scopus du nombre de publications par pays et des principales agences de financement associées à la recherche par mot clef « Electro-active polymers ».

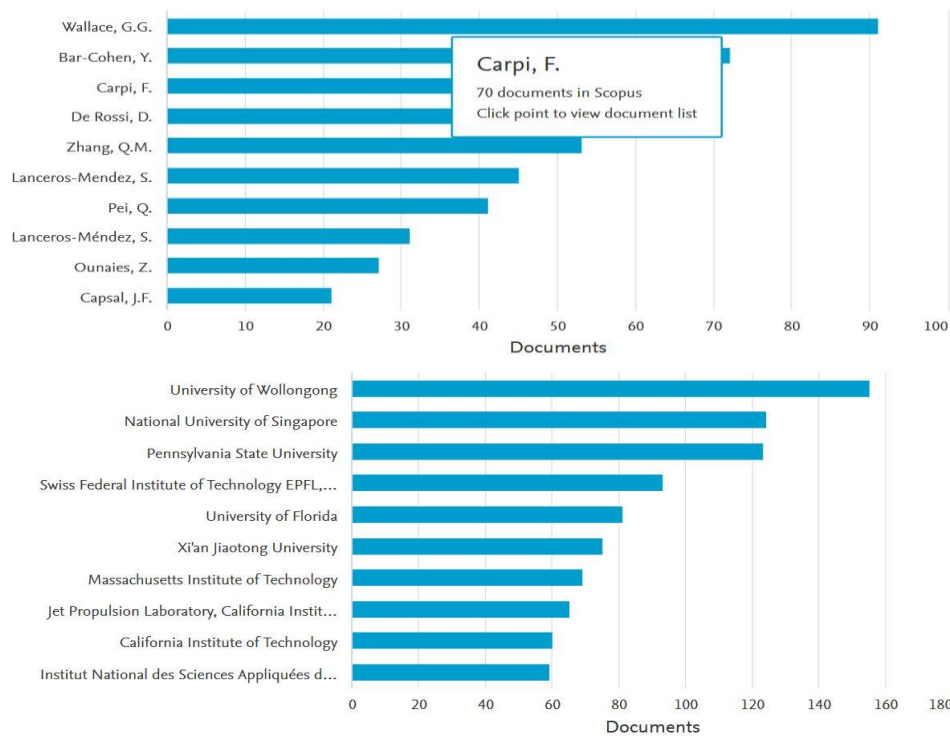


figure 115 : Analyse Scopus du nombre de publications associées à la recherche par mot clef « Electro-active polymers » pour les principaux chercheurs du domaine et positionnement de L'INSA à l'international.

L'INSA est un contributeur majeur de la thématique des polymères électroactifs. Comme l'indique la figure 115, L'INSA se positionne en 10^{ème} position internationale sur cette thématique et 1^{ère} position Française et 2^{ème} européenne, derrière l'EPFL. Il est à noter que les principaux contributeurs sont américains et issus de prestigieuses universités reconnus dans le domaine des matériaux et de l'ingénierie. Cette analyse est cohérente avec les principaux contributeurs dont les affiliations font parties de ces institutions de recherche. Ma contribution

en termes de publications sur cette thématique me positionne dans un niveau de publications proche des « grands noms du domaine ». Si l'on s'intéresse aux matériaux électroactifs fluorés pour lesquels j'axe principalement ma recherche, je me positionne en 2^{ème} position ce qui met en évidence une reconnaissance de la communauté sur ce domaine d'expertise.

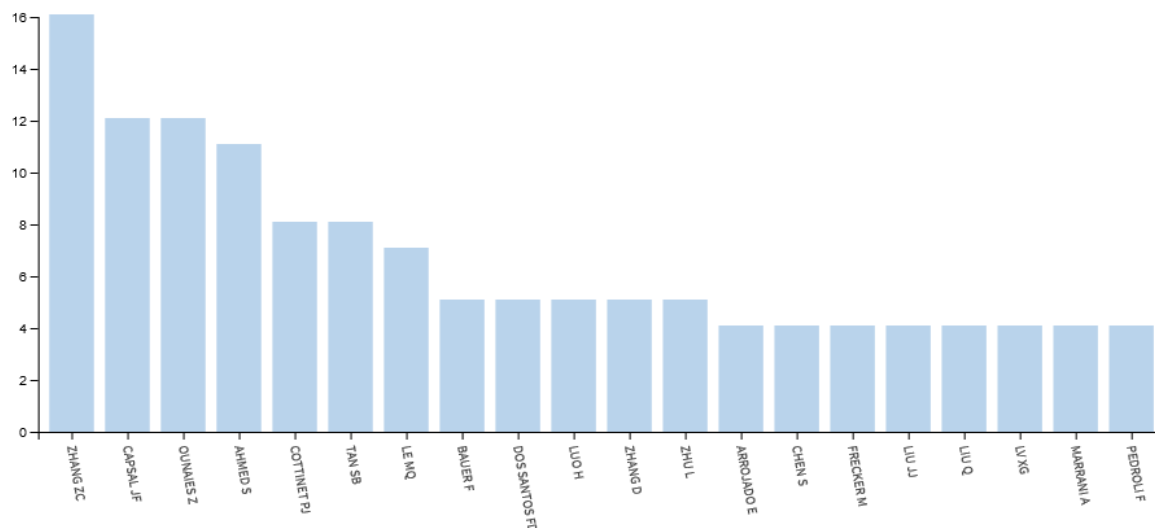


figure 116 : Analyse Scopus du nombre de publications associées à la recherche par mot clef « P(VDF-TrFE-CTFE) » pour les principaux chercheurs du domaine.

II. Acteurs nationaux et internationaux dans le domaine des matériaux électroactifs

Ma politique personnelle de recherche vise à favoriser les collaborations et ainsi privilégier une recherche pluridisciplinaire plutôt qu'une recherche concurrentielle. Toutefois les recherches de financement au niveau national et international rendent parfois cette tâche difficile à mettre en place. De plus, le fort niveau de contractualisation industrielle ne permet pas dans certains cas de collaborations en raison du caractère confidentiel de ces actions de recherche.

Sur la figure 117 sont présentés les principaux acteurs nationaux et internationaux dans le domaine des polymères électroactifs. Les collaborations que j'ai développées en France sont principalement à l'INSA de Lyon sur les propriétés physico-chimiques des polymères, au CIRIMAT de Toulouse autour des composites piézoélectriques ainsi qu'au Centre Georges Charpak de Gardanne (Mines de Saint-Etienne) autour des procédés de dépôts par impression de films de polymères électroactifs en salle blanche.

Les collaborations internationales sont toutes orientées vers l'étude de matériaux électroactifs pour des applications spécifiques telles que l'origami de structure (Pennstate), le développement de capteurs à base de composites piézoélectriques (Florida State) et le développement systèmes micro fluidiques avec l'université de Taiwan (NTU). Dans le cadre de l'ANR LiveMirror, j'ai aussi développé une collaboration avec l'Université de Hawaii autour du développement de miroir de nouvelles générations pour l'observation Astrophysique.

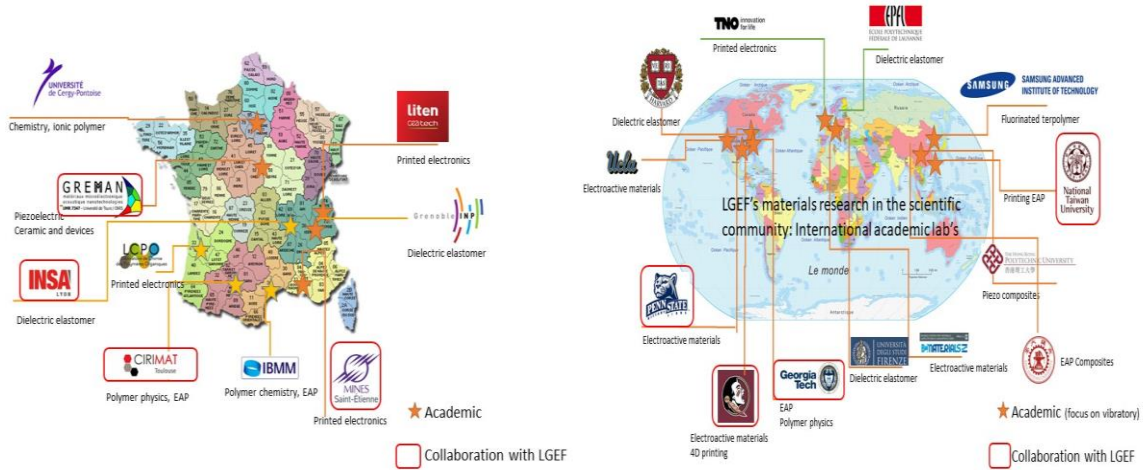


figure 117 : Cartes des principaux acteurs du domaine des polymères électroactifs et collaboration avec le LGEF.

III. Échelle TRL des actions de recherche

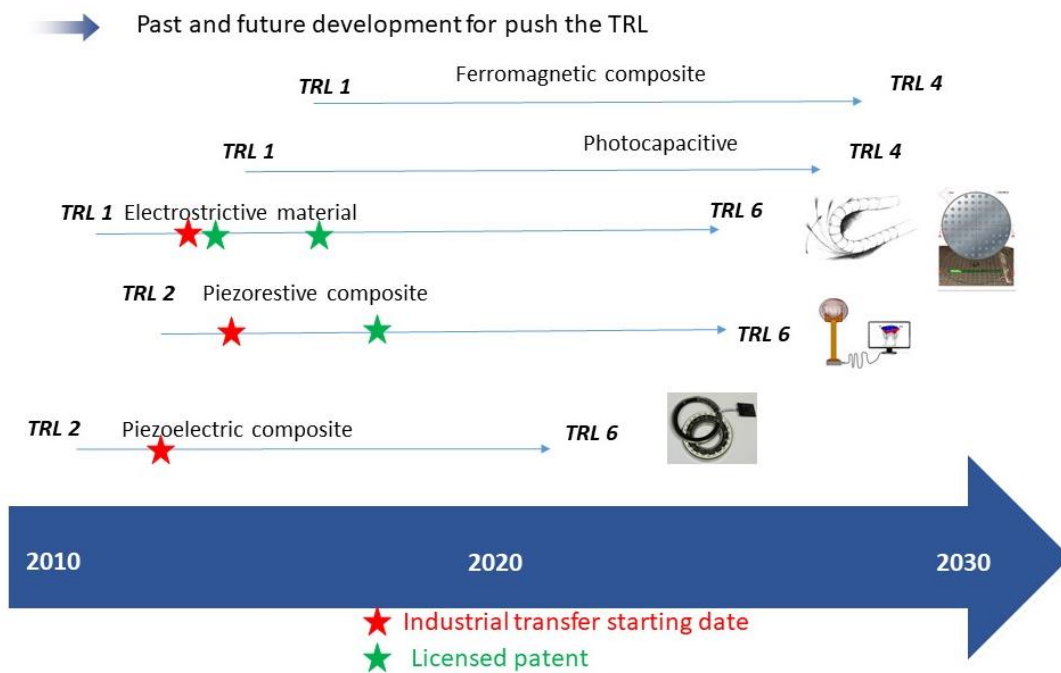


figure 118 : Échelle TRL des actions de recherches menées autour de la thématique des matériaux électroactifs et perspectives.

La figure 118, présente une chronologie des différentes actions de recherche que j’ai menées depuis mon arrivée au LGEF. Principalement axée sur les propriétés de conversion électromécanique dans les matériaux à base polymère, j’ai depuis orienté ma recherche vers l’étude et la modélisation de nouveaux couplages et leurs optimisations par voie composite. Sur cette figure sont aussi représentés les débuts de collaborations industrielles qui marquent le début du transfert de technologie et la recherche de partenaires industriels avec lesquels nous pouvons monter en TRL. Cette étape est cruciale car elle est génératrice de propriétés

Exemples d'applications développées à partir des matériaux électroactifs

intellectuelles et d'option de licence de brevets. L'objectif est de monter les technologies à un niveau de TRL 6 au-delà duquel les centres techniques doivent prendre le relai.

Le début de transfert de la technologie des polymères électroactifs pour les fonctions mécatroniques semblent indiquer une certaine maturité de cette thématique et il est nécessaire de trouver de nouveaux axes de recherche relatifs aux couplages multiphysiques et leurs optimisations. Cette évolution constante est primordiale pour maintenir un niveau de performance nécessaire à une recherche de qualité dans un contexte international très concurrentiel. Pour cela il sera nécessaire de favoriser de nouvelles collaborations dans des domaines très différents du notre afin d'aller vers une recherche transdisciplinaire de pointe. C'est dans cette optique que j'essaie de mettre en place des collaborations étroites avec nos collègues issus du domaine médical mais aussi issu du domaine de l'optique astrophysique.

Projet de recherche

Cette partie vise à donner une image prospective des actions de recherche envisagées à plus ou moins long terme autour de la thématique des couplages multiphysiques dans les matériaux et leurs applications. Ces actions prospectives sont décrites succinctement dans cette partie et l'ordre choisi essaie de refléter la projection temporelle espérée. Une grande partie de ces actions de recherche sont actuellement en cours de développement à des niveaux de maturité plus ou moins importants.

I. Matériaux aux propriétés couplées

Les actions de recherche autour des couplages électromécaniques dans les matériaux à base polymère ont été détaillées dans les sections précédentes de ce mémoire. À l'heure actuelle et bien que le degré de maturité de cette thématique soit assez avancé, certains axes de recherche sont toutefois à investiguer que ce soit du point de vue de la partie fondamentale ou bien appliquée.

I.1. Les matériaux électrostrictifs

A cours ou moyen terme, pour les polymères électrostrictifs, il semble primordial de comprendre les phénomènes mis en jeu à des échelles très locales comme par exemple les phénomènes de conduction, l'hétérogénéité de la réponse électrostrictive à l'échelle des cristaux et de la phase amorphe. Cela pourrait être fait par le biais de méthodes de caractérisations basse échelle comme les techniques de microscopie électronique en transmission (MET) ou bien des techniques de microscopies à force atomique (AFM ou PFM). Ces données sont indispensables à la compréhension et à la modélisation des phénomènes de polarisations dans les milieux diélectriques. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, les phénomènes interfaciaux sont grandement responsables de la réponse électrostrictive à basse fréquence et sont grandement dépendant des propriétés d'interfaces à basses échelles.

Il a été mis en évidence que les matériaux terpolymères relaxeurs ferroélectriques plastifiés présentent des propriétés électrostrictives exceptionnelles et des champs de claquage importants. Ce point semble en contradiction avec les pertes diélectriques mesurées sous faible champ électrique mettant en évidence un phénomène de conduction inhabituel dans ces matrices (saturation du courant DC avec l'augmentation du champ électrique). Ce phénomène de saturation du courant DC qui semble responsable des très impressionnantes propriétés de ces nouveaux matériaux sont à ce jour partiellement incompris et nécessitent une attention particulière car ils sont la clef de voûte de l'optimisation des propriétés.

À plus long terme, l'optimisation des propriétés de couplages passera nécessairement par la synthèse de nouveaux polymères fonctionnels et leurs caractérisations. Cela permettra de résoudre les différents verrous que rencontrent actuellement les terpolymères fluorés, à savoir la tenue en température, la résistance chimique, le coût et l'adhésion aux structures. Cet axe à perspective 5-10 ans est déjà mis en place par la collaboration (thèse CIFRE) avec la société Solvay Specialty Polymers.

1.2. Vers des matériaux ferroélectriques hybrides à faible taux de charges hautement performants

La thématique de recherche autour des matériaux composites et plus particulièrement ferroélectriques a atteint un degré de maturité très important et l'association riche et fructueuse de la recherche académique à un partenaire industriel fort a permis d'atteindre des niveaux de développement technologiques très importants (TRL5). La principale orientation maintenant sur cette thématique est le test de la technologie en phase préindustrielle d'ici 2 ans (~TRL 7). Pour cela nous avons atteint les limites de développement de notre laboratoire et l'étape suivante consiste à monter un consortium permettant le transfert plus aval de la technologie. C'est le signe d'une réussite d'une collaboration fructueuse de près de 5 ans entre 2 milieux (académique et industriel) qui dans certains cas ne se comprennent pas.

Une action plus long terme autour de cette thématique est le développement de composites ferroélectriques très hautes températures afin d'intégrer ces technologies dans des environnements sévères. Pour cela le passage aux matrices hautes performances (PEEK, PEK) associées à la synthèse de nouvelles particules à base de Niobate semble très prometteur.

Les matériaux piézoélectriques conviennent bien comme capteurs dans de nombreuses applications, telles que la surveillance des vibrations, la détection des impacts et les capteurs de réception à ultrasons. Les composites piézoélectriques en configuration constitués d'une phase céramique piézoélectrique particulière dispersée de manière aléatoire dans une matrice polymère, généralement désignée par 0-3. Ces composites ont des candidats possibles pour les capteurs intégrés dans les composites structurels. Tout en affichant des propriétés mécaniques adéquates, ces composites présentent des propriétés piézoélectriques intrinsèquement faibles, telles qu'un faible coefficient de charge piézoélectrique d_{33} et un coefficient de tension piézoélectrique modéré g_{33} . Ces faibles propriétés piézoélectriques sont le résultat d'une connectivité limitée de la phase céramique qui, combinée à une grande différence de propriétés diélectriques pour les deux phases, conduit à une distribution de champ électrique défavorable dans le composite. Une connectivité plus avantageuse peut être obtenue simplement en utilisant des fractions de très grand volume de poudre de céramique piézoélectrique dans un composite 0-3. Cependant, cela réduit considérablement la contrainte de rupture mécanique tout en limitant l'augmentation des propriétés piézoélectriques. Une variante est le composite de type 1-3, dans lequel des fibres alignées continues ou des piliers de matériau piézoélectrique de forme précise sont utilisés à l'intérieur de la matrice.

Cependant, de tels systèmes impliquent généralement des procédés de traitement complexes, impliquant souvent le découpage en dés d'un bloc de céramique ou une mise en forme complexe d'un mélange de céramique. L'effet diélectrophorétique peut être utilisé pour manipuler des particules dispersées dans un milieu fluide et offre une approche simple permettant de créer des composites polymères orientés remplis de particules ayant des propriétés anisotropes. Quand un champ électrique est appliqué à un polymère therm durcissable non durci, les particules dispersées s'arrangent en chaînes, qui sont figées en place lorsque la matrice est durcie.

La modification de la connectivité des particules ferroélectriques dans la matrice organique via une nano/méso structuration induite par voie chimique, procédé ou électrique permettrait une augmentation significative des performances électroactives et mécaniques de ces composites.

1.3. La micro-structuration de matériaux composites comme nouvelle voie de modification des champs électriques locaux

La micro-structuration de composites à l'aide d'un procédé de diélectrophorèse ouvre un axe de recherche large allant de la compréhension de l'effet d'orientation sur les physico-chimiques des matériaux, l'anisotropie des propriétés et l'influence de ce procédé sur les champs électriques internes.

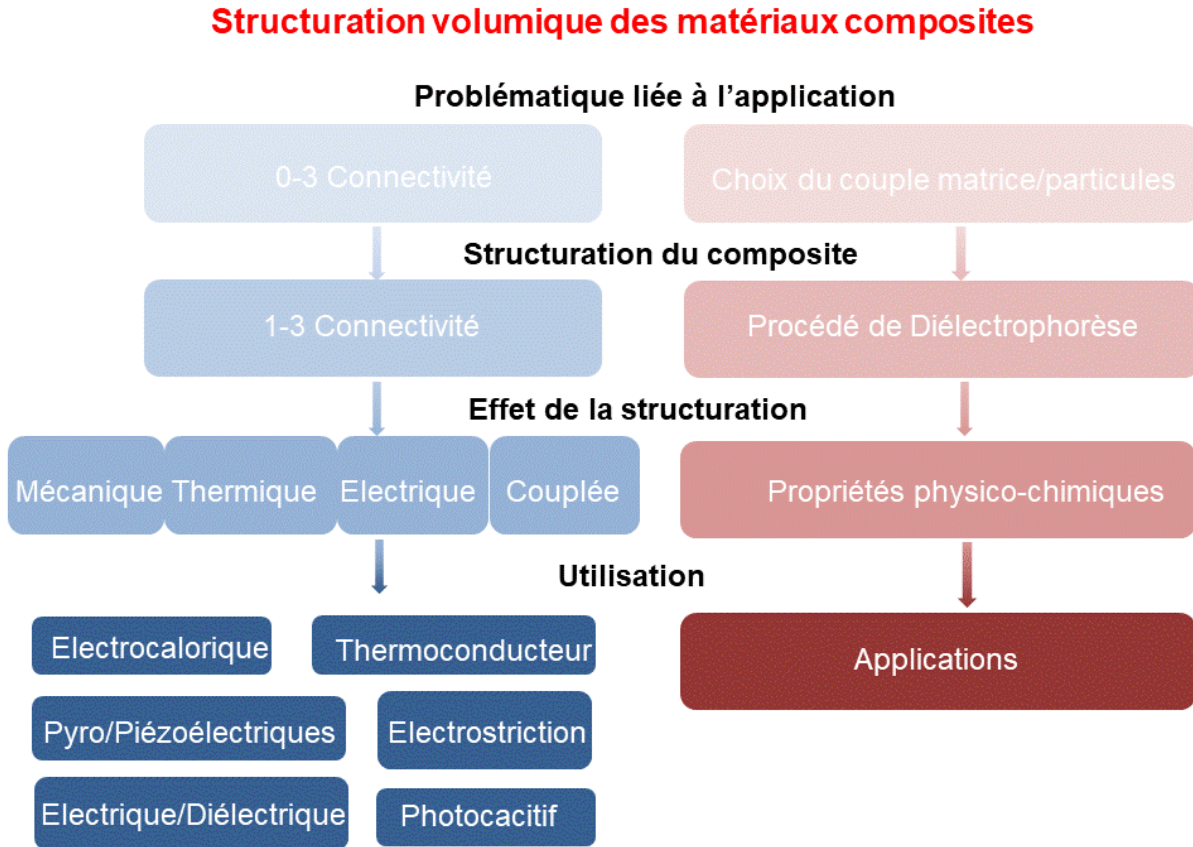


figure 119 : Axes recherche et applications envisagées de la structuration volumique de matériaux composites

Très peu d'études ont été dédiées à l'influence de la structuration volumique de particules dans des composites sur les propriétés couplées. Or ces propriétés sont intrinsèquement liées aux champs électriques internes vues par les particules. Une structuration (ou changement de connectivité) des particules dans la matrice est donc supposée induire un effet important permettant à terme de réduire la fraction massique ou de donner des propriétés couplées anisotropie dans la matière. Les premiers essais d'orientation de charges dans des matrices thermo-réticulables semblent indiquer un avantage important de cette structuration sur les propriétés finales. Cependant de nombreuses questions sont en cours d'étude comme la possibilité d'orienter les particules dans des matrices thermoplastiques en voie solvant, ainsi que quantifier l'influence sur les différentes propriétés couplées par un choix adéquat de couple particules/matrice. La figure 119 montre un schéma simplifié des différents axes de recherche ouverts par cette nouvelle thématique. Le choix du couplage est

défini par l'application visée. L'influence de la diélectrophorèse sur les propriétés électroactives n'ayant été que très peu étudiée dans la littérature l'ensemble des propriétés couplées sont susceptibles d'être étudiées. Pour cela l'expertise acquise au LGEF sur les couplages multiphysiques associée à mon expertise en Science des Matériaux me permet de maîtriser l'ensemble des briques nécessaires à cette étude.

II. Le projet LiveMetaMirror

Le projet LiveMetaMirrors est un projet type collaboratif transdisciplinaire de très grande envergure. Nous ne sommes actuellement qu'au début de ce projet mais les premiers résultats tendent à démontrer tout le potentiel de cette technologie. Ce projet a obtenu en 2018 un financement de l'ANR (appel générique) qui va permettre un avancement technique important et permettre d'aller plus en avant dans cette collaboration entre les différents domaines.

A cours terme, le développement d'actionneurs grand déplacement et grande force qui soient actionnables sous des tensions modérées sera profitable à différents domaines. L'apport de la fabrication additive à ce projet sera un atout indéniable. Ce projet permettra de connaître les limites de fonctionnement de ces matériaux mais aussi d'entrevoir des domaines applicatifs encore insoupçonnés.

Il est espéré que le développement de système optique basé sur le concept du projet LiveMetaMirrors permettra à terme une réduction de 2 décades du coût de production des miroirs d'optiques à haute précision en permettant de supprimer la phase de polissage qui est très coûteuse en temps et en argent.

À plus long terme, l'étude de lois de commandes permettant le contrôle de forme de structure à partir d'algorithmes de contrôle basés sur les lois de commandes des actionneurs électrostrictifs pourra servir de base à divers domaines applicatifs comme la robotisation de l'acte chirurgical en médecine.

III. La fabrication additive : l'impression 4D

Passer du matériau à son intégration dans les systèmes, requière une phase d'intégration qui peut être grandement facilité par le choix de la technologie de dépôt. Le très fort engouement actuel des communautés académiques et industrielles autour de l'impression jet d'encre pour l'électronique imprimée et pour l'impression 3D permet d'envisager à court, moyen et long terme des actions de recherche.

Cela passe à court terme bien évidemment par la synthèse de formulations spécifiques et leur optimisation d'un point de vue des propriétés chimiques, viscosités, mécaniques et thermiques afin d'être adaptées aux différentes techniques de fabrication additive. Sur le papier très simple, cette thématique de recherche est en réalité très complexe car elle demande des connaissances dans les différents domaines de la physico chimie des polymères et des procédés. Cela n'a pas été détaillé dans ce mémoire mais j'ai travaillé au LGEF sur différentes méthodes de fabrications additives de matériaux électroactifs pour impression jet d'encre (à partir de formulations d'encre terpolymère développées au LGEF) et par impression 3D à partir de composites ferroélectriques. Les résultats de ces études ont permis d'établir des liens avec des acteurs du milieu industriel avec le co-encadrement d'une thèse CIFRE (Mrs. Yanid Arango) en collaboration avec le CMP de Gardanne et la société IRLYNX autour de l'impression jet d'encre de capteurs pyroélectriques à base organique. Les

différentes études que nous avons menées sur l'impression 4D nous ont amené à identifier les futurs verrous technologiques qu'il faudra résoudre à moyen et long terme en vue d'applications réelles.

Le verrou principal est lié à la nature même du capteur/actionneur. En effet, le matériau électroactif nécessite la pose d'électrodes sur ses faces de manière à assurer l'application du champ électrique et la récupération du signal électrique en fonctionnement capteur. Or les interfaces et l'impression de matériaux dont les propriétés volumiques et surfaciques peuvent grandement différer doit être étudié avec soin afin de pouvoir proposer des solutions entièrement imprimables, éléments électroactifs et connectiques composites. C'est dans cette optique que nous collaborons étroitement avec le laboratoire Ampère (équipe plastronique) afin de proposer une solution industrialisable de capteurs/actionneurs pour l'impression 4D.

Sur la base de ces développements il sera alors possible de réaliser des réseaux de capteurs/actionneurs répondant à nombre de besoins du secteur industriel. Ces techniques seront aussi la base du développement d'actionneurs multicouches permettant une réduction des tensions d'utilisation mais aussi une intégration au plus près de la structure. Le projet LiveMetaMirrors est un objet d'étude parfait pour le développement de cette thématique.

IV. Le domaine de la santé

Les actions de recherche menées au LGEF m'ont amené à de fortes collaborations et développement dans le domaine de la santé, actée par la codirection (Dr. Nellie Della Schiava) ou co-encadrement (Dr. Daniel Grinberg) de 2 chirurgiens en thèse de 3ème cycle. Différents sujets ont été traités et de par la nature même du domaine médical et des nombreuses normes à satisfaire, cela passera naturellement par des développements à long terme.

Tout d'abord, l'action de recherche autour des matériaux électrostrictifs plastifiés pour les cathéters orientables sous champ est passée à une échelle supérieure. En effet, la preuve de concept ayant été démontrée, nous avons mis en place un consortium composé de représentant du milieu académique (LGEF et HCL) et d'industriels (ZEUS, Solvay). Ce consortium a pour but de produire des prototypes plus proche de l'application et des normes européennes afin de valider les essais sur fantôme aortique dans un premier temps puis à plus long terme d'envisager les essais sur animaux (cochon).

En parallèle, d'autres actions de recherche sont mises en places sur l'utilisation de matériaux couplés pour la réparation des circuits vasculaires et le diagnostic de risque d'anévrisme par mesure de pression in situ.

De plus, Le domaine médical pourrait être un axe de recherche prioritaire de l'utilisation des composites ferroélectriques mis en œuvre par impression 3D. En effet, cette technologie pourrait permettre l'intégration de fonctionnalités capteurs (piezo/pyro) à des prothèses pour le suivi de santé ou l'ostéogénèse.

V. Matériaux aux couplages multiphysiques multiples

V.1. Concept et intérêts scientifiques

Sur la base des travaux réalisés sur les composites à matrice polymère chargés en particules conductrices, une nouvelle famille de matériaux composites a été développée et ouvre la voie à des matériaux aux couplages multiphysiques multiples dont les capacités

d'actionnement ne sont plus seulement dépendantes du stimulus électrique mais aussi de l'intensité de la lumière reçue par le matériau actif. Cette recherche n'a alors plus pour but de proposer une optimisation des propriétés électrostrictives mais de vérifier la possibilité d'obtenir un matériau réactif à de nombreux stimuli à l'image de ce que fait la nature.

L'idée principale réside dans le fait que la réponse électrostrictive sous champ électrique est liée aux forces de Maxwell. La permittivité diélectrique de la matrice polymère et le module d'élasticité sont les paramètres suffisants pour la compréhension de l'électrostriction. Une modification du paramètre diélectrique en fonction d'un stimulus externe, la lumière dans ce cas, permet ainsi d'obtenir un matériau aux propriétés couplées de type électro-opto-mécanique. Le nouveau procédé d'élaboration permet de disposer de matériau multifonctionnel dont la permittivité diélectrique varie sous l'action d'un stimulus externe (autre que le champ électrique). Cette variation de permittivité est liée aux dipôles macroscopiques générés aux interfaces polymères particules lorsque la particule est excitée par la lumière la faisant ainsi transiter d'un état isolant à un état conducteur.

La première application possible est le capteur de luminosité imprimable et facilement déposable sur de larges surfaces et surfaces gauches. La variation de permittivité est causée par la dispersion de charges électroluminescentes ou semi-conductrices organiques ou inorganiques dans une matrice en polymère diélectrique électrostrictif. Cette approche permet donc de disposer d'un matériau aux propriétés couplées, qui présente en particulier comme avantage une faible consommation électrique en raison du caractère diélectrique de la matrice polymère, mais aussi d'être semi-transparent et de pouvoir être déposé par différentes méthodes d'impression. Les mesures en capteur optique, ont montré une transduction en signaux électrique par la variation de permittivité diélectrique du composite, de l'information portée par la lumière visible ou des rayonnements de longueurs d'onde voisine. À titre d'exemple, un changement de permittivité de 40% pour une variation de flux lumineux de 1000 lux (1 Hz).

V.2. Résultats préliminaires

Les composites actifs élaborés sont des systèmes bi-phasiques constitués d'une matrice de terpolymère de type ferro-relaxeur chargée en nanoparticules de Phosphore. Les particules de phosphore sont incorporées dans un mélange adéquat de polymère ici de type P(VDF-TrFE-CFE). La matrice est initialement transparente. L'ajout de nanoparticules engendre une légère perte de transparence (*figure 120*). Ces résultats préliminaires visent à démontrer la faisabilité de variation de la permittivité diélectrique à partir d'un stimulus externe. Il s'agit de la première étape de développement d'un actionneur electro/opto/mécanique.



figure 120 : Photographie du composite photo-capacitif

La *figure 121* donne l'évolution des propriétés diélectriques en fonction de la fréquence pour différentes valeurs de flux lumineux. Il est intéressant de noter une évolution de la permittivité relative lorsque l'intensité lumineuse augmente. Cette dépendance est clairement visible sur la *figure 122* donnant la variation de la permittivité en pourcentage par rapport aux propriétés diélectrique à flux lumineux nul. Une variation de 40% à 1 Hz et 1000 Lux est ainsi reportée.

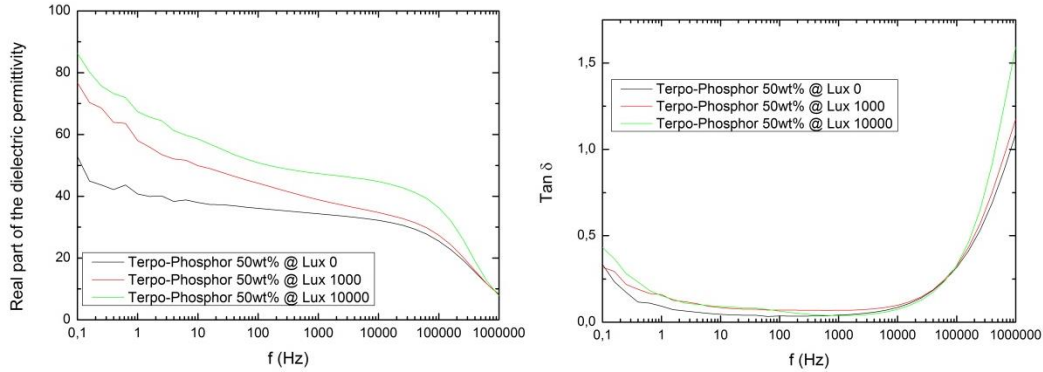


figure 121 : Propriétés diélectriques des composites photosensibles pour différentes valeurs d'intensité lumineuse (a) Permittivité relative en fonction de la fréquence, (b) Perte diélectrique en fonction de la fréquence

Le matériau ainsi développé peut être qualifié de transducteur photo-capacitif, en effet il est caractérisé par l'influence que le flux lumineux reçu et sa répartition spectrale exercent sur la valeur de permittivité donc de capacité. La *figure 122* donne l'évolution du changement de capacité en fonction du flux lumineux, il est intéressant de remarquer une dépendance linéaire entre les deux grandeurs. Par contre le flux lumineux n'a pas d'influence sur les pertes comme l'illustre la *figure 121*. Il s'agit donc bien d'une variation de capacité engendré par le flux lumineux. À titre d'exemple, la cellule photo-capacitive composée de ce type de composite associée à un conditionneur approprié peut être qualifiée comme l'un des capteurs optiques les plus sensibles avec la technologie photoconductrice. Le phénomène physique qui est la base de son fonctionnement est la photoconduction qui résulte d'un effet photoélectrique interne : libération dans le matériau de charge électrique sous l'influence de la lumière et création de macro-dipôle en raison de la nature isolante de la matrice et donc augmentation de la permittivité en lien avec le flux lumineux (phénomènes interfaciaux).

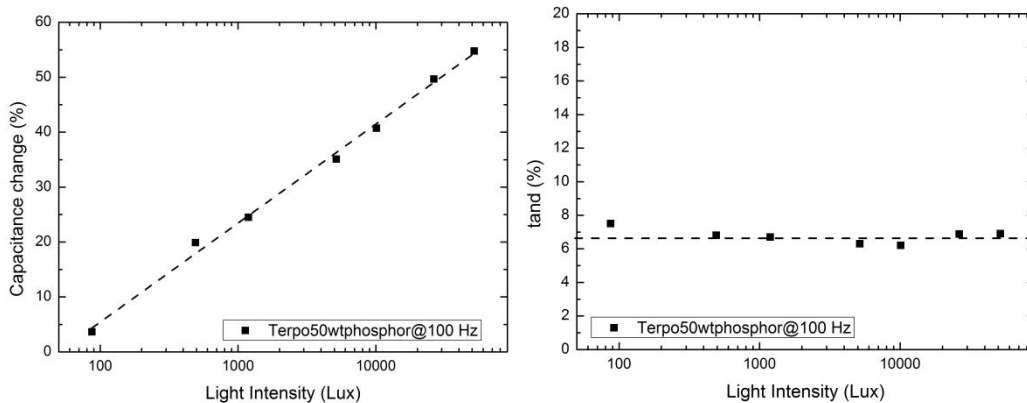


figure 122 : Évolution des propriétés diélectrique (capacité et angle de perte) fonction de l'intensité lumineuse.

De plus il est possible de contrôler les propriétés de transduction du matériau en utilisant différents pourcentages de particules photoconductrices, comme l'illustre la *figure 123* donnant respectivement la variation de capacité en fonction du flux lumineux pour trois compositions de matériau et la variation de capacité pour différents taux de particules pour un éclairage donnée.

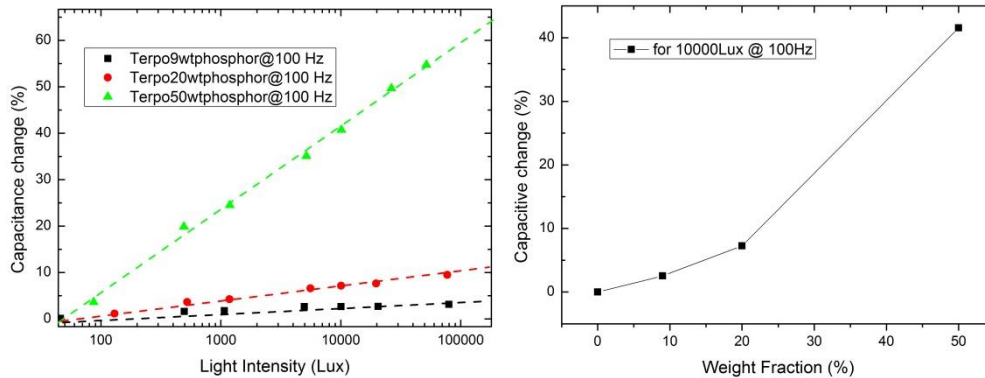


figure 123 : Variation de capacité en fonction de l'intensité lumineuse pour trois compositions et Variation de capacité pour différent pourcentage de particule

Le matériau développé est aussi à même de convertir une énergie électrique en énergie lumineuse dans le visible, comme l'illustre la photographie de la *figure 124*. L'intensité lumineuse est contrôlée par le champ électrique et les propriétés électriques de la matrice polymères.

Les composites photo-capacitifs comme transducteurs sont une alternative à l'utilisation de capteurs photo-résistifs ou photo-diodes en alliant la mise en œuvre aisée des polymères, ainsi que leur coût relativement faible, mais aussi le caractère ductile de la matrice polymère combiné aux fortes propriétés de transduction des particules photoconductrices, sans oublier une très faible consommation en raison de leur caractère capacitif.

L'utilisation de nanoparticules dispersées de manière homogène dans la matrice est une alternative à la dégradation des propriétés mécaniques du composite induite par des charges de taille micrométrique offrant ainsi la possibilité d'avoir des matériaux flexibles.

Ces résultats préliminaires ont démontré la faisabilité de modifier certains paramètres physiques (comme la permittivité diélectrique) en fonction de la lumière. Cela permet d'envisager différentes actions à plus ou moins long terme.

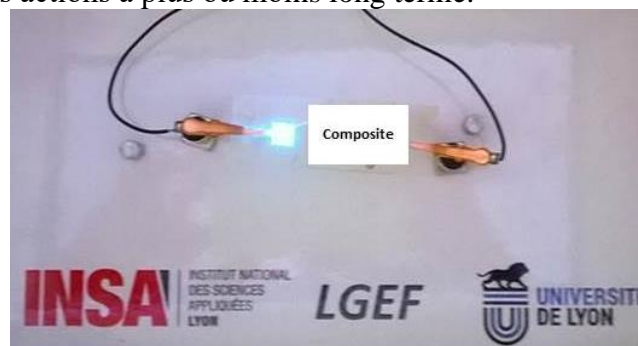


figure 124 : Photographie de l'effet Photo-capacitif

V.3. Perspectives

A cours terme, cette action de recherche permettra dans un premier temps de valider sur des matrices électrostrictives la possibilité de faire varier les propriétés électromécaniques et plus particulièrement les capacités d'actionnement de systèmes en fonction du champ électrique mais aussi de la lumière et ainsi démontrer la faisabilité de matériaux multiples couplés.

Un approfondissement de la fonction capteur photo-capacitif est aussi envisagé. Cependant il est nécessaire au préalable de comprendre et de savoir modéliser l'influence des charges sur la matrice polymère (structure propriétés, dispersion, conduction, etc.) afin de donner une interprétation physique du phénomène observé et supposé. Cela permettra à terme une optimisation des propriétés finales de ces nouveaux matériaux

Une autre voie de recherche particulièrement intéressante est l'étude des propriétés électriques (permittivité, conduction, etc.) de la matrice polymère sur la capacité qu'à le composite à générer de la lumière (effet inverse). En effet, les familles de polymères étudiées au LGEF présentent une variété importante de propriétés diélectriques. Il est donc possible quantifier l'effet de la permittivité de la matrice sur le champ local vue par les particules et donc (peut-être) sur sa capacité à émettre des photons. Si un tel effet était mis en évidence, cela ouvrirait un nouvel axe commercial aux terpolymères relaxeurs ferroélectriques fluorés qui sont les seuls matériaux organiques à présenter des propriétés diélectriques aussi importantes.

À plus long terme, il serait intéressant d'extrapoler le concept à l'influence de stimulus externe sur les propriétés mécaniques des composites. En effet, ce paramètre physique du matériau à base polymère influence dans les mêmes proportions la réponse électromécanique que la variation de permittivité diélectrique. De plus, un changement de module mécanique sous stimulus autre qu'électrique permettra un contrôle de raideur de structures à l'aide de couplage photomécanique par exemple.

Il sera nécessaire après les phases d'études et caractérisations de matériaux d'essayer de mettre en place des collaborations industrielles et académiques afin de démontrer ou d'infirmer la possibilité d'applications de composites photo-capacitifs en tant que capteurs lumineux de faible consommation.

La recherche de nouveaux mécanismes de couplages multiples et leur implémentation dans le matériau permettra à terme le développement de matériaux intelligents de nouvelles générations.

V.4. Comment reproduire la nature

La nature est un laboratoire exceptionnel, qui au cours des temps a permis le développement de nombreuses fonctions permettant aux différentes espèces des interactions avec leur environnement. Le bio mimétisme désigne un processus d'innovation et une ingénierie. Il s'inspire des formes, matières, propriétés, processus et fonctions du vivant. C'est un domaine à la croisée des sciences du vivant (la biologie) et des sciences prédictives (physique et chimie).

Le développement de nouveaux matériaux inspirés par le bio mimétisme passe par une observation et une compréhension des phénomènes mis en jeu dans les fonctions sensorielles des organismes et nécessite une transdisciplinarité importante ou la biologiste, le physico chimiste des matériaux et l'ingénieur apprennent et développent ensemble. Il peut être opportun d'intéresser des acteurs industriels à ce type de thématique de recherche afin de sélectionner des fonctions inspirées par la nature qui soient en adéquation avec leur besoins.

Les niveaux de précisions accessibles, l'éco-responsabilité, le caractère pluridisciplinaire associé à l'intérêt et la curiosité scientifique font de cet axe de recherche un objectif très long terme.

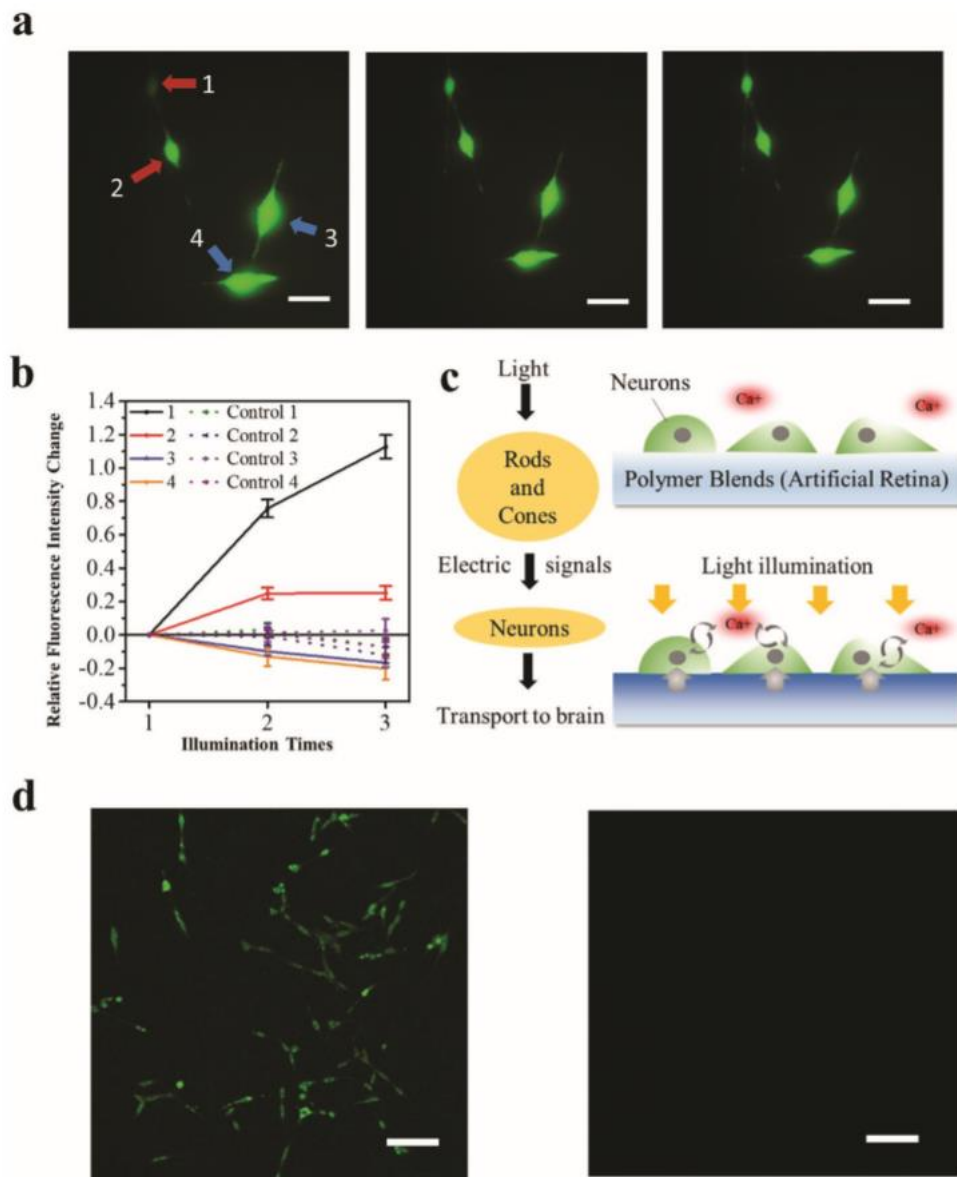


figure 125 : [103] Transduction du signal lumineux du photodétecteur aux cellules neuronales. a) imagerie par ions calcium des cellules PC12 en réponse à la stimulation de la DEL blanche pendant trois fois (intervalle de 300 s); la barre d'échelle est de 50 μ m. b) Le changement d'intensité de fluorescence pour les cellules ensemencées sur la membrane c) Schéma de la transduction du signal des cellules photoréceptrices ou du photodétecteur aux cellules neuronales. d) Évaluation de la viabilité cellulaire de cellules PC12 ensemencées sur le substrat de mélange de polymères. Les cellules ont été colorées avec AO / PI, où le canal vert (à gauche) indique des cellules viables et le canal rouge (à droite) suggère des cellules nécrotiques ou mortes. La barre d'échelle est 200 μ m.

Prenons pour exemple la rétine. La rétine est le revêtement interne de l'œil, une couche de tissu sensible à la lumière. Les images vives sont capturées par la rétine et transférées aux impulsions nerveuses, puis envoyées au centre visuel du cerveau par les fibres nerveuses [104]. Dans la rétine, il existe trois types de cellules photoréceptrices en tant que neurones sensibles à la lumière, à savoir les cônes, les bâtonnets ou les cellules ganglionnaires. Ils

utilisent des protéines réceptrices de la lumière telles que la rhodopsine pour déclencher un changement de potentiel électrique dans la membrane cellulaire [105]. En règle générale, l'absorption de photons entraîne un changement de structure de la molécule de rétine, un pigment biologique, de la forme *cis* à la forme *trans*. Ainsi, les cellules photoréceptrices deviennent hyperpolarisées et libèrent ensuite le neuro-émetteur, et le signal neuronal est collecté et transmis au cerveau. Trois types de cellules coniques peuvent absorber des longueurs d'onde de lumière courtes, moyennes et longues, respectivement, responsables de la vision colorée. La dégénérescence maculaire, le décollement de la rétine, la rétinopathie diabétique, le trou maculaire et d'autres maladies de la rétine peuvent provoquer une perte de vision grave ou une cécité complète sans traitement approprié [106]. Au cours de la dernière décennie, de gros efforts ont été déployés pour retrouver la fonction visuelle. Par exemple, la technologie optogénétique s'avère utile lorsque la rétine dégénère sans décollement. Pendant ce temps, les dispositifs implantables sont également efficaces pour les blessures graves à la rétine [107]. Les puces d'implant connectées via un récepteur infrarouge à une caméra vidéo peuvent transférer des entrées visuelles en signaux électriques et stimuler les cellules neuronales de la rétine [108]. La conversion de la lumière en signal électrique est une fonction critique de la rétine et, par conséquent, les semi-conducteurs sensibles à la lumière sont largement pris en compte pour la rétine artificielle [109].

Les matériaux diélectriques photosensibles développés actuellement au laboratoire permettent d'envisager le développement de rétines artificielle bio-inspirées capables de transmettre le signal à des réseaux neuronaux. La grande variation de capacité obtenue sur ces nouveaux matériaux en comparaison des travaux très récents de X. Chen et al. [103] tend à démontrer la faisabilité de ce concept. Toutefois, l'apparition d'une polarisation aux bornes de l'échantillon et le phénomène physique sous-jacent reste à cette heure encore inexpliqué.

La *figure 125* présente les résultats obtenus pour l'équipe du Pr. Qun-Dong Shen [103]. Ces résultats démontrent la capacité de ces matériaux photosensibles à activer les cellules neuronales responsables de l'influx nerveux vers le cerveau. Le savoir-faire reconnu du LGEF dans les matériaux électroactifs permet d'envisager d'autres modes d'activations de cellules neuronales responsables de l'influx nerveux comme par exemple l'effet piézo/pyroélectrique. Cet interface matériaux actifs synthétiques/vivant permettra le développement de « peaux artificielles » reproduisant la peau humaine. Cependant les mécanismes d'activations des neurones et l'interface matériaux actifs/tissus biologiques doivent être explorées et comprises.

L'œil n'est pas seulement constitué d'une rétine mais d'un ensemble complexe dont, de façon simplifiée, le couple cristallin-rétine joue le rôle global de variation de focale et détection. Il devient alors envisageable de créer par fabrication additive une structure toute polymère capable de se déformer sous stimulus externe électrique permettant la fonction de lentille vari-focale et de transmettre le signal au système nerveux (effet photocapacitif).



figure 126 : image de la lentille varifocale développée par S.T. Choi et al [110]. La partie active de cette lentille est un polymère électrostrictif P(VDF-TrFE-CFE).

S.T. Choi et al [110] et A. Pouydebasque et al [111] ont démontré la possibilité de développer des lentilles vari focales dont la focale est modifiée par l'application d'un champ électrique sur une membrane de terpolymère fluoré (*figure 126*). Ces travaux ont permis de montrer la possibilité de tels systèmes qui soient pilotables sous faible tensions électriques (35V). De plus l'utilisation de terpolymère peut-être grandement amélioré par l'utilisation de plastifiant qui permettrait de réduire les tension vers des niveaux de tensions usuelles (12V).

L'utilisation de procédé de fabrication utilisant la fabrication additive sur des systèmes complexes multiplément couplés est un axe de recherche particulièrement intéressant. Cependant cette technologie requière la maîtrise des interfaces entre les différents matériaux sans quoi, l'adhésion et le transfert des contraintes seront réduits. Pour pallier à ces verrous technologies, le développement de matériaux multi-couplés semblent une alternative qui permet de limiter ces problèmes d'interfaces à la matrice polymère de l'EAP.

Références Bibliographiques

- [1] Y. Bar-Cohen, *Biomimetics: biologically inspired technologies*. CRC Press, 2006.
- [2] Z.-Y. Cheng, T.-B. Xu, V. Bharti, S. Wang, and Q. M. Zhang, “Transverse strain responses in the electrostrictive poly(vinylidene fluoride–trifluoroethylene) copolymer,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, no. 13, pp. 1901–1903, Mar. 1999.
- [3] I.-W. P. Chen *et al.*, “Improved performance of carbon nanotube buckypaper and ionic-liquid-in-Nafion actuators for rapid response and high durability in the open air,” *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 171–172, pp. 515–521, Aug. 2012.
- [4] P.-J. Cottinet *et al.*, “Nonlinear strain-electric field relationship of carbon nanotube buckypaper/Nafion actuators,” *Sens. Actuators Phys.*, vol. In Press, Corrected Proof.
- [5] V. Sundar and R. E. Newnham, “Electrostriction and polarization,” *Ferroelectrics*, vol. 135, no. 1, pp. 431–446, Oct. 1992.
- [6] D. Guyomar, K. Yuse, and M. Kanda, “Thickness effect on electrostrictive polyurethane strain performances: A three-layer model,” *Sens. Actuators Phys.*, vol. 168, no. 2, pp. 307–312, Aug. 2011.
- [7] X. Chen *et al.*, “Poly(propylene)/Carbon Nanofiber Nanocomposites: Ex Situ Solvent-Assisted Preparation and Analysis of Electrical and Electronic Properties,” *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 296, no. 5, pp. 434–443, 2011.
- [8] R. N. Work, R. D. McCammon, and R. G. Saba, “Effective Dipole Moment of Polypropylene,” *J. Chem. Phys.*, vol. 41, no. 9, pp. 2950–2951, Nov. 1964.
- [9] H. Zhu, S. Pruvost, P. J. Cottinet, and D. Guyomar, “Energy harvesting by nonlinear capacitance variation for a relaxor ferroelectric poly(vinylidene fluoride–trifluoroethylene–chlorofluoroethylene) terpolymer,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, no. 22, p. 222901, May 2011.
- [10] M. Lallart, P.-J. Cottinet, L. Lebrun, B. Guiffard, and D. Guyomar, “Evaluation of energy harvesting performance of electrostrictive polymer and carbon-filled terpolymer composites,” *J. Appl. Phys.*, vol. 108, no. 3, p. 034901, Aug. 2010.
- [11] S. Zhang, N. Zhang, C. Huang, K. Ren, and Q. M. Zhang, “Microstructure and Electromechanical Properties of Carbon Nanotube/ Poly(vinylidene fluoride—trifluoroethylene—chlorofluoroethylene) Composites,” *Adv. Mater.*, vol. 17, no. 15, pp. 1897–1901, 2005.
- [12] F. Bauer, Zhang, Fauchon Qiming, Eric, “Recent advances in highly electrostrictive P(VDF-TrFE-CFE) terpolymers - IEEE Journals & Magazine.” [Online]. Available: <https://ieeexplore.ieee.org/document/1714941>. [Accessed: 19-Mar-2019].
- [13] V. S. Bystrov *et al.*, “First principle calculations of molecular polarization switching in P(VDF–TrFE) ferroelectric thin Langmuir–Blodgett films,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 19, no. 45, p. 456210, Oct. 2007.
- [14] S. Zhang, B. Neese, K. Ren, B. Chu, and Q. M. Zhang, “Microstructure and electromechanical responses in semicrystalline ferroelectric relaxor polymer blends,” *J. Appl. Phys.*, vol. 100, no. 4, p. 044113, Aug. 2006.
- [15] B. Chu *et al.*, “A Dielectric Polymer with High Electric Energy Density and Fast Discharge Speed,” *Science*, vol. 313, no. 5785, pp. 334–336, Jul. 2006.
- [16] F. Kremer and A. Schönhal, Eds., *Broadband Dielectric Spectroscopy*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2003.
- [17] S. Eury, R. Yimnirun, V. Sundar, P. J. Moses, S.-J. Jang, and R. E. Newnham, “Converse electrostriction in polymers and composites,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 61, no. 1, pp. 18–23, Sep. 1999.

Références Bibliographiques

- [18] V. Bharti, Z.-Y. Cheng, S. Gross, T.-B. Xu, and Q. M. Zhang, “High electrostrictive strain under high mechanical stress in electron-irradiated poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymer,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, no. 17, pp. 2653–2655, Oct. 1999.
- [19] R. Pelrine, R. Kornbluh, Q. Pei, and J. Joseph, “High-Speed Electrically Actuated Elastomers with Strain Greater Than 100%,” *Science*, vol. 287, no. 5454, pp. 836–839, Feb. 2000.
- [20] N. D. Schiava, M.-Q. Le, J. Galineau, F. D. D. Santos, P.-J. Cottinet, and J.-F. Capsal, “Influence of Plasticizers on the Electromechanical Behavior of a P(VDF-TrFE-CTFE) Terpolymer: Toward a High Performance of Electrostrictive Blends,” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 55, no. 4, pp. 355–369, 2017.
- [21] A. P. Gerratt and S. Bergbreiter, “Dielectric breakdown of PDMS thin films,” *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 23, no. 6, p. 067001, Apr. 2013.
- [22] M. Karlsson, “Investigation of the dielectric breakdown strength of polymer nanocomposites,” p. 61.
- [23] M. Ieda, “Dielectric Breakdown Process of Polymers,” *IEEE Trans. Electr. Insul.*, vol. EI-15, no. 3, pp. 206–224, Jun. 1980.
- [24] “Plasticized relaxor ferroelectric terpolymer: Toward giant electrostriction, high mechanical energy and low electric field actuators - ScienceDirect.” [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0924424713005992?via%3Dihub>. [Accessed: 19-Mar-2019].
- [25] J.-F. Capsal, M. Lallart, J. Galineau, P.-J. Cottinet, G. Sebald, and D. Guyomar, “Evaluation of macroscopic polarization and actuation abilities of electrostrictive dipolar polymers using the microscopic Debye/Langevin formalism,” *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 45, no. 20, p. 205401, May 2012.
- [26] “Large Electrocaloric Effect in Ferroelectric Polymers Near Room Temperature | Science.” [Online]. Available: <http://science.sciencemag.org/content/321/5890/821>. [Accessed: 19-Mar-2019].
- [27] K. J. Kim, G. B. Kim, C. L. Vanlencia, and J. F. Rabolt, “Curie transition, ferroelectric crystal structure, and ferroelectricity of a VDF/TrFE(75/25) copolymer 1. The effect of the consecutive annealing in the ferroelectric state on curie transition and ferroelectric crystal structure,” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 32, no. 15, pp. 2435–2444, 1994.
- [28] S. Humbert, O. Lame, R. Séguéla, and G. Vigier, “A re-examination of the elastic modulus dependence on crystallinity in semi-crystalline polymers,” *Polymer*, vol. 52, no. 21, pp. 4899–4909, Sep. 2011.
- [29] C. Alvarez, I. Šics, A. Nogales, Z. Denchev, S. S. Funari, and T. A. Ezquerra, “Structure-dynamics relationship in crystallizing poly(ethylene terephthalate) as revealed by time-resolved X-ray and dielectric methods,” *Polymer*, vol. 45, no. 11, pp. 3953–3959, May 2004.
- [30] G. Dlubek *et al.*, “Glass transition and free volume in the mobile (MAF) and rigid (RAF) amorphous fractions of semicrystalline PTFE: a positron lifetime and PVT study,” *Polymer*, vol. 46, no. 16, pp. 6075–6089, Jul. 2005.
- [31] K. Fukao and Y. Miyamoto, “Dynamical Transition and Crystallization of Polymers,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 79, no. 23, pp. 4613–4616, Dec. 1997.
- [32] F.-C. Chiu, “A Review on Conduction Mechanisms in Dielectric Films,” *Advances in Materials Science and Engineering*, 2014. [Online]. Available: <https://www.hindawi.com/journals/amse/2014/578168/>. [Accessed: 19-Mar-2019].

- [33] F.-C. Chiu, C.-Y. Lee, and T.-M. Pan, “Current conduction mechanisms in Pr₂O₃/oxynitride laminated gate dielectrics,” *J. Appl. Phys.*, vol. 105, no. 7, p. 074103, Apr. 2009.
- [34] J.-F. Capsal, “Elaboration et analyse des propriétés physiques de nanocomposites hybrides ferroélectriques,” phd, Université de Toulouse, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2008.
- [35] G. Gallone, F. Carpi, D. De Rossi, G. Levita, and A. Marchetti, “Dielectric constant enhancement in a silicone elastomer filled with lead magnesium niobate–lead titanate,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 27, no. 1, pp. 110–116, Jan. 2007.
- [36] J. P. Szabo *et al.*, “Elastomeric composites with high dielectric constant for use in Maxwell stress actuators,” pp. 180–190, Jul. 2003.
- [37] S. R. Broadbent and J. M. Hammersley, “Percolation processes,” *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.*, vol. 53, no. 03, p. 629, Oct. 2008.
- [38] F. Carmona, F. Barreau, P. Delhaes, and R. Canet, “An experimental model for studying the effect of anisotropy on percolative conduction,” *J. Phys. Lett.*, vol. 41, no. 22, pp. 531–533, 1980.
- [39] S. Butkewitsch and J. Scheinbeim, “Dielectric properties of a hydrated sulfonated poly(styrene–ethylene/butylenes–styrene) triblock copolymer,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, no. 23, pp. 8277–8286, Sep. 2006.
- [40] W. Lehmann *et al.*, “Giant lateral electrostriction in ferroelectric liquid-crystalline elastomers,” *Nature*, vol. 410, no. 6827, pp. 447–450, Mar. 2001.
- [41] B.-S. Chiou, A. R. Lankford, and P. E. Schoen, “Modifying tubule distribution in tubule-filled composites by using polyurethane–polydimethylsiloxane interpenetrating polymer networks,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 89, no. 4, pp. 1032–1038, 2003.
- [42] L. Q. Cortes, S. Racagel, A. Lonjon, E. Dantras, and C. Lacabanne, “Electrically conductive carbon fiber / PEKK / silver nanowires multifunctional composites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 137, pp. 159–166, Dec. 2016.
- [43] L. Rivière, A. Lonjon, E. Dantras, C. Lacabanne, P. Olivier, and N. R. Gleizes, “Silver fillers aspect ratio influence on electrical and thermal conductivity in PEEK/Ag nanocomposites,” *Eur. Polym. J.*, vol. 85, pp. 115–125, Dec. 2016.
- [44] C.-W. Nan, Y. Shen, and J. Ma, “Physical Properties of Composites Near Percolation,” *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 40, no. 1, pp. 131–151, 2010.
- [45] J.-W. Wang, Q.-D. Shen, C.-Z. Yang, and Q.-M. Zhang, “High Dielectric Constant Composite of P(VDF–TrFE) with Grafted Copper Phthalocyanine Oligomer,” *Macromolecules*, vol. 37, no. 6, pp. 2294–2298, Mar. 2004.
- [46] “Novel Ferroelectric Polymer Composites with High Dielectric Constants - Dang - 2003 - Advanced Materials - Wiley Online Library.” [Online]. Available: <https://onlinelibrary-wiley-com.docelec.insa-lyon.fr/doi/abs/10.1002/adma.200304911>. [Accessed: 20-Mar-2019].
- [47] C. Pecharrómán and J. S. Moya, “Experimental Evidence of a Giant Capacitance in Insulator–Conductor Composites at the Percolation Threshold,” *Adv. Mater.*, vol. 12, no. 4, pp. 294–297, 2000.
- [48] X. Xia, Z. Zhong, and G. J. Weng, “Maxwell–Wagner–Sillars mechanism in the frequency dependence of electrical conductivity and dielectric permittivity of graphene-polymer nanocomposites,” *Mech. Mater.*, vol. 109, pp. 42–50, Jun. 2017.
- [49] H.-M. Bao, J.-F. Song, J. Zhang, Q.-D. Shen, C.-Z. Yang, and Q. M. Zhang, “Phase Transitions and Ferroelectric Relaxor Behavior in P(VDF–TrFE–CFE) Terpolymers,” *Macromolecules*, vol. 40, no. 7, pp. 2371–2379, Apr. 2007.

Références Bibliographiques

- [50] X. Zhou *et al.*, “Electrical breakdown and ultrahigh electrical energy density in poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) copolymer,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 16, p. 162901, Apr. 2009.
- [51] Z. Rubin, S. A. Sunshine, M. B. Heaney, I. Bloom, and I. Balberg, “Critical behavior of the electrical transport properties in a tunneling-percolation system,” *Phys. Rev. B*, vol. 59, no. 19, pp. 12196–12199, May 1999.
- [52] T. Dutronc, E. Terazzi, and C. Piguet, “Melting temperatures deduced from molar volumes: a consequence of the combination of enthalpy/entropy compensation with linear cohesive free-energy densities,” *RSC Adv.*, vol. 4, no. 30, pp. 15740–15748, Mar. 2014.
- [53] “Principles of Solidification - An Introduction to Modern Casting and Crystal Growth Concepts | Martin Eden Glicksman | Springer.” [Online]. Available: <https://www.springer.com/gp/book/9781441973436>. [Accessed: 20-Mar-2019].
- [54] P. A. M. Steeman and J. van Turnhout, “A numerical Kramers-Kronig transform for the calculation of dielectric relaxation losses free from Ohmic conduction losses,” *Colloid Polym. Sci.*, vol. 275, no. 2, pp. 106–115, Feb. 1997.
- [55] T. Furukawa, K. Fujino, and E. Fukada, “Electromechanical Properties in the Composites of Epoxy Resin and PZT Ceramics,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 15, no. 11, pp. 2119–2129, 1976.
- [56] R. E. Newnham, D. P. Skinner, and L. E. Cross, “Connectivity and piezoelectric-pyroelectric composites,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 13, no. 5, pp. 525–536, May 1978.
- [57] L. Ibos *et al.*, “Thermal behavior of ferroelectric Polyamide 11 in relation to pyroelectric properties,” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 37, no. 7, pp. 715–723, 1999.
- [58] H. Zhu *et al.*, “Structural Evolution in a Hydrothermal Reaction between Nb₂O₅ and NaOH Solution: From Nb₂O₅ Grains to Microporous Na₂Nb₂O₆·2/3H₂O Fibers and NaNbO₃ Cubes,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, no. 7, pp. 2373–2384, Feb. 2006.
- [59] C. Bessagnet, E. Dantras, C. Lacabanne, M. Chevalier, and G. Michon, “Piezoelectric and mechanical behavior of NaNbO₃/PEKK lead-free nanocomposites,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 459, pp. 83–87, Mar. 2017.
- [60] H. Pan, G. Zhu, X. Chao, L. Wei, and Z. Yang, “Properties of NaNbO₃ powders and ceramics prepared by hydrothermal reaction,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 126, no. 1, pp. 183–187, Mar. 2011.
- [61] H. Ge, Y. Hou, C. Xia, M. Zhu, H. Wang, and H. Yan, “Preparation and Piezoelectricity of NaNbO₃ High-Density Ceramics by Molten Salt Synthesis,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 94, no. 12, pp. 4329–4334, 2011.
- [62] D. Carponcin *et al.*, “Integrated piezoelectric function in a high thermostable thermoplastic PZT/PEEK composite,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 388, pp. 32–36, Mar. 2014.
- [63] G. Arlt, D. Hennings, and G. de With, “Dielectric properties of fine-grained barium titanate ceramics,” *J. Appl. Phys.*, vol. 58, no. 4, pp. 1619–1625, Aug. 1985.
- [64] J. Ederle *et al.*, “Endovascular treatment with angioplasty or stenting versus endarterectomy in patients with carotid artery stenosis in the Carotid and Vertebral Artery Transluminal Angioplasty Study (CAVATAS): long-term follow-up of a randomised trial,” *Lancet Neurol.*, vol. 8, no. 10, pp. 898–907, Oct. 2009.
- [65] A. D. Losey *et al.*, “Magnetically assisted remote-controlled endovascular catheter for interventional MR imaging: in vitro navigation at 1.5 T versus X-ray fluoroscopy,” *Radiology*, vol. 271, no. 3, pp. 862–869, Jun. 2014.
- [66] M. Saeed, S. W. Hetts, J. English, and M. Wilson, “MR fluoroscopy in vascular and cardiac interventions (review),” *Int. J. Cardiovasc. Imaging*, vol. 28, no. 1, pp. 117–137, Jan. 2012.

- [67] S. W. Hetts *et al.*, “Endovascular catheter for magnetic navigation under MR imaging guidance: evaluation of safety in vivo at 1.5T,” *AJNR Am. J. Neuroradiol.*, vol. 34, no. 11, pp. 2083–2091, Dec. 2013.
- [68] Y. Fu, H. Liu, W. Huang, S. Wang, and Z. Liang, “Steerable catheters in minimally invasive vascular surgery,” *Int. J. Med. Robot. Comput. Assist. Surg. MRCAS*, vol. 5, no. 4, pp. 381–391, Dec. 2009.
- [69] T. p. l. Roberts, W. v. Hassenzahl, S. w. Hetts, and R. l. Arenson, “Remote control of catheter tip deflection: An opportunity for interventional MRI,” *Magn. Reson. Med.*, vol. 48, no. 6, pp. 1091–1095, Dec. 2002.
- [70] F. Settecase *et al.*, “Magnetically-assisted remote control (MARC) steering of endovascular catheters for interventional MRI: a model for deflection and design implications,” *Med. Phys.*, vol. 34, no. 8, pp. 3135–3142, Aug. 2007.
- [71] M. A. Zenati and M. Mahvash, “4 - Robotic systems for cardiovascular interventions,” in *Medical Robotics*, P. Gomes, Ed. Woodhead Publishing, 2012, pp. 78–89.
- [72] C. Liu, H. Qin, and P. T. Mather, “Review of progress in shape-memory polymers,” *J. Mater. Chem.*, vol. 17, no. 16, pp. 1543–1558, Apr. 2007.
- [73] “Inductively Heated Shape Memory Polymer for the Magnetic Actuation of Medical Devices - IEEE Xplore Document.” [Online]. Available: <http://ieeexplore.ieee.org/document/1703759/>. [Accessed: 29-Jan-2017].
- [74] I. A. Rousseau, “Challenges of shape memory polymers: A review of the progress toward overcoming SMP’s limitations,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 48, no. 11, pp. 2075–2089, Nov. 2008.
- [75] R. R. Miles, D. L. Schumann, M. A. Pearson, and D. Hilken, “Steerable catheter with distending lumen-actuated curling catheter tip,” US20100010437 A1, 14-Jan-2010.
- [76] I. M. Nordon, R. J. Hinchliffe, P. J. Holt, I. M. Loftus, and M. M. Thompson, “The requirement for smart catheters for advanced endovascular applications,” *Proc. Inst. Mech. Eng. [H]*, vol. 224, no. 6, pp. 743–749, 2010.
- [77] G. M. Hutchins, M. M. Miner, and J. K. Boitnott, “Vessel caliber and branch-angle of human coronary artery branch-points,” *Circ. Res.*, vol. 38, no. 6, pp. 572–576, Jun. 1976.
- [78] P. Breedveld, J. S. Scheltes, E. M. Blom, and J. E. I. Verheij, “A new, easily miniaturized steerable endoscope. Squid tentacles provide inspiration for the Endo-Periscope,” *IEEE Eng. Med. Biol. Mag. Q. Mag. Eng. Med. Biol. Soc.*, vol. 24, no. 6, pp. 40–47, Dec. 2005.
- [79] K. M. H. Yamashita, “Two-DOFs Bending Forceps Manipulator of 3.5-mm diameter for Intrauterine Fetus Surgery: Feasibility Evaluation,” 2006.
- [80] O. Korner and R. Männer, “Implementation of a haptic interface for a virtual reality simulator for flexible endoscopy,” in *11th Symposium on Haptic Interfaces for Virtual Environment and Teleoperator Systems, 2003. HAPTICS 2003. Proceedings, 2003*, pp. 278–284.
- [81] “Actuating abilities of electroactive carbon nanopowder/polyurethane composite films.” [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924424708004238>. [Accessed: 29-Jan-2017].
- [82] N. Della Schiava, M.-Q. Le, J. Galineau, F. Domingues Dos Santos, P.-J. Cottinet, and J.-F. Capsal, “Influence of Plasticizers on the Electromechanical Behavior of a P (VDF-TrFE-CTFE) Terpolymer: Toward a High Performance of Electrostrictive Blends,” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 55, no. 4, pp. 355–369, 2017.
- [83] S. Bauer, “Piezo-, pyro- and ferroelectrets: soft transducer materials for electromechanical energy conversion,” *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 13, no. 5, pp. 953–962, 2006.

Références Bibliographiques

- [84] Y. Song, Z. Guan, Y. Nie, and X. Guan, "The analysis of the bending stiffness and intensity of cylindrical tubes," *Sci. China Ser. E Technol. Sci.*, vol. 50, no. 3, pp. 268–278, Jun. 2007.
- [85] "Fast low-voltage electroactive actuators using nanostructured polymer electrolytes : Nature Communications." [Online]. Available: <http://www.nature.com/articles/ncomms3208>. [Accessed: 29-Jan-2017].
- [86] M. Q. Le, M. T. Pham, M. Tavakoli, R. Moreau, J. P. Simon, and T. Redarce, "Bilateral Control of Nonlinear Pneumatic Teleoperation System With Solenoid Valves," *IEEE Trans. Control Syst. Technol.*, no. 99, pp. 1–8, 2012.
- [87] L. A. Sanchez *et al.*, "A Case Study of Safety in the Design of Surgical Robots: The ARAKNES Platform," in *Intelligent Autonomous Systems 12*, S. Lee, H. Cho, K.-J. Yoon, and J. Lee, Eds. Springer Berlin Heidelberg, 2013, pp. 121–130.
- [88] H. Henniger and O. Wilfert, "An Introduction to Free-space Optical Communications," vol. 19, no. 2, p. 10, 2010.
- [89] E. Leitgeb, T. Plank, M. Löschnigg, and P. Mandl, "Free space optics in different (civil and military) application scenarios in combination with other wireless technologies," in *2014 16th International Telecommunications Network Strategy and Planning Symposium (Networks)*, 2014, pp. 1–7.
- [90] Eddy.C, "Damage Detection in CFRP Aircrafts Using Eddy Current Testing and Statistical Diagnosis," 25-May-2013. [Online]. Available: <https://forums.ni.com/t5/General-Academic-Projects/Damage-Detection-in-CFRP-Aircrafts-Using-Eddy-Current-Testing/ta-p/3515332>. [Accessed: 20-Mar-2019].
- [91] C. Soutis, "Fibre reinforced composites in aircraft construction," *Prog. Aerosp. Sci.*, vol. 41, no. 2, pp. 143–151, Feb. 2005.
- [92] C. Soutis, "Carbon fiber reinforced plastics in aircraft construction," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 412, no. 1, pp. 171–176, Dec. 2005.
- [93] C. Soutis and P. T. Curtis, "Prediction of the post-impact compressive strength of cfrp laminated composites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 56, no. 6, pp. 677–684, Jan. 1996.
- [94] W. Hufenbach, M. Gude, and T. Heber, "Development of novel piezoceramic modules for adaptive thermoplastic composite structures capable for series production," *Sens. Actuators Phys.*, vol. 156, no. 1, pp. 22–27, Nov. 2009.
- [95] "Acoustic source localization model using in-skull reverberation and time reversal: Applied Physics Letters: Vol 90, No 6." [Online]. Available: <https://aip-scitation-org.docelec.insa-lyon.fr/doi/10.1063/1.2431470>. [Accessed: 20-Mar-2019].
- [96] R. K. Ing, N. Quieffin, S. Catheline, and M. Fink, "In solid localization of finger impacts using acoustic time-reversal process," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, no. 20, p. 204104, Nov. 2005.
- [97] Quoc LeHoai, "Skf handbook," 30-Jun-2013.
- [98] T. A. Harris and M. N. Kotzalas, *Advanced Concepts of Bearing Technology, : Rolling Bearing Analysis, Fifth Edition*. CRC Press, 2006.
- [99] R. A. Guyer, *Rolling bearings handbook and troubleshooting guide*. Radnor, Pa: Chilton Book Co., 1996.
- [100] "Vibration monitoring," <http://www.mobiusinstitute.com/articles.aspx?id=2088>. [Online]. Available: <http://www.mobiusinstitute.com/articles.aspx?id=2088>. [Accessed: 16-Oct-2013].
- [101] X. Chimentin and J.-P. Dron, *Localisation et quantification des sources vibratoires dans le cadre d'une maintenance préventive conditionnelle en vue de fiabiliser le diagnostic et le suivi de l'endommagement des composants mécaniques tournants: application aux roulements à billes*. Reims, France: S.C.D. de l'Université, 2007.
- [102] M. Moret, *Roulements et Butees a Billes et a Rouleaux*. Ed. Techniques Ingénieur.

- [103] X. Chen *et al.*, “Bioinspired Ferroelectric Polymer Arrays as Photodetectors with Signal Transmissible to Neuron Cells,” *Adv. Mater.*, vol. 28, no. 48, pp. 10684–10691, 2016.
- [104] R. H. Masland, “The neuronal organization of the retina,” *Neuron*, vol. 76, no. 2, pp. 266–280, Oct. 2012.
- [105] J. Standfuss *et al.*, “The structural basis of agonist-induced activation in constitutively active rhodopsin,” *Nature*, vol. 471, no. 7340, pp. 656–660, Mar. 2011.
- [106] R. F. Gariano and T. W. Gardner, “Retinal angiogenesis in development and disease,” *Nature*, vol. 438, pp. 960–966, Dec. 2005.
- [107] I. Reutsky-Gefen *et al.*, “Holographic optogenetic stimulation of patterned neuronal activity for vision restoration,” *Nat. Commun.*, vol. 4, p. 1509, Feb. 2013.
- [108] “A Vision for the Blind | Science.” [Online]. Available: <http://science.sciencemag.org/content/312/5777/1124.long>. [Accessed: 20-Mar-2019].
- [109] F. H. L. Koppens, T. Mueller, P. Avouris, A. C. Ferrari, M. S. Vitiello, and M. Polini, “Photodetectors based on graphene, other two-dimensional materials and hybrid systems,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 9, no. 10, pp. 780–793, Oct. 2014.
- [110] “Liquid-filled varifocal lens on a chip.” [Online]. Available: <https://www.spiedigitallibrary.org/conference-proceedings-of-spie/7208/72080P/Liquid-filled-varifocal-lens-on-a-chip/10.1117/12.811401.short?SSO=1>. [Accessed: 20-Mar-2019].
- [111] A. Pouydebasque *et al.*, “Varifocal liquid lenses with integrated actuator, high focusing power and low operating voltage fabricated on 200 mm wafers,” *Procedia Eng.*, vol. 5, pp. 432–435, 2010.

FOLIO ADMINISTRATIF

HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES SOUTENUE DEVANT L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON ET L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

NOM : **Capsal** DATE de SOUTENANCE : **xx yyy 2020**
(avec précision du nom de jeune fille, le cas échéant)

Prénoms : **Jean-Fabien**

TITRE : **XXXXXXXX**

NATURE : **Habilitation à Diriger des Recherches** Numéro d'ordre : **XXXXXX**

Ecole doctorale : Mécanique – Energétique – Génie Civil – Acoustique de Lyon

Spécialité : **Acoustique**

Cote B.I.U. - Lyon : T 50/210/19 / et bis CLASSE :

MOTS-CLES : **Matériaux électroactifs, Fonction mécatronique, Plastronique, Contrôle de Santé des Structures Autonomes, Capteur et Actioners, Matériaux ferroélectrique.**

Laboratoire (s) de recherche : Laboratoire de Génie Electrique et Ferroélectricité (LGEF)
INSA Lyon

Directeur du laboratoire : **Pr. Laurent LEBRUN**