



HAL
open science

Polyuréthanes électrostrictifs et nanocomposites : caractérisation et analyse des mécanismes de couplages électromécaniques

Komkrisd Wongtimnoi

► **To cite this version:**

Komkrisd Wongtimnoi. Polyuréthanes électrostrictifs et nanocomposites : caractérisation et analyse des mécanismes de couplages électromécaniques. Autre. INSA de Lyon, 2011. Français. NNT : 2011ISAL0152 . tel-00708574

HAL Id: tel-00708574

<https://theses.hal.science/tel-00708574>

Submitted on 15 Jun 2012

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.

Thèse

Polyuréthanes électrostrictifs et Nanocomposites : Caractérisation et Analyse des mécanismes de couplages électromécaniques

Présentée devant

L'institut national des sciences appliquées de Lyon

Pour obtenir

Le grade de docteur

Ecole doctorale : Matériaux de Lyon

Spécialité : Matériaux Polymères et Composites

Par

Komkrisd WONGTIMNOI

A soutenir le 19 décembre 2011 devant la Commission d'examen

Jury

| | | |
|-------------------------------------|--|---------------|
| Lionel FLANDIN | Professeur, CNRS, LMOPS, Université de Savoie | Rapporteur |
| Eric DANTRAS | Maître de conférences (HDR), CIRIMAT, Université Paul Sabatier | Rapporteur |
| Eric BEAUGNON | Professeur, CNRS, CRETA Grenoble | Examineur |
| Benoît GUIFFARD | Professeur, Université de Nantes | Directeur |
| Agnès BOGNER-VAN DE MOORTÈLE | Maître de conférences, CNRS, MATEIS, INSA de Lyon | Co-Directrice |
| Laurence SEVEYRAT | Docteur, LGEF, INSA de Lyon | Examineur |
| Jean-Yves CAVAILLÉ | Professeur, CNRS, MATEIS, INSA de Lyon | Examineur |

**INSA Direction de la Recherche - Ecoles Doctorales - Quinquennal
2011-2015**

| SIGLE | ECOLE DOCTORALE | NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE |
|------------------|---|--|
| CHIMIE | CHIMIE DE LYON http://www.edchimie-lyon.fr Insa : R. GOURDON | M. Jean Marc LANCELIN Université de Lyon – Collège Doctoral Bât ESCPE 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 13 95 directeur@edchimie-lyon.fr |
| E.E.A. | ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE http://edeea.ec-lyon.fr Secrétariat : M.C. HAVGOUDOUKIAN eea@ec-lyon.fr | M. Gérard SCORLETTI Ecole Centrale de Lyon 36 avenue Guy de Collongue 69134 ECULLY Tél : 04.72.18 60 97 Fax : 04 78 43 37 17 Gerard.scorletti@ec-lyon.fr |
| E2M2 | EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION http://e2m2.universite-lyon.fr Insa : H. CHARLES | Mme Gudrun BORNETTE CNRS UMR 5023 LEHNA Université Claude Bernard Lyon 1 Bât Forel 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cédex Tél : 04.72.43.12.94 e2m2@biomserv.univ-lyon1.fr |
| EDISS | INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES- SANTÉ http://ww2.ibcp.fr/ediss Sec : Safia AIT CHALAL Insa : M. LAGARDE | M. Didier REVEL Hôpital Louis Pradel Bâtiment Central 28 Avenue Doyen Lépine 69677 BRON Tél : 04.72.68 49 09 Fax :04 72 35 49 16 Didier.revel@creatis.uni-lyon1.fr |
| INFOMATHS | INFORMATIQUE ET MATHÉMATIQUES http://infomaths.univ-lyon1.fr | M. Johannes KELLENDONK Université Claude Bernard Lyon 1 LIRIS - INFOMATHS Bâtiment Nautibus 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72. 43.19.05 Fax 04 72 43 13 10 infomaths@bat710.univ-lyon1.fr |
| Matériaux | MATERIAUX DE LYON | M. Jean-Yves BUFFIERE Secrétaire : Mériem LABOUNE INSA de Lyon École Doctorale Matériaux Mérim LABOUNE Bâtiment Antoine de Saint-Exupéry 25bis Avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Tel : 04 72 43 71 70 Fax : 04 72 43 72 37 ed.materiaux@insa-lyon.fr |
| MEGA | MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE (ED n°162) | M. Philippe BOISSE Secrétaire : Mériem LABOUNE Adresse : INSA de Lyon École Doctorale MEGA Mérim LABOUNE Bâtiment Antoine de Saint-Exupéry 25bis Avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Tel : 04 72 43 71 70 Fax : 04 72 43 72 37 mega@insa-lyon.fr Site web : http://www.ed-mega.com |
| ScSo | ScSo* M. OBADIA Lionel Sec : Viviane POLSINELLI Insa : J.Y. TOUSSAINT | M. OBADIA Lionel Université Lyon 2 86 rue Pasteur 69365 LYON Cedex 07 Tél : 04.78.69.72.76 Fax : 04.37.28.04.48 Lionel.Obadia@univ-lyon2.fr |

*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

Remerciements

Je remercie la région Rhône-Alpes et particulièrement le Cluster de recherche MACODEV (Matériaux et Conception pour un développement durable) pour le support financier apporté à ma thèse.

Je veux exprimer mes sincères remerciements à l'ensemble des personnes qui m'ont aidé tout au long des trois années (et quelque mois) de cette thèse qui s'est déroulée au sein de deux laboratoires MATEIS et LGEF à l'INSA de Lyon.

Je remercie d'abord les directeurs M. Daniel Guyomar du LGEF et M. Joël Courbon de MATEIS pour m'avoir accueilli dans leurs laboratoires.

Je tiens à remercier très sincèrement tous mes directeurs et co-directeurs de thèse : M. Benoît Guiffard, Mme. Agnès Bogner-Van de Moortèle, Mme. Laurence Seveyrat, M. Jean-Yves Cavaillé, et Mme. Catherine Gauthier, pour toutes les contributions intellectuelles, leurs conseils scientifiques, leurs aides dans les expérimentations et particulièrement pour leurs aides dans toutes les rédactions ce qui a du parfois leur causer quelques maux de tête.

Je remercie aussi M. Lionel Flandin et M. Eric Dantras de m'avoir fait l'honneur de rapporter cette thèse. Leurs connaissances et leurs conseils avisés ont permis de compléter encore le manuscrit. Je remercie également M. Eric Beaugnon de s'être intéressé à mes études en acceptant de faire partie du jury de soutenance de thèse.

Ensuite, je voudrais remercier chaleureusement les enseignants chercheurs, ingénieurs, et techniciens qui m'ont donné un coup de main pour les mesures expérimentales, les réalisations de montages, et également des conseils intéressants pour mon travail de recherche : M. Jean-Marc Pelletier, Mme. Véronique Perrin, M. Jean-Marc Chenal, M. Laurent Chazeau, M. Olivier Lame, M. José Ferreira, M. Sylvain Meille, M. Arnaud Fazekas, M. Daniel Guyomar, Mme. Kaori Yuse, et M. Frédéric Defromerie.

Je tiens aussi à remercier très particulièrement Mme. Helene Reveron-Cabotte et M. Gilbert Fantozzi qui m'ont donné l'opportunité de faire deux stages au sein du groupe Céramique du laboratoire MATEIS pendant mon master. Cela m'a permis de découvrir le monde de la recherche et donné envie de continuer sur une thèse de doctorat.

Je n'oublie pas de remercier également Mesdames les Secrétariats pour leur gentillesse très chaleureuse, leur disponibilité et leur efficacité très appréciée dans toutes les missions

administratives : Mme. Evelyne Dorieux, Mme. Antonia Riccobene, Mme. Liliane Quillot, Mme. Concetta Concet, Mme. Erika Sattler, et Mme. Sandrine Gonnet.

Je transmets aussi mes amitiés chaleureuses à toutes et tous mes collègues des laboratoires MATEIS et LGEF très appréciés qui ne sont pas tous cités ici ; et notamment un ami très gentil qui a partagé mon bureau et m'a aidé pour le bail de location de mon appartement en tant que garant : merci beaucoup Aurélien Pelletant.

Enfin, je voudrais remercier aussi tous mes amis thaïlandais qui m'ont accompagné pendant cette thèse en France et particulièrement à Lyon : Chatchai Putson, Tharapong Jumnonluk, Supachai Aussavadeegool, Pimprapai Snitwong Na Ayudhya, Supakanya Khangrang, Pijarn Jornsano, Jiraporn Tiers, Dujtawan Khanthairaj et Apinya Somsao-Phillips et aussi tous ceux qui ne sont pas cités.

Merci à toutes et à tous,

Komkrisd Wongtimnoi

Résumé

Les matériaux classiquement utilisés comme actionneurs sont des céramiques piézoélectriques, qui présentent plusieurs inconvénients : faibles déformations et difficultés de mise en œuvre notamment lorsqu'on veut les intégrer dans des microsystèmes électromécaniques (ou MEMS). Depuis quelques années on s'intéresse aux actionneurs base polymères, souvent appelés polymères électroactifs électroniques (ou EAPS).

Trois types de mécanismes sont à l'origine du couplage électromécanique :

- (i) la piézoélectricité qui apparait dans certaines phases cristallines de polymères semicristallins,
- (ii) l'apparition de forces dites "de Maxwell" lorsqu'on applique un champ électrique aux bornes du condensateur constitué d'un polymère souple placé entre deux électrodes, et
- (iii) l'électrostriction, phénomène intrinsèque aux matériaux polaires, encore mal connu.

Les deux derniers mécanismes se traduisent par une dépendance quadratique de la déformation macroscopique avec le champ électrique appliqué.

Parmi les polymères présentant une forte électrostriction, on cite souvent certains polyuréthanes (PU), et c'est ce qui a conduit à ce choix pour ce travail de thèse. Une première partie du travail a consisté à analyser en détail l'électrostriction de 3 polyuréthanes, en fait copolymères à bloc de deux types d'unités de répétition, les unes conduisant à des segments rigides très polaires, les autres à des segments souples peu polaires. La séparation de phase qui apparait lors de la mise en œuvre de ces polyuréthanes (contenant des fractions différentes de segments souples et rigides) semble propice à l'apparition de leur forte électrostriction. C'est ce qu'indique une modélisation récemment proposée qui prédit un facteur de près de 1000 entre forces de Maxwell (ici négligeables) et électrostriction. Le comportement des matériaux résultent clairement de la compétition entre contraintes d'origine électrostatique (dipôles des phases polaires dans un gradient de champ électrique) et contraintes mécaniques liées à la rigidité des phases.

Nous nous sommes rendu compte que l'épaisseur des films avait une influence systématique sur leur activité électromagnétique : les films minces présentent une plus faible déformation à champ électrique donné que les films plus épais. Les films obtenus par évaporation du solvant utilisé pour dissoudre les PU présentent probablement un gradient de microstructure : en surface, l'évaporation rapide limite la séparation de phase, alors qu'elle est plus avancée à cœur. Cette observation est cohérente avec la modélisation reposant sur la présence de gradient de constante diélectrique au sein des films.

Dans une dernière partie, on a cherché à augmenter encore l'électrostriction de ces matériaux en dispersant des particules conductrices à conduction électronique, de taille nanométrique (noir de carbone et nanotubes de carbone). On observe trois effets, l'un correspondant à l'augmentation de la constante diélectrique apparente (on sait qu'elle diverge au seuil de percolation des particules), et un deuxième effet à une augmentation des forces d'attraction locales (qui se conduisent comme des contraintes internes). En revanche, le troisième effet qui contrecarre les forces d'origine électrostatique puisqu'il résulte de l'augmentation de la rigidité dû à la présence des particules rigides. Là encore, la compétition entre contraintes électrostatique et mécanique conduit à un optimum en termes de fraction volumique de particules renforçantes.

Mots-clés : Polyuréthane, Polymère électroactif, Electrostriction, Couplage électromécanique, Nanocomposite, Diélectrique

Abstract

Piezoelectric ceramics are commonly used for actuation applications, owing to their solid state nature, thus facilitating their integration in centimeter scale actuators. However, they suffer from several drawbacks, in particular, they exhibit low electric field-induced strains ($< 10^{-3}$) and their implementation inside microelectromechanical systems (MEMS) is not easy. In recent years, electroactive polymer films (EAP) have attracted considerable interest, especially following the publication of elevated electric field-induced strain values. The presented results have rendered some specific classes of polymers very attractive for replacing the piezoelectric lead-based ceramics in applications where large displacements are needed.

Three types of mechanisms are responsible for the electromechanical coupling in electronic EAPs:

- (i) The piezoelectricity that appears in some crystalline phases of semicrystalline polymers,
- (ii) The “Maxwell” forces when applying an electric field through a capacitor which consists of a flexible polymer film placed between two electrodes, and
- (iii) The electrostriction, an intrinsic phenomenon related to polar materials, which is still poorly understood.

The last two mechanisms result in a quadratic dependence of the macroscopic deformation with the applied electric field.

Among the electronic EAPs with high electrostriction, some polyurethanes (PU) have been often cited, and have therefore guided the choice of the materials for this thesis work. The first part of this study was to analyze the electrostrictive behavior of three thermoplastic block copolymers polyurethanes, made of two partially miscible types of repeating units: the high polar hard segments and the low polar soft segments. The phase separation which occurs during the elaboration process of these polyurethane films (containing various fractions of soft and hard segments) seems favorable to the emergence of large electrostriction. A model predicted recently an almost 1000 factor between the electrostriction and the Maxwell stress (here negligible). The behavior of materials is clearly related to the competition between the electrostatic strains (polar phases' dipoles in an electric field gradient) and the mechanical stresses related to the stiffness of the phases.

The thickness of the films was found to have a strong influence on their electromechanical activity: the thin films present a lower strain for a given electric field compared to the thick films. Depending on the solvent evaporation during the film elaboration, the films exhibit a thickness gradient in the microstructure: on the surface, the fast evaporation inhibits the phase separation, whereas it is more favored in the core. This observation is consistent with the modeling based on the presence of a dielectric constant gradient in the PU films.

In the last section, we aim to further increase the electrostriction of these materials by incorporating nanoscale conductive particles with electronic conduction (carbon black or carbon nanotubes) in the polymer matrix. This results in three effects, one corresponding to the increase of the dielectric constant especially high in the vicinity of the percolation threshold, a second effect related to an increase in local attractive forces which behave as internal constraints. In contrast, the third effect counteracts the electrostatic forces since it results from the increased stiffness due to the presence of hard particles. Again, the competition between electrostatic and mechanical stress leads to an optimum electric field deformation associated to a specific volume fraction of reinforcing particles.

Keywords: Polyurethane, Electroactive Polymer, Electrostriction, Electromechanical coupling, Nanocomposite, Dielectric

Table des matières

| | |
|--|-----------|
| Introduction générale | 1 |
| Chapitre I : Etude bibliographique | 9 |
| INTRODUCTION | 9 |
| A. MATÉRIAUX "INTELLIGENTS" | 10 |
| <i>A-1 Polymères électroactifs (EAPs)</i> | 10 |
| A-1.1 Polymères électroactifs ioniques, "EAPs ioniques"..... | 11 |
| A-1.2 Polymères électroactifs électroniques, "EAPs électroniques"..... | 12 |
| <i>A-2 Conclusion</i> | 14 |
| B. PROPRIÉTÉS ÉLECTROMÉCANIQUES DES EAPS ÉLECTRONIQUES | 15 |
| <i>B-1 Propriétés mécaniques des polymères</i> | 15 |
| <i>B-2 Principes et Contributions électromécaniques des EAPs électroniques</i> | 17 |
| B-2.1 Principes électromécaniques des EAPs électroniques..... | 17 |
| B-2.2 Contributions électromécaniques dans les EAPs électroniques..... | 19 |
| <i>B-2.2.1 Ferroélectricité de matériaux</i> | 19 |
| <i>B-2.2.2 Piézoélectricité</i> | 20 |
| <i>B-2.2.3 Electrostriction</i> | 21 |
| <i>B-2.2.4 Forces Electrostatiques, Contrainte de Maxwell</i> | 23 |
| B-2.3 Polymères semi-cristallins électroactifs : Polymères ferroélectriques, Contributions piézoélectriques et électrostrictives..... | 24 |
| B-2.4 Polymères amorphes électroactifs : Elastomères Diélectriques, Contributions électrostatiques et électrostrictives..... | 27 |
| <i>B-2.4.1 Elastomère non-polaire : Elastomère diélectrique</i> | 27 |
| <i>B-2.4.2 Elastomère polaire : Elastomère électrostrictif</i> | 28 |
| B-2.5 Classification des polymères selon leur morphologie et contributions électromécaniques des EAPs électroniques..... | 29 |
| <i>B-3 Conversion d'énergie électromécanique des polymères</i> | 30 |
| B-3.1 Facteur de couplage électromécanique..... | 30 |
| B-3.2 Facteurs de perte..... | 31 |
| B-3.3 Performance de l'activité électromécanique..... | 31 |
| B-3.4 Influence de la fréquence et la température..... | 31 |
| <i>B-4 Conclusion</i> | 32 |
| C. AMÉLIORATION DE LA PERFORMANCE ÉLECTROMÉCANIQUE DES POLYMÈRES | 33 |
| <i>C-1 Modification des matériaux de base</i> | 33 |
| C-1.1 Modification de la cristallinité par substitution chimique ou irradiation des polymères..... | 33 |
| C-1.2 Plastification des polymères..... | 33 |
| <i>C-2 Composite avec une deuxième phase diélectrique</i> | 34 |
| C-2.1 Lois de mélange Diélectrique-Diélectrique..... | 34 |
| C-2.2 Poudres de Céramiques ferroélectriques..... | 35 |

| | |
|---|-----------|
| C-2.3 Mélange de deux polymères diélectriques | 35 |
| C-3 Composite à deuxième phase conductrice | 36 |
| C-3.1 Théorie universelle de percolation | 36 |
| C-3.2 Poudres Métalliques | 37 |
| C-3.3 Composite à polymère conducteur | 38 |
| C-3.4 Composite à base de matériaux carbonés : CB, CNT, C-fibre, Graphite | 38 |
| C-3.4.1 Composites au noir de carbone : | 38 |
| C-3.4.2 Composites aux nanotubes de carbone : | 40 |
| C-3.4.3 Composites à nanofibres de carbone : | 41 |
| C-3.4.4 Composites à graphite ou graphène : | 41 |
| C-4 Autres voies d'améliorations | 41 |
| C-4.1 Structuration morphologique de matériaux | 41 |
| C-4.2 Matériaux multicouches | 42 |
| C-4.3 Composite à particules structurées | 42 |
| C-4.4 Synthèse de nouveaux polymères | 43 |
| C-5 Conclusion | 44 |
| D. CONCLUSION DU CHAPITRE I | 45 |

Chapitre II : Matériaux et expérimentations

| | |
|--|-----------|
| INTRODUCTION | 49 |
| A. MATÉRIAUX | 50 |
| A-1 La matrice Polyuréthane PU | 50 |
| A-1.1 Généralités sur les élastomères PU | 50 |
| A-1.2 Synthèse de l'élastomère polyuréthane | 51 |
| A-1.3 Morphologie et Relation propriété-structure du polyuréthane segmenté | 52 |
| A-1.3.1 Segments souples (SS) | 53 |
| A-1.3.2 Segments rigides (SR) | 53 |
| A-1.3.3 Liaisons hydrogène | 54 |
| A-1.3.4 Caractérisations morphologiques de la séparation de phases du PU | 55 |
| A-1.4 Propriétés électromécaniques de polyuréthane | 57 |
| A-1.5 La matrice polyuréthane thermoplastique | 59 |
| A-1.5.1 Matrice polyuréthane principale | 59 |
| A-1.5.2 Polyuréthanes à différents taux de SR | 60 |
| A-2 Nanoparticules de carbone conductrices ou semi-conductrices | 62 |
| A-2.1 Noir de carbone | 62 |
| A-2.1.1 Renforcement mécanique et structure des noirs de carbone | 62 |
| A-2.1.2 Rôle des nanoparticules conductrices sur les propriétés diélectriques | 63 |
| A-2.1.3 Noir de carbone : Vulcan XC72R de Cabot à structure intermédiaire | 64 |
| A-2.2 Nanotubes de carbone | 65 |
| A-2.2.1 Renforcement mécanique | 65 |
| A-2.2.2 Rôle des nanoparticules conductrices sur les propriétés diélectriques | 65 |
| A-2.2.3 Nanotubes de carbone multi-parois fonctionnalisés par le groupement carboxylique | 66 |

| | |
|---|------------|
| A.3 Conclusion | 68 |
| B. PRÉPARATION ET OPTIMISATION DU PROTOCOLE | 69 |
| B-1 Préparation de la solution de nanocomposite | 69 |
| B-1.1 Dissolution des granules de PUs dans le DMF | 70 |
| B-1.2 Dispersion des nanoparticules dans le DMF par Ultrasons | 70 |
| B-1.3 Homogénéisation de la solution et évaporation du solvant | 71 |
| B-1.4 Repos de la solution : Dégazage naturel | 71 |
| B-2 Préparation des films | 71 |
| B-2.1 Technique « Spin-coating » ou « tournette » | 71 |
| B-2.2 Technique de film-casting par l'applicateur de film | 72 |
| B-3 Séchage et élimination complète du solvant | 73 |
| B-3.1 Séchage du film de solution visqueuse | 73 |
| B-3.2 Recuit du film sec | 74 |
| B-4 Conclusion | 74 |
| C. MÉTHODES DE MESURES | 75 |
| C-1 Observation de l'état de dispersion des nanoparticules par microscopie à balayage | 75 |
| C-2 Caractérisation calorimétrique : DSC | 75 |
| C-3 Diffraction et diffusion des rayons-X | 76 |
| C-3.1 WAXS (Diffraction des rayons-X à grands angles) | 76 |
| C-3.2 SAXS (Diffusion des rayons-X à petits angles) | 76 |
| C-4 Propriétés mécaniques | 77 |
| C-4.1 Traction statique uniaxiale | 78 |
| C-4.2 Compression uniaxiale | 79 |
| C-5 Conductivité électrique et constante diélectrique | 79 |
| C-6 Déformation électromécanique sous champ électrique | 80 |
| D. CONCLUSION GÉNÉRALE DU CHAPITRE II | 82 |
| | |
| Chapitre III : Polyuréthane électroactif : | |
| caractérisation, électrostriction et modélisation | 85 |
| INTRODUCTION | 85 |
| A. CARACTÉRISATION MICROSTRUCTURALE DES POLYURÉTHANES DE L'ÉTUDE | 86 |
| A-1. Analyse calorimétrique : DSC | 88 |
| A-1.1 Etude calorimétrique lors du chauffage | 88 |
| A-1.1.1 Interprétation des données calorimétriques concernant les DSS | 91 |
| A-1.1.2 Estimation de la fraction massique des segments dans les trois PUs | 94 |
| A-1.1.3 Interprétation des données calorimétriques concernant les DSR | 95 |
| A-1.2 Etude calorimétrique lors du refroidissement | 96 |
| A-2. Diffraction des rayons-X à grands angles, WAXS | 98 |
| A-3. Diffusion des rayons-X à petits angles, SAXS | 101 |
| B. ETUDE DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES TROIS PUS | 104 |
| B-1. Module de traction | 104 |
| B-2. Module de compression | 105 |

| | |
|---|------------|
| C. PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES : CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE ET CONSTANTE | |
| DIÉLECTRIQUE | 107 |
| C-1 Conductivité électrique..... | 107 |
| C-2 Constante diélectrique et Facteur dissipatif..... | 108 |
| D. ACTIVITÉ ÉLECTROMÉCANIQUE SOUS CHAMP ÉLECTRIQUE DES PUS | 110 |
| D-1 Résultats expérimentaux..... | 110 |
| D-2 Estimation des coefficients électromécaniques..... | 112 |
| E. MODÉLISATION DE L'ÉLECTROSTRICITION DANS LES MATÉRIAUX POLYPHASÉS | 115 |
| E-1 Contrainte de Maxwell sur un condensateur..... | 115 |
| E-2 Interactions dipôles-dipôles..... | 116 |
| E-3 Dipôle et champ électrique..... | 116 |
| E-4 Champ électrique dans un matériau biphasé..... | 117 |
| E-5 Évaluation de la déformation SE..... | 118 |
| E-6 Systèmes à matrice homogène peu polaire contenant des domaines à permittivité élevée..... | 119 |
| E-7 Interprétation des résultats calculés, ordre de grandeur de ME..... | 121 |
| F. CONCLUSION | 122 |

Chapitre IV : Influence de l'épaisseur du film sur la microstructure et les propriétés des films PU

| | |
|---|------------|
| IV-(I) : INFLUENCE DE L'ÉPAISSEUR SUR LA MICROSTRUCTURE ET LES PROPRIÉTÉS MECANIQUES ET ELECTRONIQUES DES FILMS DE PU ESTANE 58888 NAT 021 (PU88A) | 128 |
| A. INFLUENCE DE L'ÉPAISSEUR SUR LA MORPHOLOGIE OBSERVÉE PAR MEB | 129 |
| B. ÉTUDE CALORIMÉTRIQUE EN DSC SUR L'INFLUENCE DE L'ÉPAISSEUR | 132 |
| B-1. Etude calorimétrique lors du chauffage des films de PU88A d'épaisseurs différentes..... | 132 |
| B-1.1 Synthèse concernant l'état des DSS des films de PU88A d'épaisseurs différentes..... | 133 |
| B-1.2 Synthèse concernant l'état des DSR des films de PU88A d'épaisseurs différentes..... | 133 |
| B-2 Etude calorimétrique lors du refroidissement des films de PU88A d'épaisseurs différentes..... | 135 |
| C. INFLUENCE DE L'ÉPAISSEUR SUR LE MODULE D'YOUNG | 137 |
| D. INFLUENCE DE L'ÉPAISSEUR ÉTUDIÉE PAR LE PROFIL DE DIFFRACTION DES RAYONS-X | 141 |
| E. PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES ET DIÉLECTRIQUES EN FONCTION DE L'ÉPAISSEUR | 144 |
| IV-(II) : INFLUENCE DE L'ÉPAISSEUR DES FILMS SUR L'ACTIVITÉ ÉLECTROMÉCANIQUE DES PU88A, PU75A ET PU60D | 148 |
| F. ACTIVITÉ ÉLECTROMÉCANIQUE APPARENTE DES TROIS PUS : PU75A, PU88A, ET PU60D | 148 |
| G. ESTIMATION THÉORIQUE DU COEFFICIENT ÉLECTROSTRICITIF | 153 |
| H. SATURATION DE L'ACTIVITÉ ÉLECTROMÉCANIQUE | 156 |
| I. CONCLUSION | 159 |

Chapitre V : Amélioration de la performance électromécanique du Polyuréthane ESTANE 58888 NAT 021 (PU88A), par l'incorporation de nanoparticules conductrices : Noir de carbone (CB) et Nanotubes de carbone multi-parois fonctionnalisés avec des groupements carboxyliques (CNTC)

| | |
|--|------------|
| INTRODUCTION | 164 |
| A. ETAT DE DISPERSION DES NANOPARTICULES DANS LA MATRICE ELASTOMERE | |
| POLYURETHANE | 165 |
| A-1 Dispersion du CB dans PU88A..... | 165 |
| A-2 Dispersion des CNTC dans PU88A..... | 168 |
| A-3 Le paramètre de solubilité et la dispersion des nanoparticules..... | 169 |
| B. RENFORCEMENT MECANIQUE DE LA MATRICE ELASTOMERE POLYURETHANE PAR L'AJOUT DE NANOPARTICULES | 172 |
| C. ETUDE DE L'EFFET DES NANOPARTICULES CARBONEES SUR LA MODIFICATION MICROSTRUCTURALE | 176 |
| C-1 Etude calorimétrique par DSC..... | 176 |
| C-1.1 Influence du CB sur la morphologie de la matrice PU étudiée par DSC..... | 177 |
| C-1.2 Influence des CNTC sur la morphologie de la matrice PU étudiée par DSC..... | 179 |
| C-1.3 Analyse des thermogrammes DSC des composites PU-CB et PU-CNTC..... | 181 |
| C-2 Morphologie WAXS en mode réflexion..... | 182 |
| D. MODIFICATION DES PROPRIETES ELECTRIQUES ET DIELECTRIQUES DES FILMS POLYMERES PAR L'INCORPORATION DE NANOPARTICULES | 184 |
| D-1 Conductivité électrique..... | 185 |
| D-1.1 Analyse de l'influence du CB conducteur « Vulcan XC72R » sur la conductivité électrique..... | 188 |
| D-1.2 Analyse de l'influence des CNTC conducteurs « Short MWCNT-COOH » sur la conductivité électrique..... | 189 |
| D-2 La constante diélectrique..... | 190 |
| D-2.1 Synthèse concernant l'influence de CB sur la constante diélectrique..... | 193 |
| D-2.2 Synthèse concernant l'influence des CNTC conducteurs sur la constante diélectrique..... | 193 |
| D-3 Les pertes diélectriques, le facteur de dissipation diélectrique..... | 195 |
| E. AMELIORATION DES PERFORMANCES ELECTROMECHANQUES | 199 |
| E-1 Déformation et coefficient apparent électromécanique : résultats expérimentaux..... | 199 |
| E-1.1 La saturation de la déformation sous champ électrique..... | 202 |
| E-1.2 Le régime électromécanique quadratique à champ faible..... | 202 |
| E-2 Estimation des coefficients électromécaniques..... | 206 |
| E-3 Analyse de l'amélioration de performance électromécanique de PU88A par l'incorporation des nanoparticules conductrices..... | 209 |
| F. CONCLUSION DU CHAPITRE V | 211 |

| | |
|--|-----|
| <i>Conclusion générale et Perspectives</i> | 213 |
| <i>Liste des symboles</i> | 221 |
| <i>Références</i> | 223 |
| <i>Annexe</i> | 239 |

Listes des figures

| Chapitre I | | Page |
|------------------|--|------|
| Fig. I-1 | Démarche globale pour la réalisation "by design" des EAPs selon deux grandes catégories d'EAPs, ionique et électronique [Bar2000a]. | 11 |
| Fig. I-2 | Film base silicone. Le champ électrique est appliqué perpendiculairement au plan du film (a) sans champ électrique, (b) avec champ électrique ; l'actionneur répond en diminuant son épaisseur et en augmentant sa surface [Pel1998]. | 13 |
| Fig. I-3 | Déformation en épaisseur sous champ électrique de trois silicones (Y/ε') à électrodes pliantssouples, SR5 (0,35 MPa/3,25), SF5 (0,43 MPa/3,73), et SVF5 (0,56 MPa/3,68) [Zhang 2005]. | 13 |
| Fig. I-4 | Evolution schématique du module viscoélastique d'un polymère en fonction de la température. La température de transition vitreuse correspond à la relaxation α . (a) Partie réelle du module de cisaillement : en trait continu, polymère linéaire amorph ; en pointillés courts, polymère amorphe réticulé ; en pointillés longs, polymère semicristallin. (b) Angle de perte en fonction de la température pour un polymère linéaire amorphe. | 16 |
| Fig. I-5 | En haut : représentation schématique des différentes contributions à la déformation électromécanique : linéaire (piézoélectricité) et quadratique (électrostriction et électrostatique) en fonction du champ appliqué ; En bas : polarisation induite par le champ électrique dans les matériaux piézoélectriques. (Adaptée et modifiée de l'originale Z. Li et Z. Cheng [Li2009]). | 19 |
| Fig. I-6 | Polarisation P créée sous champ électrique E dans les matériaux. [Hae1999] [Li2009]. | 20 |
| Fig. I-7 | Déformation sans changement volumique d'un élastomère diélectrique souple sous champ électrique par la contrainte électrostatique de Maxwell [Pel2000]. | 23 |
| Fig. I-8 | La phase- α du PVDF non-piézoélectrique, structure stéréo <i>trans</i> – <i>cis</i> en séquence et la phase- β piézoélectrique, structure stéréo <i>trans</i> . | 25 |
| Fig. I-9 | Polarisation électrique dans matériaux possédant la piézoélectricité associée à l'électrostriction. (a) Un matériau piézoélectrique pur, piézoélectrique-électrostrictif de 1:1, jusqu'à électrostrictif pur [Hal2005]. (b) La piézoélectricité du copolymère P(VDF-TrFE) et l'électrostriction du copolymère P(VDF-TrFE-CFE) [Zha2006b]. | 26 |
| Fig. I-10 | Schématique de la structure mécanique d'un film hyperélastique [Pat2007]. | 27 |
| Fig. I-11 | Structure schématique d'un élastomère greffé [Wan2004]. | 28 |
| Fig. I-12 | Représentation schématique (a) des dipôles distribués aléatoirement dans un morceau considéré et (b) ceux s'orientent lorsque un champ électrique [Lee2005]. | 29 |
| Fig. I-13 | Classification des comportements électroactifs des polymères solides selon qu'ils sont polarisables ou non-polarisables en prenant en compte les différents mécanismes du couplage. | 29 |
| Fig. I-14 | Schémas des différentes formes de CB : Particule primaire, agrégat, et agglomérat [Acc1999]. | 39 |
| Fig. I-15 | Visualisation schématique de CB selon la taille de particule primaire, la structure, et la surface spécifique [Acc1999]. | 39 |
| Fig. I-16 | Nanotubes de carbone à mono-paroi SWCNT (haut) et à multi-parois MWCNT (bas). | 40 |
| Fig. I-17 | Le graphite est constitué d'empilement de couches de graphène. | 41 |
| Fig. I-18 | PP/PP-CB composites multicouches. (a) et (b) images de MEB d'un composite à 4 couches. (b) image à plus fort grandissement de la zone encadrée dans (a). (c) Observation en microscope optique polaire d'un composite à 64 couches [Xu2008a]. | 42 |
| Fig. I-19 | Réseau orienté de CNF formés dans la résine Epoxy après l'application d'une sollicitation électrique de 400 V/cm à 1kHz. (a) Avant et après une de sollicitation de (b) 1 minute, et (c) 30 minutes [Pra2003]. | 43 |

| <i>Chapitre II</i> | | <i>Page</i> |
|--------------------|---|-------------|
| Fig. II-1 | Schéma représentant (a) la structure d'une chaîne PU segmentée en copolymère à blocs, souple et rigide, et (b) la séparation en deux domaines de phases dans la totalité du matériau polymère [Pet1991]. | 51 |
| Fig. II-2 | Schéma représentant les processus courants pour synthétiser l'élastomère PU : la technique directe et la technique "des prépolymères" (Figure créée à partir de [Pet1991]). | 52 |
| Fig. II-3 | Illustration schématique des chaînes et des liaisons hydrogènes de (a) uréthane (Figure adoptée de [Pet1991] selon l'originale de [Col1988]), et (b) de SR de MDI-BDO assemblés en forme de « V », (Figure modifiée par [Pet1991] selon l'originale de [Bla1982]). | 54 |
| Fig. II-4 | Influence des liaisons hydrogènes entre SR contenant différents allongeurs de chaîne (diols) sur la compacité de leur arrangement, suivant le nombre pair et impair de groupes CH ₂ des diols [Bor1982]. | 55 |
| Fig. II-5 | (a) DSC à 20 °C/min des échantillons PU-XX traités à 180 °C pendant 5 min. XX indique la fraction de SR comprise entre 30 et 80 %m [Kob1992]. (b) DSC à 40 °C/min des PU-50 recuits à différentes températures avec (c) une évolution précise de la séparation et/ou de la réorientation de phases en fonction de la température de recuit [Leu1986]. | 56 |
| Fig. II-6 | Les interactions possibles dans le cas d'un polyuréthane à base de MDI [Zha2010]. | 57 |
| Fig. II-7 | Polyuréthane aromatique PU (MDI-BDO) à base de SS de polyéther linéaire PTMO ayant des unités uréthanes à grand moment dipolaire | 59 |
| Fig. II-8 | Activité électromécanique du PU 58888 (a) la déformation S_z d'un film de 95 μm d'épaisseur et (b) le déplacement électrique D d'un film de 50 μm d'épaisseur représentant son comportement de diélectrique linéaire à champ faible [Gui2006]. | 60 |
| Fig. II-9 | Trois niveaux de structures d'agrégats du noir de carbone ayant une même particule primitive ; (a) fortement structurés, (b) moyennement structurés, et (c) faiblement structurés. | 62 |
| Fig. II-10 | Renforcement de la matrice élastomère d'éthylène – octène par du CB : résultats expérimentaux et estimés à partir du modèle de Guth [Fla2001]. | 63 |
| Fig. II-11 | Trois composites montrant trois comportements à la percolation différents [Jag2001]. | 63 |
| Fig. II-12 | Un système de composites PP-CB : (a) la constante diélectrique et (b) la conductivité électrique augmentent en fonction de la fraction. Relations linéaires (a) avant et (b) après le seuil de percolation, pour la constante diélectrique et la conductivité électrique, respectivement [Zoi2001]. | 64 |
| Fig. II-13 | CB Vulcan XC72R en poudre, observé en MEB en mode électrons secondaires à deux grossissements. | 64 |
| Fig. II-14 | Image MET des nanotubes de carbone à multi-parois (MWCNT) [Bat2008]. | 65 |
| Fig. II-15 | Renforcement mécanique d'un système composite à matrice SBR avec l'ajout de différents taux de MWCNT, en comparaison avec deux modèles d'estimation théorique avec de grands facteurs de forme [Bok2007]. | 66 |
| Fig. II-16 | Interaction entre les groupes carboxyles avec la chaîne polyuréthane. Schéma adapté de l'original de [Bar2011]. | 66 |
| Fig. II-17 | Conductivité électrique à 1 kHz en fonction de la fraction volumique de MWCNT dans des composites à base de PVDF (a) MWCNT, (b) MWCNT-COOH, et (c) MWCNT-Ester [Li2008a]. | 67 |
| Fig. II-18 | Schéma représentant les sous-étapes du protocole principal optimisé, pour l'élaboration de la solution de polyuréthane et des composites. | 69 |
| Fig. II-19 | (gauche) Le protocole conventionnel de technique de mélange direct et (droite) un film après séchage présentant des granules mal dissoutes. | 70 |
| Fig. II-20 | Schéma représentant la technique « Spin-coating ». | 71 |

| | | |
|-------------------|---|----|
| Fig. II-21 | Applicateur de film à lame réglable d'Elcometer® 3700/3 permettant le dépôt d'un film liquide à partir d'une solution visqueuse sur une plaque en verre à surface lisse. | 72 |
| Fig. II-22 | Correspondance entre l'épaisseur du film après séchage et l'épaisseur de la cale utilisée pour l'applicateur (solution PU:DMF en 1:3). | 73 |
| Fig. II-23 | Déplacement du film liquide sur un support mal réglé. | 73 |
| Fig. II-24 | Défauts des films (a) mauvais contact entre le disque et le support métallique, (b) et (c) des films séchés sur un support métallique à trous. | 74 |
| Fig. II-25 | Représentation schématique de la diffraction des rayons-X en réflexion. | 76 |
| Fig. II-26 | Schéma du montage de diffusion des rayons-X et l'image de diffusion observée (2D). | 77 |
| Fig. II-27 | (Gauche) Géométrie de l'échantillon à tester en traction et (Droite) un échantillon installé dans les mors de traction. | 78 |
| Fig. II-28 | Le schéma représentant le montage des appareils pour la mesure de déformation sous champ électrique. | 80 |
| Fig. II-29 | La tension appliquée, la réponse en déplacement mécanique, et le déplacement résiduel tracés en fonction du temps de sollicitation à 0,1 Hz. | 81 |
| Fig. II-30 | Déformation électromécanique depuis le premier cycle de la sollicitation de 0,1 Hz tracée en fonction du carré de champ électrique. (i) zone quadratique montre un comportement linéaire avec le carré du champ et (ii) plateau de saturation à champ fort. | 81 |

Chapitre III

Page

| | | |
|--------------------|--|-----|
| Fig. III-1 | Représentation schématique de la répartition en domaines (a) à basse et (b) à haute teneur en SR. Figure de Qi et Boyce [Qi2005] adaptée de la figure originale de Petrovic et Ferguson [Pet1991]. | 86 |
| Fig. III-2 | Thermogramme DSC lors du chauffage des trois PUs (PU75A, PU88A, et PU60D) d'épaisseur de 200 µm. P1 est P2 indiquent le, premier et deuxième passage. | 89 |
| Fig. III-3 | Représentation schématique de la dépendance de T_g en fonction de la composition binaire d'un mélange de polymères ou d'un couple de copolymère en fonction de leur miscibilité. Figure modifiée de l'originale [Bro2008]. | 93 |
| Fig. III-4 | Variation de T_g des DSS de PUs en fonction de la fraction en masse de SS synthétisés à partir de macrodiols de différentes masses molaires de : (-○-) 1000 g/mol, (-●-) 2000 g/mol, et (-x-) 3000 g/mol [Pet1989]. Figure prise de [Pet1991]. | 95 |
| Fig. III-5 | Thermogrammes DSC de cristallisation non-isotherme des PUs d'épaisseur 200 µm lors du refroidissement avec une vitesse de -10 °C/min. | 97 |
| Fig. III-6 | Diffractogrammes WAXS de PU75A, PU88A, et PU60D superposées. | 98 |
| Fig. III-7 | Diffractogrammes WAXS des 5 oligomères représentant les segments rigides purs de différentes longueurs de polyuréthane non-segmenté en MDI-BDO terminé par l'éthanol [Hwa1984b]. | 99 |
| Fig. III-8 | Représentation schématique du modèle des structures cristallines α et β développées selon le taux de SR pour les trois PUs. | 100 |
| Fig. III-9 | Analyse de diffusion aux petits angles des rayons-X en mode transmission des échantillons constitués de films superposés, selon deux directions principales. | 101 |
| Fig. III-10 | Clichés SAXS en forme d'anneau de films de PU75A, PU88A, et PU60D de 200 µm d'épaisseur, analysés en mode de transmission à l'épaisseur et au diamètre sur des échantillons empilés. | 102 |
| Fig. III-11 | Intensité de diffusion I en fonction de l'amplitude du vecteur de diffusion q des trois PUs de 200 µm d'épaisseur, mesurées à travers la section d'échantillons superposés. | 103 |
| Fig. III-12 | Comportement en traction pour des 3 PUs ; PU75A, PU88A et PU60D, ayant une même épaisseur de 200 µm, (a) Contrainte de traction en fonction de l'élongation et (b) Module d'Young en fonction du pourcentage massique de segment rigide (SR). | 104 |

| | | |
|--------------------|---|-----|
| Fig. III-13 | Représentation de la compression mécanique sur une surface fixe comme la contrainte électromécanique sous champ électrique des échantillons PUs mesurée par l'interféromètre. | 105 |
| Fig. III-14 | La contrainte de compression en fonction de la déformation des PUs : PU75A, PU88A, et PU60D, pour des films d'épaisseur de 100 μm superposés à 1 mm. | 106 |
| Fig. III-15 | La conductivité électrique complexe des films PUs de 200 μm d'épaisseur en fonction de la fréquence. | 107 |
| Fig. III-16 | La variation de ε' , en fonction de la fréquence des PUs de 200 μm d'épaisseur. | 108 |
| Fig. III-17 | La variation de $\tan\delta$ en fonction de la fréquence des trois PUs de 200 μm d'épaisseur. | 109 |
| Fig. III-18 | Déformation électromécanique quadratique en fonction du champ électrique (au maximum de 2 V/ μm) à 0,1 Hz des trois PUs formant trois figures en "papillon". | 110 |
| Fig. III-19 | Évolution de déformation électromécanique quadratique sous champ électrique des films PUs à 200 μm , limitée par un effet de saturation. | 111 |
| Fig. III-20 | Comportement linéaire en fonction du carré du champ électrique (lignes pointillées) à champ faible des films PUs à 200 μm . | 111 |
| Fig. III-21 | Le coefficient apparent électrostrictif de déformation électromécanique (M) en fonction de la fraction massique de SR dans les PUs pour les films de 200 μm d'épaisseur. | 112 |
| Fig. III-22 | La relation de M_{exp} en fonction de $\frac{\varepsilon_0 \cdot (\varepsilon_r' - 1)^2}{Y \cdot \varepsilon_r'}$ pour des trois PUs. | 113 |
| Fig. III-23 | Le coefficient électrostrictif absolu (Q) estimé depuis les résultats expérimentaux selon la fraction massique de SR dans PUs pour les trois PUs. | 113 |
| Fig. III-24 | Evolution de Q_{exp} versus $\frac{1}{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r' \cdot Y}$ pour des films PUs de 200 μm d'épaisseur. | 114 |
| Fig. III-25 | Représentation schématique d'un matériau lamellaire constitué de domaines ayant différentes constantes diélectriques. La courbe représente la variation de champ électrique et F les forces appliquées sur les dipôles présents dans le matériau. d est la longueur période moyenne des deux phases (1 et 2) du matériau, et a l'épaisseur de la phase (2). | 118 |
| Fig. III-26 | Ligne de champ et équipotentielles autour d'une sphère de constante diélectrique $\varepsilon = 10$ dans le vide [HvW]. | 120 |

Chapitre IV

Page

| | | |
|------------------|---|-----|
| Fig. IV-1 | Schéma représentant la coupe d'échantillons par cryofracture dans l'azote liquide et images MEB à base tension de 800 V des cryofractures non-métallisées des films PU88A préparés par voie solution et présentant différentes épaisseurs : (a) 15, (b) 55, (c) 120, et (d) 220 μm . Le haut de l'image correspond à la surface du film en contact avec l'air (séchage rapide) et le bas en contact avec le support en verre (séchage plus lent). | 130 |
| Fig. IV-2 | Graphique schématique représentant l'évolution des domaines séparés par rapport à l'épaisseur en fonction du temps d'évaporation de solvant. t_1 est le temps nécessaire pour accumuler une épaisseur effective des domaines et t_2 est le temps pour lequel les grands domaines deviennent prédominants. | 131 |
| Fig. IV-3 | Thermogrammes DSC au chauffage des films de PU88A d'épaisseurs différentes, avec une vitesse de +10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. | 132 |
| Fig. IV-4 | Représentation schématique des structures cristallines dominantes C_1 et C_2 . Avec l'épaisseur ; (a) < (b) < (c), qui correspond à un temps d'organisation croissant, la C_1 (T_{m1}) s'accroît tandis que la C_2 (T_{m2}) maintient sa taille et est cachée petit à petit par la C_1 . | 134 |
| Fig. IV-5 | Thermogrammes DSC au refroidissement des films de PU88A d'épaisseurs différentes, avec une vitesse de -10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. | 135 |
| Fig. IV-6 | Contrainte de traction en fonction de l'élongation des films PU88A de différentes épaisseurs. | 137 |

| | | |
|-------------------|---|-----|
| Fig. IV-7 | Module d'Young en fonction de l'épaisseur des films de PU88A. | 137 |
| Fig. IV-8 | Représentation schématique de la structuration des deux zones dominantes de phase partiellement démixée d'épaisseur e_α et de phases séparées d'épaisseur e_β dépendant de l'épaisseur totale e_r . | 138 |
| Fig. IV-9 | Types de structure correspondant à la loi de mélange de Voigt [Voi1889] [Mis2007]. | 138 |
| Fig. IV-10 | L'estimation par le modèle de Voigt du module d'Young en fonction de l'épaisseur totale du film et de l'épaisseur e_α de la zone de phase partiellement démixée. | 140 |
| Fig. IV-11 | Analyse de diffusion aux petits angles des rayons-X en mode transmission des échantillons constitués de films superposés, à travers l'épaisseur et transversalement au plan des films. | 141 |
| Fig. IV-12 | Clichés SAXS en forme d'anneau des films de PU88A d'épaisseurs différentes, analysés en mode transmission à travers l'épaisseur et sur la tranche à partir d'échantillons empilés. | 142 |
| Fig. IV-13 | Intensité de diffraction I en fonction de l'amplitude du vecteur de diffusion q mesurée à partir des clichés de la figure IV-11. "Hyper" fait référence à l'échantillon très épais. | 143 |
| Fig. IV-14 | (a) la conductivité électrique complexe σ^* , (b) la constante diélectrique ϵ'_r , et (c) le facteur de perte diélectrique $\tan\delta$ en fonction de l'épaisseur des films de PU88A de 10 – 200 μm pour différentes fréquences. | 145 |
| Fig. IV-15 | Représentation schématique des deux zones dont celle de la phase partiellement démixée d'épaisseur e_α avec une constante diélectrique ϵ_α et celle des phases séparées d'épaisseur e_β avec ϵ_β dépendant l'épaisseur totale e_r . | 146 |
| Fig. IV-16 | L'estimation de la constante diélectrique par le modèle de deux couches parallèles avec l'épaisseur de la couche de phase partiellement démixée $e_\alpha^* = 20 \mu\text{m}$ en fonction de l'épaisseur totale e_r . Chaque ligne correspond à la constante diélectrique du film calculée à partir des constantes diélectriques des deux couches (ϵ_α et ϵ_β). Les sphères noires représentent les valeurs expérimentales à 0,1 Hz. | 147 |
| Fig. IV-17 | Réponse électromécanique des films de PU88A sous un champ électrique appliqué, $E = 4 \text{ V}/\mu\text{m}$ pour des films d'épaisseur : 11, 30, 52 et 120 μm , et $E = 2 \text{ V}/\mu\text{m}$ pour un film de 200 μm d'épaisseur. | 148 |
| Fig. IV-18 | La déformation en épaisseur en fonction du (a) champ électrique et du (b) carré du champ électrique pour des films de PU88A de différentes épaisseurs à 0,1 Hz. | 149 |
| Fig. IV-19 | Déformation des films de PU88A d'épaisseurs différentes à 0,1 Hz. | 150 |
| Fig. IV-20 | La déformation en épaisseur des films de (a) PU75A et (b) PU60D d'épaisseurs différentes à 0,1 Hz. | 151 |
| Fig. IV-21 | Coefficient apparent électrostrictif M en fonction de l'épaisseur des films de PUs : PU88A, PU75A et PU60D. | 152 |
| Fig. IV-22 | Coefficient électrostrictif apparent expérimental M_{exp} en fonction du terme $\frac{\epsilon_0 \cdot (\epsilon'_r - 1)^2}{Y \cdot \epsilon'_r}$. | 153 |
| Fig. IV-23 | Représentation logarithmique de l'évolution du coefficient électrostrictif apparent expérimental M_{exp} en fonction du terme $\frac{\epsilon_0 \cdot (\epsilon'_r - 1)^2}{Y \cdot \epsilon'_r}$. | 154 |
| Fig. IV-24 | Le coefficient électrostrictif absolu Q_{exp} en fonction de l'épaisseur des films des PUs. | 154 |
| Fig. IV-25 | Représentation logarithmique de l'évolution du coefficient électrostrictif absolu Q_{exp} des films de PUs d'épaisseurs différentes en fonction du terme $\frac{1}{\epsilon_0 \epsilon'_r Y}$. | 155 |
| Fig. IV-26 | Déformation maximale à la saturation S_{sat} en fonction de l'épaisseur des films des trois PUs : PU88A, PU75A et PU60D. | 156 |
| Fig. IV-27 | Représentation schématique de la détermination du champ de saturation E_{sat} à partir de la déformation quadratique $-S_Z$ en fonction du carré du champ E^2 . | 157 |
| Fig. IV-28 | Le champ de saturation E_{sat} et la tension de saturation V_{sat} en fonction de l'épaisseur. | 157 |

| <i>Chapitre V</i> | | <i>Page</i> |
|-------------------|--|-------------|
| Fig. V-1 | Image MEB de la poudre duveteuse de Vulcan XC72R de très faible masse volumique apparente, les nanoparticules primaires forment de grands amas à haute porosité. | 165 |
| Fig. V-2 | Images MEB en basse tension de cryofractures du composite polyuréthane avec 1 %v nanoparticules CB (a) Bonne dispersion des particules dans toute la matrice. (b) Des agrégats ayant une structure intermédiaire de taille inférieure à 1 µm forment des réseaux conducteurs dépendant de la fraction en CB. | 166 |
| Fig. V-3 | Image MEB observée à la surface supérieure métallisée d'un film à 1 %v CNTC. La figure ne présente pas d'agrégats. | 167 |
| Fig. V-4 | Image MEB à basse tension d'une cryofracture non-métallisée montrant la section d'un film composite à 1 %v CNTC, avec la présence de gros agglomérats. | 168 |
| Fig. V-5 | Contrainte de traction en fonction de l'élongation des films composites à base de PU88A contenant différentes fractions volumiques de CB, de 0 à 5 %v. | 171 |
| Fig. V-6 | Contrainte de traction en fonction de l'élongation des films composites à base de PU88A contenant différentes fractions volumiques de CNTC, de 0 à 3%v. | 172 |
| Fig. V-7 | Modules d'Young expérimentaux des composites à base de PU88A-CB (-●-) et PU88A-CNTC (-■-) et estimés pour différents facteurs de forme par l'équation de Guth. | 173 |
| Fig. V-8 | Schéma représentant la structure des agrégats de CB dispersés dans une matrice polymère : les particules primaires, et les dimensions d'un agrégat. | 173 |
| Fig. V-9 | La contrainte de compression en fonction de la déformation pour un échantillon de 1 mm d'épaisseur obtenu à partir de l'empilement de plusieurs films de 50 µm de PU88A, PU88A-1CB ou PU88A-1CNTC. | 174 |
| Fig. V-10 | Thermogrammes DSC au chauffage des films composites PU88A - CB de 50 µm d'épaisseur, avec une vitesse de chauffe de +10 °C/min. | 176 |
| Fig. V-11 | Thermogrammes DSC au refroidissement des films composites PU88A-CB de 50 µm d'épaisseur, avec une vitesse de refroidissement de -10 °C/min. | 177 |
| Fig. V-12 | Thermogrammes DSC au chauffage des films composites de 50 µm PU88A - CNTC, avec une vitesse de chauffage de +10 °C/min. | 178 |
| Fig. V-13 | Thermogrammes DSC au refroidissement des films PU88- CNTC de 50 µm d'épaisseur, avec une vitesse de refroidissement de -10 °C/min. | 179 |
| Fig. V-14 | Diffractogrammes WAXS en mode réflexion des composites à base de PU88A et différentes fractions volumiques de (a) CB et (b) CNTC, mesurés sur les films de 50 µm à température ambiante. | 182 |
| Fig. V-15 | (a) Conductivité électrique des composites PU88A-CB en fonction de la fréquence. (b) A 0,1 Hz, la courbe de la conductivité électrique en fonction de la fraction volumique de CB montre la transition isolante-conductrice, au seuil de percolation du système composite. | 184 |
| Fig. V-16 | (a) Conductivité électrique des composites PU88A-CNTC en fonction de la fréquence. (b) A 0,1 Hz, la courbe de la conductivité électrique en fonction de la fraction volumique de CB montre la une transition isolante-conductrice, au seuil de percolation du système composite. | 185 |
| Fig. V-17 | Conductivité électrique (courbe log – log) à $f > f_c$ des composites en fonction de $(f - f_c) / (1 - f_c)$ (a) PU-CB et (b) PU-CNTC à 0,1 Hz par rapport au seuil de percolation représentant une relation linéaire selon la théorie de percolation. | 186 |
| Fig. V-18 | Constante diélectrique du système composite PU-CB (a) en fonction de la fréquence et (b) en fonction de la fraction volumique de CB. | 189 |
| Fig. V-19 | Constante diélectrique du système composite PU-CNTC (a) en fonction de la fréquence et (b) en fonction de la fraction volumique de CNTC. | 190 |

| | | |
|------------------|---|-----|
| Fig. V-20 | Constante diélectrique (courbe log – log) à $f < f_c$ des composites en fonction de $(f - f_c) / (1 - f_c)$ (a) PU-CB et (b) PU-CNTC à 0,1 Hz représentant une relation linéaire selon la théorie de percolation. | 191 |
| Fig. V-21 | $Tan\delta$ du système composite PU-CB (a) en fonction de la fréquence et (b) en fonction de la fraction volumique de CB. | 194 |
| Fig. V-22 | $Tan\delta$ du système composite PU-CNTC (a) en fonction de la fréquence et (b) en fonction de la fraction volumique de CNTC. | 195 |
| Fig. V-23 | Log-Log du facteur de pertes diélectriques à 0,1 Hz des composites en fonction de la fraction volumique des nanoparticules ajoutées, CB et CNTC. | 196 |
| Fig. V-24 | Activité électromécanique des composites PU-CB en fonction du champ électrique à 0,1 Hz : (a) exemples de cycles de déformation en forme d'ailes de papillons à $E_{max}=4V/\mu m$; (b) déformations. Les tirets représentent la déformation continue attendue, non mesurée à la suite du claquage électrique de l'échantillon. | 199 |
| Fig. V-25 | Activité électromécanique des composites PU-CNTC en fonction du champ électrique à 0,1 Hz : (a) exemples de cycles de déformation en forme d'ailes de papillons à $E_{max}=4V/\mu m$; (b) déformations. Les tirets représentent la déformation continue attendue, non mesurée à la suite du claquage électrique de l'échantillon | 200 |
| Fig. V-26 | Déformation maximale au plateau de saturation (S_{sat}) des composites en fonction de la fraction volumique des nanoparticules conductrices. | 201 |
| Fig. V-27 | (a) Etablissement et (b) suppression de réseaux conducteurs effectifs de CB sous pression. Figure adaptée de [Luh2007]. | 202 |
| Fig. V-28 | Déformation $-S_z$ en fonction du carré du champ électrique E^2 des composites (a) PU-CB et (b) PU-CNTC permettant de déterminer le coefficient électrostrictif apparent M . | 203 |
| Fig. V-29 | (a) Déformation S_z et (b) coefficient apparent électrostrictif M des composites PU-CB et PU-CNTC sous $E=4 V/\mu m$ en fonction de la fraction volumique des nanoparticules. | 204 |
| Fig. V-30 | Coefficient électrostrictif apparent expérimental M_{exp} en fonction du terme $\frac{\epsilon_0 \cdot (\epsilon_r' - 1)^2}{Y \cdot \epsilon_r'}$. | 206 |
| Fig. V-31 | Coefficient électrostrictif absolu Q_{exp} en fonction de la fraction volumique des nanoparticules ajoutées, CB ou CNTC. | 207 |
| Fig. V-32 | Relation linéaire entre Q_{exp} en fonction du terme $\frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r' Y}$. | 207 |

Liste des tableaux

| Chapitre II | | Page |
|---------------------|---|-------------|
| Tab. II-1 | Caractéristiques et performance électromécanique de certains PUs électroactifs. | 58 |
| Tab. II-2 | Propriétés physiques des trois polyuréthanes thermoplastiques aromatiques à base de polyéther de Lubrizol [Est]. | 61 |
| Chapitre III | | Page |
| Tab. III-1 | Propriétés techniques des polyuréthanes, Lubrizol inc. [Est]. | 87 |
| Tab. III-2 | Caractéristiques du PU <i>Estane 58888</i> d'après des analyses RMN [Lap2005]. | 87 |
| Tab. III-3 | Caractéristiques thermiques des trois PUs à l'épaisseur de 200 μm auprès leurs premiers passages en DSC sur 20 mg d'échantillons par une vitesse de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. | 90 |
| Tab. III-4 | Valeurs estimées par l'équation de Fox pour le PU88A. | 92 |
| Tab. III-5 | Fraction massique des segments pour les trois PUs, estimée par les Eq. III-5 et 6. | 94 |
| Tab. III-6 | Caractéristiques calorifiques en refroidissant des PUs à 200 μm . | 97 |
| Tab. III-7 | Le pic maximal q_{max} et la distance de deux domaines d_i des PUs à 200 μm . | 103 |
| Tab. III-8 | Résistance mécanique en traction de films PUs de 200 μm d'épaisseur. | 104 |
| Tab. III-9 | Résistance mécanique à la compression des PUs à 200 μm . | 106 |
| Tab. III-10 | La conductivité électrique complexe des films PUs de 200 μm d'épaisseur, à 0.1 Hz. | 107 |
| Tab. III-11 | Des valeurs diélectriques à 0,1 Hz des trois PUs de 200 μm d'épaisseur. | 109 |
| Tab. III-12 | Mise en évidence de la propriété électrostrictive des films PUs de 200 μm d'épaisseur. | 116 |
| Chapitre IV | | Page |
| Tab. IV-1 | Les températures et les caractéristiques calorimétriques évaluées à partir des thermogrammes DSC des films de PU88A d'épaisseurs différentes. | 133 |
| Tab. IV-2 | Les caractéristiques calorimétriques évaluées au refroidissement à partir des thermogrammes DSC des films PU88A d'épaisseurs différentes. | 135 |
| Tab. IV-3 | Le pic maximal q_{max} et la distance entre de deux domaines d_i des PUs de 200 μm . | 143 |
| Chapitre V | | Page |
| Tab. V-1 | Les paramètres de solubilité des composants. | 169 |
| Tab. V-2 | Module d'Young des composites PU-CB et PU-CNTC pour différentes fractions volumiques, mesurés sur les films d'épaisseur proche de 50 μm . | 172 |
| Tab. V-3 | Modules du PU88A et des composites avec 1 %v de CB ou de CNTC. | 174 |
| Tab. V-4 | Les températures et les caractéristiques calorimétriques évaluées à partir des thermogrammes DSC des films de PU88A et de composites PU-CB. | 176 |
| Tab. V-5 | Les températures et les caractéristiques calorimétriques évaluées au refroidissement à partir des thermogrammes DSC des films PU88A et des composites PU88A-CB. | 177 |
| Tab. V-6 | Les températures et les caractéristiques calorimétriques évaluées à partir des thermogrammes DSC au chauffage des films de PU88A et des composites PU88A-CNTC. | 178 |
| Tab. V-7 | Les températures et les caractéristiques calorimétriques évaluées à partir des thermogrammes DSC au refroidissement des films de PU88A et des composites PU88A-CNTC. | 179 |

| | | |
|------------------|---|-----|
| Tab. V-8 | Les valeurs d'exposants critiques à 0,1 Hz des composites à CB et CNTC. | 197 |
| Tab. V-9 | Comparaison entre déformation expérimentale et déformation induite par la pression électrostatique (Maxwell) dans les films composites PU-CB à 0,1 Hz. | 208 |
| Tab. V-10 | Comparaison entre déformation expérimentale et déformation induite par la pression électrostatique (Maxwell) dans les films composites PU-CNTC à 0,1 Hz | 209 |

Introduction générale

Introduction générale

Compte tenu de leur grande adaptabilité, les polymères sont de plus en plus utilisés dans de nombreux domaines. Les polymères électroactifs (EAPs) ont la propriété de changer de dimension lorsqu'ils sont soumis à un champ électrique. Dans le domaine de la microélectromécanique (MEMS), ils peuvent offrir de bonnes performances et remplacer les céramiques piézo-électriques classiquement utilisées.

Les EAPs sont souvent constitués d'un polymère souple (élastomère à la température d'utilisation) placé entre deux électrodes. On les classe en deux types, selon que les mécanismes à l'origine du comportement électromécanique sont extrinsèques au matériau (la contrainte dite de Maxwell résulte des forces électrostatiques développées entre les électrodes) ou intrinsèque au matériau (en plus des forces de Maxwell, des contraintes internes au sein du matériau résultent de l'interaction entre dipôles et champ électrique).

Dans cette catégorie, certains polymères constitués d'unités répétitives à grands moments dipolaires montrent des contributions électromécaniques sous champ électrique, telles que la piézoélectricité et l'électrostriction, qui sont respectivement des réponses linéaire et quadratique avec le champ électrique.

Les "polymères électrostrictifs", sont l'objet de nombreux travaux depuis quelques années, parce que plus faciles à mettre en œuvre que les polymères piézoélectriques, nécessairement fortement cristallins et plus efficaces que les actionneurs polymères diélectriques qui ne mettent en œuvre que la pression de Maxwell.

Des études menées au laboratoire LGEF ont montré que certains élastomères polyuréthanes (PU) sont des EAPs électrostrictifs intéressants pour les raisons suivantes :

- (i) ils contiennent des groupes répétitifs polaires ce qui permet un fort couplage électromécanique sous champ électrique faible,
- (ii) ils sont faciles à élaborer à basse température sous des formes diverses, (iii) leur élaboration est facilement transposable à la production industrielle, et
- (iv) ils sont peu coûteux.

Cependant, ils présentent des inconvénients par rapport à d'autres polymères puisque leur utilisation est limitée à une gamme assez étroite de température et de fréquence et les forces d'actionnement développées sont faibles.

L'idée initiale de ce sujet de thèse est d'améliorer les performances électromécaniques d'une matrice polyuréthane par l'incorporation de nanoparticules conductrices.

La matrice est en fait un copolymère à blocs constitué de segments rigides et de segments souples non miscibles, ce qui conduit le matériau à être constitué de deux types de domaines, si la démixtion a pu se produire. L'amélioration des performances électromécaniques nécessite en principe que les nanocomposites ainsi élaborés présentent une constante diélectrique plus élevée que la matrice pure. En ce qui concerne les nanoparticules, le choix s'est porté sur des noirs de carbone et des nanotubes de carbone.

Le sujet de recherche s'inscrit dans la thématique prioritaire « Matériaux Multifonctionnels » et a bénéficié de l'allocation doctorale de recherche (ADR) du Cluster de Recherche #3 – **MACODEV** (Matériaux et Conception pour un DEveloppement durable). Vu les thématiques impliquées, cette thèse a été effectuée en coencadrement entre le Laboratoire de Génie Electrique et Ferroélectricité (LGEF, INSA de Lyon) et le laboratoire MATEIS (Matériaux : Ingénieries et Sciences, UMR 5510, INSA de Lyon – CNRS)

Le savoir-faire expérimental sur la technique de préparation par voie solvant a été développé au laboratoire LGEF et a permis l'élaboration de films minces d'épaisseur contrôlée et reproductible. Parmi les autres équipements du LGEF ont été utilisés le système de mesure électromécanique par interférométrie laser et l'appareil d'analyse thermique par DSC. Plusieurs types d'EAPs électroniques électromécaniques, parmi eux quelques PU, sont étudiés dans le cadre de thématiques de recherches variées : l'actionnement sous champ électrique, la récupération d'énergie vibratoire ambiante, et d'une façon plus générale les modélisations théoriques et simulations numériques du comportement électromécanique.

Le laboratoire MATEIS dispose de moyens puissants de caractérisation microstructurale avec le partenariat du CLYM (Centre Lyonnais des Microscopies) ainsi que des équipements de rayons X, et de méthodes de caractérisations : mécanique, cristallographique, électrique, et diélectrique.

Ce manuscrit comprend cinq chapitres principaux :

- ❖ Le chapitre I est consacré à l'étude bibliographique des polymères électroactifs et de leurs propriétés électromécaniques. Il présente aussi les voies d'amélioration possibles des performances électromécaniques, ce qui a conduit au choix des matériaux et des techniques pour les étudier.

- ❖ Le chapitre II traite de l'élaboration de films minces polyuréthane aromatique à base de polyéther dans la gamme de la dizaine de microns d'épaisseur : la préparation par voie solvant, l'optimisation de la viscosité par le contrôle de la concentration de polymère dans le solvant, et le dépôt des films avec contrôle de l'épaisseur par les techniques de « spin-coating » et de « film-casting ».

- ❖ Nous mettons ensuite en évidence le phénomène d'électrostriction comme contribution électromécanique majeure de l'élastomère polyuréthane. Sur le plan structural, les PUs sont composés de segments rigides (polaires) et souples (plutôt caoutchoutiques). L'incompatibilité thermodynamique de ces deux types de segments conduit à une morphologie biphasée caractérisée par un certain degré de séparation de phases. Cette séparation de phases dépend entre autres du taux de segments rigides. Pour cette raison, trois types de PU commerciaux constitués de différents taux de segments rigides ont été étudiés : *Estane 58888 NAT 021 (PU88A)*, *Estane X-4977 NAT 039 (PU75A)*, et *Estane ETE60DT3 NAT 022 (PU60D)*. Cette étude est ici menée dans le chapitre III à l'aide d'une modélisation théorique de l'électrostriction dans les matériaux polyphasés, proposée pour expliquer le mécanisme électromécanique probable qui conduit à une grande déformation sous champ électrique, particulièrement dans le cas de PUs segmentés présentant une séparation de phases.

- ❖ Dans le chapitre IV, nous nous intéressons à l'influence de l'épaisseur des films sur la microstructure et les propriétés mécaniques et électriques du PU *Estane 58888 NAT 021 (PU88A)*, et également sur l'activité électromécanique du PU88A et de ses PUs voisins : *Estane X-4977 NAT 039*, et *Estane ETE60DT3 NAT 022*, dans le chapitre IV-(ii).

- ❖ Le chapitre V présente l'amélioration de la performance électromécanique du PU88A par l'incorporation de nanoparticules conductrices : noir de carbone (CB) et nanotubes de carbone multi-parois fonctionnalisés avec des groupements carboxyliques (CNTC).

Chapitre I :

Etude bibliographique

Chapitre I : Etude Bibliographique

Introduction

Les matériaux polymères sont particulièrement intéressants car ils sont légers par rapport aux autres matériaux, faciles à élaborer à basse température, recyclables, faciles à produire de manière industrielle, souvent peu coûteux. Pour ces raisons, les polymères sont de plus en plus utilisés en tant que matériaux de base dans la plupart des domaines industriels allant d'applications à faible valeur ajoutée mais avec de très gros volumes de production (emballages, constructions – génie civil, accessoires et gadgets, etc.) jusqu'aux applications "high-tech" à haute valeur ajoutée (médicales, microélectroniques, multimédia, etc.). Ils sont élaborés en général *via* des procédés simples, et souvent moins coûteux que les matériaux inorganiques plus conventionnels.

Parmi les polymères isolants électriquement, certains sont qualifiés de "matériaux intelligents" (ou encore "Smart Materials"), c'est-à-dire qu'ils réagissent (par exemple en changeant de forme) sous différents stimuli tels que la lumière, l'acidité, la chaleur, un champ magnétique ou électrique. Dans le dernier cas, on parle de polymères électroactifs (dont l'acronyme anglais est EAPs). Ils transforment une fraction d'énergie électrique en énergie mécanique, en se déformant de différentes manières (compression, flexion, dilatation, etc.).

L'étude de ces propriétés d'actionnement est au centre de notre sujet de recherche qui consiste à étudier un élastomère électroactif et les mécanismes à l'origine de cette activité. Les différents types de polymères actifs seront d'abord brièvement rappelés. Ensuite, les propriétés diélectriques notamment piézoélectriques et électrostrictives des matériaux et certaines équations relatives aux polymères seront présentées.

A. Matériaux "intelligents"

Dans ce chapitre, on se limite brièvement aux sollicitations de type électrique. Du point de vue de l'utilisation, les sollicitations électriques sont en effet particulièrement simples à mettre en œuvre. Les matériaux électroactifs peuvent être associés à des composants électroniques en tant qu'éléments électro-transducteurs : l'électro-transduction peut être de type électrothermique, électromagnétique, électro-rhéologique, électro-lumineuse, électrochimique, et notamment électromécanique. Ici, nous nous limiterons aux polymères électroactifs présentant un couplage électromécanique par la manifestation d'effets électrostatiques, de piézoélectricité, ou d'interactions dipolaires, etc. La piézoélectricité et l'électrostriction ont été étudiées dans des cristaux piézoélectriques et des céramiques pour fabriquer des éléments électromécaniques tels que transducteurs à ultrasons (sonar, etc.), capteurs de contrainte et de pression, filtres à haute fréquence, actionneurs divers et comme éléments dans les systèmes micro-électromécaniques (MEMS) [Xu2008b] [Wan2009]. Le comportement électromécanique a été également mis en évidence dans certains types de polymères électroactifs [Pel2000]. De plus, les matériaux polymères présentent des avantages remarquables tels qu'une haute flexibilité et une haute résistance au choc mécanique ; ils sont relativement simples à élaborer à basse température et ils sont légers et peu coûteux. Grâce à ces avantages, ils pourraient potentiellement améliorer la performance électromécanique des MEMS.

A-1 Polymères électroactifs (EAPs)

Parmi ces polymères, certains sont capables de répondre par un changement dimensionnel aux stimuli électriques externes et dans certains cas de façon réversible sur de nombreux cycles, c'est à dire sans déformation permanente. Ces avantages ont inspiré depuis quelques décades de nombreux programmes de recherche et développements dans des disciplines très différentes du fait de la simplicité de mise en œuvre de sollicitations électriques.

En 2000, Bar-Cohen a classé les EAPs (voir la Fig. I-1), en deux grandes familles distinctes selon l'origine physique de leur action.

Ainsi, ces matériaux appartiennent à l'une des deux familles suivantes :

- (i) "la famille électronique" : les EAPs soumis à un champ électrique sont soumis à des forces résultant de la polarisation électrique (forces intrinsèques), et la force de Coulomb qui s'exerce sur les électrodes (forces extrinsèques) ;

- (ii) "la famille ionique" : les EAPs exploitent la mobilité et la diffusion d'ions, induites par le champ électrique [Bar2000b] [Bar2002] ;

Dans les deux cas, la déformation macroscopique peut se traduire par un changement de courbure, une élongation ou une contraction, en fonction de l'application de la sollicitation.

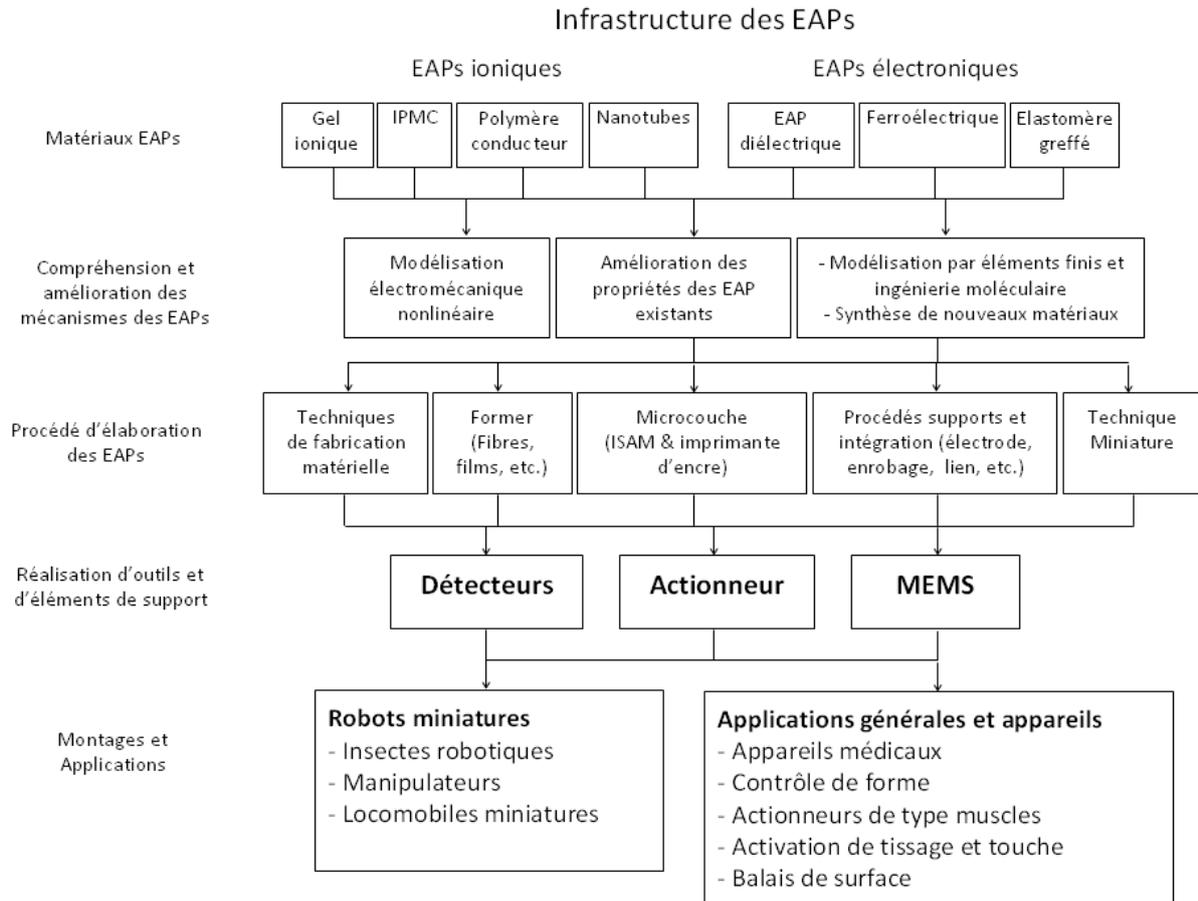


Figure I-1 : Démarche globale pour la réalisation "by design" des EAPs selon deux grandes catégories d'EAPs, ionique et électronique [Bar2000a].

A-1.1 Polymères électroactifs ioniques, "EAPs ioniques"

Nous ne ferons qu'évoquer cette classe de matériaux, qui sont très éloignés de notre sujet, qu'il s'agisse des mécanismes physicochimiques à l'origine de leur comportement, ou de leurs applications. Ces polymères électroactifs peuvent se présenter en pratique sous forme de "**gel électrolyte**" ou de "**polymère liquide**". Ce type de polymères consiste en un réseau de polymères réticulés et un fluide situé entre les chaînes polymères. Les gels polymères sont des solides très souples qui peuvent présenter de grandes déformations via des phénomènes de gonflement induits par la mobilité des ions : les contractions du gel induites électriquement sont dues au transport des ions hydratés et à l'eau dans le réseau polymère. Les EAPs ioniques sont conducteurs et subissent toujours des réactions d'électrophorèse ou des mécanismes électro-osmotiques par des réactions électrochimiques au niveau des électrodes. Le principal inconvénient de ce type de système est donc le contrôle délicat de l'électrolyte et du déplacement de l'actionneur. En effet, les réactions pouvant être d'oxydation ou de

réduction, la présence des deux électrodes de chaque côté favorisent ou gênent le mécanisme d'actionnement. Les changements de forme peuvent être provoqués par de faibles tensions de 1 – 2 volts.

A-1.2 Polymères électroactifs électroniques, "EAPs électroniques"

Au contraire des précédents, les polymères électroniques sont des "polymères solides" (généralement élastomères, c'est-à-dire à température de transition vitreuse nettement inférieure à la température d'utilisation), souvent disposés en sandwich entre deux électrodes et activés par un champ électrique externe. Ils présentent l'avantage de forte déformation et une réponse rapide. Par contre, le champ électrique requis pour ces performances d'actionnement est élevé et proche du seuil de claquage diélectrique ou de décomposition de la matrice polymère. Cet inconvénient conduit donc à développer d'autres solutions, par exemple des composites polymères présentant un rapport déformation sur champ électrique élevé.

Avant de préciser les différents mécanismes physiques à l'origine du couplage électromécanique dans les polymères, nous allons donner quelques exemples. Néanmoins, deux comportements différents se rencontrent communément : les matériaux dont la dépendance de la déformation avec le champ électrique est linéaire, et ceux dont cette dépendance est quadratique (les termes d'électrostriction et d'électrostatique sont plutôt réservés à cette catégorie).

La première catégorie regroupe les matériaux à **comportement ferroélectrique**. Ceux-ci supposent que le matériau soit homogène et cristallin. En général, les polymères sont au mieux semicristallins (ou sinon totalement amorphes), et dans ce cas seules certaines phases cristallines ont un comportement ferroélectrique. Les polymères ferroélectriques sont donc des polymères semicristallins qui contiennent des unités dipolaires dans leurs chaînes polymères capables d'être polarisés. Un exemple très connu est le PVDF, poly(vinylidène difluoride) étiré. On vérifie bien que sa déformation est linéaire avec l'application du champ électrique (comportement piézoélectrique).

La deuxième catégorie regroupe l'ensemble des autres mécanismes de déformation. Après la découverte de l'effet piézoélectrique dans certains polymères, de nombreux polymères ont été testés [Fuk2000] [Koc2009] [Li2009] et ont montré une réponse électromécanique quelques fois plus importante mais non-linéaire avec le champ électrique. C'est le cas des "**élastomères diélectriques**" montés entre des électrodes collées à leur surface et des polymères électrostrictifs, comme nous allons le voir plus loin.

« **Les élastomères diélectriques** » sont une sous-famille des polymères électroactifs électroniques, généralement isolants, constitués de caoutchouc très flexibles et capables de changer de dimension lorsque la sollicitation électrique est exercée. Grâce à leur faible rigidité, ce type de polymère peut donc être utilisé pour induire une grande déformation mais avec une force faible d'actionnement.

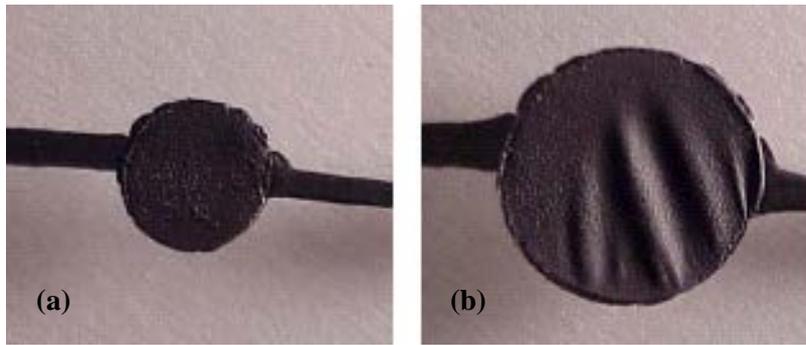


Figure I-2 : Film base silicone. Le champ électrique est appliqué perpendiculairement au plan du film (a) sans champ électrique, (b) avec champ électrique ; l'actionneur répond en diminuant son épaisseur et en augmentant sa surface [Pel1998].

La déformation d'un élastomère diélectrique, pour lequel l'action piézoélectrique est négligeable, est typiquement proportionnelle au carré de l'amplitude du champ électrique (quadratique). On utilise souvent des élastomères à base silicone, pour leur excellente stabilité physicochimique et leur très faible conductivité. Quelques exemples sont présentés dans la Fig. I-3.

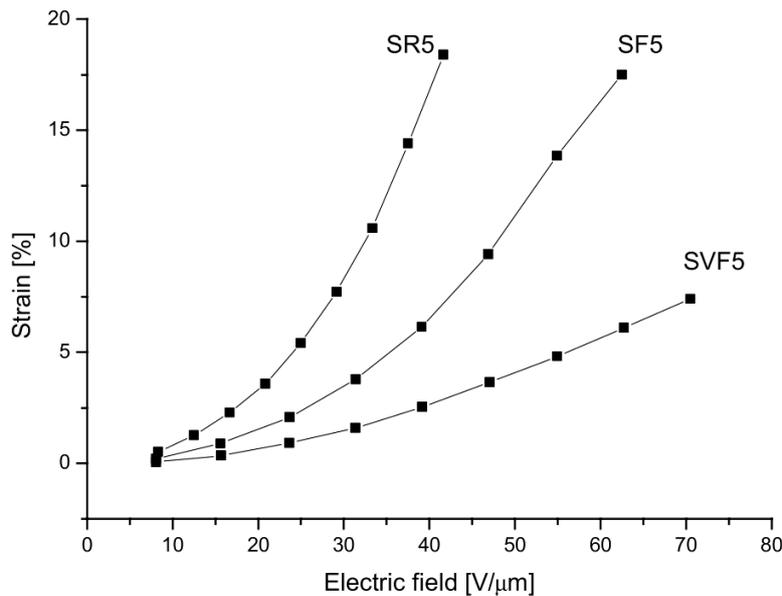


Figure I-3 : Déformation en épaisseur sous champ électrique de trois silicones (Y / ϵ_r) à électrodes souples, **SR5** (0,35 MPa / 3,25), **SF5** (0,43 MPa / 3,73), et **SVF5** (0,56 MPa / 3,68) [Zha2005].

La réponse résulte essentiellement de l'interaction des charges électrostatiques aux électrodes, souvent appelée "**la contrainte de Maxwell**". Ce type de polymère EAP est aussi appelé en anglais "**electrostatically stricted polymer**" ou **ESSP**.

Parmi les polymères diélectriques, certains acrylates [Ma2004], les élastomères silicones [Pel2000], et certains polyuréthanes [Ma1994] [Zha1997] sont des élastomères très utilisés et sont disponibles au niveau industriel sous différents grades. Il s'agit toujours de matériaux très mous. Un fort champ électrique (proche du champ de claquage ou de la rigidité diélectrique) doit être appliqué

sur les élastomères diélectriques pour créer une grande déformation. Celle-ci résulte de l'attraction des deux électrodes l'une vers l'autre.

Comme on le verra plus loin, la constante diélectrique du polymère est un paramètre clé (tout comme bien sûr, son module mécanique). D'autre part, il apparaît que les polymères présentant la plus forte activité électromécanique sont inhomogènes (polyphasés)¹.

Depuis plusieurs années, on s'intéresse à des copolymères ayant une faible température de transition vitreuse, présentant quelques fois une faible cristallinité. De plus on a cherché aussi à utiliser des chaînes polymères présentant des dipôles électriques soit permanents, soit induits par l'application d'un champ électrique. En fait, au contraire des ESSP, ces matériaux présentent de manière intrinsèque un grand couplage électromécanique sous champ électrique faible que celui exigé pour l'attraction électrostatique : ils n'ont théoriquement pas besoin d'électrodes pour se déformer. Dans la suite, nous réserverons le terme d'*électrostrictif* pour qualifier ces matériaux.

Dans cette catégorie de polymères, on trouve certains polyuréthanes qui font l'objet de beaucoup d'études pour les utiliser comme actionneur.

A-2 Conclusion

Nous avons présenté les deux familles des polymères électroactifs : les EAP électroniques (principalement élastomères) et ioniques (sous forme de gel). Trois contributions électromécaniques sont à l'origine de leur comportement : la piézoélectricité, l'électrostriction, et l'attraction électrostatique. Dépendant des propriétés intrinsèques des matériaux et des niveaux de champ électrique, certaines contributions auront un rôle prépondérant dans l'actionnement électromécanique qu'il faudra étudier au cas par cas.

¹ L'idéal serait sans doute de disposer de monocristaux ferroélectriques, impossible à obtenir avec des polymères.

B. Propriétés électromécaniques des EAPs électroniques

Le couplage électromécanique des matériaux électroactifs permet de convertir l'énergie électrique en énergie mécanique.

Dans cette partie du chapitre, nous allons présenter les principaux mécanismes à l'origine des propriétés électromécaniques des polymères par rapport des grands exemples des termes purs de comportement électromécaniques : Propriétés mécaniques des polymères, Ferroélectricité, Piézoélectricité, Electrostriction, et Electrostatique.

B-1 Propriétés mécaniques des polymères

Avant de discuter des mécanismes de couplage électromécanique, nous allons rappeler quelques points sur les propriétés mécaniques des polymères [Fer1980]. La Fig. I-4 résume le comportement mécanique linéaire des polymères. Dans cette figure, on considère trois type de polymères, les polymères amorphes linéaires à chaînes suffisamment longues pour qu'elles soient enchevêtrées, les polymères amorphes réticulés et les polymères semicristallins. Pour faire simple, en dessous de la température de transition vitreuse (T_g) des phases amorphes, ces matériaux présentent un module de cisaillement de l'ordre du GPa.

Au passage de la transition vitreuse, les polymères amorphes linéaires voient leur module chuter d'environ trois ordres de grandeur puis toujours à température croissante se stabiliser à un niveau qu'on appelle "le module caoutchoutique" (soit de l'ordre du MPa). Si on continue à augmenter la température, le module se remet à chuter et le polymère se comporte alors en liquide visqueux. La "longueur" du plateau caoutchoutique augmente avec la longueur moyenne des chaînes polymères. En revanche le niveau du module caoutchoutique est indépendant de la longueur des chaînes et ne dépend que du nombre d'enchevêtrements par unité de volume (qui lui-même est caractéristique du polymère considéré).

A la différence des précédents, les polymères amorphes réticulés (le plus souvent chimiquement) présentent une chute de module généralement plus faible et surtout pas d'écoulement du polymère (c'est le cas des caoutchoucs). La hauteur du plateau caoutchoutique dépend du nombre de nœuds de réticulation par unité de volume et donc de l'étape de réticulation (le plus souvent réaction chimique). Si on considère le nombre de nœuds de réticulation par unité de volume, n , le module d'Young Y d'un élastomère s'écrit très simplement sous la forme :

$$Y = nk_B T \quad \text{I-1}$$

Où k_B désigne la constante de Boltzmann et T la température (l'effet de la température est ici négligeable comparé à l'importance qu'elle joue sur les mécanismes de relaxation).

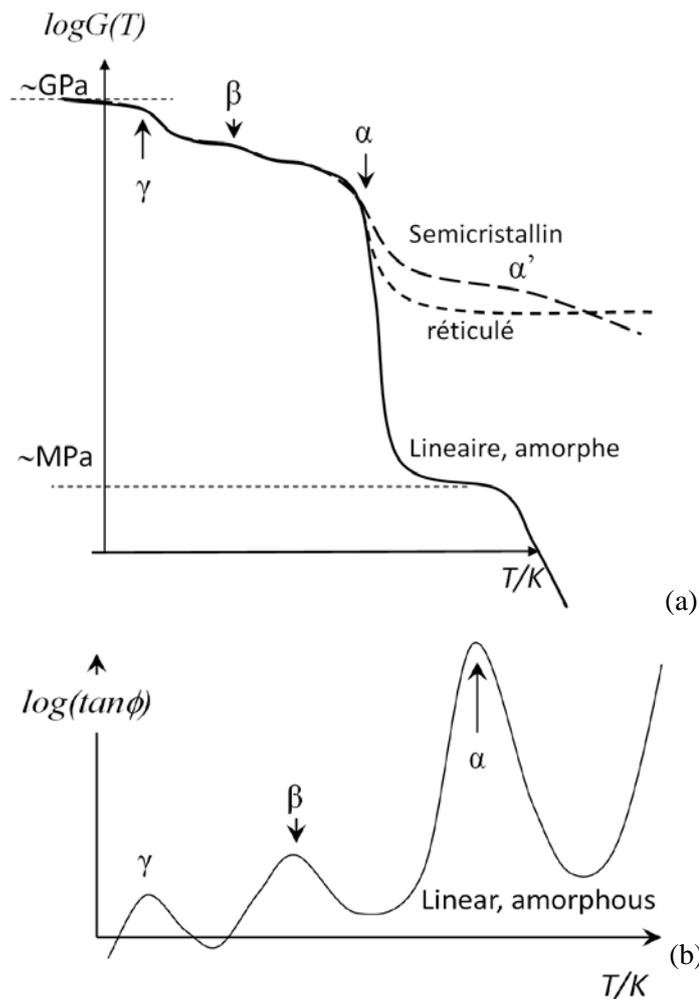


Figure I-4 : Evolution schématique du module viscoélastique d'un polymère en fonction de la température. La température de transition vitreuse correspond à la relaxation α .

- (a) Partie réelle du module de cisaillement : en trait continu, polymère linéaire amorphe ; en pointillés courts, polymère amorphe réticulé ; en pointillés longs, polymère semicristallin.
- (b) Angle de perte en fonction de la température pour un polymère linéaire amorphe.

Les polymères semicristallins peuvent être considérés comme des matériaux "nanocomposites" à matrice polymère réticulée : en effet, lors de la cristallisation du polymère, la croissance cristalline est limitée par les défauts de la structure chimique (branchements, etc.) et par le fait qu'une même chaîne peut appartenir à différents cristaux. Ainsi la fraction de polymère n'ayant pas pu cristalliser joue le rôle de matrice. Les cristaux lient ensemble plusieurs chaînes et jouent ainsi le rôle de nœuds de réticulation. Entre T_g et la température T_m de fusion de la phase cristalline, le polymère se comporte comme un élastomère. L'effet renforçant de la phase cristalline dans ce domaine de température est faible pour les taux de cristallinité faible, mais croit rapidement lorsque ce taux dépasse 30%.

Pour conclure, la présence soit de nœuds de réticulation, soit de phase cristalline augmente les constantes élastiques des matériaux, et cette augmentation limite à son tour la déformation macroscopique de l'actionneur.

Enfin, il est utile aussi de rappeler que lorsqu'on considère un copolymère à bloc (comportant donc sur la même chaîne, deux types d'unités de répétition de nature chimique différente), la miscibilité négligeable dans la plupart des cas des deux espèces polymères conduit à une séparation de phase. Si les deux espèces ont des températures de transition vitreuse différentes, entre ces températures, la phase à haute T_g jouera le rôle de réticulant pour la phase à basse T_g , empêchant celle-ci de s'écouler. On aura encore à faire à un comportement macroscopique élastomère. Ce dernier cas correspond par exemple à certains polyuréthanes, notamment celui qui sera étudié dans ce travail.

La Fig. I-4(b) montre dans le cas des polymères amorphes linéaires, le comportement typique de l'angle de perte mesuré en régime dynamique (solicitation sinusoïdale). Chaque phénomène de relaxation se traduit par une variation du module à température croissante (notée ici, α , β , γ , etc.) correspond un pic de $\tan\phi$, qui traduit une dissipation d'énergie mécanique en énergie calorifique. Ce point là prend toute son importance lorsqu'on utilise ces matériaux comme actionneurs en régime périodique.

Pour des contraintes plus importantes, le comportement des polymères devient non-linéaire et dépend donc de la contrainte appliquée. Mais dans le domaine élastomère, on peut admettre que ces non linéarités sont négligeables jusqu'à des déformations de l'ordre de 30%.

L'actionneur élastomère diélectrique s'apparente à un condensateur flexible et peut être considéré comme incompressible, sachant que le coefficient de Poisson vaut pratiquement 0,5 [Pel1998].

La théorie d'élasticité à volume incompressible ou théorie hyperélastique est couramment utilisée dans le cadre des petites déformations électromécaniques des matrices souples [Loc2007]. Cette théorie ne peut pas être appliquée à tous les matériaux ayant une activité électromécanique. Certains polymères présentent aussi d'autres effets induits par une sollicitation électrique, notamment des modifications de microstructure moléculaire et de morphologie. Il faut aussi prendre en compte les effets de piézoélectricité et d'électrostriction.

B-2 Principes et Contributions électromécaniques des EAPs électroniques

B-2.1 Principes électromécaniques des EAPs électroniques

Dans le cas des polymères à microstructures complexes, il faut considérer les différents effets électromécaniques, c'est à dire la piézoélectricité (linéaire avec le champ appliqué) et les effets quadratiques avec le champ, l'électrostriction, et les contraintes électrostatiques. Nous ferons l'hypothèse d'abord que les effets du champ magnétique, de la température, de la force mécanique externe, et de l'humidité notamment dans le cas des liaisons hydrogènes sont négligeables devant celui du champ électrique. L'équation de base pour un matériau diélectrique (isolant et/ou polarisable) sous un certain champ électrique est la suivante [Shk1996] :

$$\nabla \cdot (\sigma^{méc} + \sigma^{élect}) = 0 \quad \text{I-2}$$

Quand un matériau diélectrique est soumis à une contrainte de champ électrique externe $\sigma^{élect}$, il peut apparaître une polarisation intrinsèque permanente et/ou momentanée. Le matériau diélectrique répond à cette sollicitation en fonction de la contrainte mécanique $\sigma^{méc}$ induite.

Plusieurs comportements de polarisation électrique sont concevables dans un matériau diélectrique mais on peut considérer principalement les dépendances linéaires et quadratiques entre la polarisation et le champ électrique [Sun1994] :

$$P_i = \chi_{ij} E_j + \chi_{ijk} E_j E_k + \dots \quad \text{I-3}$$

Où P_i est la polarisation totale qui peut être créée dans le matériau diélectrique lorsque le champ électrique appliqué E_i et E_k , χ_{ij} est la susceptibilité diélectrique linéaire $\chi_{ij} = \epsilon_0 (\epsilon'_{ij} - 1)$, et χ_{ijk} la susceptibilité diélectrique quadratique. Afin de simplifier des calculs théoriques, nous ne considérons que le terme χ_{ij} .

La déformation totale d'un matériau diélectrique créée sous un champ électrique s'écrit :

$$S_{ij} = s_{ijkl} \sigma_{kl} + d_{kij} E_k + M_{kl ij} E_k E_l + \dots \quad \text{I-4}$$

Où :

- (i) le premier terme : la déformation créée par la contrainte mécanique externe σ_{kl} est reliée à la complaisance élastique s_{ijkl} , inverse du module d'Young, $s = Y^{-1}$ (Pa⁻¹).
- (ii) le deuxième terme prend en compte l'effet piézoélectrique et dépend du coefficient piézoélectrique d_{kij} , un tenseur de troisième rang.
- (iii) le troisième terme est la déformation quadratique due à l'électrostriction et/ou l'électrostatique qui font intervenir un coefficient apparent de déformation $M_{kl ij}$ tenseur de quatrième rang [Eur1999].

Ces contributions sont représentées schématiquement dans la Fig. I-5 :

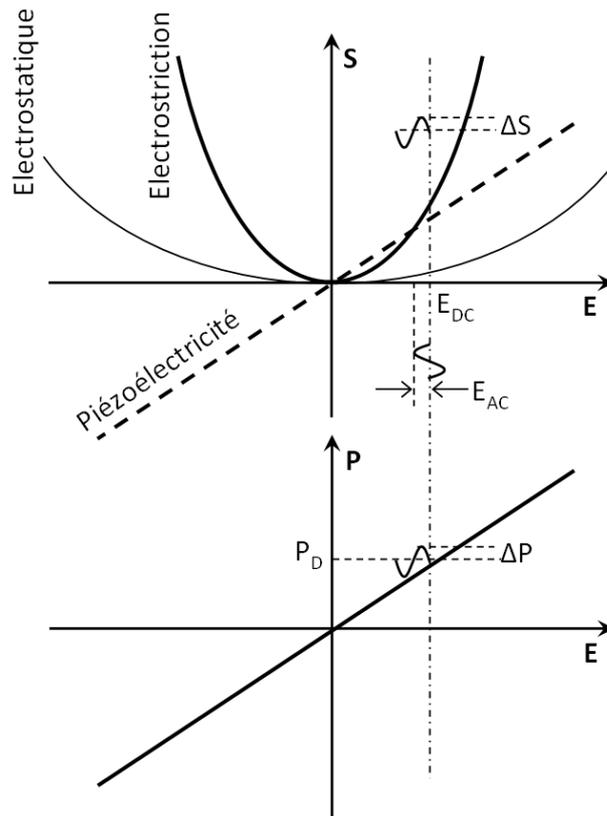


Figure I-5 : En haut : représentation schématique des différentes contributions à la déformation électromécanique : linéaire (piézoélectricité) et quadratique (électrostriction et électrostatique) en fonction du champ appliqué ;

En bas : polarisation induite par le champ électrique dans les matériaux piézoélectriques. (Adaptée et modifiée de l'originale Z. Li et Z. Cheng [Li2009]).

B-2.2 Contributions électromécaniques dans les EAPs électroniques

Les mécanismes prépondérants à l'origine des déformations électromécaniques dépendent de la microstructure des matériaux, comme le rappellent les paragraphes suivants :

B-2.2.1 Ferroélectricité de matériaux

C'est une propriété de certains matériaux dans lesquels les dipôles électriques permanents constituent des domaines "primitifs" ayant une polarisation due à l'arrangement localement parallèle de ces dipôles. Cette polarisation permanente spontanée peut être réorientée quand le champ électrique appliqué passe le champ coercitif E_c . Cet effet n'existe que dans les matériaux cristallins.

Cette polarisation pour devenir macroscopique nécessite que les domaines soient réorientés parallèlement les uns aux autres, par l'application d'un champ électrique extérieur. Cette réorientation nécessite à son tour un champ électrique minimum (ou coercitif), ce qui conduit à l'apparition d'un cycle d'hystérésis dans le plan "polarisation macroscopique" versus "champ électrique appliqué", comme le montre la Fig. I-6. La polarisation rémanente P_r et le champ électrique coercitif E_c sont des

paramètres importants pour un ferroélectrique ainsi que la polarisation saturée P_{sat} indiquant la polarisation maximale qui est la caractéristique individuelle de matériaux.

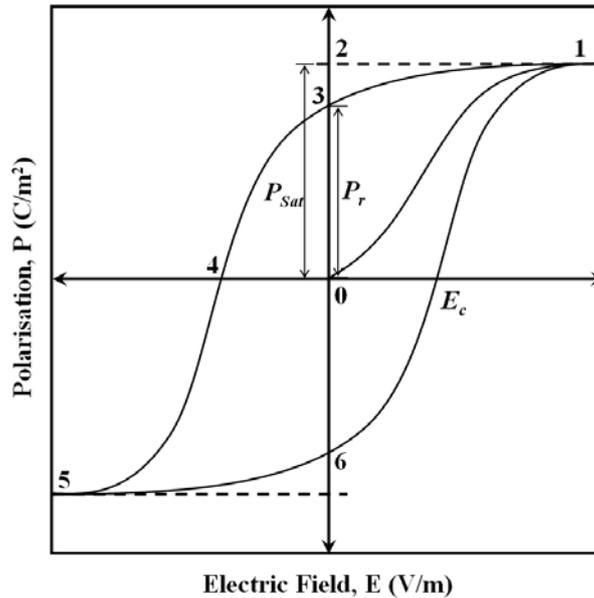


Figure I-6 : Polarisation P créée sous champ électrique E dans les matériaux. [Hae1999] [Li2009].

B-2.2.2 Piézoélectricité

La piézoélectricité correspond au comportement électromécanique linéaire consistant à l'apparition d'une polarisation électrique en réponse à une contrainte mécanique ou à l'effet inverse. Le phénomène piézoélectrique n'existe que dans des « *cristaux non-centrosymétriques* » [Nye1990]. Ce phénomène est décrit par un tenseur de troisième rang :

$$d = \left(\frac{\partial D}{\partial \sigma} \right)_E = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_\sigma \quad \text{I-5}$$

où d est le coefficient piézoélectrique (constante), D le déplacement diélectrique, σ le champ de contrainte mécanique, E le champ électrique, et S le champ de déformation mécanique. S et D peuvent s'écrire simplement par :

$$S = d \cdot E \quad \text{I-6}$$

$$D = d \cdot \sigma \quad \text{I-7}$$

La réponse mécano-électrique des matériaux piézoélectriques dépend linéairement de l'application de la contrainte mécanique σ ou inversement du champ électrique E . Ces relations peuvent s'écrire, en considérant un matériau élastique linéaire (la loi de Hook) et un diélectrique linéaire :

$$S_{ij} = d_{ijk} \cdot E_k + s_{ijkl}^E \cdot \sigma_{kl} \quad \text{I-8}$$

$$D_i = \epsilon_{ik}^\sigma \cdot E_k + d_{ikl} \cdot \sigma_{kl} \quad \text{I-9}$$

avec s_{ijkl}^E la complaisance élastique mesurée sous E constant, ε_{ij}^σ la constante diélectrique mesurée sous σ constante, et i, j, k, l sont 1 – 3 respectivement selon l'axe.

Les matériaux ferroélectriques présentent les meilleurs coefficients piézoélectriques. d pour des céramiques piézoélectriques non-ferroélectriques passe de 10^0 - 10^1 pC/N et à 10^2 - 10^3 pC/N pour des piézoélectriques ferroélectriques. Les polymères eux présentent des coefficients d faibles 10^{-1} - 10^0 pC/N pour des piézoélectriques non-ferroélectriques à 10^0 à 10^1 pC/N pour des piézoélectriques ferroélectriques [Li2009].

B-2.2.3 Electrostriction

L'électrostriction est une contribution électromécanique qui se manifeste dans tous les matériaux isolants. Elle suit une dépendance quadratique entre la déformation électromécanique S et la polarisation P . [Sun1994] :

$$S_{ij} = Q_{ijkl} P_k P_l \quad \text{I-10}$$

où Q_{ijkl} est le coefficient électrostrictif. S_{ij} est le tenseur de déformation électrostrictive, P_k et P_l sont les vecteurs de polarisation électrique, et Q_{ijkl} est un tenseur rang 4, appelé coefficient électrostrictif absolu. Pour un matériau diélectrique linéaire, la polarisation est proportionnelle au champ électrique par la relation champ-polarisation :

$$P_i = \chi_{ij} E_j \quad \text{I-11}$$

Avec le tenseur de champ électrique E_j et χ_{ij} est le tenseur de susceptibilité et nous avons

$$S_{ij} = M_{ijkl} E_k E_l \quad \text{I-12}$$

Quand une déformation quadratique S_{ij} se produit sous champ électrique carré E_k et E_l par M_{ijkl} est un tenseur de rang 4 appelé coefficient électrostrictif apparent. Cet effet se produit lors de la polarisation intrinsèque de matériaux diélectriques notamment des matériaux polaires à l'état amorphe.

R. A. Anderson a proposé une théorie sur les contributions électromécaniques basée sur une approche thermodynamique en admettant que la constante diélectrique dépend de la déformation [And1986]. Le calcul repose sur la minimisation d'énergie prenant en compte l'énergie élastique et la variation de la permittivité. Il propose l'équation suivante : exprime la densité de force volumique :

$$F = \left\{ -\frac{1}{2} \cdot \varepsilon_0 \cdot E^2 \cdot \nabla \varepsilon'_r \right\} + \left\{ \rho_f \cdot E \right\} + \left\{ \frac{1}{2} \cdot \varepsilon_0 \cdot \nabla \left[E^2 \cdot \rho \cdot \frac{\partial \varepsilon'_r}{\partial \rho} \right] \right\} \quad \text{I-13}$$

Où F est la densité de force volumique dépendant du champ électrique appliqué E , ρ_f est la densité volumique de charges libres (charge d'espace) intrinsèques dans le matériau diélectrique, ε_0 la permittivité du vide et ε'_r la constante diélectrique, ρ la masse volumique du matériau.

Le premier terme correspond à la contrainte de Maxwell, provenant de l'attraction de Coulomb des charges électriques de signes opposés se trouvant à la surface des électrodes.

Le deuxième terme correspond à la contrainte de charges libres situées dans le matériau qui sont soumises au champ électrique. Ces charges libres sont appelées "la charge d'espace interne". En

général, ce terme de force est négligeable pour les matériaux neutres. Par contre, ce terme devient de plus en plus important pour certains composites à particules conductrices.

Le troisième terme correspond à l'électrostriction induite par la variation de la constante diélectrique avec la masse volumique ρ du matériau, elle-même issue de changements de conformation des (macro-)molécules dipolaires. Cette orientation pourrait aussi changer momentanément la morphologie des chaînes polymères et des domaines cristallins sous champ électrique.

Ces contributions de force ont été décrits en termes de gradients difficiles à évaluer en pratique. C'est encore plus compliqué si on prend en compte les gradients de champ électrique.

Une relation empirique entre le coefficient électrostrictif, la constante diélectrique, et la résistance mécanique a été établie par Eury et al. [Eur1999] pour différents matériaux diélectriques : verres, céramiques, monocristaux, et polymères. Ils ont trouvé une relation linéaire entre le coefficient électrostrictif hydrostatique Q_h et l'inverse du produit de la constante diélectrique ε_r' par le module d'Young Y :

$$Q_h \propto \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_r' Y} \quad \text{I-14}$$

Dans le cas de matériaux isotropes, Q_h dans la direction 3 peut être estimé à partir du coefficient électrostrictif absolu Q_{3333} et du coefficient de Poisson ν :

$$Q_h = Q_{3333}(1 - 2\nu) \quad \text{I-15}$$

La déformation S_{ij} est reliée à la polarisation carrée $P_k P_l$ (Eq. I-10) et au coefficient de déformation électromécanique M_{ijkl} :

$$Q_{ijkl} = (\varepsilon_{kl} - \varepsilon_0)^{-2} M_{ijkl} \quad \text{I-16}$$

Il en découle la relation suivante, expérimentalement par Guillot et Balizer [Gui2003] dans le cas de plusieurs PUs commerciaux :

$$M_{3333} = \varepsilon_0^2 (\varepsilon_r' - 1)^2 Q_{3333} \quad \text{I-17}$$

Cette expression est bien en accord avec les observations expérimentales d'Eury et al. Le coefficient de déformation électromécanique est bien proportionnel à la constante diélectrique et à la résistance mécanique :

$$M_{3333} \propto \frac{\varepsilon_0 (\varepsilon_r' - 1)^2}{Y_3 \varepsilon_r'} \quad \text{I-18}$$

où Y_3 est le module d'Young selon la direction 3 (ou z) du matériau.

Expérimentalement, on a toujours dans le cas des polymères amorphes isotropes, Q_{33} et $M_{33} < 0$ et Q_{13} et $M_{13} > 0$ [Rol2004]. A l'inverse, dans le cas de l'électrostriction de céramiques d'oxyde ou de poly-cristaux isotropes ou encore dans le cas de polymères ferroélectriques, on obtient

Q_{33} et $M_{33} > 0$ et Q_{13} et $M_{13} < 0$ [Sun2000] [Ren2001]. On remarque enfin, que ce raisonnement suppose que les matériaux n'aient pas un coefficient de Poisson trop proche de 0,5, ce qui annulerait Q_h (Eq.I-15).

B-2.2.4 Forces Electrostatiques, Contrainte de Maxwell

Il s'agit des forces de Coulomb à l'origine de l'attraction des électrodes qui encapsulent l'élastomère. Ces forces sont extrinsèques au matériau et s'additionnent éventuellement aux autres effets décrits ci-dessus. Pour les matériaux très peu polaires, elles constituent le principal moteur de la déformation : c'est le principe de base des actionneurs à base d'"élastomère diélectrique" (cf. Fig. I-7).

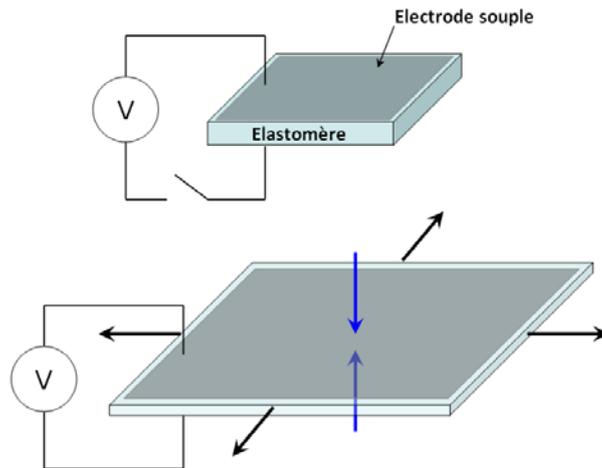


Figure I-7 : Déformation sans changement volumique d'un élastomère diélectrique souple sous champ électrique par la contrainte électrostatique de Maxwell [Pel2000].

La densité d'énergie d'un milieu électrique est :

$$u = \frac{1}{2} D \cdot E = \frac{1}{2} \epsilon_r \epsilon_0 E^2 \tag{I-19}$$

D et E sont dans la même direction dans le cas des diélectriques isotropes. D est la densité de flux électrique ou la densité de flux donnée dans un matériau diélectrique par :

$$D_i = \epsilon_r E_i \tag{I-20}$$

Pour un condensateur $C = \epsilon_r \epsilon_0 A / z$. Cette expression peut être modifiée en utilisant $E = V / z$. Il en découle l'énergie conservée dans un condensateur :

$$U = uAz = \frac{1}{2} CV^2 \tag{I-21}$$

La force entre les deux électrodes est :

$$F = - \frac{dU}{dz} \tag{I-22}$$

L'énergie différentielle est

$$dU = \frac{1}{2} \varepsilon_r' \varepsilon_0 V^2 d\left(\frac{A}{z}\right) = \frac{1}{2} \varepsilon_r' \varepsilon_0 V^2 \left(\frac{1}{z} dA - \frac{A}{z^2} dz\right) \quad \text{I-23}$$

Si la tension est constante, l'expression de $d(A/z)$ change lors du volume constant pendant la déformation dont :

$$d(Az) = z dA + A dz = 0 \quad \text{ou} \quad \frac{dA}{A} = -\frac{dz}{z} \quad \text{I-24}$$

On obtient donc la force créée entre deux électrodes :

$$F = -\frac{dU}{dz} = \varepsilon_r' \varepsilon_0 E^2 A \quad \text{I-25}$$

La contrainte de Maxwell (σ_M) sur une surface A ou la pression d'actionnement est

$$\sigma_M = \frac{F}{A} = \varepsilon_r' \varepsilon_0 E^2 \quad \text{I-26}$$

La déformation électromécanique sous le champ électrique E pour un élastomère souple de module d'Young Y sera donc [Pel1998] :

$$S_M = -\frac{\sigma}{Y} = -\frac{\varepsilon_r' \varepsilon_0 E^2}{Y} \quad \text{I-27}$$

On fait l'hypothèse que le matériau est incompressible. Cette hypothèse est valable pour les liquides et pour les élastomères très souples de module d'Young inférieur à 1 MPa en général avec le coefficient de Poisson est en effet très proche de 0,5 [Pel2000] [Kor2008].

B-2.3 Polymères semi-cristallins électroactifs :

Polymères ferroélectriques, Contributions piézoélectriques et électrostrictives

On rappelle que seuls les *cristaux non-centro-symétriques* peuvent conduire à une la polarisation rémanente. Les polymères étant au mieux semicristallins, piézoélectricité et effets électrostrictifs cohabitent.

Le poly(vinylidène difluoride), PVDF ou PVF2, ses copolymères avec le vinylidène difluoride (P(VDF-TrFE)) et ses terpolymères, avec le tétrafluoroéthylène (TFE), et parfois aussi avec le chlorotrifluoroéthylène (CTFE) (P(VDF-TrFE-CTFE)) [Xu2001] [Zha2006a] [Zha2006b], présentent des propriétés piézoélectriques ferroélectriques et sont des matériaux très exploités. On peut aussi citer certains polyamides comme les nylons 7 et 11 ayant des domaines cristallins polaires [Tak1991] [Sch1992], certains composants uréthanes à haute cristallinité [Jay1995], et ainsi que quelques composites à base d'une matrice isolante non-ferroélectrique comme le polyéthylène contenant des poudres piézoélectriques [Kwo2007] qui agissent comme des petits domaines ferroélectriques polarisables.

Des caractéristiques intrinsèques particulières favorisent l'état ferroélectrique. Le polymère doit remplir ces conditions :

- (i) Il doit posséder des unités de répétition fortement polaire qui donnent *un grand moment dipolaire* permanent dans la phase cristalline. On peut citer, l'unité $\text{CH}_2\text{-CF}_2$ dans PVDF qui a un moment dipolaire de l'ordre de 1 Debye et l'unité amide, contenant des groupes polaires N-H et C=O, dans le Nylon comme dans l'unité uréthane qui a 2.8 Debye [Jay1995].
- (ii) Les conformations des chaînes polymères sous champ électrique doivent favoriser le couplage macroscopique des moments dipolaires des unités de répétition pour permettre l'alignement des dipôles dans la direction du champ appliqué dans tout le matériau, cristallin et amorphe. Ceci explique pourquoi la plupart de nylons ne sont pas ferroélectriques excepté les Nylon 7 et 11 [Sch1992].
- (iii) Les domaines cristallins contenant des unités répétitives polaires doivent être polarisables avec une polarisation rémanente auprès un traitement de polarisation (c'est-à-dire avoir une température de Curie supérieure à la température d'utilisation). Par ailleurs, certains polymères ont un champ coercitif tel que la dégradation chimique peut se produire avant de l'atteindre.

Pour ces raisons, la phase- α du PVDF est non-ferroélectrique car ses chaînes s'alignent en conformation *trans-gauche* (*trans-cis*), dans la Fig. I-8, ce qui conduit globalement à un moment dipolaire nul. Cette phase est obtenue par cristallisation naturelle en refroidissant le PVDF fondu.

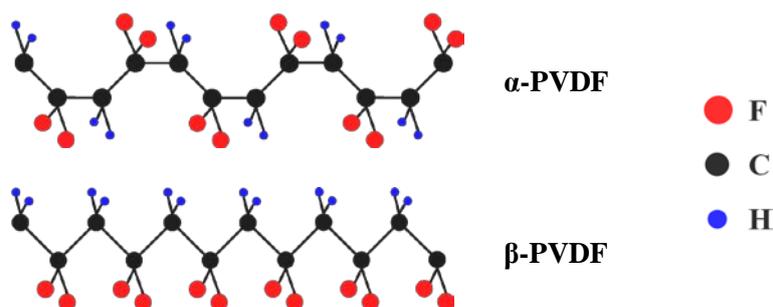


Figure I-8 : La phase- α du PVDF non-piézoélectrique, structure stéréo *trans – cis* en séquence et la phase- β piézoélectrique, structure stéréo *trans*.

La phase β , elle, est ferroélectrique grâce à la conformation tous-*trans* et présente donc un moment dipolaire total s'évalue.

Il en est de même dans le cas du polyacrylonitrile (PAN) qui possède une forte concentration de dipôles nitriles ($\text{C}\equiv\text{N}$) ayant un moment dipolaire de 3,9 Debye [Hen1979], et qui est semicristallin. A priori, il semblerait être un bon candidat pour être ferroélectrique. En fait, compte tenu de la forte interaction électrique entre les groupes voisins, la chaîne de PAN isotactique adopte une structure

hélicoïdale, qui conduit à une forme cristalline centrosymétrique [Uda2011]. L'ensemble des dipôles conduisent à un moment dipolaire nul. Ce polymère est en général neutre en état solide, non-polarisable et ne présente pas de comportement piézoélectrique².

Seules les phases cristallines pouvant être ferroélectriques, une haute cristallinité est nécessaire pour atteindre une grande réponse piézoélectrique. Afin d'obtenir une haute cristallinité et un grand effet d'orientation, on applique des contraintes mécaniques en traction avant le recuit à haute température pour augmenter la cristallinité du polymère, comme dans le cas du PVDF et de ses copolymères [Gre1999]. Dans ces polymères semicristallins, l'interface entre la partie cristalline et la partie amorphe a une forte influence sur le processus de polarisation et sur la performance électromécanique finale.

En revanche, certains chercheurs ont cherché au contraire à diminuer l'ordre cristallin en le transformant en amorphe. Le matériau cristallin ferroélectrique ainsi transformé en forme amorphe est nommé « matériau ferroélectrique relaxeur » en référence à certaines catégories de céramique [Zha2000]. Ces derniers matériaux présentent en fait un comportement électrostrictif quadratique avec le champ et n'ont plus rien d'un comportement ferroélectrique *stricto-sensu*.

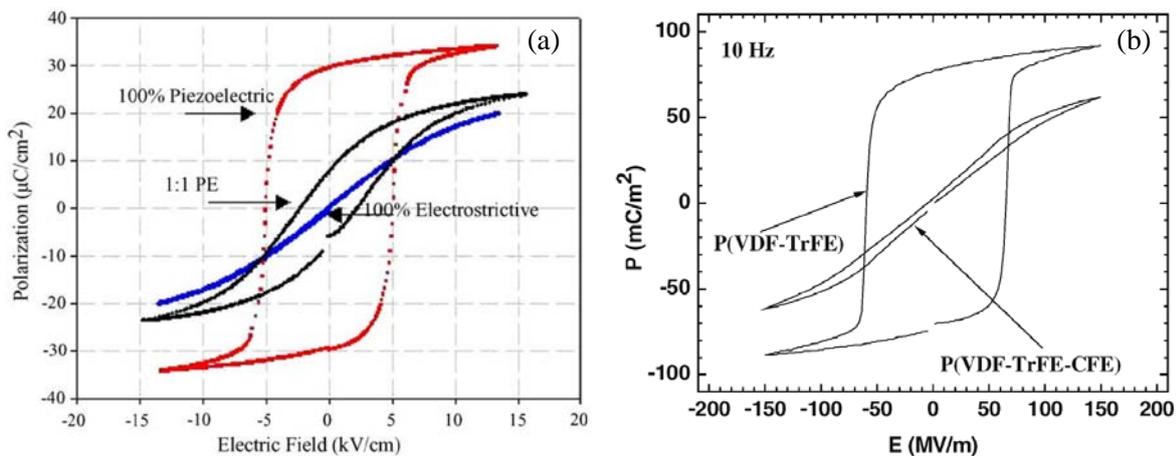


Figure I-9 : Polarisation électrique dans matériaux possédant la piézoélectricité associée à l'électrostriction. (a) matériau piézoélectrique pur, à moitié piézoélectrique-électrostrictif (1:1), jusqu'à électrostrictif pur [Hal2005] ; (b) piézoélectricité du copolymère P(VDF-TrFE) et l'électrostriction du copolymère P(VDF-TrFE-CFE) [Zha2006b].

Ainsi, on peut passer de "piézoélectriques ferroélectriques" à "ferroélectriques relaxeurs" en modifiant la microstructure d'un polymère (diminuant la qualité de sa phase cristalline non-centrosymétrique) par différents moyens, comme le présentent les Fig. I-9(a) et (b). C'est ce qui est obtenu en substituant certains monomères du copolymère à base de PVDF-TrFE piézoélectrique par des monomères chloro-trifluoro-éthylène (CFE ou CTFE) qui le transforment en P(VDF-TrFE-CFE), lui-

² Par contre sous forme de gel polymère ionique (gel), il est actif sous l'action du pH et peut être utilisé en tant que muscle artificiel chimique-électromécanique à haute performance [Kim2007].

même ayant un comportement électrostrictif de [Zha2006b]. De même un traitement par irradiation électronique est capable d'amorphiser les polymères amorphes [Bha2000]. Le P(VDF-TrFE) traité présente un cycle d'hystérésis moins marqué [Zha2000].

Pour conclure, le couplage électromécanique dans les polymères comporte essentiellement 3 contributions, une contribution quadratique extrinsèque (force de Coulomb sur les électrodes), une contribution linéaire, piézoélectrique, (s'appliquant aux phases cristallines non centro-symétriques) et une composante quadratique intrinsèque (électrostriction). On peut par différents moyens (réactions chimiques, irradiation, etc.) passer de l'ordre nécessaire à la piézoélectricité au désordre conduisant à un comportement quadratique, où les interactions dipôle-dipôle sont moins fortes au profit des interactions avec le champ appliqué.

B-2.4 Polymères amorphes électroactifs :

Elastomères Diélectriques, Contributions électrostatiques et électrostrictives

Comme on l'a vu, la polarisation intrinsèque est un paramètre clé pour le comportement électromécanique des polymères. Par ailleurs, pour obtenir de fortes déformation, les polymères choisis sont en général à l'état d'élastomères (donc à température de transition vitreuse bien inférieur à la température d'utilisation) et présente un taux de cristallinité faible. Ces matériaux ne sont donc pas ferroélectriques.

Nous allons passer en revue quelques structures chimiques d'élastomères polaires et non polaires.

B-2.4.1 Elastomère non-polaire : Elastomère diélectrique

Considérons d'abord des élastomères non-polaires utilisés pour fabriquer des EAPs élastomères diélectriques simples ("DE") aussi nommés "Actionneur élastomère diélectrique" ("DEA"), tels que les élastomères silicones, les élastomères acryliques, le caoutchouc naturel, certains polyuréthanes (PUs), etc. [Pel2000] [Ma2004] [Gou2007].

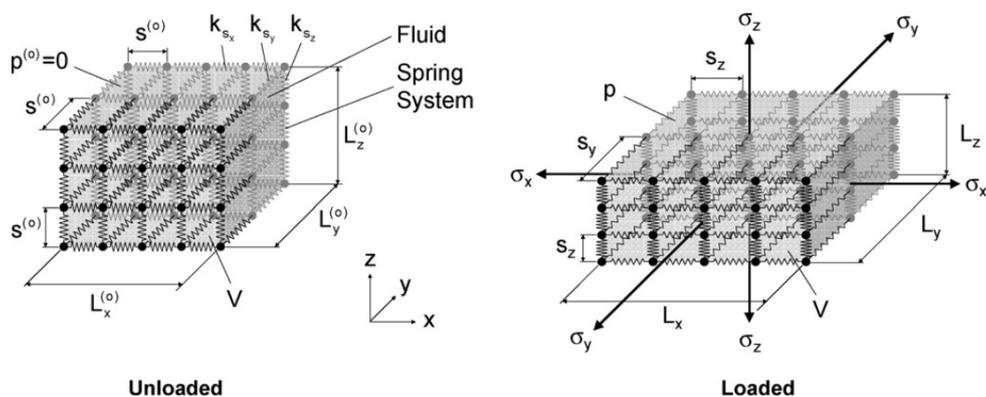


Figure I-10 : Schématique de la structure mécanique d'un film hyperélastique [Pat2007].

Ces polymères ne comportent pas d'unités polaires dans leurs chaînes. Grâce au faible module d'Young (voisin de 1 MPa), les élastomères diélectriques répondent à de faibles sollicitations. Il faut malgré tout appliquer des champs électriques élevés pour créer une force de compression suffisante. Parfois, ces valeurs de champ électrique sont proches de celles conduisant au de claquage du matériau.

Les forces d'attraction coulombienne sont généralement connues sous le nom de contrainte de Maxwell. L'élastomère diélectrique agit comme un fluide élastique représenté par des ressorts souples dans la Fig. I-10.

B-2.4.2 Elastomère polaire : Elastomère électrostrictif

L'analyse des mécanismes de déformation d'élastomères comprenant des unités polaires dans leurs chaînes, est beaucoup plus complexe.

On observe des déformations électromécaniques même sous champ électrique faible et des valeurs de module d'Young supérieures à 10 MPa pour des élastomères souples (peu d'unités dipolaires) voire même jusqu'à une centaine de MPa pour des élastomères rigides (haute fraction d'unités dipolaires). Dans ces conditions, la contrainte de Maxwell est négligeable [Gui2003].

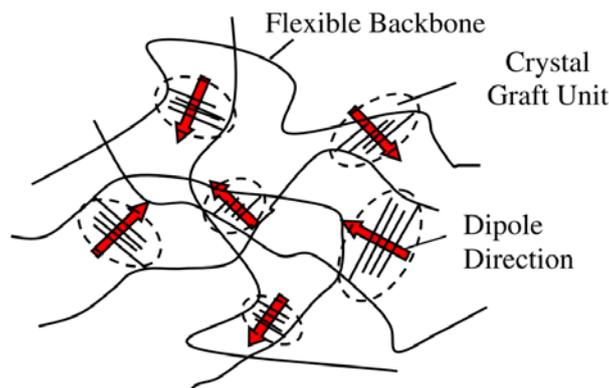


Figure I-11 : Structure schématique d'un élastomère greffé [Wan2004].

A titre d'exemple, un élastomère greffé développé par la NASA a été identifié comme électrostrictif [Wan2004]. Ses chaînes principales comportent des groupes latéraux susceptibles de cristalliser avec d'autres groupes similaires appartenant à des portions de chaînes voisines, créant ainsi des points de réticulation physique comme le montre la Fig. I-11. On explique son comportement électromécanique par deux mécanismes dominants :

- (i) le champ électrique réoriente les domaines cristallins polaires ;
- (ii) cette réorientation sollicite les chaînes de la matrice amorphe qui se déforme, suivant le schéma de la Fig. I-12.

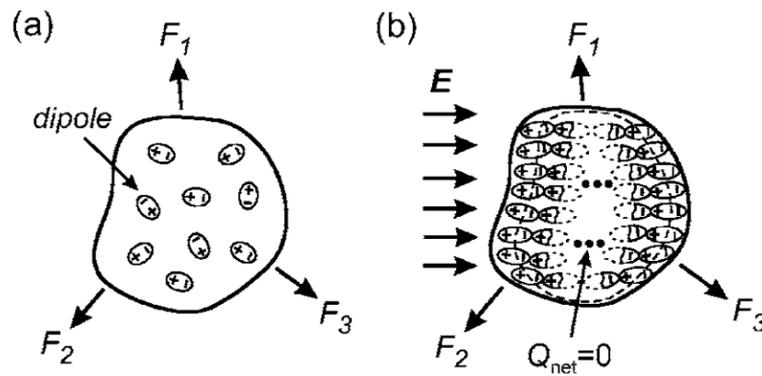


Figure I-12 : Représentation schématique (a) des dipôles distribués aléatoirement dans une phase polaire et (b) leur orientation en présence d'un champ électrique [Lee2005].

Certains polyuréthanes élastomères sont des bons exemples de ce type de mécanisme décrit par plusieurs chercheurs [Ma1994] [Su1998] [Gui2003] [Dia2005a] [Dia2005b] [Gui2005] [Dia2008]. Quelques caractéristiques et valeurs de coefficient électrostrictif sont rapportées dans le Chapitre II.

B-2.5 Classification des polymères selon leur morphologie et contributions électromécaniques des EAPs électroniques

Pour résumer ce qui précède, on peut regrouper dans un tableau les polymères en deux catégories, selon qu'ils sont polaires ou non (cf. Fig. I-13).

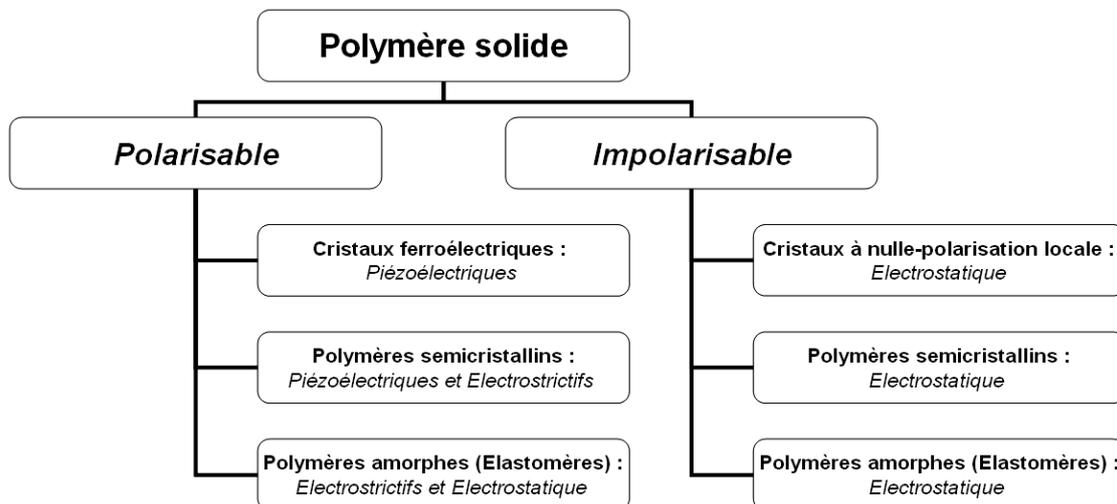


Figure I-13 : Classification des comportements électroactifs des polymères solides selon qu'ils sont polarisables ou non-polarisables en prenant en compte les différents mécanismes du couplage.

B-3 Conversion d'énergie électromécanique des polymères

B-3.1 Facteur de couplage électromécanique

Le rendement effectif de l'actionnement électromécanique peut être évalué par le facteur de couplage électromécanique qui traduit la capacité à convertir l'énergie électrique en énergie mécanique. Il est défini par :

$$k = \frac{\text{Énergie mécanique convertie}}{\text{Énergie électrique appliquée}}$$

Dans le cas d'un matériau piézoélectrique, si le champ électrique est appliqué dans la direction i et induit une déformation dans la direction j , le facteur de couplage k_{ij} se définit par :

$$k_{ij}^2 = \frac{d_{ij}^2}{\varepsilon_{ii}^\sigma \cdot s_{jj}^E} \quad \text{I-28}$$

Ici, d_{ij} est le coefficient piézoélectrique, ε_{ii}^σ est la constante diélectrique mesurée sous une contrainte mécanique constante, et s_{jj}^E est la complaisance élastique mesurée sous un champ électrique constant.

Pour un matériau électrostrictif, si le champ électrique est appliqué selon épaisseur (direction 3), le facteur de couplage est k_{33} (déformation suivant le même axe). Le facteur k_{ij} s'écrit :

$$k_{ij} = \frac{M_{ij} E_i^2}{\varepsilon_{ii} s_{jj}} \quad \text{I-29}$$

avec M_{ij} coefficients électrostrictifs, ε la constante diélectrique, s la complaisance élastique ou l'inverse du module élastique ($s = Y^{-1} \text{ Pa}^{-1}$), et E est le champ électrique appliqué.

Le facteur de couplage peut se définir d'une autre manière en considérant la polarisation induite par le champ électrique. Toutefois, la polarisation électrique est limitée par la polarisation à saturation, définie par une équation empirique pour tous les matériaux électrostrictifs [Koc2009] [Li2009] :

$$|P_E| = |P_{Sat}| \tanh(g|E|) \quad \text{I-30}$$

où P_E est la polarisation électrique, P_{Sat} la polarisation à saturation, g une constante, et E le champ électrique appliqué.

Le facteur de couplage quasi-statique électromécanique, dérivé de la polarisation par un champ électrique en épaisseur selon la direction 3, est donc :

$$k_{3i}^2 = \frac{g Q_{ii}^2 P_E^4}{s_{ii}^D \left[P_E \ln \left(\frac{P_{Sat} + P_E}{P_{Sat} - P_E} \right) + P_{Sat} \ln \left(1 - \left(\frac{P_E}{P_{Sat}} \right)^2 \right) \right]} \quad \text{I-31}$$

B-3.2 Facteurs de perte

Du point de vue électromécanique, les matériaux ne peuvent jamais restituer 100% de l'énergie convertie. Une partie de l'énergie appliquée est toujours convertie en production de chaleur ; les pertes ont une origine viscoélastique, ou diélectrique. Pour les céramiques piézoélectriques, les pertes mécaniques sont faibles par rapport aux pertes diélectriques et la chaleur produite provient surtout de ces dernières. Dans le cas des polymères souples isolants, les pertes mécaniques dues à la relaxation viscoélastique sont prépondérantes devant les pertes diélectriques. Dans le cas des polymères contenant des charges électriques mobiles, les pertes diélectriques peuvent être importantes, notamment à basse fréquence (conduction ionique, etc.).

B-3.3 Performance de l'activité électromécanique

Dans le cadre des applications électromécaniques et d'actionnement, les paramètres à optimiser sont, la déformation électromécanique (S), la force mécanique convertie ($F_c = YS$), et la densité d'énergie élastique comprenant la densité d'énergie élastique volumique (W_v) et massique W_g [Ma2004] :

$$W_v = \frac{1}{2} Y S^2 \quad \text{I-32}$$

$$W_g = \frac{1}{2} \frac{Y S^2}{\rho} \quad \text{I-33}$$

où ρ est la masse volumique du matériau. Cependant, ces expressions sont valables seulement pour des petites déformations dans le cas d'une variation linéaire de la déformation mécanique.

B-3.4 Influence de la fréquence et la température

A fréquence croissante, la constante diélectrique des polymères électromécaniques diminue et leur rigidité augmente (à cause de leur comportement fortement viscoélastique). Toutes les propriétés des polymères dépendent donc de la fréquence.

La température influence particulièrement les propriétés des polymères. En augmentant la température, le module d'Young des polymères diminue. Par contre, la dépendance en température des propriétés diélectriques est différente. Pour certains polymères piézoélectriques, la transition de phase ferroélectrique-paraélectrique présente une température de Curie proche de la température ambiante. Au dessus de cette température, l'activité piézoélectrique devient nulle.

B-4 Conclusion

Par rapport aux céramiques piézoélectriques traditionnelles, les polymères électroactifs électroniques (EAPs électroniques) permettent d'atteindre une bien plus grande déformation électromécanique avec néanmoins une forte densité d'énergie mécanique.

Les trois contributions électromécaniques à considérer sont *l'effet linéaire* de la piézoélectricité, *l'effet non-linéaire* de l'électrostriction, ainsi que l'effet électrostatique résultant des électrodes (lui aussi non linéaire).

La première contribution est bien illustrée par la phase β cristalline polarisée du PVDF. C'est l'exemple d'un polymère 100% piézoélectrique qui montre un comportement linéaire avec le champ électrique. Par contre, pour les autres phases du PVDF, on observe un comportement quadratique.

La deuxième contribution est l'effet électrostatique ou la contrainte de Maxwell qui existe pour tous les matériaux diélectriques exposés à un champ électrique par l'intermédiaire d'électrodes collées sur la surface des échantillons polymères. Cette contribution électromécanique devient prépondérante dans le cas des élastomères très mous à rigidité inférieure à 1 MPa en général et non polaires. La contrainte de Maxwell ne s'accompagne pas d'un changement de volume du matériau.

L'électrostriction est la troisième contribution électromécanique, très forte pour certains polymères, de dépendance quadratique avec le champ électrique. Les principaux avantages sont qu'il n'y a pas besoin d'une polarisation préalable, que la polarisation résiduelle est négligeable, et que la déformation peut être très élevée. L'électrostriction est particulièrement importante dans les élastomères présentant plusieurs phases et ayant des constantes diélectriques élevées comme certains polyuréthanes, certains polyamides, etc.

Compte tenu de leur faible module d'Young, les polymères montrent une force mécanique assez faible. Cependant le facteur de couplage électromécanique de certains polymères est parfois plus élevé que celui des céramiques piézoélectriques. En revanche, ces polymères ont une gamme de fréquences plus étroite à exploiter par rapport aux céramiques, essentiellement à cause des pertes mécaniques à haute fréquence ou diélectriques à basse fréquence. Dans ce cas, relaxation diélectrique et relaxation mécaniques sont effectivement des facteurs limitant leurs applications.

C. Amélioration de la performance électromécanique des polymères

Dans le cas des élastomères diélectriques et des polymères électrostrictifs, les équations I-18 et I-27 indiquent qu'une augmentation de la constante diélectrique doit conduire à une augmentation de la déformation pour un champ électrique donné. De plus, la déformation étant inversement proportionnelle au module d'Young du matériau, l'amélioration de la performance électromécanique des EAPs peut être réalisée en ajustant ces deux paramètres cruciaux.

Ceci peut être obtenu en optimisant le procédé de synthèse du polymère. L'élaboration de composites est également intéressante pour obtenir à la fois une grande déformation électromécanique et un module élastique renforcé, ce qui permet d'augmenter la densité d'énergie mécanique.

C-1 Modification des matériaux de base

Plusieurs voies sont intéressantes pour accroître la constante diélectrique des matériaux, afin d'augmenter leur réponse électromécanique. Les propriétés des matériaux peuvent être modifiées notamment par la structuration des différentes phases amorphes et cristallines et le procédé de préparation : irradiation, polarisation, dispersion et séparation de phases (cas de matériaux polyphasés ou mélange de matériaux immiscibles).

C-1.1 Modification de la cristallinité par substitution chimique ou irradiation des polymères

C'est une technique très fréquemment utilisée notamment pour des copolymères à base de PVDF. Le principe est de modifier la morphologie de la phase cristalline du polymère. Le cas des copolymères P(VDF-TrFE) décrit ci-dessus montre que le couplage électromécanique se produit soit grâce aux effets piézoélectriques, soit par électrostriction selon les modifications apportées à leur structure chimique par l'ajout d'une quantité adéquate de CTFE (chloro-trifluoro-éthylène).

Comme on l'a évoqué plus haut, l'irradiation aux électrons est connue pour pouvoir amorphiser certains états cristallins dans les polymères. Dans ces exemples, la diminution de fraction cristalline fait passer le couplage électromécanique majoritairement d'origine ferroélectrique vers un comportement électrostrictif ("polymère ferroélectrique relaxeur") [Zha2000].

C-1.2 Plastification des polymères

Dans ce §, on cherche à diminuer la rigidité des matériaux pour leur permettre une déformation plus importante.

Sen et al. [Sen1984] ont essayé d'incorporer des plastifiants lourds à 65% en masse pour tenter d'améliorer l'activité électromécanique. Mais ces plastifiants sont aussi amorphes et inactifs

électriquement ; finalement ils diminuent le module d'Young, la permittivité et finalement la déformation électrostrictive.

Nguyen et al. [Ngu2009] ont ajouté un plastifiant de dioctyl phthalate (DOP) dans la matrice élastomère synthétique d'acrylonitrile butadiène pour diminuer le module d'Young. Le DOP diminue également la constante diélectrique de la matrice. Ils observent néanmoins une augmentation de la déformation électromécanique axiale à haute énergie élastique selon la fraction de DOP ajouté. En revanche, le champ de claquage a été réduit ce qui limite la performance.

C-2 Composite avec une deuxième phase diélectrique

Il est possible d'introduire une deuxième phase à haute constante diélectrique ou conductrice sous forme de poudre dans la matrice polymère. Le composite ainsi élaboré présente donc des propriétés électriques qui dépendent de celles de la matrice et de la phase dispersée. Il est possible d'estimer les propriétés diélectriques du composite à l'aide d'une loi des mélanges (voir par exemple les cas des poudres céramiques ou de mélanges de polymères [Van1967] [Bot1978]).

Cependant, l'augmentation de la constante diélectrique dans le cas de composites est généralement associée à une augmentation de la rigidité (module élastique) du matériau. Il faut faire attention à trouver le meilleur compromis entre les valeurs de constante diélectrique et de module élastique car une plus grande rigidité conduit à une plus faible déformation. Néanmoins, une grande rigidité augmente la densité d'énergie et la force d'actionnement, ce qui peut parfois être favorable.

C-2.1 Lois de mélange Diélectrique-Diélectrique

Pour déterminer les propriétés diélectriques des mélanges diélectrique-diélectrique, on trouve dans la littérature plusieurs lois. Les paramètres sont d'une part la constante diélectrique ϵ_m et la fraction volumique f_m de la matrice, et d'autre part, la fraction f de la deuxième phase (souvent dispersée) la constante diélectrique correspondante, ϵ_f . On a donc $f = 1 - f_m$.

On considère généralement que les deux phases ont des pertes diélectriques négligeables. Afin d'éviter l'effet des relaxations diélectriques, certains auteurs considèrent de plus que la fréquence est suffisamment élevée pour la constante diélectrique effective du composite soit constante (ϵ_∞) [Van1967].

Pour un composite constitué d'une matrice ayant une faible constante diélectrique ϵ_m et d'une deuxième phase à haute constante diélectrique ϵ_f soit donc $\epsilon_m \ll \epsilon_f$, il est possible d'estimer la constante diélectrique du composite contenant une fraction volumique f de particules sphériques dispersées en utilisant les trois principaux modèles suivants :

L'équation logarithmique du modèle de mélange de Lichtenecker [Mon1947] [Goo1991]:

$$\ln \varepsilon_c = (1-f) \ln \varepsilon_m + f \ln \varepsilon_f \quad \text{I-34}$$

L'équation de Smith [Jay1993] :

$$\varepsilon_c = \frac{\varepsilon_m(1-f) + \varepsilon_f f \left[\frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon_f + 2\varepsilon_m} \right] \cdot \left[1 + \frac{3f(\varepsilon_f - \varepsilon_m)}{(\varepsilon_f + 2\varepsilon_m)} \right]}{(1-f) + f \left[\frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon_f + 2\varepsilon_m} \right] \cdot \left[1 + \frac{3f(\varepsilon_f - \varepsilon_m)}{(\varepsilon_f + 2\varepsilon_m)} \right]} \quad \text{I-35}$$

L'équation de Maxwell-Wagner [Max1892] [Wag1914] :

$$\frac{\varepsilon_c - \varepsilon_m}{\varepsilon_c + 2\varepsilon_m} = f \frac{\varepsilon_f - \varepsilon_m}{\varepsilon_f + 2\varepsilon_m} \quad \text{I-36}$$

Les conditions d'utilisation de ces équations ne sont pas vraiment explicites. Par ailleurs, pour des morphologies différentes (phases co-continues, etc.) il faut développer d'autres équations de couplages diélectriques, plus compliquées [Pal1973].

C-2.2 Poudres de Céramiques ferroélectriques

Le but est bien sûr d'augmenter la constante diélectrique de la matrice polymère en incorporant une poudre céramique ferroélectrique ayant une constante diélectrique élevée. Des composites à base de copolymères de P(VDF-TrFE) et de poudres ferroélectriques $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 ont été élaborés par Bai et al. [Bai2000]. Avec 60 %v d'ajout céramique, le composite atteint une constante diélectrique de 250 avec une faible dépendance avec la température (dans les conditions d'utilisation).

La poudre fine de PMN-PT de taille inférieure à 100 μm a été ajoutée à une matrice à base de silicone. La constante diélectrique, le facteur de perte, et le module d'Young augmentent avec la fraction de poudre ajoutée. Pour le composite avec 30 %v de céramique, la constante diélectrique augmente jusqu'à environ 30, à 100 Hz [Gal2007].

De même, le PVDF mélangé à 40 %v de la poudre céramique de CaTiO_3 conduit à un composite ayant une constante diélectrique $\varepsilon_r = 13$. Mais le composite montre une certaine porosité [Hu2011].

C-2.3 Mélange de deux polymères diélectriques

Un mélange de polymères de P(VDF-TrFE) et P(VDF-CTFE) permet d'obtenir un matériau homogène. Pour améliorer les performances électromécaniques, la polarisation maximale et le ratio entre polarisation maximale et polarisation rémanente sont des paramètres importants. Il est possible par exemple d'obtenir une polarisation de 60 mC/m^2 pour un champ électrique de 150 $\text{V}/\mu\text{m}$ avec une

faible polarisation rémanente, $P_r < 10 \text{ mC/m}^2$. Ce type de mélange de polymères est essentiellement électrostrictif et intéressant pour les applications électromécaniques [Li2004].

Il est aussi possible de réaliser un mélange de Nylon-11 et de PVDF, tous deux semicristallins [Gao2000]. L'interaction entre ces deux polymères provoque une diminution de la température de transition vitreuse et de la température de fusion du Nylon-11 quand la concentration de PVDF augmente. L'analyse FTIR indique une interaction particulière entre le groupe amide CO-NH polaire du Nylon-11 et le groupe CF_2 du PVDF. La structure cristalline de Nylon-11 organisée avec des liaisons hydrogène est désordonnée par la présence de PVDF. Il se développe une plus grande proportion de phase cristalline polaire dans le mélange à haute concentration de Nylon-11 par comparaison avec la phase non-polaire du PVDF. Dans le mélange, la transformation de phase PVDF non-polaire vers une phase cristalline polaire ordonnée est complétée par traction uniaxiale. Ce changement structural fait augmenter la réponse piézoélectrique et améliore significativement la stabilité thermique à haute température, jusqu'à $160 \text{ }^\circ\text{C}$.

C-3 Composite à deuxième phase conductrice

C-3.1 Théorie universelle de percolation

Les composites inorganique-organiques à matrice isolante contenant des particules conductrices dispersées aléatoirement présentent un phénomène de percolation. Il s'agit d'un phénomène critique qui a lieu quand le pourcentage volumique de la partie conductrice est supérieur au seuil de percolation. Au voisinage du seuil de percolation, la conductivité électrique et la permittivité diélectrique du composite augmentent très fortement.

Afin d'estimer expérimentalement le seuil de percolation, on peut utiliser l'équation ci-dessous pour décrire la conductivité électrique à partir de la théorie statistique de percolation :

$$\sigma_f = \sigma_0 \left[\frac{f - f_c}{1 - f_c} \right]^t : f > f_c \quad \text{I-37}$$

où σ_0 et σ_f sont la conductivité volumique de la matrice isolante et du composite, respectivement. Cette équation n'est valable que quand la fraction volumique f est supérieure au seuil de percolation f_c du système. L'exposant critique est en principe universel t .

Généralement, les résultats expérimentaux sont tracés sous la forme $\log[\sigma_f]$ fonction de $\log[f - f_c]$. L'exposant t dépend de la forme des particules conductrices, il est proche de 2 pour les particules sphériques et proche de 3 pour celles en forme de bâtonnets [Sah1994] [Fla2000] [Dan2003]. t dépend en fait des systèmes composites étudiés sans doute parce que le caractère aléatoire des dispersion n'est pas totalement assuré lors de la mise en œuvre.

De même, la constante diélectrique peut s'écrire :

$$\varepsilon'_f = \varepsilon'_m \left[\frac{f_c - f}{f_c} \right]^{-q} \quad ; \quad f < f_c \quad \text{I-38}$$

où ε'_m et ε'_f sont les constantes diélectriques (permittivités relatives) de la matrice isolante pure et du composite, respectivement. Cette équation n'est valable que quand la fraction volumique f est inférieure au seuil de percolation f_c du système. L'exposant critique q du système est trouvé expérimentalement vers 0,8 – 0,9 pour les composites à base de matrice élastomère [Zoi2001]. Dans certains cas de particules non sphériques, on peut trouver une autre valeur d'exposant critique plus élevée, comme par exemple $q = 1,78$ pour le composite PU à particules carbonées se présentant sous forme d'oignons [Mac2009].

Avec la même loi puissance les pertes diélectriques du composite sont estimées par [Ezq1990] [Mam2002] :

$$\tan \delta_c = \tan \delta_p \cdot f^{-r} \quad \text{I-39}$$

où $\tan \delta_p$ est le facteur de perte diélectrique de la matrice polymère, $\tan \delta_c$ est le facteur de perte diélectrique du composite et r est l'exposant critique pouvant être relié aux exposants précédents par la relation suivante :

$$r = t - 2q \quad \text{I-40}$$

C-3.2 Poudres Métalliques

Nous avons relevé quelques exemples parmi de nombreux travaux qui témoignent d'une très forte activité de recherche dans ce domaine. Des composites polymères-métaux à base de polyéthylène (PE), polyoxyméthylène (POM), polyamide (PA), mélange de PE-POM et particules de fer (Fe) de petit diamètre de 3 μm , ont été préparés par extrusion. L'exposant critique t est trouvé égal à environ 3,0 sauf pour le système Fe/PE-POM qui donne un exposant critique très élevé : $t = 8$ [Mam2002]. Dans ce dernier cas, c'est parce que les particules de Fe ne se dispersent préférentiellement que dans le POM, ils obtiennent donc un seuil de percolation anormalement faible (<9%v). Ce phénomène de dispersion explique probablement que l'équation générale de la percolation ne se l'applique pas. Au voisinage du seuil de percolation, la constante diélectrique passe de l'ordre de 2 pour la matrice pure à environ 100 pour les composites avec un exposant critique q de 0,7 – 0,8. Ces systèmes de composites vérifient la relation $r = t - 2q$.

Des composites à base de PMMA et de poudres de cuivre (Cu) de différentes tailles sont préparés [Pob2009]. Le seuil de percolation du système composite augmente avec la diminution de taille ϕ des particules de Cu, passant de $f_c \sim 14\%v$ pour $\phi \sim 80\text{nm}$ à $f_c \sim 9\%v$ pour $\phi \sim 4\mu\text{m}$. Par contre, tous les composites conduisent à un même exposant critique $t = 2$.

C-3.3 Composite à polymère conducteur

Huang et al. ont élaboré un système composite à base de P(VDF-TrFE-CTFE) avec un polymère conducteur de polyaniline (PANI) [Hua2004]. Le composite présente un seuil de percolation de 26 %v de PANI. Un peu avant le seuil, le composite à 25,1 %v PANI a une constante diélectrique remarquable de 7000 mesurée à 100 Hz. En outre, le composite présente une activité électromécanique sous un champ électrique particulièrement faible. Par exemple, le copolymère P(VDF-TrFE-CTFE) se déforme de -1,5 % sous un champ électrique de 75 MV/m alors que pour la même déformation, le composite contenant 23 %v PANI n'exige qu'un champ électrique de 9,5 MV/m.

C-3.4 Composite à base de matériaux carbonés : CB, CNT, C-fibre, Graphite

Les nanoparticules carbonées sont de plus en plus utilisées en tant qu'additif dans les matrices polymères pour améliorer les propriétés, mécaniques, électriques et thermiques. Les nanoparticules carbonées sont en général conductrices ou au moins semi-conductrices d'où leur potentiel pour des applications électriques, comme par exemple : effet antistatique, décharge ou dissipation électrostatique, dissipation électromagnétique, transformation conductrice et amélioration de la constante diélectrique.

Le carbone peut être utilisé sous diverses formes : poudre de noir de carbone (CB pour l'acronyme anglais Carbon Black) qui est la forme la plus simple, feuillets de graphène ou multicouches de graphite, nanofibres de carbone (CF), nanotubes de carbone mono-paroi (SWCNT) ou en multi-parois (MWCNT). Comme ces particules vont être mélangées au sein de la matrice polymère, le paramètre le plus important et influant sur la globalité des propriétés est la compatibilité entre la matrice et la phase ajoutée, considérée en terme de dispersion, de distribution, d'interaction à l'interphase et de solubilité.

C-3.4.1 Composites au noir de carbone :

Les noirs de carbone ont une microstructure complexe multiéchelle. Ils se présentent sous forme d'agrégats, souvent peu compacts mais rigides, (la Fig. I-14) constitués d'un grand nombre de particules élémentaires de dimension caractéristique de l'ordre de la dizaine de nm.

Suivant la compacité de ces agrégats, on différencie les noirs de carbone en deux catégories : les CB *fortement structurés* et les CB *faiblement structurés*, la Fig. I-15. On conçoit bien que la percolation des agrégats impliquera une fraction de CB dépendant directement de leur compacité. Par ailleurs, la taille très faible des particules élémentaires, conduit à des distances interparticulaires moyennes elles aussi très faibles, ce qui favorise d'autres mécanismes de conduction que celle par contact direct. En effet, l'effet tunnel devient très important à ces échelles.

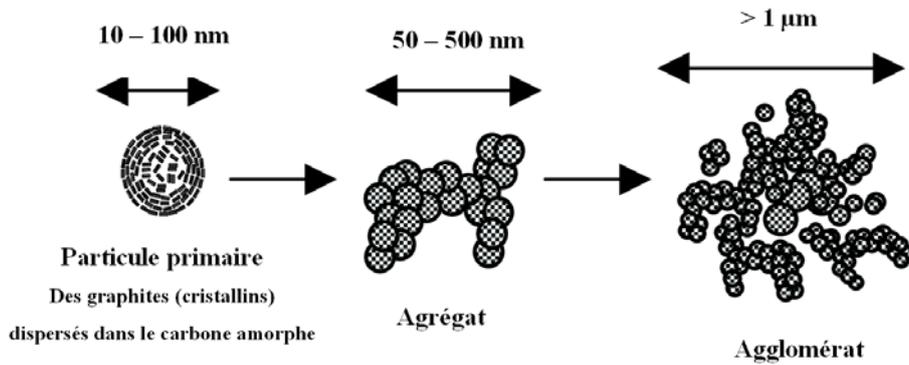


Figure I-14 : Schémas des différentes formes de CB : particule primaire, agrégats, et agglomérats [Acc1999].

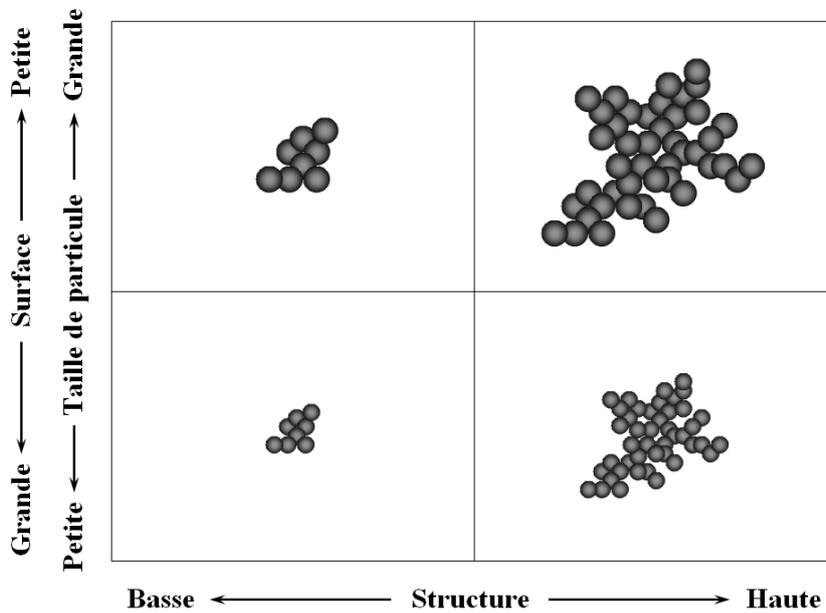


Figure I-15 : Visualisation schématique de CB selon la taille de particule primaire, la structure, et la surface spécifique [Acc1999].

Une théorie non-universelle a été proposée en considérant le comportement de la conductivité électrique d'un système composite polymère-CB [Bal1987], avec deux formes différentes de noirs de carbone (hautement et faiblement structurés). Le modèle montre que la valeur universelle $t = 2$ s'applique bien dans le cas général des noirs de carbone fortement structurés qui présente un seuil de percolation très faible. Au contraire, les noir de carbone faiblement structurés conduisent à un seuil plus élevé et présentent une valeur très élevée de t (jusqu'à $t = 6.4$) qui s'écarte notablement du comportement universel. Ce comportement s'explique par l'effet tunnel couplé à la percolation [Bal1987] [Rub1999] [Jag2001].

En augmentant le taux de particules conductrices tout en restant en dessous du seuil de percolation ($f < f_c$), la constante diélectrique augmente, comme nous l'avons vu précédemment. Ce phénomène peut être interprété sur la base de la polarisation interfaciale de Maxwell-Wagner entre les additifs et la matrice polymère [Yac1988] [Guy2009a]. Pour un film composite CB-PP de 300 µm,

Zois et al. ont trouvé un seuil de percolation vers 3,1 %v avec une constante diélectrique augmentée à $\varepsilon_r' = 32$, mesurée à 0,1 Hz, et des exposants critiques $s = 0,9$ pour la partie diélectrique et $t = 1,93$ pour la partie conductrice [Zoi2001]. De la même manière, les pertes diélectriques $\tan \delta$ augmentent, ce qui s'explique par la nature viscoélastique des composites [Nan2009].

Flandin et al. ont étudié l'influence du noir de carbone dans un système composite composé d'élastomère éthylène-octène et de noir de carbone. Ils ont analysé les relations entre comportement mécanique en traction et la conduction électrique *in situ* et ont montré une influence de la structure du noir de carbone agrégé [Fla2001].

C-3.4.2 Composites aux nanotubes de carbone :

Constitués d'un ou plusieurs feuillets de graphène enroulés les uns sur les autres pour former des cylindres (la Fig. I-16), les nanotubes de carbone montrent une meilleure conduction électrique que le CB, notamment lorsqu'ils sont de type multi-parois. Ils augmentent la constante diélectrique et l'activité électromécanique des polymères diélectriques EAPs [Par2008].

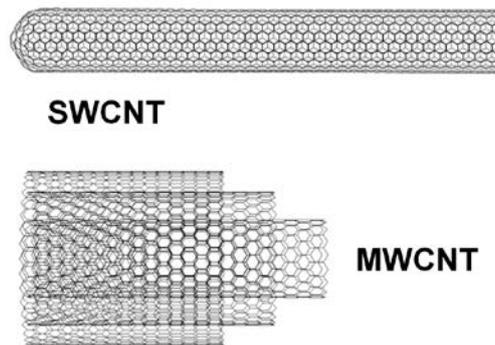


Figure I-16 : Nanotubes de carbone à mono-paroi SWCNT (haut) et à multi-parois MWCNT (bas).

Cependant, compte tenu de leur facteur de forme, ils sont difficiles à disperser dans la plupart des matrices. Selon la taille des nanotubes et leur dispersion dans le polymère, de très faibles seuils de percolation ont été obtenus, $f_c < 1$ %m ($\approx 0,5$ %v) [Ali2002]. Pour faciliter la dispersion, plusieurs études ont été menées sur les traitements ou modifications de surface des nanotubes [Cha2009] [Dat2008].

Des CNTs dispersibles ont été développés en greffant leur surface par des polymères. Des MWCNT recouverts de polypyrrole (PPy) ont montré une bonne dispersion dans la matrice diélectrique de Polystyrène (PS) [Yan2009]. Ce système composite présente des propriétés diélectriques stables ; la constante diélectrique vaut $\varepsilon_r' = 44$ à 100 Hz pour 10 %m (≈ 5 %v) MWCNT/PS avec de faibles pertes diélectriques $\tan \delta = 0,07$ et un seuil de percolation élevé $f_c > 10$ %m MWCNT.

C-3.4.3 Composites à nanofibres de carbone :

Les fibres de carbone (CFs) ont quasiment les mêmes caractéristiques électriques proches que les nanotubes de carbone sauf qu'elles sont beaucoup plus grandes (diamètre > 1 μm et longueur > 1 mm) et présentent une moindre conduction thermique et une résistance à la traction plus faible [Als2008]. Mais surtout à cause de leurs dimensions, les CFs sont donc moins intéressantes pour les micro-applications que les nanotubes de carbone. La modification et le traitement de surface sont également utilisés pour améliorer leur dispersion dans les matrices polymères [Lu2008] [Rim2002].

C-3.4.4 Composites à graphite ou graphène :

Le graphène est un cristal bidimensionnel (monoplan) des atomes de carbone dont l'empilement constitue le graphite, la Fig. I-17. André Geim et Kostya Novoselov furent les premiers, en 2004, à obtenir des couches de graphène à partir de graphite [Nov2004].

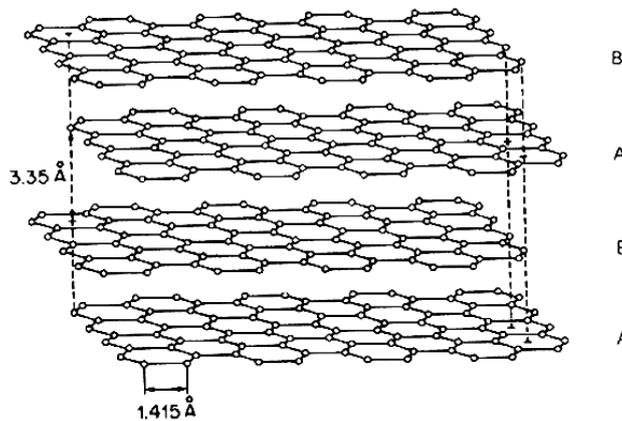


Figure I-17 : Le graphite est constitué d'empilement de couches de graphène.

Le graphite et le graphène renforcent énormément la résistance mécanique de la matrice polymère. He et al. ont élaboré un système composite de PVDF-graphite ayant une constante diélectrique élevée mais qui, malheureusement du point de vue des propriétés d'actionnement, s'accompagne d'un fort renforcement mécanique. À 20°C, le module d'Young de PVDF est passé de 1,5 GPa à 3 GPa avec 10 %m de graphite [He2008].

C-4 Autres voies d'améliorations

C-4.1 Structuration morphologique de matériaux

Une traction ou compression mécanique suffisante peut modifier la morphologie finale de certains polymères semicristallins comme le PVDF [Fur1989]. Des molécules ou des groupes fonctionnels dipolaires peuvent être orientés dans le sens du champ appliqué et créent une polarisation permanente d'origine piézoélectrique. Une élévation de la température rend généralement la transformation de phase plus facile.

C-4.2 Matériaux multicouches

Des multicouches de PP pur et de composite PP-CB ont été réalisées par la technique de coextrusion, la Fig. I-18. Le but est d'éviter la conduction électrique à travers l'épaisseur de multicouches grâce aux couches isolantes en PP pur [Xu2008a]. Par contre dans la direction d'extrusion, ce système composite multicouche PP/PP-CB donne un seuil faible de percolation et une faible résistivité électrique (inférieure à celle des monocouches de PP-CB).

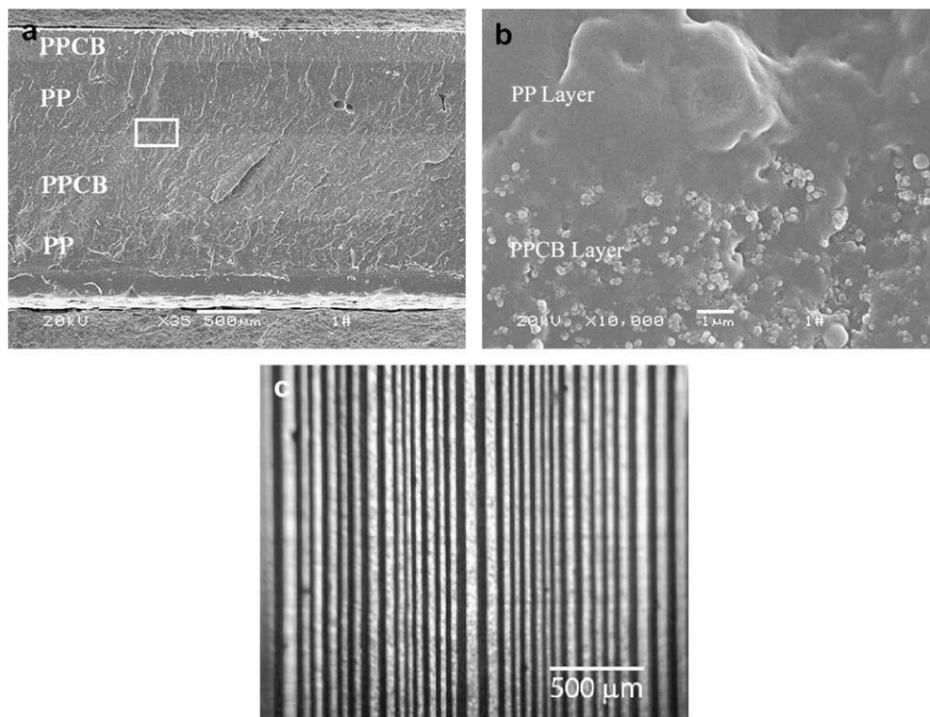


Figure I-18 : PP/PP-CB composites multicouches. (a) et (b) images de MEB d'un composite à 4 couches. (b) image à plus fort grandissement de la zone encadrée dans (a). (c) Observation en microscope optique polaire d'un composite à 64 couches [Xu2008a].

C-4.3 Composite à particules structurées

Les nanoparticules actives peuvent aussi être structurées, soit par un champ électrique soit par un champ magnétique. Dans une solution de polymère de faible viscosité, il est possible de répartir les nanoparticules (comme on le fait dans certains fluides électro-rhéologiques) sous forme de chaînes alignées agrégées, qui créent des chemins conducteurs par effet tunnel dans la même direction que celle du champ appliqué. Les matériaux sont ensuite figés par évaporation du solvant [Sch2002] [Pra2003].

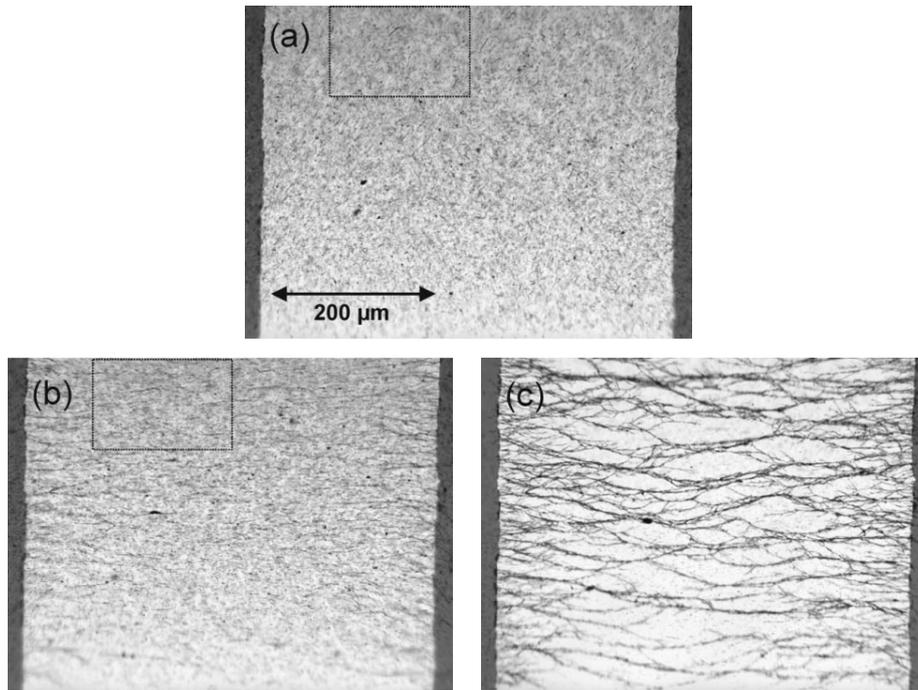


Figure I-19 : Réseau orienté de CNF formés dans la résine Epoxy après l'application d'une sollicitation électrique de 400 V/cm à 1kHz.

(a) Avant et après une sollicitation de (b) 1 minute, et (c) 30 minutes [Pra2003].

C-4.4 Synthèse de nouveaux polymères

La synthèse directe de nouveaux polymères permet un meilleur contrôle de leurs propriétés intrinsèques, une fois réglés les problèmes de reproductibilité. La synthèse de copolymères de PVDF permet ainsi d'obtenir de nouveaux polymères à propriétés alternatives [Ang2003] [Rol2004].

Ju-Yeon Lee et Eun-Ju Park [Lee2001] ont synthétisé de nouveaux polyuréthanes comportant différents nombres de groupements tricyanocyclopropylène. Le polyuréthane synthétisé est piézoélectrique avec un coefficient piézoélectrique transversal du film polymère corona-polarisé dans la gamme 1.3 – 2.0 pC/N.

C-5 Conclusion

L'objectif est d'élaborer des matériaux présentant de bonnes performances de transformation effective d'énergie électromécanique et donc de bonnes propriétés d'actionnement. Afin d'améliorer les performances électromécaniques, plusieurs techniques sont envisageables, faisant intervenir des modifications chimiques ou physicochimiques (copolymérisation et irradiation aux électrons), la diminution de la rigidité mécanique par l'ajout de plastifiants, ou encore l'élaboration de composites.

Les composites dont la deuxième phase peut être diélectrique ou conductrice sont élaborés afin d'augmenter la constante diélectrique. Cet ajout entraîne inévitablement un renforcement mécanique, ce qui ne favorise pas de grandes déformations mais peut néanmoins augmenter la densité d'énergie mécanique obtenue. Un paramètre important est la miscibilité ou la dispersibilité de la deuxième phase dans la matrice polymère.

Il est aussi possible d'intervenir sur la morphologie afin d'élaborer des matériaux structurés, des multicouches ou des composites à particules orientées. Les principales difficultés sont liées aux hétérogénéités des matériaux et à la reproductibilité d'élaboration.

Dans tous les cas, étant donné l'interconnexion des différentes propriétés, il faudra rechercher le meilleur compromis pour avoir les performances d'actionnement attendues.

D. Conclusion du chapitre I

Les EAPs électroniques sont de bons candidats pour l'intégration dans des systèmes microélectromécaniques (MEMS) avec des avantages remarquables, notamment la flexibilité, une fabrication simple et peu coûteuse et à basse température, par comparaison avec les matériaux inorganiques traditionnels (céramiques).

Les mécanismes à l'origine du couplage électromécanique sont essentiellement de trois types : (i) couplage linéaire avec le champ électrique appliqué pour les matériaux piézoélectriques (qui sont forcément au moins partiellement cristallins), (ii) comportement non linéaire (déformation quadratique avec le champ) pour les forces électrostatiques appliquées par les électrodes polarisées (effet extrinsèque au matériau) et enfin, (iii) comportement lui aussi quadratique dans les matériaux électrostrictifs. On peut remarquer que dans ce dernier cas, on ne dispose pas dans la littérature de modèles physiques décrivant les mécanismes physiques à l'origine de l'électrostriction.

Par ailleurs, dans le but d'augmenter l'efficacité du couplage électromécanique, plusieurs méthodes ont été utilisées, mais pour chacune d'elles apparaissent des avantages et des inconvénients. Les facteurs prépondérants qui contrôlent l'activité d'actionnement sont *a priori* la constante diélectrique, la rigidité mécanique. Il faut donc chercher à optimiser ces deux facteurs. L'utilisation de dispersion de particules lors de la mise en œuvre de nanocomposites, peut conduire à une augmentation significative de la constante diélectrique, mais aussi des constantes élastiques du matériau. Ces deux effets sont comme nous l'avons vu antagonistes.

C'est néanmoins la piste que nous avons retenue, à cause de la simplicité de mise en œuvre des matériaux et de la facilité à modifier plusieurs paramètres indépendamment les uns des autres (fraction volumique, facteur de forme). Le procédé d'élaboration relativement simple pourrait être transféré assez facilement à l'échelle industrielle.

Dans le prochain chapitre, nous présenterons les matériaux utilisés, le procédé d'élaboration optimisé, et également les techniques d'analyses expérimentales utilisées dans cette thèse.

Chapitre II :
Matériaux et Expérimentations

Chapitre II : Matériaux et Expérimentations

Introduction

Nous avons vu *au chapitre I* que la déformation électromécanique dépend principalement de la résistance mécanique et de la permittivité du matériau. L'objectif d'amélioration des performances électromécaniques nécessite *à priori* d'augmenter la permittivité ou/et de diminuer la résistance mécanique.

Ce chapitre traite de la matrice polyuréthane PU, de sa complexité structurelle puisque constituée de plusieurs phases, ce qui influence fortement les propriétés finales du polymère en tant qu'actionneur flexible. Nous présenterons des exemples d'EAP électroniques utilisant des PUs.

La matrice polyuréthane élastomère employée en tant que matrice principale est un polyuréthane à base de polyéther *Estane® 58888 NAT 021*, Lubrizol. L'incorporation dans cette matrice de deux types de nanoparticules conductrices avec deux facteurs de formes différents, soit d'une part une poudre de nano-sphères (0D) de noir de carbone et d'autre part des fibres longues (1D) de nanotubes de carbone, devrait permettre d'augmenter la constante diélectrique et donc les performances électromécaniques finales des composites. Les principaux protocoles de préparation des échantillons et les techniques de caractérisation utilisées seront présentés dans ce chapitre.

Détaillons tout d'abord les symboles et acronymes que nous utiliserons concernant la séparation de phases du PU, dans un souci de clarté et de simplicité.

| Abréviations | Signification de l'acronyme en ce qui concerne le polyuréthane |
|--------------|--|
| SS | Segments souples, formés par le macrodiol (longue chaîne aliphatique) |
| DSS | Domaines riches en segments souples |
| SR | Segments rigides, formés par le diisocyanate et le diol allongeur de chaîne |
| DSR | Domaines riches en segments rigides |
| T_g | La première T_g du PU à température la plus basse correspond aux DSS mais un PU possède plusieurs T_g (il faut aussi considérer celle des DSR) |
| T_g^{SS} | La T_g des SS seuls dans le polymère pur |
| T_g^{SR} | La T_g des SR seuls dans le polymère pur |
| T_m | La T_m est la température de fusion des DSR, se traduisant par des endothermes multiples à haute température |

A. Matériaux

Nous avons choisi pour cette thèse une matrice élastomère électroactive de type électronique qui présente des caractéristiques intéressantes en vue de son intégration dans des systèmes micro-électromécaniques (MEMS). Les performances électromécaniques seront évaluées sur la matrice pure et sur les composites obtenus après l'incorporation de nanoparticules conductrices.

A-1 La matrice Polyuréthane PU

Parmi les polymères électroactifs électroniques, l'élastomère PU est de plus en plus utilisé grâce aux caractéristiques intéressantes dépendantes des compositions initiales variées qui peuvent conduire à un élastomère très souple (dureté de 20A) ou un plastique très rigide (dureté de 75D). Au sein du laboratoire LGEF de l'INSA de Lyon, certains PUs ont été envisagés pour les applications en actionnement et en récupération d'énergie.

A-1.1 Généralités sur les élastomères PU

Les élastomères PU ont des avantages tels que des modules mécaniques variables, une haute résistance chimique et à l'abrasion, des propriétés mécaniques et élastiques réversibles à grande déformation et une bonne biocompatibilité avec le sang et les tissus.

Dès les années 1960 pendant l'essor des industries pétrochimiques, de nombreux PUs ont été fabriqués en masse et largement étudiés [Sch1960] [Ote1963]; des caractéristiques uniques ont été mises en évidence notamment pour les copolymères à blocs constitués de deux segments ayant chacun des caractéristiques très différentes (polarisabilité et solubilité). Le schéma de la Fig. II-1 présente deux segments intégrés dans la chaîne PU créant deux types de domaines : domaines riches en segments rigides (DSR) et domaines riches en segments souples (DSS).

Les propriétés intrinsèques d'un PU dépendent de plusieurs facteurs notamment la composition individuelle et la longueur des segments [Li1996] [Nak1996] [Eli2008], la séquence de la distribution de longueur de chaînes et la masse moléculaire du PU synthétisé, la nature chimique des unités composées [Che1983], les réticulations physiques entre chaînes et segments [Pai1975], la morphologie à l'état solide, le degré de cristallinité des deux segments [Li1996], mais également l'histoire thermique [Leu1986] [Kob1992] [Lai2006] et même la méthode de synthèse [Pet1991] [Pri2009]. Des variations compositionnelles et les conditions opératoires sont connues pour affecter le degré de séparation de phases, en créant des domaines de différents types, et donc affectent les propriétés globales [Mil1985].

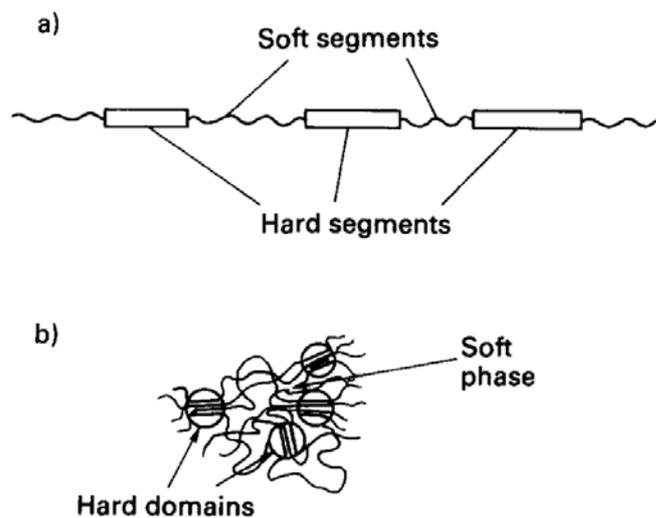


Figure II-1 : Schéma représentant (a) la structure d'une chaîne PU segmentée en copolymère à blocs, souple et rigide, et (b) la séparation en deux domaines de phases dans la totalité du matériau polymère [Pet1991].

A température ambiante, au dessus de la température de transition vitreuse (T_g) des SS, ceux-ci bougent facilement et les PUs se comportent comme du caoutchouc avec des propriétés élastomères. Par contre, en dessous de T_g et de T_m (température de fusion des SR), ces derniers assurent la stabilité dimensionnelle du PU [Kou1970].

A-1.2 Synthèse de l'élastomère polyuréthane

La structure du polymère dépend fortement de la méthode de synthèse, des constituants initiaux et de leur réactivité. L'élastomère PU consiste en trois composants : un diisocyanate, un diol présentant une longue chaîne aliphatique (polyéther ou polyester en général) qui est appelée également « polyol » et un diol allongeur de chaîne. Plus précisément les groupes chimiques fonctionnels, diisocyanate et allongeur de chaîne s'arrangent en SR, tandis que la longue chaîne de diol constitue les SS au sein du PU. La synthèse peut s'effectuer de deux manières : la technique dite "de prépolymère" ou la méthode directe, Fig. II-2. La technique de prépolymère en deux étapes est en général utilisée pour synthétiser le PU segmenté car celle-ci facilite le contrôle de la distribution des segments rigides.

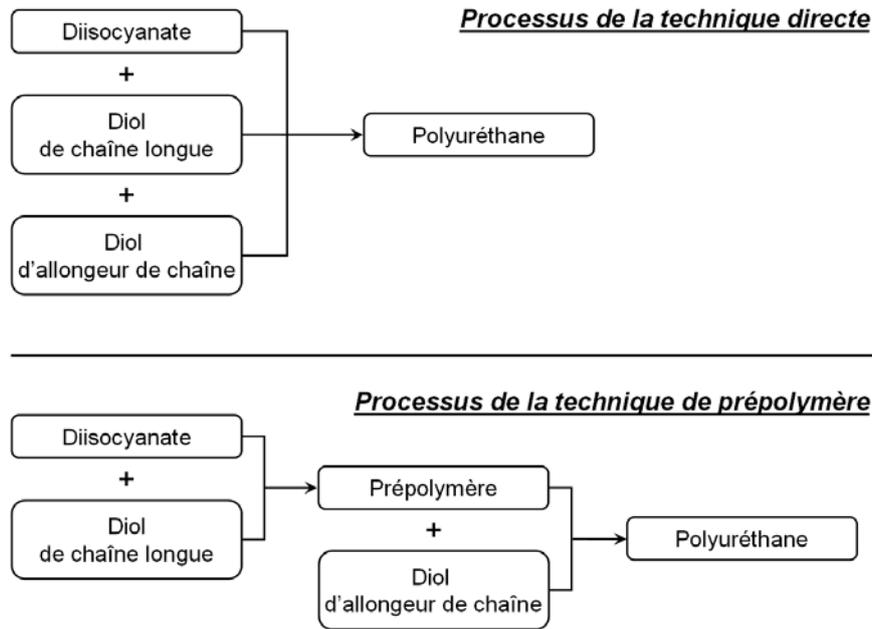


Figure II-2 : Schéma représentant les processus courants pour synthétiser l'élastomère PU : la technique directe et la technique "des prépolymères" (Figure créée à partir de [Pet1991]).

La fraction massique de SR dans le PU synthétisé peut être calculée à partir du nombre de moles des composants initiaux :

$$SR(\%m) = \frac{(n+1)M_{DI} + nM_{DO}}{(n+1)M_{DI} + nM_{DO} + M_{SS}} \times 100 \quad \text{II-1}$$

où n est le nombre de moles du diol et M_i est la masse molaire des composants : Segments Rigides (SR), Segments Souples (SS) dont le diol à chaîne longue ou macrodiol, diol (DO) allongeur de chaîne, et diisocyanate (DI) [Kor2006].

Les conditions opératoires affectent énormément la structure et la masse moléculaire du PU segmenté. Comme les composants du diisocyanate et du polyol sont immiscibles en général, la réaction s'effectue à l'interface. Cette incompatibilité conduit à une hétérogénéité structurelle, un changement de la longueur moyenne des segments rigides, une modification de la séparation de phases pendant le processus, et une diminution de la solubilité dans le solvant [Lym1960] [Xu1983] [Che1983] [Xu1987] [Pet1991].

A-1.3 Morphologie et Relation propriété-structure du polyuréthane segmenté

La séparation de phases joue un rôle très important affectant fortement les propriétés finales des produits. Le contrôle et l'optimisation de la morphologie sont donc essentiels. Une connaissance approfondie est cruciale pour comprendre la relation propriété-structure. La complexité du copolymère à blocs PU qui s'organise en phases hétérogènes vient de la présence de liaisons hydrogènes uréthane-

uréthane et uréthane-éther, de la cristallisation, de l'association secondaire de phases partiellement démixées, et de la sensibilité thermique des phases.

Dans une première étape, la morphologie du PU est contrôlée par la nature chimique des éléments initiaux, la masse molaire et la distribution des segments, la réticulation, et le degré de ramification. Dans la deuxième étape, la morphologie est contrôlée par l'orientation des chaînes en trois dimensions et la cristallinité selon les conditions de mise en œuvre.

A-1.3.1 Segments souples (SS)

Le macrodiol de chaîne longue aliphatique joue le rôle du segment souple qui contrôle en général les propriétés à basse température du PU notamment les propriétés mécaniques. La structure, la masse molaire, et l'isotropie de phase orientée influent aussi sur les propriétés du PU. Dans la plupart des PUs commerciaux, le polyol utilisé est soit un polyéther soit un polyester pour synthétiser des PUs segmentés et a une masse molaire pouvant varier dans une grande gamme: 500 à 5000 g/mol. Les PUs à base de polyéther montrent un plus haut degré de séparation de phase que ceux à base de polyester, compte tenu de la plus grande incompatibilité du polyéther avec le diisocyanate [Che1982]. Velankar et Cooper ont trouvé par analyses DSC (Differential scanning calorimetry) et SAXS (Small angle x-ray scattering), que des PUs synthétisés à partir de polyester de masse molaire faible comprise entre 830 et 1250 g/mol ne conduisent pas à une séparation de phases [Vel1998]. Par contre, dans le cas d'un polyester à haute masse molaire comprise entre 2000 et 3000 g/mol, les PUs synthétisés présentent effectivement *une séparation de phases*. En outre, la longueur de chaîne du polyol influe sur le temps de relaxation et la viscosité.

A-1.3.2 Segments rigides (SR)

Formés par des diisocyanates et des allongeurs de chaîne, les SR constituent des phases non-résilientes à température ambiante: soit cristallines, semicristallines ou vitreuses, qui jouent le rôle d'agent réticulant dans la matrice de SS. Les domaines riches en SR (DSR) ont des tailles de l'ordre de quelques nm à quelques dizaines de nm [Lai2004]. La forte polarité due aux liaisons hydrogène conduit à une forte interaction physique intermoléculaire.

Les composants utilisés comme allongeur de chaîne peuvent conduire à différentes interactions intermoléculaires et ont donc un rôle sur la morphologie des PUs. Blackwell et al. ont étudié des systèmes de PUs avec plusieurs types d'allongeur de chaîne et ont trouvé que les SR du 4,4'-méthylènebis (phényl isocyanate) (MDI) et du 1,4-butane diol (BDO) sont les plus cristallisables [Bla1981] en raison de leur structure symétrique affectant fortement la cristallinité des SR, comme le montre la Fig. II-3 (b).

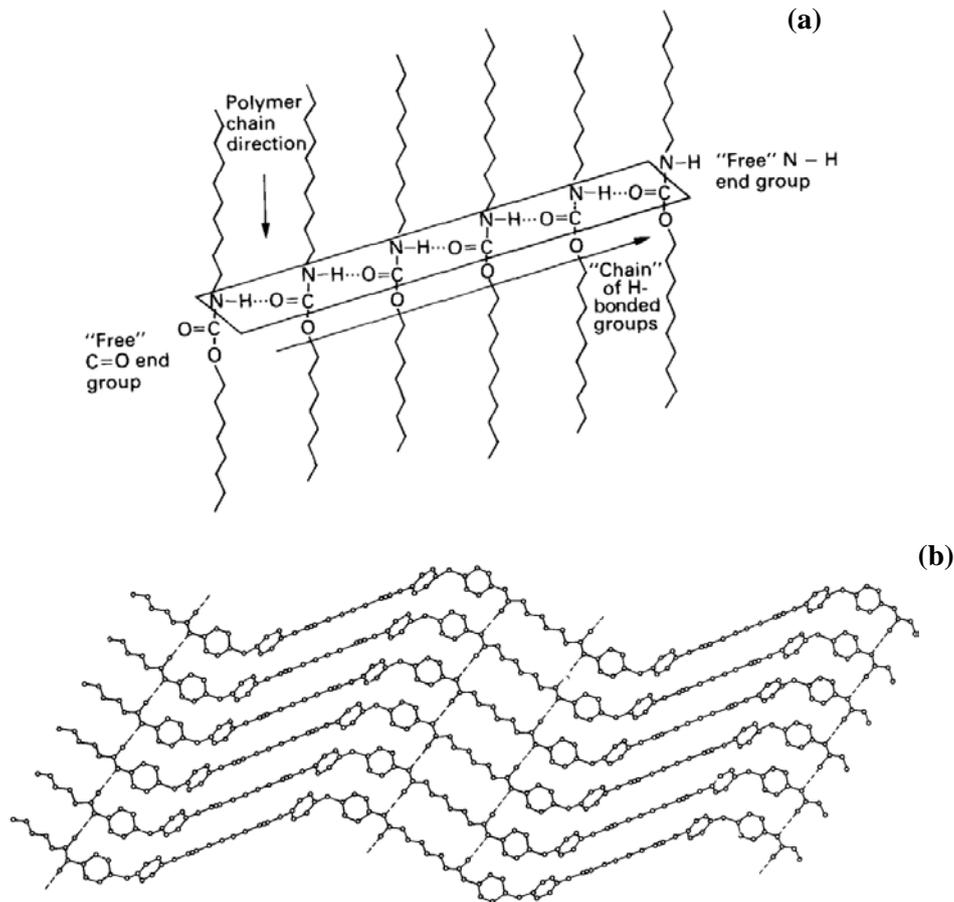


Figure II-3 : Illustration schématique des chaînes et des liaisons hydrogènes de
 (a) uréthane (Figure adoptée de [Pet1991] selon l'originale de [Col1988]), et
 (b) de SR de MDI-BDO assemblés en forme de « V »,
 (Figure modifiée par [Pet1991] selon l'originale de [Bla1982]).

A-1.3.3 Liaisons hydrogène

Elle est la plus forte liaison physique secondaire, formée entre un donneur protonique et un accepteur protonique. Dans un PU, l'unité uréthane est constituée du groupe N-H jouant le rôle de donneur protonique et du groupe C=O jouant le rôle d'accepteur protonique, comme l'illustre la Fig. II-3(a). De plus, au sein des SS, le -O- dans un polyéther ou le C=O dans un polyester peuvent fonctionner également comme un accepteur secondaire.

De manière générale, la séparation de phase est liée à l'interaction moléculaire entre les uréthanes. On fait l'hypothèse que si la liaison hydrogène n'existe que dans le DSR, la séparation de phase se produit complètement. Par contre en réalité, les chaînes forment des liaisons hydrogène également entre l'uréthane et l'éther ou l'ester, l'interaction interphase augmente et donc la composition des phases évolue. Dans ce cas, la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) peut être une analyse sensible pour caractériser les liaisons hydrogènes [Hwa1984b].

Hwang et ses collègues ont synthétisé des molécules MDI-BDO de différentes longueurs, sans SS, pour faire varier le niveau de séparation de phases des PUs [Hwa1984b]. Lorsqu'on augmente la

longueur des chaînes, la diffraction des rayons-X (WAXS) montre que la cristallinité des SR diminue et l'analyse FTIR confirme que l'intensité des liaisons hydrogène diminue.

Par ailleurs, Born et ses collaborateurs ont montré que suivant l'allongeur de chaîne (diol) utilisé, la compacité du cristal est plus ou moins grande. Les SR contenant un nombre pair de CH_2 sont plus compacts que les autres (voir Fig. II-4). De même, la température de transition vitreuse de la phase amorphe de ces composés est plus élevée que dans le cas d'un nombre impair de CH_2 [Bor1982]. La réticulation par les liaisons hydrogène est donc plus efficace dans le premier cas (nombre pair de CH_2), ce qui influence toutes les propriétés physiques.

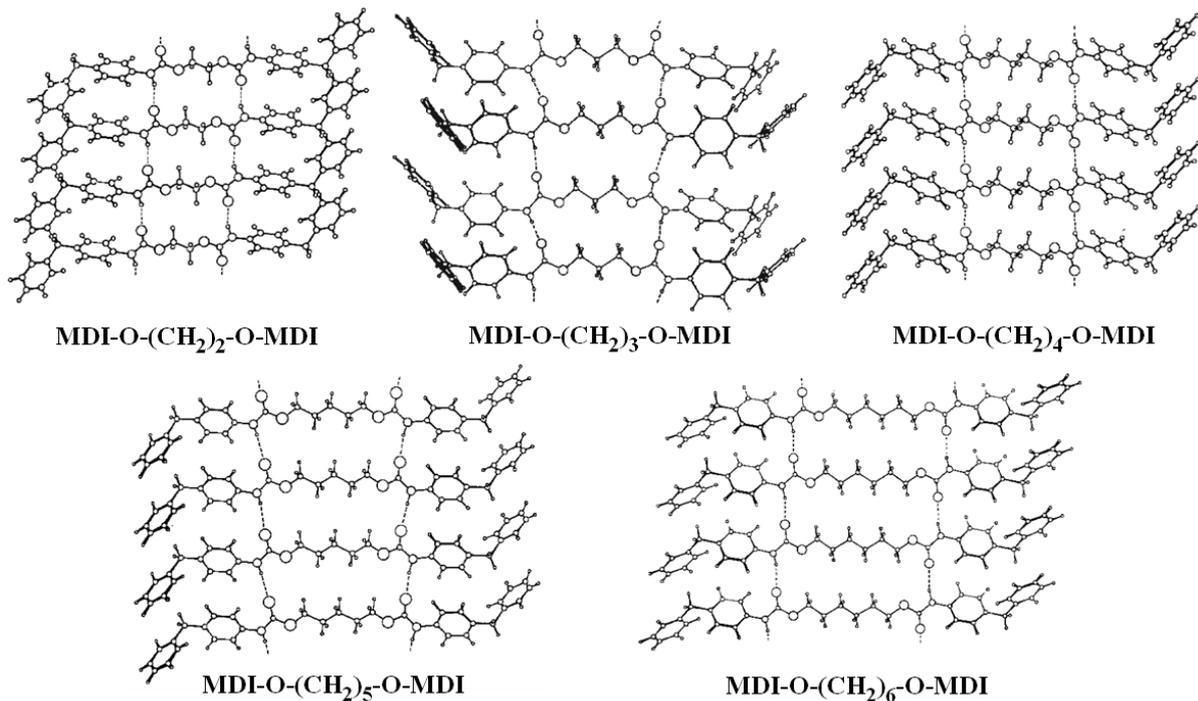


Figure II-4 : Influence des liaisons hydrogènes entre SR contenant différents allongeurs de chaîne (diols) sur la compacité de leur arrangement, suivant le nombre pair et impair de groupes CH_2 des diols [Bor1982].

A-1.3.4 Caractérisations morphologiques de la séparation de phases du PU

Même dans le cas d'une séparation complète de phases (équilibre atteint), il y a toujours une interface plus ou moins large ayant des gradients de propriétés intermédiaires entre celles des deux phases. Les SS contribuent à la forte élongation et au côté élastique réversible tandis que les SR contribuent au fort module et à la résistance mécanique. L'épaisseur de cette couche intermédiaire est le témoin du degré de séparation de phases et peut être étudiée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) [Leu1986], par diffusion des rayons-X aux petits angles (SAXS) [Kob1986], par diffusion des neutrons aux petits angles (SANS) [Mil1984], par diffusion de la lumière aux petits angles (SALS) [Kob1983], ou encore par résonance magnétique nucléaire (NMR) [Ass1977].

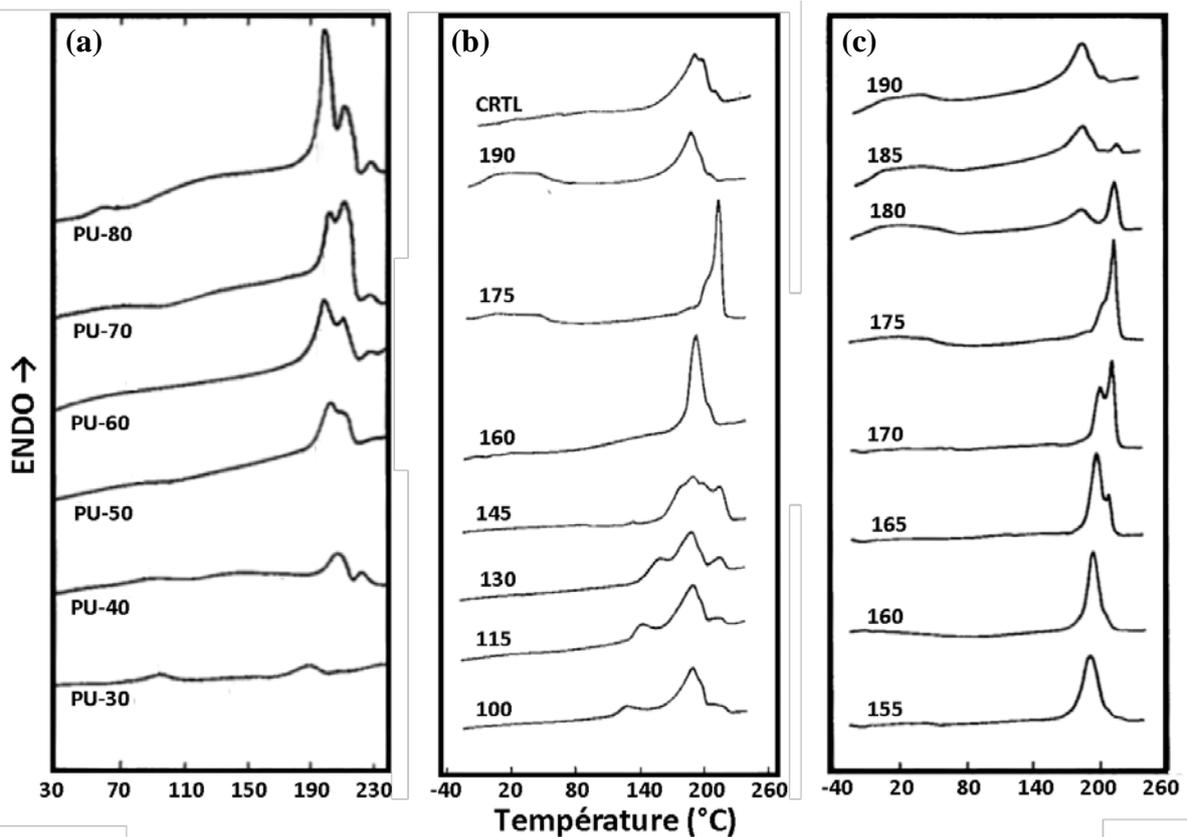


Figure II-5 : (a) DSC à 20 °C/min des échantillons PU-XX traités à 180 °C pendant 5 min. XX indique la fraction de SR comprise entre 30 et 80 %m [Kob1992]. (b) DSC à 40 °C/min des PU-50 recuits à différentes températures avec (c) une évolution précise de la séparation et/ou de la réorientation de phases en fonction de la température de recuit [Leu1986].

Koberstein et ses collègues ont montré l'influence de la fraction massique de SR sur la microstructure par DSC, dans un PU de type MDI-BDO/PPO-PEO, P(oxypropylène)- encapsulé avec du poly(oxyéthylène) [Kob1992]. Des endothermes multiples ont été observés par DSC sur des PUs comprenant plus de 50%*m* de SR. Quand le taux de SR augmente, la chaleur de fusion des DSR augmente, comme le montre la Fig. II-5(a). De plus, les endothermes correspondant à la fusion des phases cristallines des DSR sont très dépendants de la température de recuit [Leu1986] ainsi que du temps de recuit [Sai2001], ce qui confirme que la phase cristalline n'est pas à l'équilibre. Les thermogrammes du PU de type MDI-BDO/PPO à 50 %*m* de SR sont présentés dans les Fig. II-5(b) et (c) en fonction de la température de recuit.

L'endotherme total de fusion des SR purs a pu être estimé à 48,15 J/g par Koberstein [Kob1992], à 94,20 J/g par Cameron et ses collègues [Cam1982] et une autre valeur de 151 J/g Par Kajiyama et ses collègues [Kaj1970].

Enfin, certaines techniques d'imagerie peuvent renseigner sur la topographie de la séparation de phase dans des copolymères ou des mélanges de polymères. C'est notamment le cas des observations par microscopie à force atomique (AFM) lorsque qu'il existe une forte différence de rigidité entre les phases. [ODr2010] [Wan2010].

A-1.4 Propriétés électromécaniques du polyuréthane

Les propriétés électromécaniques et l'électrostriction de films minces polyuréthane ont été rapportées pour la première fois en 1994 par Ma et al. [Ma1994], après la découverte de propriétés similaires dans des PVDF [Fur1989] et à peu près en même temps que dans les nylons 7 et 11 [Tak1991] [Sch1992] [Gao2000]. Ma et al. ont pensé que les performances du PU pouvait être améliorées si on le polarisait en l'étirant préalablement comme c'est effectué pour les PVDF afin *si possible* d'orienter les dipôles et d'établir une polarisation permanente intrinsèque dans la phase cristalline. Les déformations obtenues ont été comparées à celle induite par la contrainte de Maxwell estimée théoriquement, ce qui a permis de conclure que le polyuréthane testé était électrostrictif [Ma1994]. Le PU montre des performances électromécaniques très intéressantes sous un faible champ électrique appliqué.

En 1995, Jayasuriya et ses collègues ont étudié le comportement ferroélectrique d'un polyuréthane à base de prépolymère uréthane linéaire aromatique [Jay1995]. Ce comportement a ensuite été comparé à celui des céramiques conventionnelles et des autres polymères ferroélectriques connus [Zha1997] [Kli1997] [Su1998] [Fuk2000] [Li2004]. Ainsi plusieurs PUs commerciaux ont été mis en évidence pour leurs propriétés électrostrictives [Gui2003] [Gui2005] [Dia2005a] [Dia2005b] [Dia2006] [Gui2006] [Guy2009a] [Leb2009] [Guy2011a] [Guy2011b]. Quelques coefficients apparents de déformation en épaisseur (M_{33}) et autres propriétés sont rassemblés dans le Tableau II-1. Les interactions interchaînes sont illustrées dans la Fig. II-6.

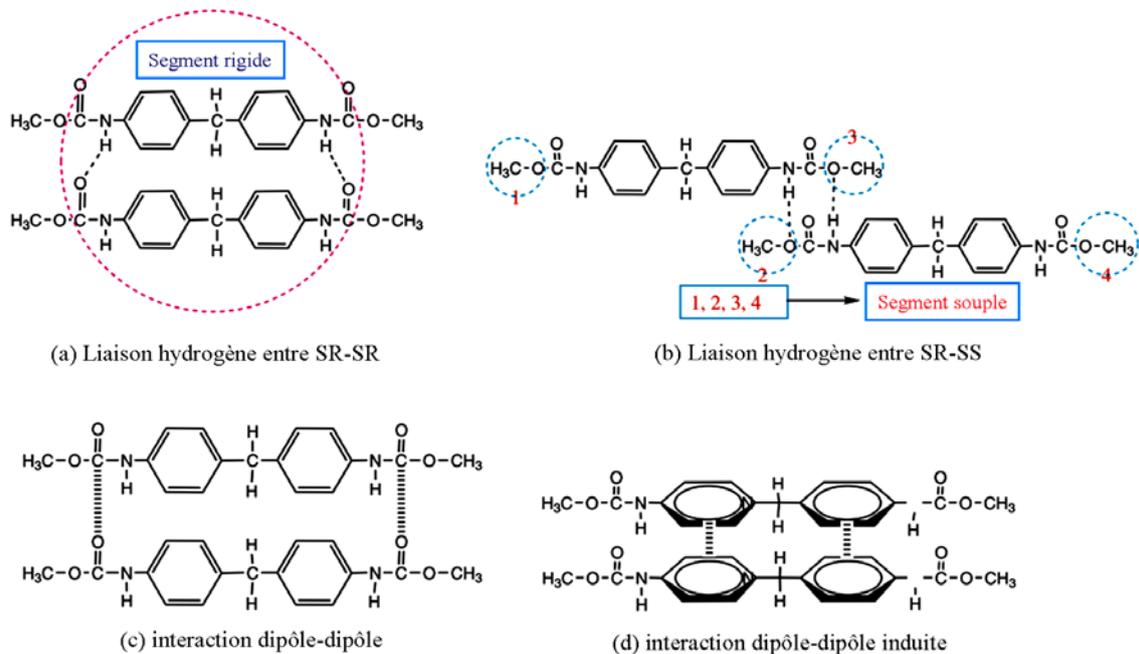


Figure II-6 : Les interactions possibles dans le cas d'un polyuréthane à base de MDI [Zha2010].

Tableau II-1 : Caractéristiques et performance électromécanique de certains PUs électroactifs.

| PU (SR/SS) <i>Nom commercial</i> | Densité (g/cm ³) | Epaisseur (μm) | Y (MPa) | F (Hz) | ϵ_r | $-M_{33} \times 10^{-18}$ (m ² /V ²) | Réf. |
|---|---------------------------------|--------------------------------|-----------------|-------------------|------------------|--|------------------------|
| MDI-BDO POTM1000 | 1,099 | 75 | 20,3 | 2k | 7,2 | 32,2 | [Gui2003] |
| MDI-BDO POTM2000 | 1,092 | 81 | 33,8 | 2k | 6,1 | 9,4 | [Gui2003] |
| MDI-DMPD* POTM2000 | 1,080 | 76 | 7,2 | 2k | 7,8 | 74,6 | [Gui2003] |
| | 1,130 | 56 | 27,9 | 2k | 7,1 | 16,3 | [Gui2003] |
| MDI-BDO POTM1000 <i>Dow 2103-80AE</i> | | 2000 | 30 [†] | 10 | 6,7 [†] | 2 [†] | [Su1997] |
| | | 150 | 30 | 0,005 | 6,8 | 17 | [Lam2004] [Lam2005] |
| MDI-BDO PEA | | 55 | 3,6 | 0,36 | 8,8 | 707 | [Dia2005a] |
| Isofurane DI-BDO PEGA | | 60 | 15 | 0,05 [†] | 7,0 | 1700 | [Dia2005b] |
| Isofuran DI-BDO P(capolactone)diol | | 49 | 52 | 0,02 [†] | 9,7 | 1228 | [Dia2008] |
| <i>Dow Deerfield PT6100S</i> | | 25 | 17 | 250 | | 26 | [Ma1994] [Pel2000] |

* DMPD = 2,2-diméthyl-1,3-propanediol, PEA = polyéthylène adipate.
[†] Des valeurs adaptées.

On a bien sûr encore voulu améliorer encore les propriétés diélectriques et aussi les performances électromécaniques, notamment par l'élaboration de composites à matrice polyuréthane. Les composites à base de PU et de métaux [Guo2009] [Guy2009b], de céramiques ferroélectriques [Sak1999], d'organo-argile [Nam2005], et même de sel inorganique [Zoi2004], conduisent à une augmentation de la constante diélectrique et parfois même de la constante piézoélectrique. Parallèlement, on a essayé de modifier chimiquement la chaîne polymère de PU pour synthétiser des chromophores piézoélectriques en copolymère [Lee2001] et ainsi utiliser le macrodiol contenant des groupes ioniques et acides en tant que segment souple [Shi2000].

A-1.5 La matrice polyuréthane thermoplastique

L'élastomère polyuréthane étudié est un copolymère à blocs de forme complexe, comme le montre le schéma de la Fig. II-7 représentant la structure moléculaire d'une chaîne PU aromatique constituée de diisocyanate de 4,4'-méthylène diphenyle (MDI), de diol de butylène (BDO) et de poly(tetraméthylène oxide) (PTMO). C'est un exemple de PUs parmi les quelques 5000 formes concevables à partir de différents composés existants sur le marché mondial.

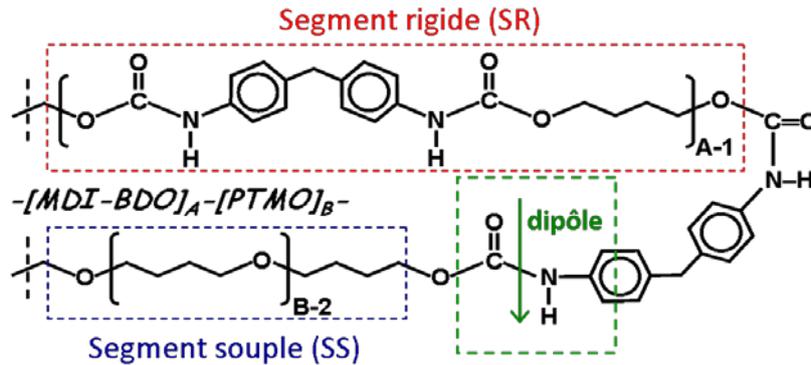


Figure II-7 : Polyuréthane aromatique PU (MDI-BDO) à base de SS de polyéther linéaire PTMO ayant des unités uréthanes à grand moment dipolaire

A-1.5.1 Matrice polyuréthane principale

L'Estane[®] 58888 NAT 021 fourni par Lubrizol, matrice polymère principale pour la thèse, se présente sous forme de granules transparents. Ce polyuréthane thermoplastique aromatique à base de polyéther, étudié au LGEF depuis 2006, montre une bonne performance électromécanique, Fig. II-8, [Gui2006] [Pet2008] [Gui2009] et aussi de bonnes propriétés magnétoélectriques lorsqu'il est utilisé sous forme de composites avec des poudres métalliques [Guy2009b].

Le PU pur et ses composites à nanoparticules conductrices peuvent montrer une grande déformation électromécanique pour un champ électrique faible mais cette déformation montre toujours une saturation à champ fort [Gui2006] [Gui2009]. Le PU a également été testé pour des applications de récupération d'énergie [Guy2009a] [Leb2009].

Il est vite apparu que la reproductibilité d'élaboration des films PU constituait en soi un problème très important. Les facteurs suivants ont une forte influence : l'homogénéité et la viscosité des solutions, la dispersion des nanoparticules, la méthode de réalisation des films, et par conséquent l'épaisseur du film obtenu après séchage. L'optimisation des différentes étapes sera présentée dans la partie B de ce chapitre II, Préparations et Optimisation de protocole.

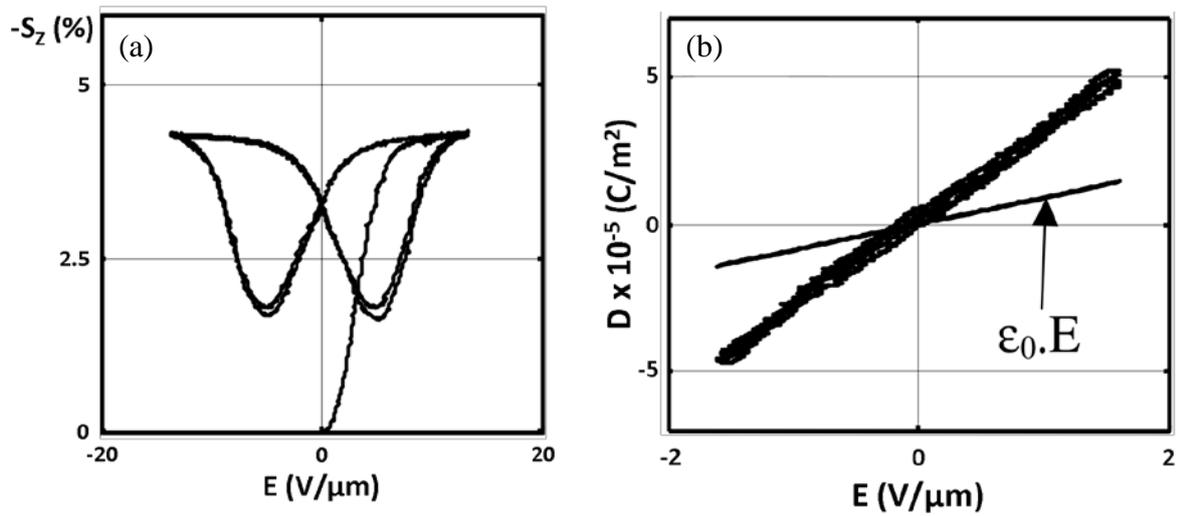


Figure II-8 : Activité électromécanique du PU 58888 (a) la déformation S_z d'un film de 95 μm d'épaisseur et (b) le déplacement électrique D d'un film de 50 μm d'épaisseur représentant son comportement diélectrique linéaire à champ faible [Gui2006].

A-1.5.2 Polyuréthanes à différents taux de SR

Afin d'étudier l'influence du taux de SR et SS sur les propriétés électromécaniques de deux PUs voisins, synthétisés à partir des mêmes composés chimiques de base mais avec différents pourcentages de SR, les PU suivants ont été choisis : l'*Estane X-4977 NAT 039* ayant une dureté faible de 75 Shore A et l'*Estane ETE60DT3 NAT 022* ayant une dureté forte de 60 shore D, également fournis par Lubrizol. Les propriétés physiques importantes sont présentées dans le Tableau II-2.

Tableau II-2 : Propriétés physiques des trois polyuréthanes thermoplastiques aromatiques à base de polyéther de Lubrizol [Est].

| | | Estane X-4977 NAT 039 (MDI-BDO) / POTM 2000 | | Estane 58888 NAT 021 (MDI-BDO) / POTM 1000 | | Estane ETE60DT3 NAT 022 (MDI-BDO) / POTM 1000 | |
|-------------------------------------|--------------|---|-------------------|--|-------------------|--|-------------------|
| Dénomination utilisée ici | | PU75A | | PU88A | | PU60D | |
| Propriétés physiques | Unité | Valeur | Méthode | Valeur | Méthode | Valeur | Méthode |
| Gravité spécifique | | 1,07 | ASTM D-792 | 1,13 | ISO 2781 | 1,17 | ASTM D-792 |
| Dureté | Shore | 75A | ASTM D-2240 | 88A | ISO 868 | 60D | ASTM D-2240 |
| Module d'Young* | MPa | 13 | Traction statique | 33 | Traction statique | 201 | Traction statique |
| Résistance à la rupture | MPa | 34,5 | ASTM D-412 | 38 | ISO 527-3/5/500 | 53,8 | ASTM D-412 |
| Elongation à la rupture | % | 700 | ASTM D-412 | 640 | ISO 527-3/5/500 | 460 | ASTM D-412 |
| T_g (par DSC) | °C | -68 | Lubrizol | -45 | Lubrizol | -18 | Lubrizol |
| T_m (par DSC) | °C | 136 | Lubrizol | 140 | Lubrizol | 161 | Lubrizol |
| Caractéristique particulière | | <i>Haute transmission de vapeur avec faible gonflement de l'eau. Propriétés élastiques excellentes à basse température.</i> | | <i>Propriétés physiques excellentes, résistance à l'hydrolyse, transparence et performance à basse température, large fenêtre d'extrusion.</i> | | <i>TPU rigide avec large fenêtre d'extrusion et bonne stabilité de fusion, flexibilité à basse température, haute transparence, stable aux UV.</i> | |

* Testé en traction statique par une vitesse de tirage fixe de 24 mm/min sur des films minces à 50 µm.

A-2 Nanoparticules de carbone conductrices ou semi-conductrices

Afin d'améliorer la performance électromécanique en réalisant des composites par incorporation de nanoparticules conductrices, nous avons choisi deux types de nanoparticules très connues ayant deux facteurs de forme différents : noir de carbone (CB) et nanotubes de carbone (CNT). Si on considère les particules de CB comme ponctuelles, elles ont une dimension nulle (0D). De même, si on considère que les nanotubes sont rectilignes, ils ont une dimension unité (1D). Ces considérations ne prennent pas en compte ni les effets d'agglomération du CB, ni la flexibilité des CNT.

A-2.1 Noir de carbone

Les noirs de carbone (Carbon Black, CB) sont des matériaux classiques fabriqués au niveau industriel depuis très longtemps. Une découverte importante a été le renforcement mécanique obtenu en l'ajoutant à du caoutchouc afin de prolonger la longévité des pneus. Ils permettent d'améliorer les propriétés électriques et diélectriques, et rendent conductrices des matrices isolantes.

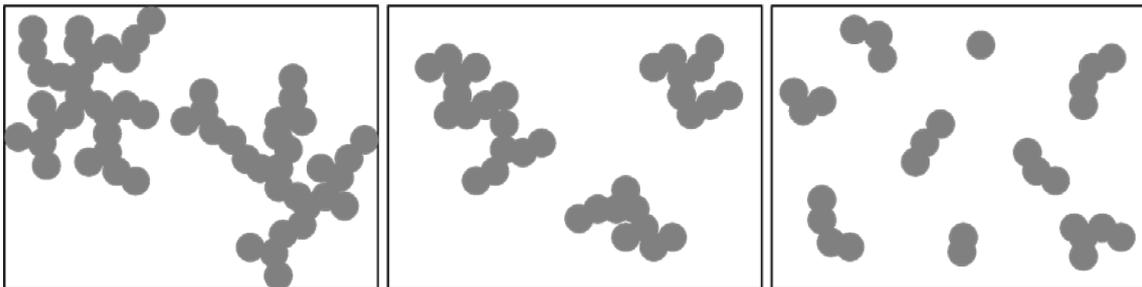


Figure II-9 : Trois niveaux de structures d'agrégats du noir de carbone ayant une même particule primitive ; (a) fortement structurés, (b) moyennement structurés, et (c) faiblement structurés.

A-2.1.1 Renforcement mécanique et structure des noirs de carbone

La qualité du renforcement dépend toujours de la structure physique et des propriétés mécaniques des matériaux renforçants. Les CB peuvent être sous plusieurs formes, dépendant de la méthode de production et de l'origine du matériau de départ, qui contrôlent la composition finale, la taille des particules, et la facilité à se grouper sous forme d'agrégats. Les noirs se caractérisent par différentes structures : on dit qu'ils sont "fortement structurés", "moyennement structurés", ou "faiblement structurés", (Fig. II-9).

Les CB commerciaux de type fortement structurés sont les plus fréquemment utilisés et conduisent à un renforcement mécanique important. Afin d'estimer le renforcement de la matrice polymère par ajout de CB, plusieurs modèles ont été proposés (Fig. II-10). La fraction incorporée, la taille de la particule individuelle de CB, la taille d'agrégats, le réseau d'agrégats, et l'interaction polymère – CB sont des paramètres ayant une influence remarquable [Hei2002].

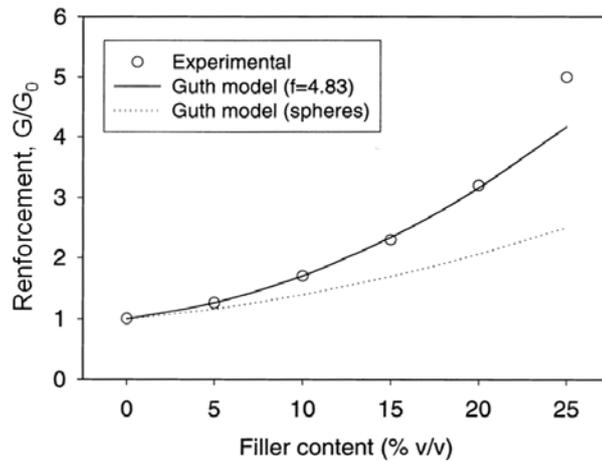


Figure II-10 : Renforcement de la matrice élastomère d'éthylène – octène par du CB : résultats expérimentaux et estimés à partir du modèle de Guth [Fla2001].

A-2.1.2 Rôle des nanoparticules conductrices sur les propriétés diélectriques

Des composites diphasiques à matrice polymère résistive et noir de carbone ont été élaborés pour produire des composants conducteurs et antistatiques. Ces composites sont des systèmes potentiellement percolant. Comme pour les propriétés mécaniques, le phénomène de percolation dépend du type de CB et de la structure [Bal1987] [Acc1999] [Ahn1999] [Hei1995]. Toujours pour un système homogène, le phénomène de percolation peut être modélisé par la loi théorique de percolation au voisinage du seuil de percolation [Fla1999a] [Fla1999b], comme vu *au chapitre I*. Avant le seuil de percolation, la conductivité électrique augmente lentement, la Fig. II-11, ainsi que la constante diélectrique du système qui dépend aussi de la fraction de CB [Zoi2001].

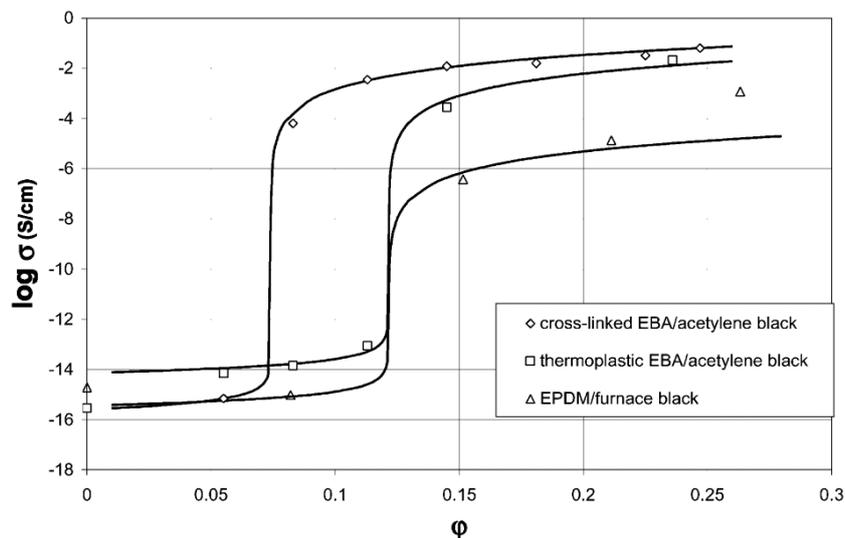


Figure II-11 : Trois composites montrant trois comportements à la percolation différents [Jag2001].

Cameron et ses collègues ont rapporté qu'il était possible d'obtenir une très forte constante diélectrique près du seuil de percolation de systèmes composites polymère CB [Cam2004], comme d'autres travaux l'avaient prévu et observé [Fla1999b].

Ils ont réalisé un actionneur de haute efficacité et de grande force. En traçant les courbes correspondant aux équations I-37 et 38, on détermine pour chaque système une droite dont la pente donne l'exposant critique et le seuil de percolation, qui nous renseigne sur la morphologie intrinsèque des particules de CB dans la matrice polymère, la Fig. II-12.

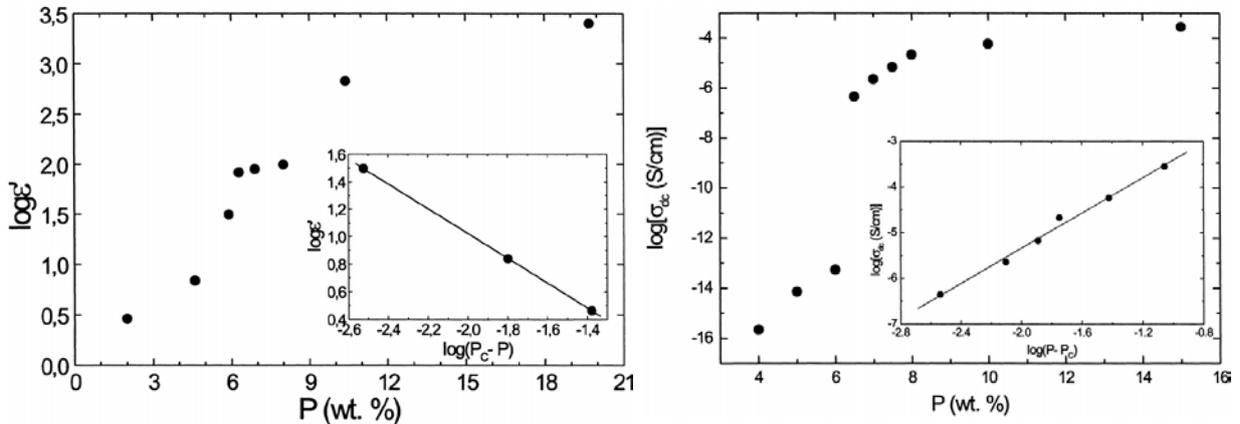


Figure II-12 : Un système de composites PP-CB : (a) la constante diélectrique et (b) la conductivité électrique augmentent en fonction de la fraction. Relations linéaires (a) avant et (b) après le seuil de percolation, pour la constante diélectrique et la conductivité électrique respectivement [Zoi2001].

A-2.1.3 Noir de carbone : Vulcan XC72R de Cabot à structure intermédiaire

Le Vulcan XC72R est un CB standard industriel ayant une taille de particule primitive de 30 nm avec une masse volumique apparente très faible de $0,096 \text{ g/cm}^3$ [Cab] [Ehr1989] pour une densité classique du CB de 1,80. Il est bien approprié pour les applications nécessitant une bonne conductivité électrique [Hu2004] car il présente une conductivité électrique excellente de 4000 S/m [Pod2009]. Il est de plus facile à disperser. Les agglomérats ont été observés par MEB, en Fig. II-13.

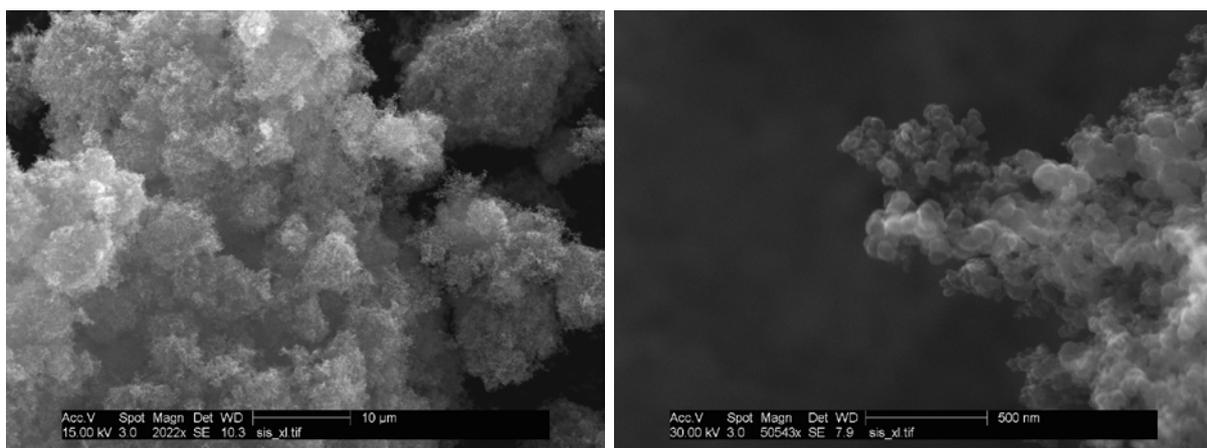


Figure II-13 : CB Vulcan XC72R en poudre, observé en MEB en mode électrons secondaires à deux grossissements.

A-2.2 Nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone (CNT) constitués par des monocouches d'atomes de carbone constituent un type de nanoparticules carbonées très connu. Ils présentent une résistance mécanique excellente, une forte conductivité électrique et thermique [Dan2007].

A-2.2.1 Renforcement mécanique

Les CNTs renforcent fortement la résistance mécanique de la matrice polymère, compte tenu de leur grand facteur de forme, Fig. II-14. Les propriétés des composites dépendent de l'interaction entre les particules et la matrice [Bel2008] ainsi que de l'état d'agrégation des CNT en forme de "fagots". Plusieurs travaux ont montré un accroissement significatif des propriétés mécaniques des composites à matrice polymère et CNTs [All2002] [Fro2003] [Eit2006]. Une faible quantité de CNTs peut augmenter fortement le module d'Young du composite par rapport à celui du polymère pur [Bok2007], Fig. II-15.

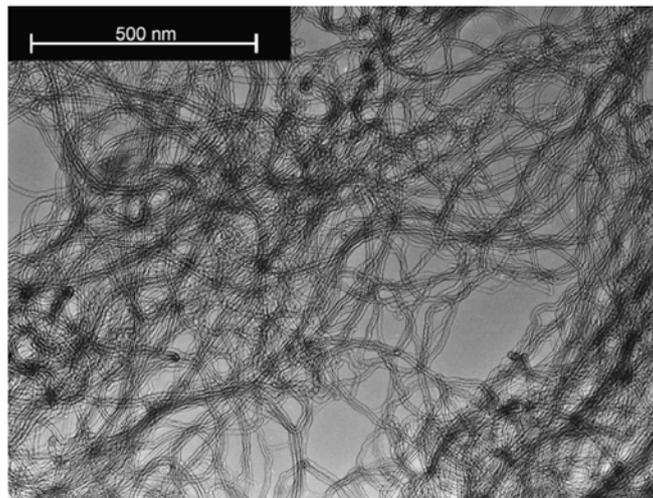


Figure II-14 : Image MET des nanotubes de carbone multi-parois (MWCNT) [Bat2008].

A-2.2.2 Rôle des nanoparticules conductrices sur les propriétés diélectriques

Le seuil de percolation des composites polymères – CNT peut dépendre des conditions expérimentales et de mesure [Wan2006]. De part leur grand facteur de forme et leur conductivité de $10^4 - 10^6$ S/m [Dal2006], les CNTs créent probablement un réseau conducteur parfois pour un très faible seuil, $f_c = 0,0025$ %m avec un exposant critique $t = 1,2$ [San2003]. Ils peuvent également augmenter significativement la constante diélectrique. Une constante diélectrique de 3600 a été par exemple obtenue pour 8 %v MWCNT-COOH/PVDF à 1 kHz [Li2008a]. Une des difficultés est d'obtenir des composites homogènes et reproductibles.

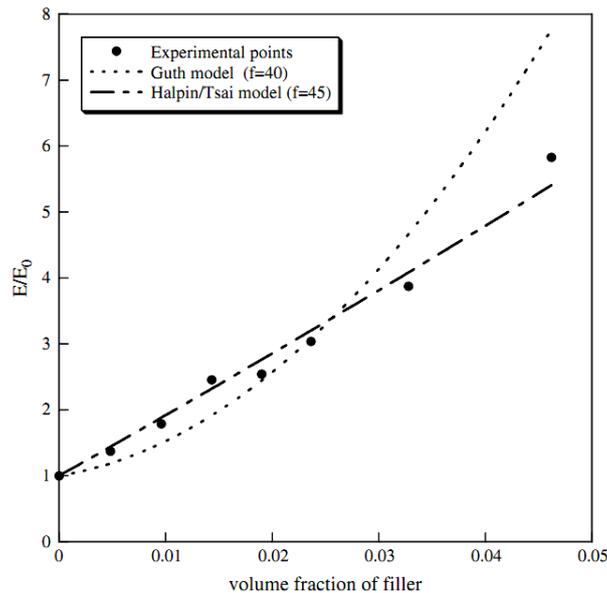


Figure II-15 : Renforcement mécanique d'un système composite à matrice SBR avec l'ajout de différents taux de MWCNT, en comparaison avec deux modèles d'estimation théorique avec de grands facteurs de forme [Bok2007].

A-2.2.3 Nanotubes de carbone multi-parois fonctionnalisés par le groupement carboxylique

Afin de surmonter la difficulté de dispersion, plusieurs techniques ont été développées : par exemple, l'utilisation des ultrasons pour le mélange par voie solvant, l'utilisation de surfactants et la fonctionnalisation chimique de surface [San1999] [Yan2008] [Yan2009] [Bie2010] ainsi que la technique de polymérisation *in situ* des CNT avec des molécules organiques particulières [Hag2006] [Fun2007]. Ces méthodes de modification des CNTs ont permis l'obtention de nanocomposites mieux dispersés et homogènes. Les MWCNT-COOHs montrent une bonne interaction avec les liaisons hydrogène des uréthanes dans les PU [Sah2006], comme le montre la Fig. II-16.

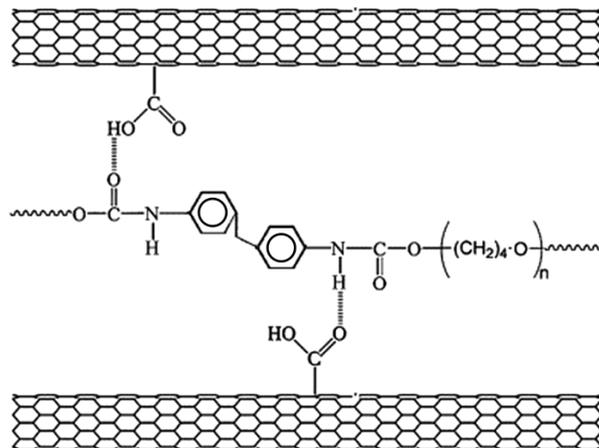


Figure II-16 : Interaction entre les groupes carboxyles avec la chaîne polyuréthane.

Schéma adapté de l'original de [Bar2011].

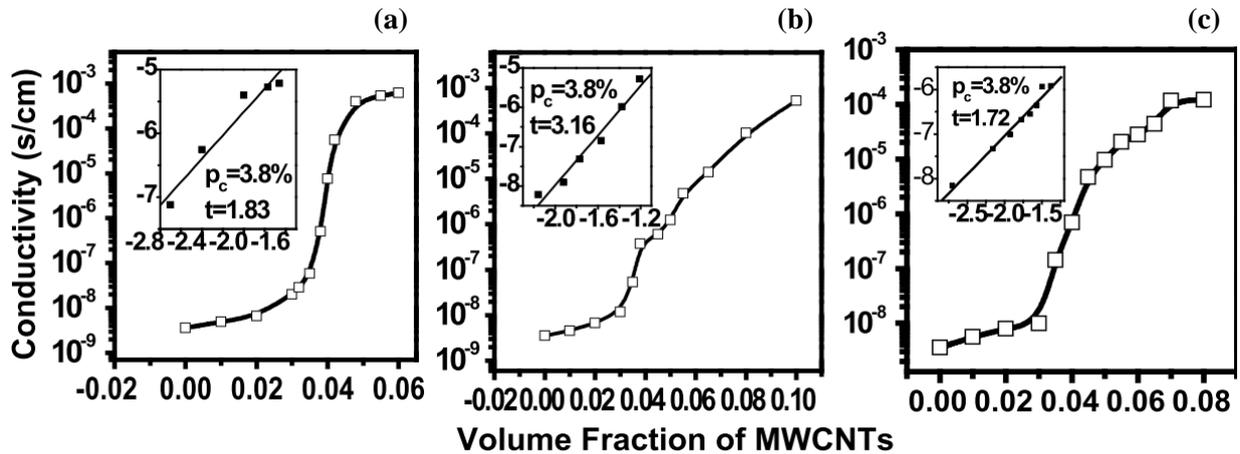


Figure II-17 : Conductivité électrique à 1 kHz en fonction de la fraction volumique de MWCNT dans des composites à base de PVDF (a) MWCNT, (b) MWCNT-COOH, et (c) MWCNT-Ester [Li2008a].

Li et ses collègues ont élaboré trois systèmes de composites à matrice PVDF et contenant différents types de nanotubes : MWCNT simples, MWCNT fonctionnalisés avec un groupement carboxylique, et MWCNT fonctionnalisés avec une fonction ester. Ces trois systèmes composites conduisent à trois comportements différents de la conductivité électrique avec des valeurs d'exposants critiques t différents mais avec un même seuil de percolation vers 3,8 %v [Li2008a] (Fig. II-17). L'interface entre le polymère et les nanotubes semble avoir une influence importante sur les propriétés électriques et diélectriques des composites.

Un type de nanotubes de carbone multi-parois courts fonctionnalisés avec un groupement carboxylique (Short MWCNT-COOH), qui sera appelé par la suite CNTC, a été fourni par Nanoamor (Nanostructured & Amorphous Materials, Inc.). Les nanotubes présentent un diamètre moyen inférieur à 8 nm, une longueur de 0,5 – 2 μm , une densité apparente de 1,7 – 1,9 g/cm^3 , et une densité de 2,1. De par la présence des groupes carboxyliques à un taux de 4 %m à la surface, ces CNTC devraient se disperser plus facilement dans un solvant polaire.

A.3 Conclusion

En tant que copolymère à blocs, le polyuréthane présente des caractéristiques physico-chimiques différentes selon l'organisation des segments souples et rigides dans la chaîne polymère. Il existe plus de 5000 types de polyuréthanes sur le marché mondial. La complexité de la structure du PU conduit à des propriétés très différentes, dépendant de la composition et de l'organisation des deux types de segments. Cela jouera un rôle très important sur la morphologie du produit final et également sur les performances électromécaniques.

Les polyuréthanes thermoplastiques forment une classe d'EAPs à grande performance électromécanique. Les polyuréthanes choisis ont été fournis par Lubrizol ; ils sont des élastomères aromatiques, constitués de diisocyanate de 4,4'-méthylène diphényle (MDI), de diol de butylène (BDO) et de poly(oxytétraméthylène), POTM. Le PU *Estane 58888 NAT021* est la matrice principale de cette thèse ; deux autres PUs avec différents pourcentages de segments rigides, *Estane X-4977 NAT 039* et *Estane ETE60DT3 NAT 022* seront également étudiés.

Les nano-objets conducteurs testés sont le noir de carbone CB Vulcan XC72R (Cabot) moyennement structuré et des nanotubes de carbone multi-parois fonctionnalisés avec des groupements COOH.

B. Préparation et Optimisation du protocole

B-1 Préparation de la solution de nanocomposite

Le protocole principal optimisé pour préparer une solution visqueuse de nanocomposite consiste en 3 grandes étapes :

- (i) Dissolution des granules de PUs dans le solvant
- (ii) Dispersion des nanoparticules conductrices dans le solvant.
- (iii) Mélange des deux solutions précédentes (i) + (ii) et évaporation du solvant jusqu'à obtenir d'une solution suffisamment visqueuse pour le dépôt des films.

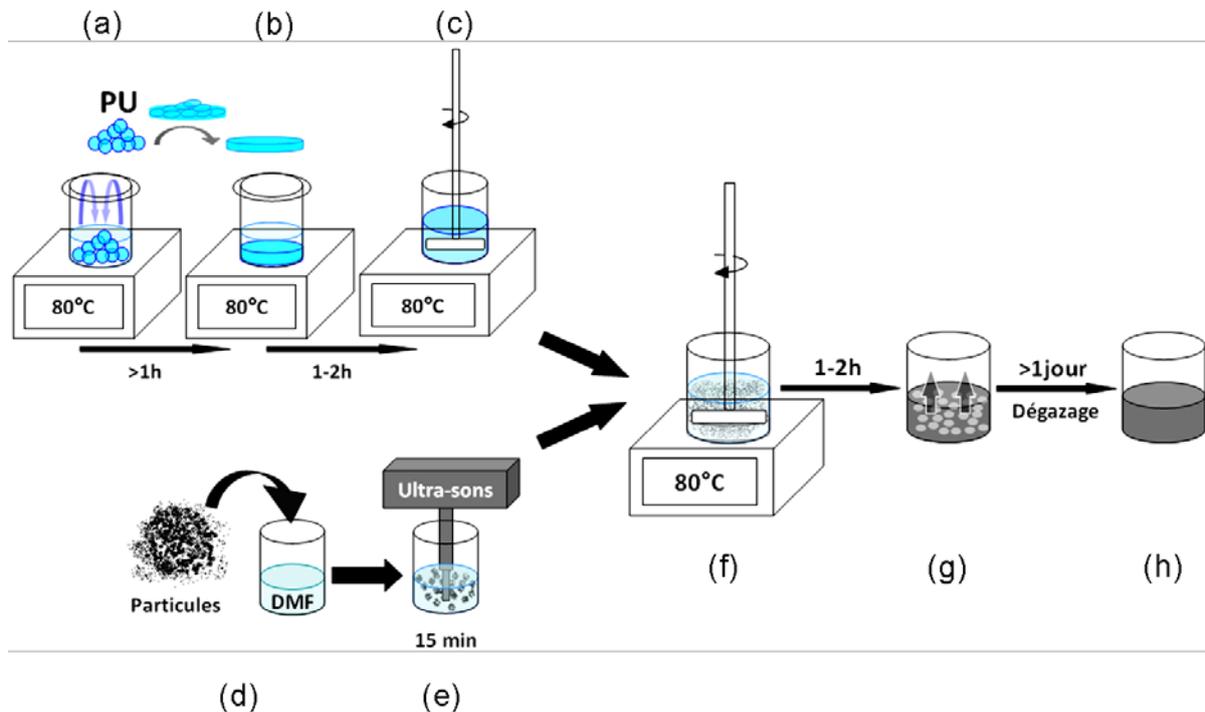


Figure II-18 : Schéma représentant les sous-étapes du protocole principal optimisé, pour l'élaboration de la solution de polyuréthane et des composites.

Nous utilisons le N,N-diméthylformamide (DMF) comme solvant polaire organique (bien que relativement toxique) souvent utilisé pour dissoudre les élastomères PUs [Pet1991] [Baj1996] [Cha1998] [Iru1999] [Kro2006b]. Il a une masse volumique de $0,949 \text{ g/cm}^3$ à $20 \text{ }^\circ\text{C}$ et une température d'ébullition de $153 \text{ }^\circ\text{C}$ [Sig]. Les manipulations se font obligatoirement sous sorbonne avec un masque respiratoire adapté.

B-1.1 Dissolution des granules de PUs dans le DMF

Avant l'élaboration de la solution, les granules de PUs sont séchés à 80°C pendant 3 heures. Ils sont ensuite dissouts dans du DMF à 80°C pendant plus d'une heure. Afin de limiter l'évaporation du DMF et donc d'utiliser le moins de solvant possible, nous fermons le bécher par du parafilm comme le montre la Fig. II-18(a). Cette étape prolonge la durée de dissolution suffisamment longtemps pour que tous les granules soient bien gonflés puis dissouts dans le solvant (Fig. II-18(b)) avant l'agitation mécanique (Fig. II-18(c)). La solution obtenue est bien homogène avant l'ajout des nanoparticules.

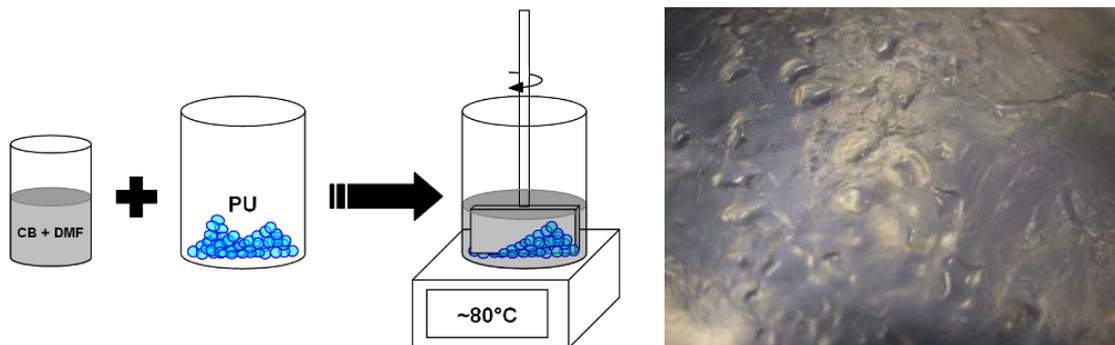


Figure II-19 : (gauche) Le protocole conventionnel de technique de mélange direct et (droite) un film après séchage présentant des granules mal dissouts.

Cette étape de dissolution dans le bécher couvert a été ajoutée au protocole suite à des problèmes de mauvaise dissolution comme le montre la Fig. II-19 (droite) par le protocole conventionnel la Fig. II-19 (gauche) où les granules de PUs étaient ajoutées directement dans le solvant sous l'agitation mécanique, d'où une évaporation trop rapide du solvant et donc une dissolution incomplète des granules, à moins d'augmenter fortement les quantités de solvant utilisées.

B-1.2 Dispersion des nanoparticules dans le DMF par Ultrasons

Une quantité de poudre de nanoparticules² pesée est mise dans un bécher avec du DMF, Fig. II-18(d), et ensuite dispersée par une sonde à ultrasons, UP400S (puissance maximale de 400 W) de Hielscher avec une sonotrode de diamètre 7 mm H7 et les conditions suivantes : amplitude 0,7 (70% de puissance maximale), pulse 0.7 s/s, durée 15 minutes. Le bécher est placé dans un bac contenant des glaçons, Fig. II-18(e), fermé par du parafilm pour limiter l'évaporation du DMF et éviter les éventuels débordements.

² Il est très difficile d'obtenir les quantités précises de poudre de CB ou de CNT à cause des effets électrostatiques induits par les ustensiles (verrerie, etc.). Cette étape nécessite une attention particulière.

B-1.3 Homogénéisation de la solution et évaporation du solvant

Le composite est homogénéisé (Fig. II-18(f)) en chauffant à 80 °C et par agitation mécanique pour disperser les nano-objets et évaporer le DMF. Cette évaporation fait augmenter la concentration de la solution. Au départ, nous commençons par PU:DMF dans le rapport 1:5 en masse et nous finissons par une solution visqueuse finale de rapport 1:3, typiquement pour le PU88A. A cette concentration, la solution est suffisamment visqueuse pour le dépôt à l'aide de l'applicateur de film.

B-1.4 Repos de la solution : Dégazage naturel

Juste après l'étape d'homogénéisation et d'évaporation, il reste des bulles d'air dans la solution surtout si elle est très visqueuse (Fig. II-18(g)). L'élimination des bulles peut se faire rapidement par un dégazage sous vide. Mais cette technique conduit à des problèmes de reproductibilité dans les propriétés électromécaniques car des microbulles de DMF se forment. Nous choisissons de laisser reposer lentement la solution, Fig. II-18(h), pendant 1 à 2 jours afin que les bulles s'éliminent naturellement. Toutefois il ne faut pas attendre trop longtemps avant le dépôt car il peut y avoir une ré-agglomération et une sédimentation des nanoparticules. Les solutions de nanocomposites ne seront plus utilisées au-delà de 2 à 3 semaines.

B-2 Préparation des films

B-2.1 Technique « Spin-coating » ou « tournette »

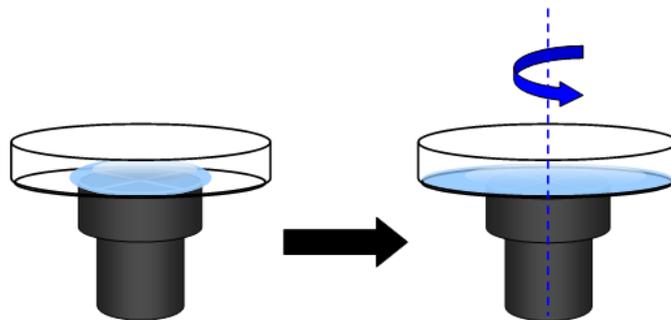


Figure II-20 : Schéma représentant la technique « Spin-coating ».

Dans un premier temps, nous avons préparé des films à partir de solutions visqueuses avec la technique « Spin-coating » (ou "tournette"). Comme schématisé dans la Fig. II-20, le disque en verre est maintenu par aspiration sur l'axe de rotation. Une certaine quantité de solution est placée au centre. Deux étapes à deux vitesses différentes sont réalisées, une pour répandre doucement la solution et l'autre rapide pour atteindre l'épaisseur attendue. Ces vitesses sont optimisées par rapport à nos expériences vers 200 – 500 tr/min pendant 10 – 15 secondes pour la première étape et 500 – 1000 tr/min pendant 5 – 10 secondes pour la seconde étape.

Idéale pour préparer des films de moins de 10 μm d'épaisseur [Sch2004] à partir de solutions quasi-liquides avec une vitesse assez rapide, par exemple supérieure à 2000 tr/min [Fer2007], cette technique n'est adaptée que pour le cas de solutions à viscosité connue où l'épaisseur peut alors être contrôlée par la vitesse de rotation. Par contre, il devient plus difficile d'obtenir des épaisseurs homogènes avec nos solutions préparées toujours en petit volume (< 200 ml l'unité) et de viscosité mal contrôlée.

B-2.2 Technique de film-casting par l'applicateur de film

Compte tenu des inconvénients cités précédemment du dépôt à la tournette, nous avons cherché une autre technique plus appropriée : il s'agit de la technique de solution-casting avec une lame inox réglable.

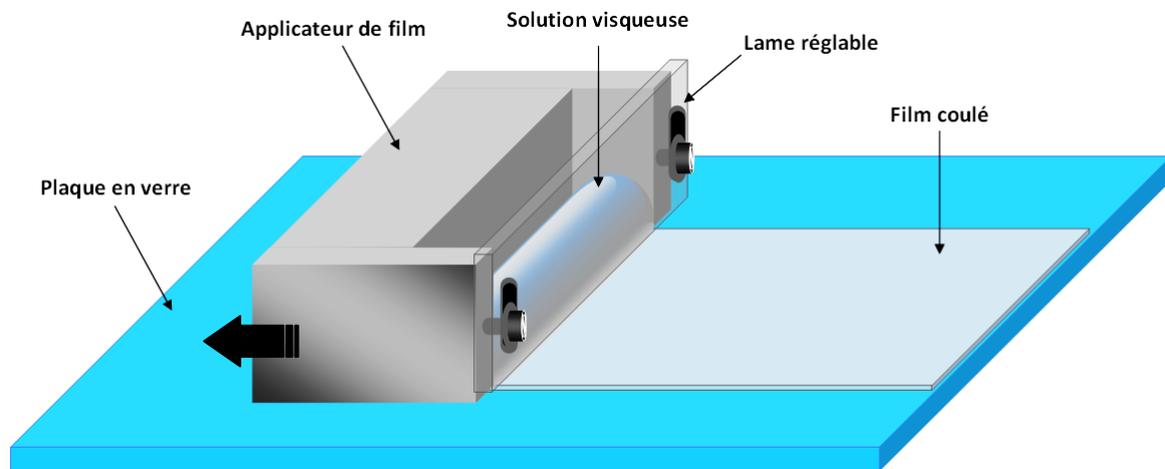


Figure II-21 : Applicateur de film à lame réglable d'Elcometer® 3700/3 permettant le dépôt d'un film liquide à partir d'une solution visqueuse sur une plaque en verre à surface lisse.

Les cales d'ajustement disponibles avec l'applicateur 3700 d'Elcometer présenté sur la Fig. II-21 couvrent la gamme d'épaisseur de 30 – 4000 μm . L'épaisseur du film après séchage est réduit d'un facteur proche de 10 par rapport à celle du film liquide (épaisseur de la cale d'ajustement) dans le cas d'une solution PU:DMF 1:3. La Fig. II-22 montre la correspondance déterminée expérimentalement entre les deux épaisseurs et met en évidence la bonne reproductibilité.

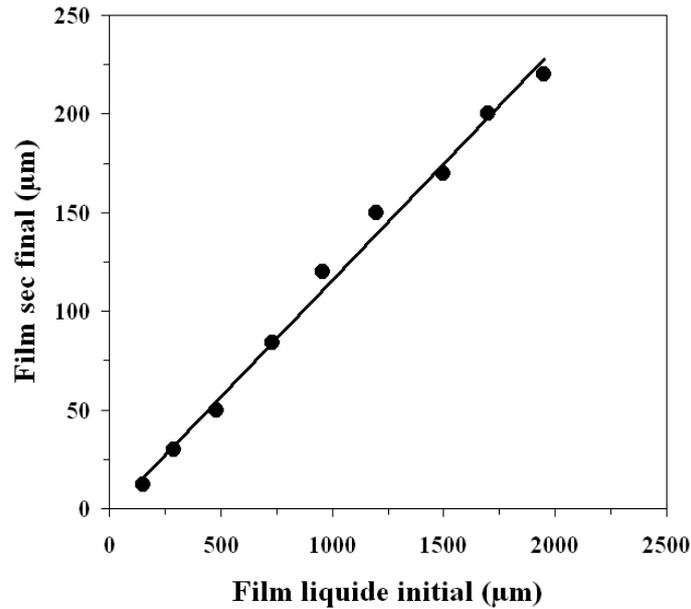


Figure II-22 : Correspondance entre l'épaisseur du film après séchage et l'épaisseur de la cale utilisée pour l'applicateur (solution PU:DMF en 1:3).

B-3 Séchage et élimination complète du solvant

B-3.1 Séchage du film de solution visqueuse

Après dépôt, le film liquide préparé à partir de la solution visqueuse est séché sous air dans une étuve à une température de 60 °C pendant environ 20 heures, afin d'évaporer le DMF. Cette étape longue est une des plus délicates car le film liquide doit être posé sur un support parfaitement horizontal. Un support non horizontal conduit à une inhomogénéité d'épaisseur du film, Fig. II-23. La structure à trous de la plaque métallique de l'étuve sur laquelle est placée la boîte en verre peut également avoir une influence sur l'épaisseur et l'homogénéité du film obtenu. Le fait qu'elle soit trouée peut conduire à des défauts du film après séchage, que nous avons attribués à des inhomogénéités d'échange thermique, comme le montre la Fig. II-24.

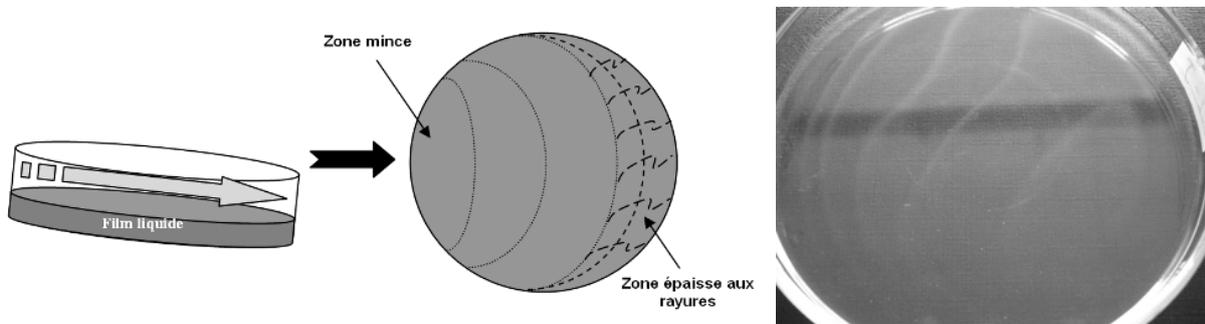


Figure II-23 : Déplacement du film liquide sur un support mal réglé.

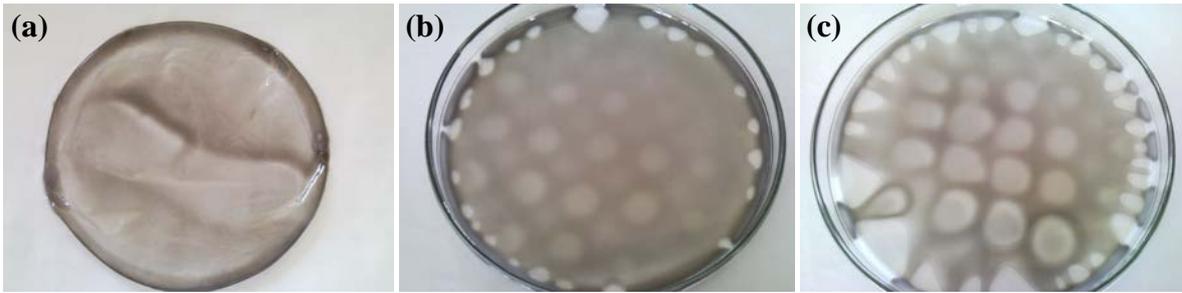


Figure II-24 : Défauts des films (a) mauvais contact entre le disque et le support métallique, (b) et (c) des films séchés sur un support métallique à trous.

B-3.2 Recuit du film sec

Après décollage du film de la plaque de verre, un recuit supplémentaire à 130 °C pendant 3 heures en étuve ventilée est effectué pour éliminer le reste du solvant DMF. Il faudra toujours réaliser ce traitement thermique dans les mêmes conditions afin que tous les échantillons aient une morphologie équivalente.

B-4 Conclusion

Suite à plusieurs défauts retrouvés dans un bon nombre de films secs finaux, nous avons donc optimisé la totalité de notre protocole conventionnel. Certaines sous-étapes ont été ajoutées dans le protocole afin de bien homogénéiser les granules de PU et éliminer lentement les bulles d'air. La concentration du PU dans le DMF a été contrôlée (à la place de la viscosité de solution). Toutes ces étapes permettent l'obtention reproductible de films homogènes et d'épaisseur constante et contrôlable.

La technique de Spin-coating est difficile à utiliser pour plusieurs raisons : elle nécessite de connaître précisément la viscosité des solutions, de quantifier la quantité de solution déposée, d'ajuster la vitesse de rotation selon la viscosité, et surtout de disposer d'une surface bien horizontale située exactement au milieu de la tournette. Nous avons donc choisi d'utiliser la technique de film-casting sur plaque en verre qui facilite le dépôt des films à partir de nos solutions et qui permet de réaliser des films d'épaisseur constante, dans une gamme d'épaisseur importante (10 à 200 μ m).

L'étape de séchage à 60 °C s'est révélée délicate en ce qui concerne l'échange thermique et l'importance d'un support bien horizontal. De même, le traitement thermique complémentaire devra être effectué dans les mêmes conditions, pour qu'une possible influence sur la séparation de phases soit équivalente pour tous les échantillons.

C. Méthodes de mesures

C-1 Observation de l'état de dispersion des nanoparticules par microscopie à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une bonne méthode qui permet d'observer l'état de dispersion du noir de carbone ajouté dans la matrice polymère. Le film composite est fracturé dans l'azote liquide afin d'obtenir une surface bien lisse sans déformation ni trace de coupe. Les interactions des électrons incidents avec la matière créent différents signaux parmi lesquels les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés et les photons X. Les électrons secondaires permettent d'avoir accès à une information de type topographique. Il est possible de faire varier l'énergie des électrons incidents de 0,5 à 30 kV. L'observation à haute tension est possible si on réalise une métallisation à l'or des surfaces de quelques nanomètres d'épaisseur. Si le MEB a une résolution suffisante à basse tension, on peut aussi trouver les conditions d'équilibre des charges électriques et observer la zone d'intérêt en basse tension sans métallisation. Les images obtenues nous permettent de vérifier l'état de dispersion des nanoparticules distribuées dans la matrice PU telles qu'elles apparaissent à la surface des films et dans la section.

L'imagerie en mode transmission en MEB ou en MET sur des coupes à froid est également utile pour vérifier la dispersion des nanoparticules et étudier la morphologie du PU. Une technique de marquage du PU avec du tétraoxyde de ruthénium (RuO_4) est possible afin de révéler la morphologie des phases séparées car ce composé ne réagit pas de la même manière avec les SS et SR. Cela devrait permettre de vérifier si nous avons une séparation de phases au sein de nos matériaux. Deux appareils ont principalement été utilisés dans ce travail, un ESEM XL 30 FEG de FEI, et un Supra 55 VP de Zeiss. Dans les deux cas, les observations ont été menées sous ultravide.

C-2 Caractérisation calorimétrique : DSC

Les mesures de DSC, « Differential Scanning Calorimetry », donnent des informations sur l'état morphologique du polymère. L'analyse DSC consiste en la mesure du flux de chaleur absorbé ou dégagé par un échantillon en fonction de la température ou du temps. Elle est effectuée avec l'appareil DSC 131 Evo de Setaram sous flux d'azote gazeux (1,5 bars).

Des échantillons de 20 mg sont utilisés. Les films sont coupés en petits morceaux placés bien à plat dans le creuset d'aluminium pour assurer un bon contact avec le fond du creuset. Un creuset vide servant de référence est placé également dans la chambre d'analyse thermique. Ils sont refroidis par de l'azote liquide jusqu'à $-100\text{ }^\circ\text{C}$ puis chauffés à $220\text{ }^\circ\text{C}$ avant d'être refroidis jusqu'à la température ambiante. Les vitesses de chauffe et de refroidissement sont fixées à $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

C-3 Diffraction et diffusion des rayons-X

La technique de diffraction et diffusion des rayons X permet d'obtenir des informations sur la morphologie des matériaux en mode réflexion ou en mode transmission. La diffraction aux grands angles (WAXS) permet d'obtenir des informations sur les phases cristallines (domaine de quelques Angstrom), tandis que la diffusion aux petits angles (SAXS) donne des informations sur la forme des phases formées (dans le domaine de la dizaine de nanomètres).

C-3.1 WAXS (Diffraction des rayons-X à grands angles)

Pour l'analyse de diffraction de rayons X aux grands angles en mode réflexion (Fig. II-25), nous utilisons un tube générateur de RX (commercialisé par Bruker D8 Avance), travaillant avec la raie $K\alpha$ du Cu, ayant une longueur d'onde de $1,54 \text{ \AA}$. L'anode travaille avec une tension de 40 kV et sous un courant de 40 mA. La diffraction des rayons-X est enregistrée par un détecteur LynxEye avec une fenêtre électronique PSD (Position-sensitive detectors). Pour les échantillons polymères, le balayage est programmé pour 2θ entre $5^\circ - 50^\circ$ avec un pas de $0,02^\circ$ et 1 s/pas.

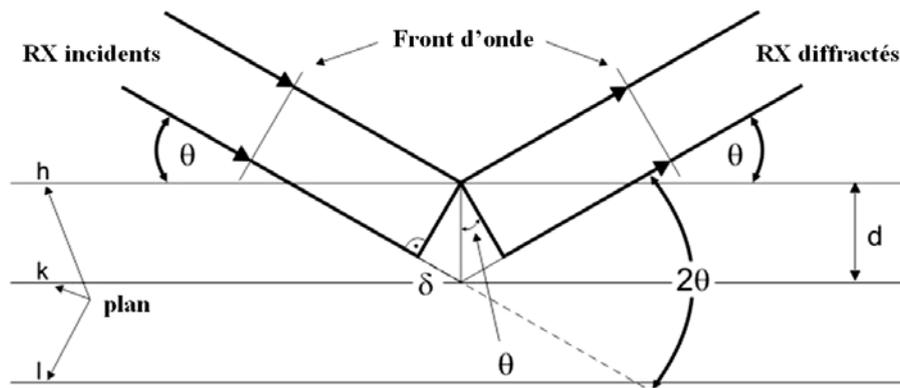


Figure II-25 : Représentation schématique de la diffraction des rayons-X en réflexion.

C-3.2 SAXS (Diffusion des rayons-X à petits angles)

En mode transmission, nous utilisons un générateur RU-300 lui aussi équipé d'une anode en cuivre, travaillant avec la raie $K\alpha$ (longueur d'onde de $1,54 \text{ \AA}$). L'échantillon de petite épaisseur de 1 – 2 mm est placé à une distance de 60 cm du détecteur. Avec une tension de 40 kV et un courant de 28 mA, la diffusion des rayons-X aux petits angles au travers de l'échantillon est enregistrée par un détecteur CCD de Princeton Instruments avec une résolution de $150 \mu\text{m}/\text{pixel}$ (Fig. II-26). Afin d'augmenter la qualité du spectre 2D SAXS, le temps de comptage est de 300 secondes. Le spectre 2D est analysé via le profil cercle et via la courbe de diffusion $I(q)$ à fond corrigé.

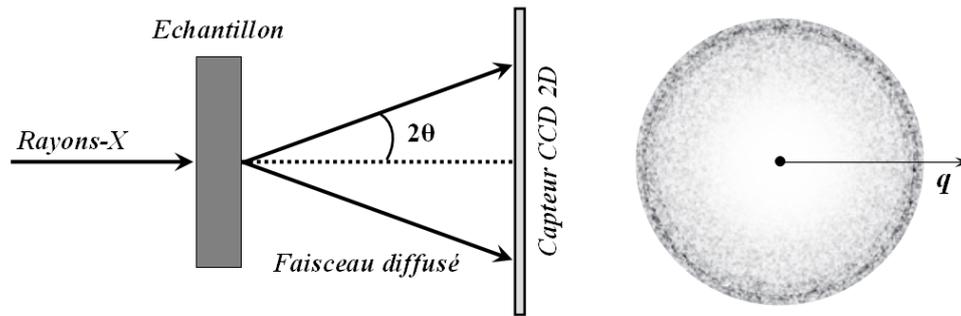


Figure II-26 : Schéma du montage de diffusion des rayons-X et l'image de diffusion observée (2D).

L'intensité diffusée résulte des hétérogénéités locales de la densité électronique du matériau analysé. La quantité Q définie par l'équation II-1 est invariante et ne dépend que de la quantité de matière sondée, et non de la géométrie des phases.

$$Q = \int_0^{\infty} q^2 I(q) dq \quad \text{II-2}$$

avec

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \sin \theta \quad \text{II-3}$$

où q est l'intensité du vecteur de diffusion, θ est l'angle de diffusion, λ est la longueur d'onde, et $I(q)$ est l'intensité de diffusion à q . Q décrit les fluctuations de densité électronique du matériau et nous permet d'estimer approximativement l'état de séparation de phase dans le PU segmenté. L'intensité dépend de l'épaisseur de l'échantillon testé : plus l'épaisseur est grande plus l'intensité est forte.

En revanche, si l'intensité diffusée montre un maximum pour q_{\max} , il est possible d'estimer la distance moyenne entre domaines de même type (constitués de la même phase), par la relation de Bragg [Sai2004] :

$$d_i = \frac{2\pi}{q_{\max}} \quad \text{II-4}$$

C-4 Propriétés mécaniques

Nos échantillons de PUs et composites se présentent sous forme de films minces de faible épaisseur dans la gamme 10 – 200 μm . Nous avons mené des essais sur une machine multifonctionnelle de mesures mécaniques (fabriquée par GABO) travaillant en mode longitudinal, disponible dans le laboratoire MATEIS de l'INSA de Lyon.

C-4.1 Traction statique uniaxiale

Travailler avec des échantillons souples et minces de quelques dizaines de microns exige un montage approprié et un capteur sensible et compatible. La machine GABO en mode traction offre une sensibilité appropriée avec une petite cellule de force de 500 N qui permet notamment de déterminer la le renforcement induit par l'ajout de nanoparticules.

En traction à température ambiante, le module d'Young est caractéristique de la rigidité du matériau. Il est défini par le rapport entre la contrainte et la déformation pour de petites élongations, inférieures à 10 % pour les élastomères.

Pour notre expérience, les échantillons ont été coupés sous forme de rectangles de 10 x 40 mm², puis montés en fixant les deux bords du film tout en laissant une longueur utile de 20 mm, comme le montre la Fig. II-27. La mesure en traction des films est effectuée à une vitesse fixe de 24 mm/min et jusqu'à 100 % d'élongation par rapport à la longueur initiale (qui correspond donc à une vitesse de sollicitation de $2 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$).

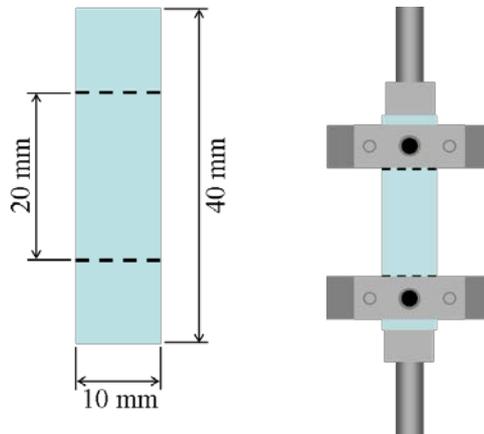


Figure II-27 : (Gauche) Géométrie de l'échantillon à tester en traction et (Droite) un échantillon installé dans les mors de traction.

La déformation en traction S_x et la contrainte réelle σ sont calculées avec les relations ci-dessous, en utilisant la théorie hyperstatique sans changement volumique.

$$S_x = \frac{\Delta L}{L_0} \quad \text{II-5}$$

où ΔL et L_0 sont l'élongation et la longueur initiale d'échantillon respectivement.

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad \text{II-6}$$

$$A = \lambda_A \cdot A_0 \quad \text{II-7}$$

$$\lambda_A = \lambda_z \cdot \lambda_y = \lambda_x^{-1} \text{ selon de } \lambda_x \cdot \lambda_y \cdot \lambda_z = 1 \quad \text{II-8}$$

Où A est la section réelle pendant la traction. λ_i est le facteur de changement dimensionnel de la dimension i . On tire selon l'axe X avec un facteur de changement dimensionnel λ_x , les autres axes Y et

Z varie en conséquence puisque le volume total ne change pas (si on admet que le coefficient de Poisson vaut 0,5). La contrainte a été calculée à partir de la force de traction et de la surface réelle. La détermination du module d'Young pour les élastomères se fait dans la zone linéaire à faible pourcentage de déformation, en dessous de 4 % de déformation.

C-4.2 Compression uniaxiale

Seuls certains échantillons d'épaisseur comprise entre 1 et 2 mm ont été testés en compression entre deux pistons plats de 20 mm de diamètre. Le but est de simuler l'effet de compression obtenu sous sollicitation électrostrictive. La mesure est effectuée à une vitesse de traverse de 0,1 mm/min, équivalente à 2.10^{-3} s^{-1} environ, jusqu'à une déformation à la compression maximale de -25 % mm/mm. L'appareil permet en outre de mesurer les propriétés diélectriques de l'échantillon en cours de compression. Pour les films minces, nous avons choisi d'en empiler plusieurs pour obtenir une épaisseur suffisante. Le montage que nous avons réalisé est schématisé en *annexe*.

C-5 Conductivité électrique et constante diélectrique

Il s'agit de mesurer la capacité du condensateur réalisé avec le matériau à étudier comme élément diélectrique. Ainsi, avant la caractérisation électrique, les deux surfaces des films doivent être couvertes d'une électrode d'or déposée par pulvérisation cathodique (Cressington 208 HR). Les propriétés diélectriques sont mesurées en utilisant l'interface diélectrique 1296 et l'analyseur d'impédances 1255 (Solartron).

A partir de l'admittance complexe Y^* et des dimensions de l'échantillon, on peut calculer la conductivité électrique volumique complexe σ^* par la relation ci-dessous :

$$\sigma^* = Y^* \cdot \frac{z}{A} \tag{II-9}$$

où z est l'épaisseur du film testé et A est sa surface.

La capacité complexe C^* , le facteur de perte $\tan \delta_c$ qui est aussi le facteur dissipatif de la permittivité $\tan \delta_\epsilon$, et les dimensions de l'échantillon permettent de calculer la permittivité complexe ϵ^* , définie par ses parties réelle ϵ' et imaginaire ϵ'' . Avec la permittivité du vide $\epsilon_0 = 8,854.10^{-12} \text{ F/m}$, on obtient les valeurs relatives de ces permittivités.

$$\epsilon^* = C^* \cdot \frac{z}{A} = (C' - jC'') \cdot \frac{z}{A} = \epsilon' - j\epsilon'' \tag{II-10}$$

$$\epsilon_r^* = \frac{\epsilon^*}{\epsilon_0} = \epsilon_r' - j\epsilon_r'' \tag{II-11}$$

$$\epsilon_r' = \frac{\epsilon'}{\epsilon_0} \text{ et } \epsilon_r'' = \frac{\epsilon''}{\epsilon_0} \tag{II-12}$$

$$\tan \delta_c = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \tag{II-13}$$

où ε_r^* , ε_r' , et ε_r'' sont les permittivités relative complexe, réelle, et imaginaire, que l'on appelle également constantes diélectriques complexe, réelle, et imaginaire, respectivement.

En mode conventionnel, on applique une tension AC de 1 V_{rms} sur le film polymère disposé entre deux électrodes en laiton à température ambiante, sur une gamme de fréquence de 10⁻¹ à 10⁶ Hz. L'admittance électrique, la capacité, la permittivité et le facteur de perte sont enregistrés pour calculer les propriétés diélectriques à partir de la surface d'électrode d'or et de l'épaisseur de l'échantillon. Ces mesures ont été menées au laboratoire MATEIS.

C-6 Déformation électromécanique sous champ électrique

Un interféromètre laser Agilent 5519A est utilisé pour mesurer la déformation sous champ électrique des films minces à basse fréquence et à température ambiante. Le laser utilisé a une longueur d'onde de 633 nm avec une résolution de mesure précise de +/- 10 nm [Gui2006]. Le montage expérimental est présenté Fig. II-28. L'échantillon (disque de 25 mm de diamètre) est placé entre 2 électrodes en laiton ; sur l'électrode du dessus est placé un miroir.

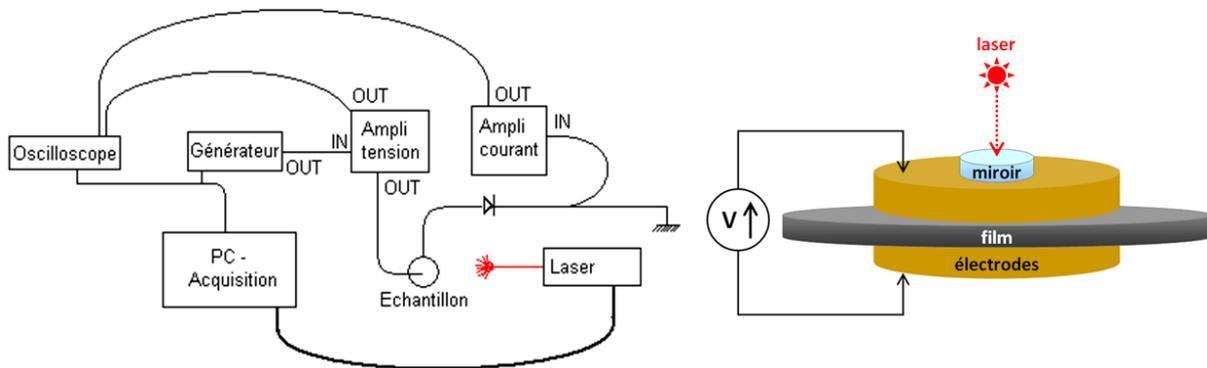


Figure II-28 : Le schéma représentant le montage des appareils pour la mesure de déformation sous champ électrique.

Les premières expériences effectuées au LGEF ont utilisé des films recouverts d'électrodes d'or [Gui2006]. Il s'est avéré que le déplacement mesuré était inférieur au déplacement attendu ; il a été montré en réduisant progressivement la taille de l'électrode que l'or bridait l'échantillon et donc bloquait sa déformation. La mesure s'effectue maintenant en plaçant l'échantillon directement entre des électrodes en laiton.

La tension AC appliquée à basse fréquence (100 mHz) varie de 1 à 20 V/ μ m, parfois jusqu'à 50 V/ μ m dans le cas des films d'épaisseur inférieure à 30 μ m. Le champ électrique AC est appliqué sous forme d'un signal triangulaire pendant 2 cycles soit 20 secondes de sollicitation. Le courant est contrôlé par un amplificateur de courant avec un courant maximum de 10 mA. Si le courant est supérieur à 10 mA, la tension est coupée.

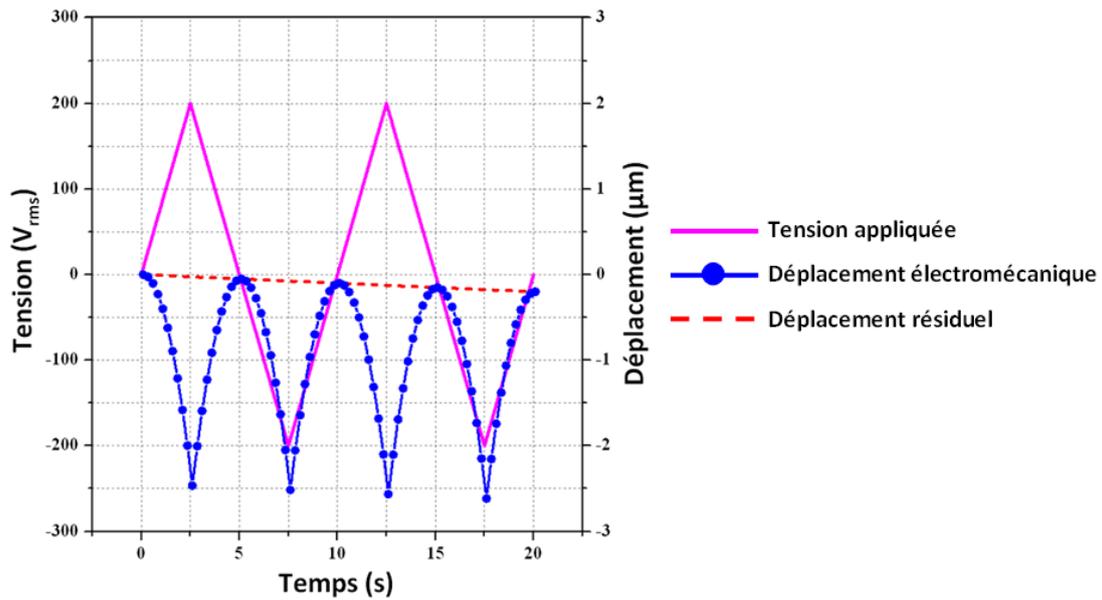


Figure II-29 : La tension appliquée, la réponse en déplacement mécanique, et le déplacement résiduel tracés en fonction du temps de sollicitation à 0,1 Hz.

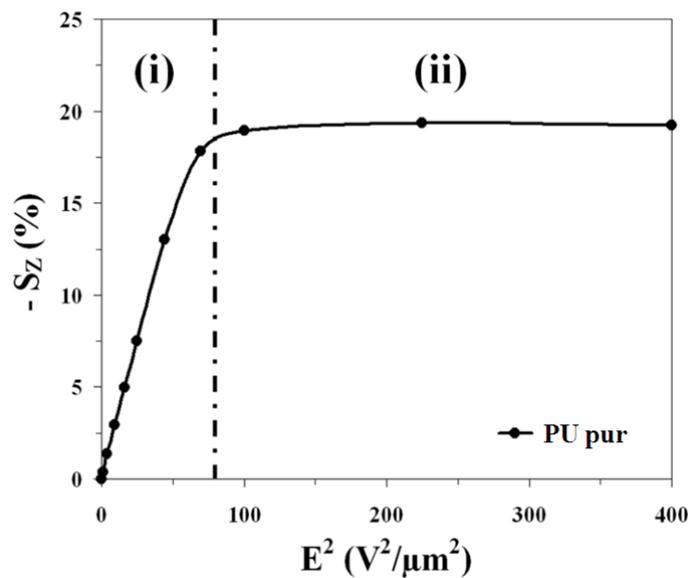


Figure II-30 : Déformation électromécanique depuis le premier cycle de la sollicitation de 0,1 Hz tracée en fonction du carré de champ électrique. (i) zone quadratique montre un comportement linéaire avec le carré du champ et (ii) plateau de saturation à champ fort.

Afin de comparer la performance électromécanique, on prend l'amplitude du premier déplacement du premier point de déformation maximale, depuis le premier cycle de la Fig. II-29, pour calculer la déformation en épaisseur S_z sous champ électrique E_z appliqué dans le même sens. En traçant la déformation en fonction du carré du champ électrique, on obtient une relation linéaire, montrée dans la Fig. II-30(i), qui nous permettra de comparer les performances électromécaniques de nos échantillons.

D. Conclusion générale du chapitre II

La matrice polyuréthane élastomère Estane 58888 NAT 021 présente une bonne activité électromécanique, intéressante pour son intégration dans les systèmes microélectroniques mécaniques (MEMS). Les performances devraient être augmentées avec l'ajout dans cette matrice de nanoparticules conductrices. Deux autres PUs présentant des taux différents de segments rigides/segments souples ont également été testés afin de comparer leurs performances en terme d'activité électromécanique.

D'après l'étude bibliographique, l'incorporation de nanoparticules conductrices peut augmenter la constante diélectrique et aussi renforcer la résistance mécanique de la matrice polymère. Deux types de nanoparticules ont été sélectionnés avec deux facteurs de forme différents : ponctuelle (0D) pour le noir de carbone et linéaire (1D) pour les nanotubes de carbone multi-parois fonctionnalisés avec un groupement carboxylique, pour les employer en tant que deuxième phase conductrice dans les composites à base de polyuréthane.

La voie solvant permet de préparer les composites à partir de solutions visqueuses. Nous avons optimisé le protocole en ajoutant des sous-étapes complémentaires, afin d'obtenir une solution homogène. Les films minces ont été d'abord été préparés par la technique de « Spin-coating ». Celle-ci a montré plusieurs inconvénients liés notamment à la viscosité élevée des solutions. Une autre technique de préparation a donc été choisie : il s'agit d'un applicateur de film qui permet un très bon contrôle de l'épaisseur des films.

La modification morphologique lors de l'ajout de la deuxième phase conductrice et pour des films de différentes épaisseurs a été suivie par analyse calorimétrique différentielle DSC et par diffraction et diffusion des rayons X.

L'état de dispersion et la distribution des nanoparticules conductrices dans les matrices ont été observés par microscopie électronique.

Afin de caractériser l'activité électromécanique sous champ électrique à basse fréquence de nos échantillons, nous utilisons principalement un interféromètre laser. L'analyse des propriétés électriques et diélectriques a été faite par un analyseur d'impédances. Les propriétés mécaniques et notamment de module d'Young des films ont été mesurés à l'aide d'une machine de traction statique avec une vitesse d'élongation fixe.

Enfin, deux montages ont été réalisés afin d'effectuer certaines mesures, notamment les mesures diélectriques sous fort champ électrique et sous compression.

Chapitre III :
Polyuréthane électroactif :
caractérisation, électrostriction et modélisation

Chapitre III : Polyuréthane électroactif : caractérisation, électrostriction et modélisation

Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude des caractéristiques de polyuréthanes préparés sous forme de films présentant une épaisseur de 200 μm . Ces films serviront de référence pour la suite de notre travail. Il s'agit de mettre en évidence les caractéristiques électromécaniques (électrostriction) d'une famille de polyuréthanes thermoplastiques à base de polyéther utilisés dans le cadre de cette thèse. L'effet de l'épaisseur des films sera étudié séparément dans le chapitre suivant.

Trois polyuréthanes présentant différents pourcentages massiques de segments rigides nous ont été fournis par la même entreprise, Lubrizol : *Estane 58888 NAT 021 (PU88A)*, *Estane X-4977 NAT 039 (PU75A)*, et *Estane ETE60DT3 NAT 022 (PU60D)*. Ils sont synthétisés par le même procédé industriel à partir des mêmes composants chimiques initiaux. Nous ne disposons que des données de dureté ainsi que de quelques caractéristiques importantes, mais malheureusement pas leurs compositions chimiques précises (fraction du matériau en segments rigides). Nous estimerons donc ces pourcentages à partir de modèles théoriques utilisant les caractéristiques thermiques des éléments constituants.

Afin de classer les différents polyuréthanes par rapport à leurs propriétés électromécaniques, nous allons caractériser différents paramètres : propriétés mécaniques en traction et compression, morphologie et nature des phases – certainement différente en raison des taux différents en segments durs – par étude thermographique en DSC et diffusion des rayons-X à petits et grands angles et enfin les propriétés électriques et diélectriques, afin de mieux comprendre les mécanismes électromécaniques en fonction de la fraction massique de segments rigides.

Finalement, la comparaison de l'activité électromécanique des PUs que nous avons choisis, avec celle de polymères plus simples en termes de microstructure, permettra de déterminer les contributions intrinsèques aux matériaux de celle purement électrostatiques des "Polymères diélectriques électrostrictifs".

Les mécanismes électromécaniques des polyuréthanes segmentés seront modélisés en les considérant comme biphasés, constitués d'une matrice souple peu polaire contenant des domaines rigides très polaires. Ces deux phases résultent de la séparation de phase qui se produit lors de l'évaporation du solvant. Les gradients du champ électrique, qui découlent de ces hétérogénéités, jouent un rôle essentiel pour expliquer l'origine des contraintes internes et la déformation électrostrictive globale.

A. Caractérisation microstructurale des polyuréthanes de l'étude

Il existe un large éventail de polyuréthanes segmentés avec des propriétés mécaniques très variables allant du plastique dur jusqu'au caoutchouc souple. Ce dernier cas nous intéresse plus particulièrement. La séparation de phases se produit assez aisément dans un copolymère polyuréthane. Les segments identiques de même nature s'accumulent pour former deux types de domaines, les uns riches en segments souples ou "DSS" et les autres riches en segments rigides ou "DSR". Dans la Fig. III-1(a), à basse teneur en SR, des petits DSR se créent et forment des points de réticulation physique, dispersés dans une matrice élastomère molle de DSS, tant que la température de transition vitreuse de ces domaines n'est pas atteinte. On peut imaginer que lorsque le pourcentage de SR augmente, la fraction volumique de DSR augmente, jusqu'à créer un réseau percolant (Fig. III-1(b)).

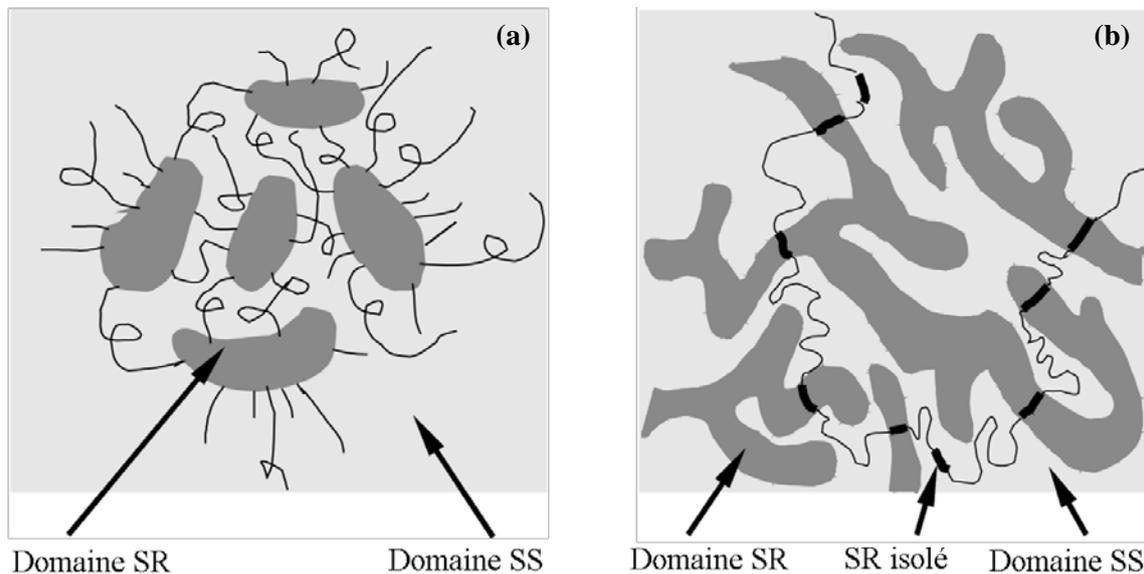


Figure III-1 : Représentation schématique de la répartition en domaines (a) à basse et (b) à haute teneur en SR. Figure de Qi et Boyce [Qi2005] adaptée de la figure originale de Petrovic et Ferguson [Pet1991].

Afin de mieux comprendre le comportement du PU principalement étudié dans cette thèse (*Estane 58888 NAT 021*, Lubrizol), nous l'avons comparées à celui de deux autres polyuréthanes, également fournis par Lubrizol, et constitués des mêmes composants chimiques initiaux mais présentant des taux de segments rigides différents : un PU plus souple, *l'Estane X-4977 NAT 039* et un autre plus rigide, *l'Estane ETE 60DT3 NAT 022*. Les propriétés principales de ces trois PUs sont regroupées dans le Tableau III-1.

Tableau III-1 : Propriétés techniques des polyuréthanes, Lubrizol inc. [Est].

| Polyuréthane | Composition | Code | Densité (g/cm ³) | Dureté (Shore) | T _g * (°C) |
|--------------------------------|---------------------------|-------|---------------------------------|-------------------|--------------------------|
| <i>Estane X-4977 NAT 039</i> | (MDI-BDO) et POTM 2000 | PU75A | 1.07 | 75A | -67.8 |
| <i>Estane 58888 NAT021</i> | (MDI-BDO) et POTM 1000 | PU88A | 1.13 | 88A | -47 |
| <i>Estane ETE60DT3 NAT 022</i> | (MDI-BDO) et POTM 1000 | PU60D | 1.17 | 60D | -18.3 |

* T_g des domaines riches en segments souples (DSS)

Nous ne disposons que de ces informations techniques du fournisseur Lubrizol. Cependant, nous pouvons également nous référer à la thèse d'A. Lapprand sur la modification chimique de polyuréthanes thermoplastiques de la même famille de PU que les nôtres [Lap2005]. Elle a analysé la structure de l'*Estane 58888* par analyse RMN (Résonance magnétique nucléaire) et quelques uns de ses résultats caractéristiques de ce PU sont présentés dans le Tableau III-2.

Tableau III-2 : Caractéristiques du PU *Estane 58888* d'après des analyses RMN [Lap2005].

| Caractéristiques | <i>Estane 58888</i> | Unité |
|--|---------------------|------------|
| Masse molaire moyenne du POTM | 1000 | g/mol |
| Segment rigide, SR | 45,7 | % en masse |
| Nombre moyen d'unités uréthanes par chaîne | 260* | |
| \bar{M}_n | 90 000* | g/mol |
| \bar{M}_w | 180 000* | g/mol |

* étalonnage avec polystyrène.

Une bonne connaissance de la microstructure et de la morphologie des phases est indispensable pour comprendre les mécanismes à l'origine de l'électrostriction de nos matériaux, d'autant plus qu'ils sont hétérogènes. Les hétérogénéités morphologiques des PU ont différentes origines :

- La synthèse utilisant trois monomères différents ;
- L'immiscibilité des segments souples et rigides ;
- Le caractère semicristallin des blocs polymères qui augmente le nombre de phases en présence.

Afin d'obtenir plus d'informations sur ces aspects, nous avons utilisé plusieurs techniques telles que la calorimétrie différentielle, l'analyse par diffusions des rayons X aux grands angles (WAXS) et aux petits angles (SAXS) et les essais mécaniques.

A-1. Analyse calorimétrique : DSC

Ces expériences visent à déterminer lorsque que c'est possible, les températures de transition vitreuse des phases amorphes et les températures de fusion (et enthalpie de fusion) des phases cristallines. Le but est d'obtenir des informations sur la composition des phases, notamment en cas de miscibilité partielle [Kob1986]. Ainsi plusieurs travaux de recherche ont montré que le PU à base de MDI-BDO possède des morphologies complexes [Kob1986] [Leu1986] [Kob1992] [Li1996] [Sai2001]. Mais il est assez difficile de comparer les résultats obtenus car la nature chimique des SS varie d'un article à l'autre. Par ailleurs, dans le cas par exemple où les SS utilisés sont souvent constitués de POTM, ils présentent des masses molaires différentes [Eli2008].

Les expériences ont été menées entre -130 et 240 °C à de 10 °C/min sur une masse de 20 mg d'échantillon prise sur des films d'épaisseurs identiques de 200 µm.

Ce dernier point est important, car la préparation des films à partir de solutions (« *solution-casting* ») conduit à une séparation de phases dans le film PU final qui dépend du temps de séchage du DMF. Ce temps dépend de l'épaisseur des films. L'influence de l'épaisseur des films sera discutée plus loin dans le chapitre IV.

A-1.1 Etude calorimétrique lors du chauffage

Dans cette expérience, la Fig. III-2, l'analyse DSC des trois PUs nous permet globalement de retrouver les températures et événements thermiques associés suivants :

- 1) T_g , température de transition vitreuse des DSS amorphes (T_g^{DSS}), qui est souvent considérée comme la T_g principale des élastomères PUs,
- 2) T_c , température de cristallisation des DSS (exotherme),
- 3) T_m , température de fusion des DSS cristallins (endotherme),
- 4) T_g , température de transition vitreuse des DSR amorphe (T_g^{DSR}),
- 5) T_c , température de cristallisation des DSR (exotherme),

Les valeurs obtenues à partir des thermogrammes DSC des trois PUs sont rapportées dans le Tableau III-3. Ces caractéristiques thermiques nous indiquent que cette famille de PUs possède bien deux phases, chacune "mixte", l'une riche en SS, l'autre riche en SR.

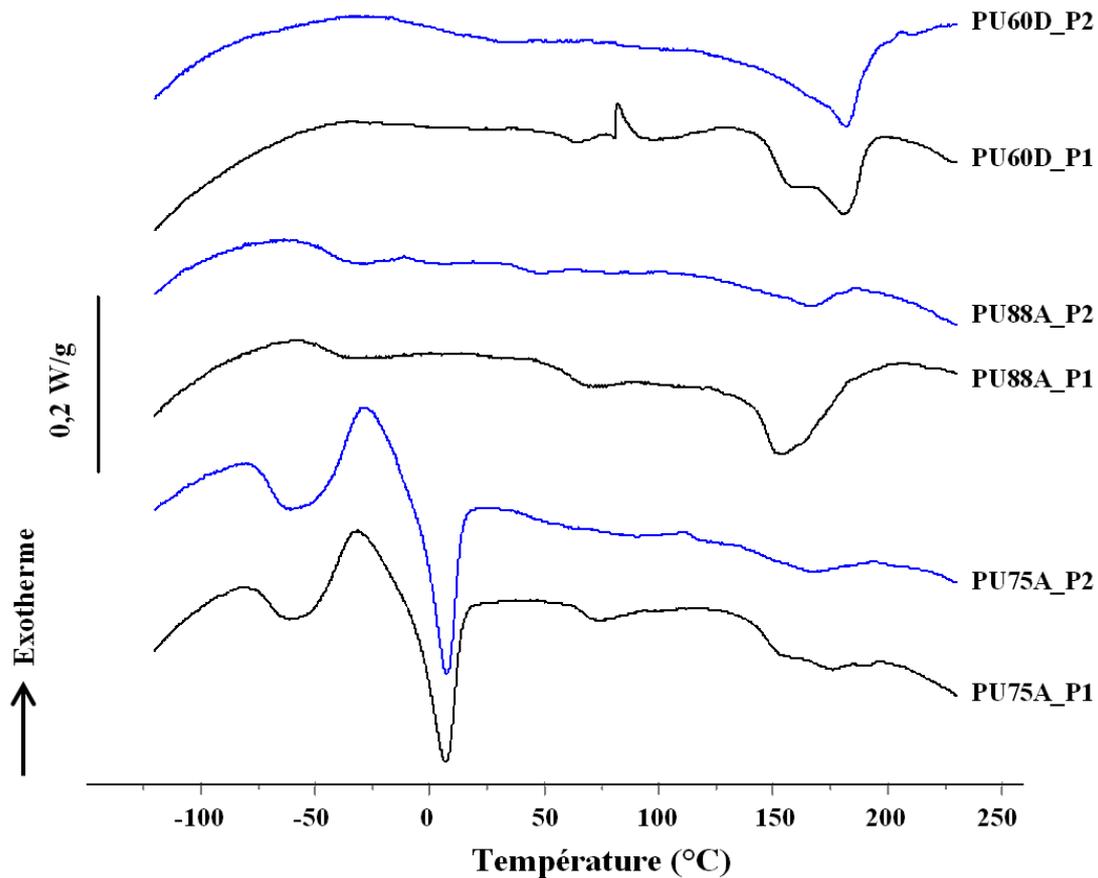


Figure III-2 : Thermogramme DSC lors du chauffage des trois PUs (PU75A, PU88A, et PU60D) d'épaisseur de 200 μm . P1 est P2 indiquent le premier et deuxième passage.

Les conditions de préparation (histoire thermique, évaporation du DMF, etc.) sont des facteurs importants qui influencent la morphologie totale des PUs. Le premier passage rend compte de l'histoire thermique obtenue lors de la préparation en voie solvant mais le deuxième passage correspond au chauffage suivi d'une trempe rapide à partir de l'état fondu visqueux. Nous remarquons que les événements thermiques observés lors du premier passage sont toujours plus visibles qu'au deuxième notamment vers la zone de fusion de DSR. Ceci indique bien que les cinétiques sont longues. La préparation par voie solvant où les chaînes sont beaucoup plus mobiles facilite (pendant l'évaporation du solvant) l'organisation des différentes phases de systèmes.

Concernant le PU75A qui a le plus faible taux de SR, on remarque la transition vitreuse des DSS qui présente une valeur forte de ΔC_p . Elle est suivie par la cristallisation partielle des DSS (à T_c voisine de $-30\text{ }^\circ\text{C}$) puis par leur fusion (T_m autour de $7\text{ }^\circ\text{C}$). Ceci indique que le refroidissement a été assez rapide pour que la phase DSS n'ait pas eu le temps de cristalliser à la descente de température. En revanche, ce phénomène n'apparaît pas dans les cas de PU88A et PU60D où la phase de DSR est prédominante.

Tableau III-3 : Caractéristiques thermiques des trois PUs à l'épaisseur de 200 μm auprès leurs premiers passages en DSC sur 20 mg d'échantillons par une vitesse de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

| Matériaux | | Domaine de SS | | | | | | Domaine de SR | | | | | |
|-------------------|----|---|--|---|---|---------------------|--------------------------------|---|--|---|---|---------------------|--------------------------------|
| | | T_g | ΔC_p | T_c | T_m | ΔH_f | X_c PU | T_g | ΔC_p | T_c | T_m | ΔH_f | X_c PU |
| | | ($^{\circ}\text{C}$) $\pm 2^{\circ}\text{C}$ | (J/g. $^{\circ}\text{C}$) $\pm 10\%$ | ($^{\circ}\text{C}$) $\pm 1^{\circ}\text{C}$ | ($^{\circ}\text{C}$) $\pm 1^{\circ}\text{C}$ | (J/g) $\pm 20\%$ | (%) ^a $\pm 20\%$ | ($^{\circ}\text{C}$) $\pm 3^{\circ}\text{C}$ | (J/g. $^{\circ}\text{C}$) $\pm 20\%$ | ($^{\circ}\text{C}$) $\pm 3^{\circ}\text{C}$ | ($^{\circ}\text{C}$) $\pm 2^{\circ}\text{C}$ | (J/g) $\pm 20\%$ | (%) ^b $\pm 20\%$ |
| PU75A | P1 | -69 | 0,42 | -31 | 7 | 14 | 8,2 | 69 | 0,11 | | 152/175/191 | 7 | 4,6 |
| | P2 | -69 | 0,51 | -29 | 8 | 13 | 7,6 | | | | 168 | 4 | 2,5 |
| PU88A | P1 | -49 | 0,22 | | | | | 59 | 0,20 | | 154/164 | 16 | 10,6 |
| | P2 | -49 | 0,27 | | | | | 46 | 0,06 | | 168 | 5 | 3,4 |
| PU60D | P1 | | | | | | | 60 | 0,08 | 82 | 157/181 | 17 | 11,3 |
| | P2 | -14 | 0,22 | | | | | | | | 182 | 21 | 13,9 |
| <i>P(MDI-BDO)</i> | | | | | | | | 110 ^c | [Mac1968] [Leu1986] | | 200/210/220 ^c | [Eli2008] | |
| POTM 1000 | | -94 ^c | [Fox1965] | | 29 ^{cd} | [Inv] | | | | | | | |
| POTM 2000 | | -91 ^c | [Fox1965] | | 34 ^{cd} | [Inv] | | | | | | | |

^a Calculé de la chaleur de fusion de POTM cristallin, $\Delta H_c^0 = 171,7 \text{ J/g}$ [Cle1968].

^b Calculé de la chaleur de fusion de P(MDI-BDO) cristallin, $\Delta H_c^0 = 151 \text{ J/g}$ [Kaj1970].

^c Valeurs issues de la littérature, pour comparaison.

^d Valeurs moyennes.

En outre, le PU75A montre trois mécanismes de fusion dans les DSR, vers 152, 175, et 191 °C avec une faible enthalpie de fusion ΔH_f de 7 J/g. Celles-ci correspondent à trois différentes structures cristallines [Bla1984] [Eli2008]. A titre de comparaison, les SS purs sous forme de POTM montrent parfois deux T_g [Dub1980] et plusieurs T_m [Tsu2003] qui dépendent de la masse molaire et de la préparation d'échantillon.

A l'opposé, dans le PU60D (contenant une majorité de SR), la T_g des DSS n'est pas observable lors du premier passage, sans doute en raison de la faible fraction de SS, mais elle est plus visible lors du deuxième. En revanche, on observe clairement ce qui concerne les SR. La T_g des DSR vaut 60 °C et on observe la cristallisation en chauffant vers 82 °C et deux pics de fusion, ayant des températures T_m à 157 et 181 °C correspondant à deux structures cristallines différentes et une valeur de ΔH_f de 17 J/g.

Le PU88A possède un taux intermédiaire de SR. On observe clairement deux T_g , l'une des DSS à -49 °C et l'autre des DSR à 59 °C. Deux T_m ont lieu vers 154 et 164 °C avec une ΔH_f de 16 J/g proche de celle de PU60D. Li et al. ont montré aussi un thermogramme DSC proche du nôtre pour un PU possédant environ 50 %m de SR à base de MDI-BDO et des SS à base de PPO-PTOM 1000 [Li1992]. Par contre, une seule T_m a été observée dans ce PU. La nature des phases cristallines, sans doute mal organisée n'est pas connue avec certitude.

A-1.1.1 Interprétation des données calorimétriques concernant les DSS

La T_g des domaines riches en segments souples (DSS) permet d'évaluer leur composition. Plus elle est basse et proche de la T_g des SS purs, plus complète est la séparation de phases. Ainsi, la mesure de T_g et ΔC_p représente la pureté des DSS. ΔC_p augmente avec le taux de SS : PU75A > PU88A > PU60D. T_g des DSS augmente avec la présence de SR qui participe à la morphologie du DSS : PU60D > PU88A > PU75A.

Pour des copolymères et des mélanges de polymères miscibles, on peut tenter d'évaluer T_g du matériau à partir de lois des mélanges plus ou moins empiriques telles que :

$$T_g = w_1.T_{g1} + w_2.T_{g2} \quad \text{III-1}$$

où T_g est la température absolue de transition vitreuse du copolymère, w_1 et T_{g1} sont la fraction massique et la T_g du composant 1, et w_2 et T_{g2} sont la fraction massique et la T_g du composant 2 (avec $w_1 + w_2 = 1$).

Alors que l'eq.III-1 fonctionne mal, la loi de Fox [Fox1956] [Cou1978] est très souvent utilisée pour estimer la température de transition vitreuse d'un copolymère à blocs ou d'un mélange de polymères si les homopolymères sont parfaitement miscibles :

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad \text{III-2}$$

Cette équation néglige l'impact des phases cristallines si elles existent. Nous verrons que cette approximation est raisonnable.

Dans un premier temps, nous allons utiliser cette équation pour conclure sur la morphologie et la microstructure du PU88. Nous nous baserons sur les informations apportées par la thèse de Lapprand [Lap2005]. Ainsi, elle précise la fraction massique des segments rigides : $SR = 45,7 \%m$. Pour ce calcul, nous avons besoin des valeurs qui sont notées ici dans le Tableau III-3 précédent : T_g^{SS} , T_g^{SR} , T_g^{DSS} , T_g^{DSR} et du degré de cristallinité X_c . D'après l'équation de Fox, nous pouvons estimer quantitativement la fraction massique des segments dans les phases amorphes des DSS et DSR.

Soit α la fraction massique de SR, β , la fraction volumique des SS dans les DSS. Soit a la masse de segments rigides SR et b la masse des segments souples dans ces domaines. A partir de T_g^{DSS} on peut écrire :

$$\frac{1}{T_g^{DSS}} = \frac{\alpha}{T_g^{SS}} + \frac{\beta}{T_g^{SR}} \text{ avec } \alpha + \beta = 1 \text{ et } \alpha = \frac{a}{a+b} \text{ et } \beta = \frac{b}{a+b} \quad \text{III-3}$$

De même, T_g^{DSR} conduit à la fraction massique de SR (α') et de SS (β') dans les DSR par :

$$\frac{1}{T_g^{DSR}} = \frac{\alpha'}{T_g^{SS}} + \frac{\beta'}{T_g^{SR}} \text{ avec } \alpha' + \beta' = 1 \text{ et } \alpha' = \frac{a'}{a'+b'} \text{ et } \beta' = \frac{b'}{a'+b'} \quad \text{III-4}$$

où a' et b' sont les masses de SR et SS dans les DSR.

De plus, si on admet que seuls les SR cristallisent dans le PU88A semicristallin, la masse totale de $M_{SR} = a + a' + c$ (c est celle de la phase cristalline SR), la masse totale de $M_{SS} = b + b'$ et la masse totale de PU, $M_{PU} = M_{SR} + M_{SS}$. A partir des valeurs du Tableau III-3 et des Eq. III-3 et 4, on obtient les évaluations données dans le Tableau III-4.

Tableau III-4 : Valeurs estimées par l'équation de Fox pour le PU88A.

| %m par PU | Partie amorphe | | Partie cristalline |
|-------------------------------------|---------------------|---------------------|--------------------|
| | DSS par T_g^{DSS} | DSR par T_g^{DSR} | X_c par DSC |
| SR | 32,7 | 2,4 | 10,6 |
| SS | 53,9 | 0,4 | - |
| $\Sigma = 100 \%$ | 86,6 | 2,8 | 10,6 |

Il semblerait que le PU88A soit essentiellement constitué de DSS (86,6 %m) tandis que les domaines riches en segments rigides (DSR) ne constituerait que 2,8 %m. Cette dernière valeur ne nous semble pas bien correspondre à ce que nous avons analysée en DSC qui signale bien l'existence d'une assez grande quantité du DSR, puisque T_g^{DSR} est clairement mesurable. Nous concluons donc la loi de

Fox n'est pas bien adaptée à notre système, peut-être parce que nos matériaux très polaires présentent des interactions spécifiques entre segments de nature différente.

En fait dans le cas des PUs à base de segments rigides de MDI-BDO et de segments souples de polyéther de POTM, les deux types de segments rigides et segments souples ne sont pas totalement miscibles mais compatibles. Cette situation, peu courante avec les polymères, n'est possible que parce que les blocs sont de faibles masses molaires, POTM de $\approx 1000 \text{ g/mol}^*$ et P(MDI-BDO) de $\approx 760 \text{ g/mol}^\dagger$, où l'entropie de mélange n'est pas négligeable. Il en résulte une séparation de phases partielles conduisant à la formation de domaines riches en segments souples (DSS) et de domaines riches en segments rigides (DSR). L'apparition de 2 températures de transition vitreuse T_g^{DSS} et T_g^{DSR} associées à ces domaines permet en mesurant $T_g^{SR} - T_g^{SS}$ d'évaluer l'état de démixtion des copolymères. Pour aller plus loin, nous avons examiné d'autres approches.

Selon Brostow et al. [Bro2008], la température T_g d'un copolymère ou d'un mélange de polymères dépend de la miscibilité : miscibilité "complète", compatibilité (miscibilité partielle), et non-miscibilité. T_g se comporterait alors comme l'illustre la Fig. III-3.

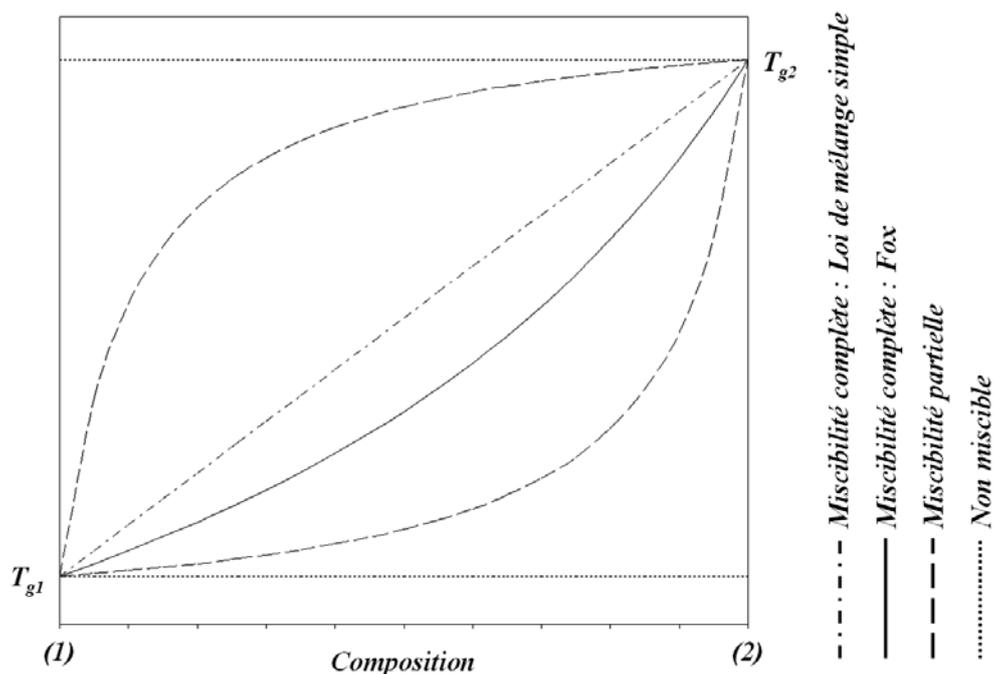


Figure III-3 : Représentation schématique de la dépendance de T_g en fonction de la composition binaire d'un mélange de polymères ou d'un couple de copolymère en fonction de leur miscibilité.

Figure modifiée de l'originale [Bro2008].

Gordon et Taylor proposent une autre équation [Gor1952] décrite par :

* La moyenne de la masse molaire du produit synthétisé de 950 – 1050 g/mol [Inv].

† La moyenne de la masse molaire des blocs de SR possibles de 590 – 930 g/mol, estimée à base de [Lap2005].

$$T_g = \frac{w_1 \cdot T_{g1} + k_{GT} \cdot w_2 \cdot T_{g2}}{w_1 + k_{GT} \cdot w_2} \quad \text{III-5}$$

Pour prendre en compte la nature des polymères, k_{GT} relie coefficients de dilatation et masse volumique des constituants sur la base de la loi de Simha-Boyer [Sim1962, Kal2011]

$$k_{GT} = \frac{\rho_1 \cdot \Delta\alpha_1}{\rho_2 \cdot \Delta\alpha_2} \approx \frac{\rho_1 \cdot T_{g1}}{\rho_2 \cdot T_{g2}} \quad \text{III-6}$$

où ρ_i , α_i et T_{gi} sont respectivement la masse volumique, la variation du coefficient de dilatation volumique à T_g , et la T_g des composants i avec $T_{g1} \leq T_{g2}$.

Une autre équation a été développée par Couchman et Karasz en 1978 en prenant en compte la variation de chaleurs spécifiques ΔC_p au passage de T_g de chacun des constituants [Cou1978a] :

$$\ln T_g = \frac{x_1 \cdot \ln T_{g1} + k_{CK} \cdot x_2 \cdot \ln T_{g2}}{x_1 + k_{CK} \cdot x_2} \quad \text{III-7}$$

où x_i indique la fraction molaire du composant i , et

$$k_{CK} = \frac{\Delta C_{p2}}{\Delta C_{p1}} \quad \text{III-8}$$

A-1.1.2 Estimation de la fraction massique des segments dans les trois PUs

L'équation de Couchman-Karasz nous semble très difficile à appliquer, car si nous admettons que les homopolymères les plus proches de notre cas sont le POTM pour les segments souples et le P(MDI-BDO) pour les segments rigides, il est pratiquement impossible d'obtenir le POTM amorphe lorsqu'il est pur. Ainsi, si on ne détecte pas sa transition vitreuse, il est impossible d'évaluer ΔC_p . La constante k_{CK} est donc impossible à déterminer.

En revanche, l'équation de Gordon-Taylor semble bien nous permettre d'estimer la fraction massique des segments. Les valeurs concernant l'estimation et les résultats de fractions massiques estimées sont rapportés ici dans le Tableau III-5.

Tableau III-5 : Fraction massique des segments pour les trois PUs, estimée par les Eq. III-5 et 6.

| | Composants chimiques [Est] | T_g^{DSS} (°C)* | k_{GT}^\dagger | SR (%m) | SS (%m) |
|--------------|----------------------------|-------------------|------------------|---------|---------|
| PU75A | MDI-BDO/POTM 2000 | -69 | 0,355 | 26 | 74 |
| PU88A | MDI-BDO/POTM 1000 | -49 | 0,350 | 45 | 55 |
| PU60D | MDI-BDO/POTM 1000 | -14 | 0,350 | 65 | 35 |

* Valeurs expérimentales analysées sur des films de 200 μm d'épaisseur.

† estimée à partir de la masse volumique et la T_g de POTM et de P(MDI-BDO) :

POTM 1000 et 2000 respectivement : $\rho = 0,974$ et $0,972$ g/cm^3 [Inv] et $T_g = -94$ et -91 °C [Fox1956],

P(MDI-BDO) semicristallin : $\rho = 1,3$ g/cm^3 [Bla1982] et $T_g = 110$ °C [Mac1968] [Leu1986].

Cette estimation nous donne une valeur de 45 %m remarquablement proche de la fraction massique de segment rigide du PU88A analysée par RMN dans la thèse de Laprand [Lap2005] qui a rapporté une valeur de 45,7% m.

A cause de la décroissance très rapide de l'entropie de mélange avec la longueur des segments [Nis1986], augmenter la taille des blocs conduirait à une séparation de phase presque totale et les températures de transition vitreuse devraient tendre vers les valeurs des homopolymères. Le PU segmenté se séparerait alors en deux phases complètement immiscibles avec une interface très nette entre domaines [Che1986]. C'est ce qu'a montré en effet Petrovic [Pet1989], dans la Fig. III-4 lorsqu'il a mis en évidence la variation de T_g de différents PUs (à base de MDI avec l'éthylène glycol (EG), de butylène diol (BD ou BDO), et d'hexane diol (HD) respectivement). Les masses molaires de 1000, 2000, et 3000 g/mol de polypropylène glycol (PPG) ont été choisies, conduisant à des valeurs de T_g^{SS} de -70°C, -70, et -72 °C respectivement.

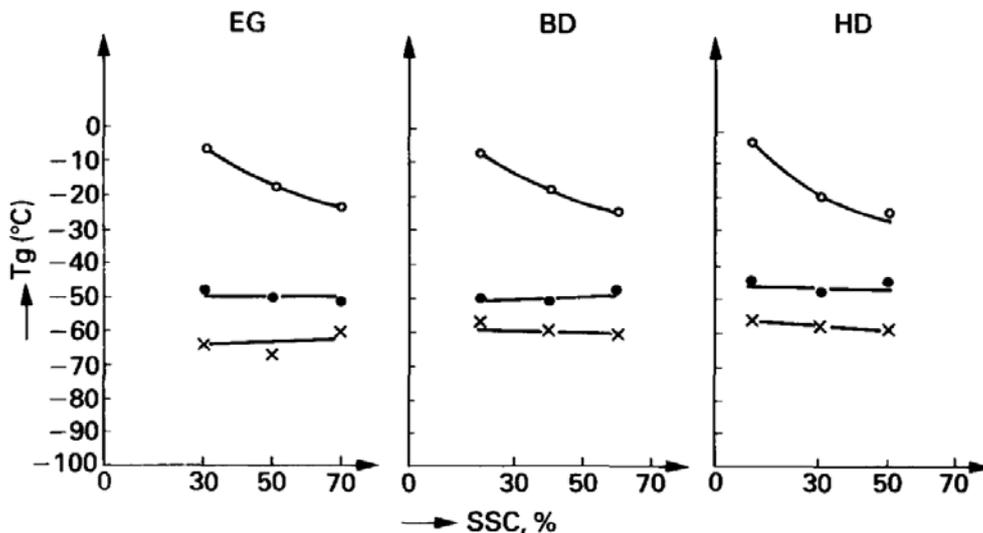


Figure III-4 : Variation de T_g des DSS de PUs en fonction de la fraction en masse de SS synthétisés à partir de macrodiols de différentes masses molaires de : (○-○) 1000 g/mol, (●-●) 2000 g/mol, et (x-x) 3000 g/mol [Pet1989]. Figure prise de [Pet1991].

A-1.1.3 Interprétation des données calorimétriques concernant les DSR

Il faut impérativement noter que la T_g de DSR n'est que rarement observable en DSC dans la plupart des expériences de DSC [Hwa1984a] [Leu1986] [Kob1986]. Celle-ci n'est visible que lorsque le PU possède suffisamment de DSR. Cette absence de T_g est un bon exemple de la dépendance des systèmes de PUs avec le procédé de préparation, pour les mêmes composés initiaux. Par contre, dans certaines études de PUs segmentés, on trouve des T_g proches de celle de P(MDI-BDO) pur à 107 °C [Boit1991] [Cuv1992]. D'autres études montrent que T_g peut changer en fonction de la durée des traitements thermiques qui changent aussi le degré de cristallinité [Li1992] [Ece2008]. L'utilisation d'un solvant comme ici conduit aussi à des valeurs fortement dépendantes des conditions de mise en œuvre [Su1997].

Li et al. ont préparé un PU avec 50 %m SR à base de MDI-BDO et POTM-PPO 1000, par chauffage à 140 °C pendant 3 heures suivi d'un traitement à 80 °C pendant 12 heures et d'un stockage pendant 3 mois [Li1992]. Ils observent en DSC un endotherme vers 50 – 70 °C qui correspond à la T_g des chaînes courtes ordonnées de SR amorphes. Ainsi que pour le cas de PU de 50 – 60 %m SR à base de MDI-BDO et polycarbonate diol, Eceiza et al. ont préparé les échantillons par pressage à chaud à 100 °C pendant 12 heures et obtiennent une T_g de DSR amorphe vers 53 à 57 °C [Ece2008].

Certains chercheurs avancent que les structures cristallines de SR sont produites grâce à la présence de macrodiol (segment souples) qui participe à l'arrangement en différentes structures cristallines dans les DSR, qui correspondraient à une « transition de micromélanges de phases des segments rigides cristallins, T_{MMT} » [Kob1986] [Leu1986] [Kob1992] [Li1992] [Sai2001] [Lap2007].

D'autres auteurs montrent que même dans le cas d'un *PU non-segmenté* comme par exemple le P(MDI-BDO), il se crée naturellement ce type de "multistructures" cristallines responsables des multiendothermes dans la gamme de température entre 200 – 220 °C [Eli2008] et entre 220 – 241 °C [Ece2008]. Ce phénomène a aussi été montré par WAXS [Hwa1984b].

Néanmoins, la présence de macrodiol diminue effectivement la gamme de T_m à 150 – 180 °C. Dans cette gamme de température, les SS sont en état quasi-liquide car au-dessus de la T_m de SS[‡] mais reliés par les liaisons chimiques aux SR.

A-1.2 Etude calorimétrique lors du refroidissement

Lors d'un refroidissement à partir de l'état fondu jusqu'à la température ambiante, les PUs de notre étude présentent un seul exotherme de cristallisation, correspondant aux DSR comme le montre la Fig. III-5 et les valeurs caractéristiques sont notées dans le Tableau III-6.

[‡] Les POTM de M_n de 650, 1400, 2900 et 4000 g/mol donnent chacun un pic de fusion avec T_m à 16 °C, 26 °C, 30 °C [Miy2001] et 34 °C [Tak1985], respectivement. La T_m^∞ extrapolée de POTM de $M_{n\infty}$ est 50 °C [Wun1980] [Miy2001].

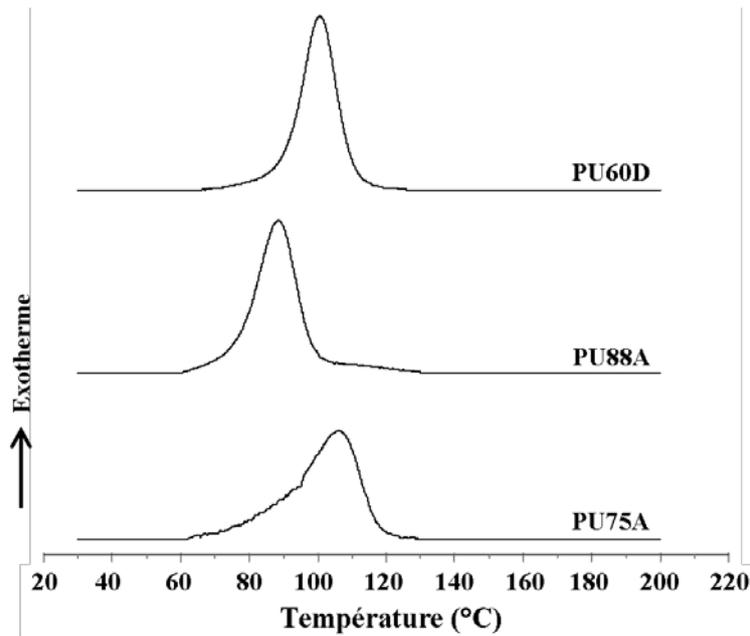


Figure III-5 : Thermogrammes DSC de cristallisation non-isotherme des PUs d'épaisseur 200 μm lors du refroidissement avec une vitesse de $-10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Tableau III-6 : Caractéristiques calorifiques en refroidissant des PUs à 200 μm .

| Echantillon | w^{SS} | T_c ($^\circ\text{C}$) | $ \Delta H_c $ (J/g) | X_c DSR (%)* | X_c PU (%)* |
|-------------|----------|----------------------------|----------------------|----------------|---------------|
| PU75A | 0,74 | 106 | 4,9 | 10,8 | 3,2 |
| PU88A | 0,55 | 88 | 7,5 | 9,9 | 5,0 |
| PU60D | 0,35 | 101 | 13,9 | 11,5 | 9,2 |

* calculés avec $\Delta H_c^0 = 151\text{ J/g}$ de P(MDI-BDO) cristallin [Kaj1970]

La cristallinité, X_c des DSR peut être évaluée à partir de [He2008] :

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_c}{(1-w)\Delta H_c^0} \times 100 \quad \text{III-4}$$

où ΔH_c est la chaleur de cristallisation observée et ΔH_c^0 est la chaleur de fusion du polymère 100% cristallin. Ici; seul le P(MDI-BDO) est capable de cristalliser dans cette gamme de température avec ΔH_c^0 égale à 151 J/g [Kaj1970], valeur qui semble raisonnable et sera utilisée pour le calcul. En effet, d'autres valeurs ont été aussi rapportées, 48,15 J/g [Kob1992] ou 94,20 J/g [Cam1982] qui nous semblent conduire à des valeurs de X_c surévaluées. La fraction massique w est ici w^{SS} puisque les SS ne cristallisent pas dans cette gamme de température. Les valeurs de T_c et ΔH_c obtenues à partir de la Fig. III-5 et le degré de cristallinité estimé sont présentés dans le Tableau III-6.

Pour les mêmes vitesses de refroidissement, le degré de cristallinité des DSR dans les trois PUs est quasiment le même. En conséquence, le degré de cristallinité du PU total augmente proportionnellement à la fraction de SR.

A-2. Diffraction des rayons-X à grands angles, WAXS

La complexité morphologique et cristallographique de cette famille de PU vient essentiellement de ses segments composés de SR à base de MDI-BDO et de SS à base de POTM. A l'état pur, ces deux segments sont capables de cristalliser mais à différentes températures et leur degré de cristallinité peut varier. L'étude cristallographique WAXS sur des PU à MDI-BDO est relativement ambiguë dans la littérature. Différentes structures cristallines en phase triclinique ont été déterminées en tenant compte des liaisons hydrogène [Bon1979] [Hwa1984b] [Pat1999].

Dans la Fig. III-6, les diffractogrammes WAXS de PUs : PU75A, PU88A, et PU60D, analysés sur une gamme 2θ de $5^\circ - 35^\circ$ sont superposés et normalisés. Ceux-ci montrent un large pic diffus centré vers 20° indiquant que les PUs sont essentiellement amorphes, ce qui corrobore les résultats de DSC.

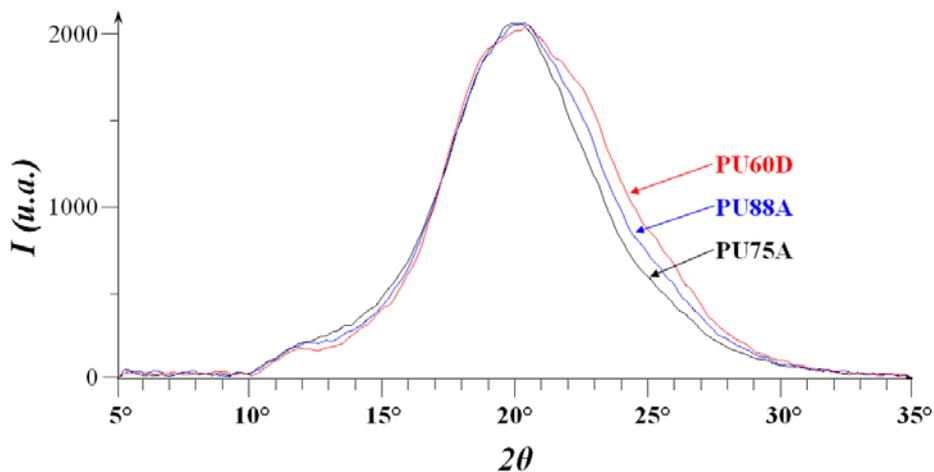


Figure III-6 : Diffractogrammes WAXS de PU75A, PU88A, et PU60D superposés.

Dans la Fig. III-6, nous observons deux tendances différentes entre les diffractogrammes des PUs. Ils montrent une première évolution de la hauteur des pics pour 2θ compris entre 10° et 15° qui diminue en intensité à fraction de SR croissante. La deuxième, la largeur à mi-hauteur (Full width at half-maximum, FWHM) augmente avec le taux de SR et vaut $6,4^\circ$, $6,8^\circ$, et $7,3^\circ$ pour PU75A, PU88A, et PU60D respectivement. Ces deux tendances nous suggèrent que : (i) la phase amorphe des PUs diminue à taux croissant de SR, qui entraînent un changement de morphologie liée à la séparation de phase, et (ii) le développement de structures cristallines spécifique aux SR.

Afin d'interpréter ces évolutions microstructurales, il est intéressant de comparer ces diffractogrammes à ceux de PU non-segmentés à base de MDI et BDO. Dans une étude de PU non-segmentés, Hwang et al. ont synthétisé et caractérisé des composés modèles d'oligomères à base de MDI et BDO ayant un groupement terminal d'éthanol (ET) ce qui représentent le segment rigide pur de nos systèmes [Hwa1984b]. Les diffractions de WAXS des 5 oligomères de SR courts – longues : ET-MDI-ET et ET-(MDI-BDO)_n-MDI-ET avec $n = 1$ à 4, sont montrées ici dans la Fig. III-7.

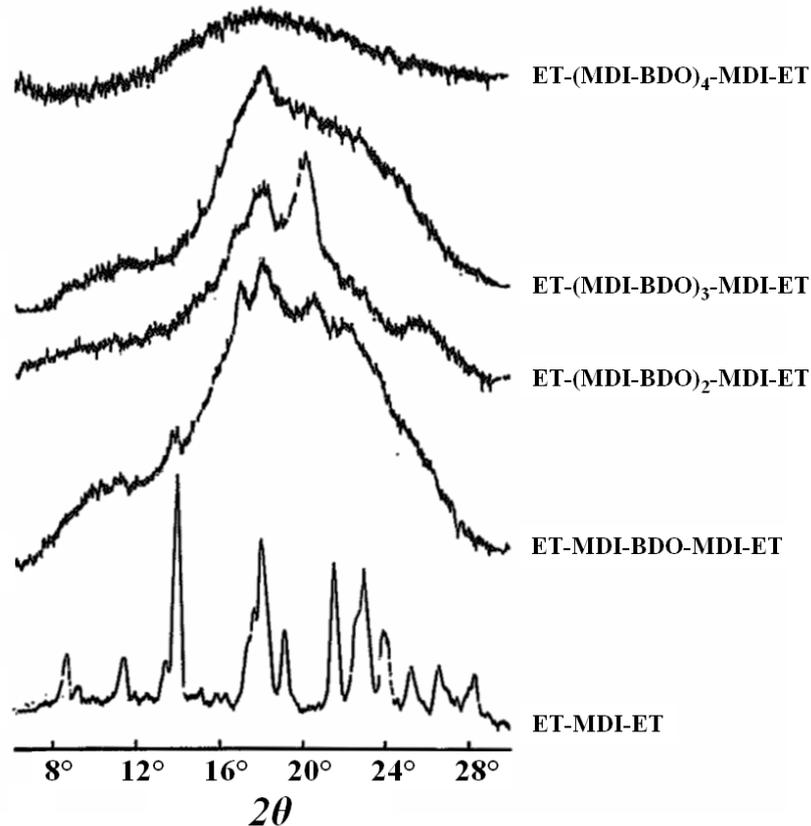


Figure III-7 : Diffractogrammes WAXS des 5 oligomères représentant les segments rigides purs de différentes longueurs de polyuréthane non-segmenté en MDI-BDO terminé par l'éthanol [Hwa1984b].

L'oligomère court d'ET-MDI-ET montre des pics fins de diffraction, ce qui suggère plusieurs structures cristallines ayant un haut degré de cristallinité. En revanche, un oligomère un peu plus long d'ET-MDI-BDO-MDI-ET montre que les pics deviennent plus larges ce qui pourraient correspondre à des nouvelles structures cristallines petites et moins ordonnées. Enfin, si la chaîne est très longue comme pour l'oligomère d'ET-(MDI-BDO)₄-MDI-ET, on ne voit quasiment qu'un seul pic large qui indique que la structure devient pratiquement amorphe. Ceci confirme que le degré de cristallinité des SR diminue lorsque la longueur des chaînes oligomères s'allonge, ce qui rend plus difficile la cristallisation.

Cette étude nous permet d'interpréter l'évolution des pics de diffractogrammes en proposant un modèle d'évolution de deux structures prédominantes α et β comme le montre la Fig. III-8. Nous établissons d'abord trois structures prédominantes dont la structure principale correspondrait à un pic important situé vers 20° et les structures α et β .

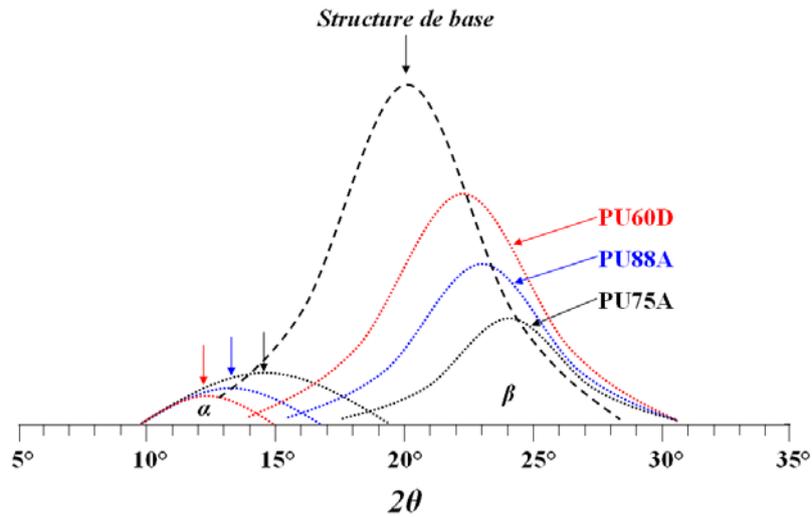


Figure III-8 : Représentation schématique du modèle des structures cristallines α et β développées selon le taux de SR pour les trois PUs.

Lorsque le taux de SR augmente, en partant du PU75A pour aller au PU88A puis au PU60D, la quantité de structure α correspondant à un pic ayant lieu pour 2θ de l'ordre de 12 à 15° diminue. À l'inverse la fraction de matériau organisé selon la structure β correspondant au pic situé autour de 2θ de l'ordre de 22 à 24° augmente. Les structures α et β nous pourraient représenter les domaines riches en segments souples (DSS) et les domaines riches en segments rigides (DSR), respectivement. À la température des mesures, seules les structures cristallines des SR sont observables, car T_m des SS se situe vers 7°C , bien en dessous de la T_g des SR (vers 110°C) [Mac1968] [Leu1986] ou de celle des DSR (vers 60°C).

A-3. Diffusion des rayons-X à petits angles, SAXS

Afin de vérifier la taille des zones cristallines et aussi la séparation de phase dans les PUs, nous analysons les trois PUs en diffusion des rayons X aux petits angles, en transmission (i) perpendiculairement à la surface des films et (ii) parallèlement à leur surface au travers de coupes (cf. Fig. III-9). Des échantillons ont été préparés en superposant des films minces jusqu'à une épaisseur d'environ 1-2 mm. Afin de comparer les trois PUs, les films de 200 μm d'épaisseur ont été empilés et analysés par SAXS.

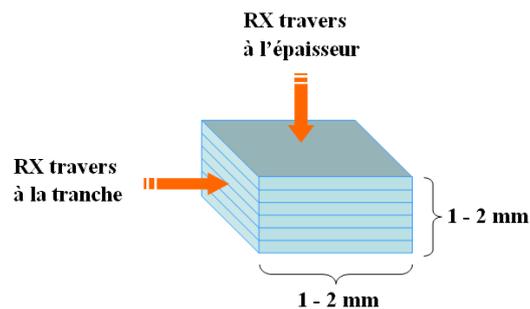


Figure III-9 : Analyse de diffusion aux petits angles des rayons-X en mode transmission des échantillons constitués de films superposés, selon deux directions principales.

Dans la Fig. III-9, chaque échantillon multicouches a été analysé selon les deux directions. La différence d'épaisseur des échantillons conduit à une différence de l'intensité diffusée (plus l'échantillon est épais, plus le signal est fort). Comme il est difficile d'obtenir des échantillons d'épaisseur rigoureusement identique, il est délicat de comparer les intensités diffusées.

Les signaux en forme d'anneau 2D sont présentés dans la Fig. III-10. Sur la figure de diffusion, la distance entre le centre et le bord de l'anneau représente l'inverse de la distance entre deux domaines de nature différente.

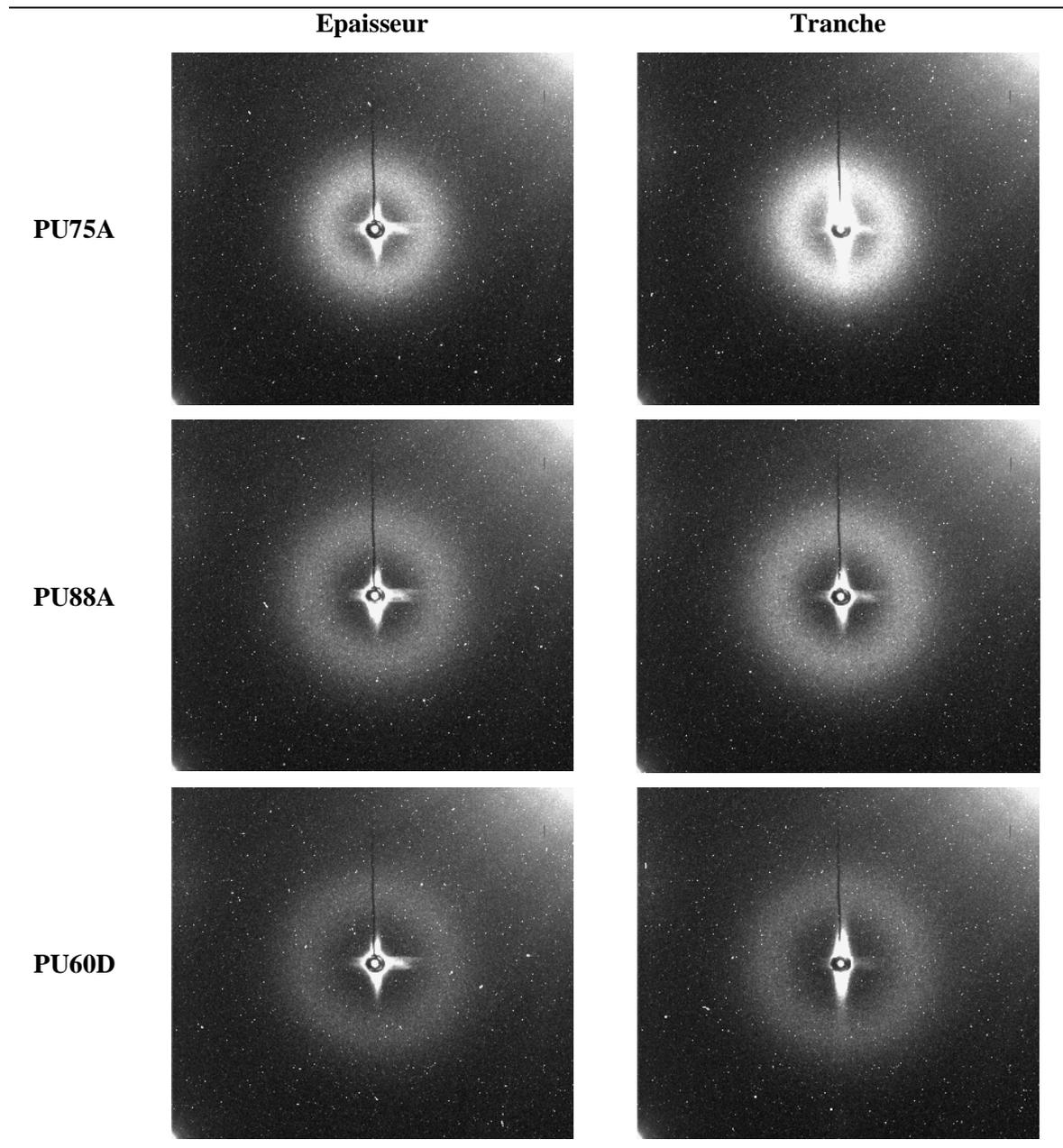


Figure III-10 : Clichés SAXS en forme d'anneau de films de PU75A, PU88A, et PU60D de 200 μm d'épaisseur, analysés en mode de transmission à l'épaisseur et au diamètre sur des échantillons empilés.

Les dimensions des anneaux sont différentes : le PU75A présente l'anneau avec le diamètre le plus faible, suivi par PU88A et PU60D qui présentent un diamètre croissant avec la fraction de SR.

En traçant l'intensité diffusée I en fonction du vecteur de diffusion q (Fig. III-11), nous pouvons déterminer une valeur moyenne de q et en déduire une distance moyenne d_i , à l'aide de la relation de Bragg [Sai2004]:

$$d_i = \frac{2\pi}{q_{\max}} \quad \text{III-5}$$

La distance moyenne entre domaines proches voisins des trois PUs est notée dans le Tableau III-7. Cette distance décroît dans l'ordre suivant : PU75A > PU88A > PU60D. A fraction massique de SR croissante, les micro-domaines créés lors de la séparation de phase sont donc de plus en plus grands.

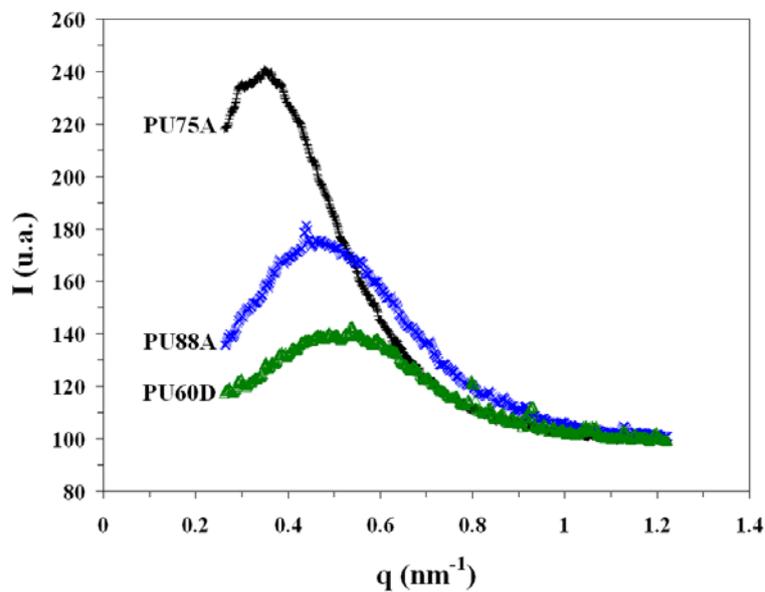


Figure III-11 : Intensité diffusée I en fonction de l'amplitude du vecteur de diffusion q des trois PUs de 200 μm d'épaisseur, mesurées à travers la section d'échantillons superposés.

Tableau III-7 : Le pic maximal q_{\max} et la distance de deux domaines d_i des PUs à 200 μm .

| PU | q_{\max} (nm^{-1}) | d_i moyenne (nm) |
|-------|---------------------------------|--------------------|
| PU75A | 0.36 | 17,5 |
| PU88A | 0.44 | 14,3 |
| PU60D | 0.53 | 11,8 |

On remarque que la taille des domaines trouvés ici, est compatible avec les observations en microscopie électronique en transmission (TEM) après un marquage à la vapeur de certains oxydes de métal, OsO_4 [Che1986] ou RuO_4 [Sai2004] [Pri2011] et avec les valeurs trouvées en diffusion X aux petits angles par d'autres auteurs [Pet1991].

B. Etude des propriétés mécaniques des trois PUs

B-1. Module de traction

Les mesures de traction sont pratiques pour déterminer le module d'Young. Afin de comparer le module de traction des trois PUs, des films de 200 μm d'épaisseur ont été testés en tirant jusqu'à 100 % d'élongation par rapport à la longueur initiale, à température ambiante, à une vitesse de déformation de 0.02 s^{-1} . Le module d'Young est déterminé à partir d'une élongation initiale, inférieure à 4 %.

Il augmente de manière quasi-exponentielle à pourcentage massique de SR croissant, (Fig. III-12(b)). Les valeurs de leur module sont indiquées dans le Tableau III-8 ainsi que la contrainte à 100 % d'élongation.

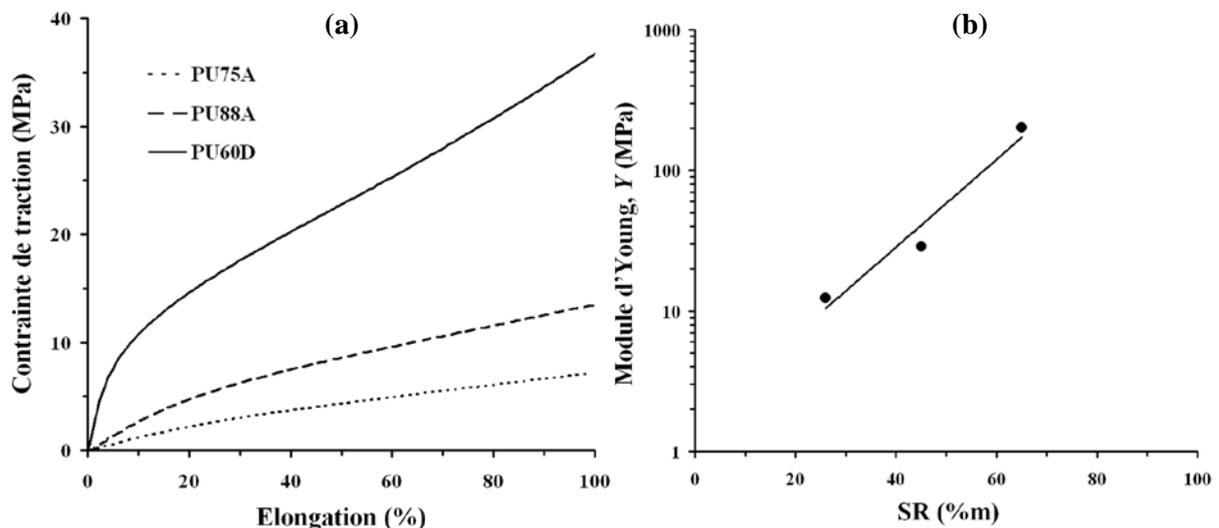


Figure III-12 : Comportement en traction des 3 PUs ; PU75A, PU88A et PU60D, ayant une même épaisseur de 200 μm , (a) Contrainte en fonction de l'élongation et (b) Module d'Young en fonction du pourcentage massique de segment rigide (SR).

Tableau III-8 : propriétés mécaniques en traction de films PUs de 200 μm d'épaisseur.

| | Module d'Young, Y (MPa) | Contrainte à 100 % élongation, $\sigma_{100\%}$ (MPa) |
|--------------|----------------------------|--|
| PU75A | 12 | 7 |
| PU88A | 29 | 13 |
| PU60D | 201 | 37 |

La Figure III-12(a) montre que le comportement des PUs est d'autant moins linéaire que la fraction en SR est plus élevée. Le comportement se rapproche alors des courbes de plasticité connues

pour les polymères au voisinage de T_g , ou pour certains matériaux biphasés. Ce comportement est cohérent avec le fait que le PU60D possède une fraction importante de DSR.

B-2. Module de compression

Comme l'activité électromécanique de nos matériaux se traduit par la compression des films, le module de compression devrait donc être plus approprié pour interpréter nos résultats électromécaniques. Par contre, cette mesure n'est utilisable que pour des échantillons assez épais.

Afin de simuler la contrainte électromécanique produite sous champ électrique, un montage a été développé en utilisant le même système que celui utilisé pour les mesures d'électrostriction et qui consiste en deux électrodes de diamètre 20 mm et l'échantillon de diamètre 25 mm. La mesure de la distance entre plateau (déplacement) est assurée par un capteur capacitif. Le système de mesure est schématisé à la Fig. III-13.

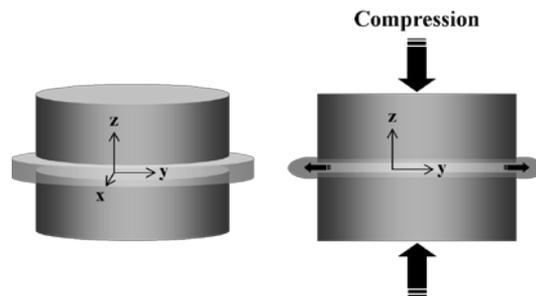


Figure III-13 : Représentation de la compression mécanique sur une surface fixe comme la contrainte électromécanique sous champ électrique des échantillons PUs, mesurée par l'interféromètre.

Les films préparés par la voie solution ont toujours une assez faible épaisseur, entre 10 et 200 μm . Pour cette raison, la mesure directe avec une machine mécanique est techniquement difficile. Pour faciliter ces mesures, on a empilé des films minces de 100 μm jusqu'à une épaisseur de 1 mm (la limite de mesure du dispositif de mesure de distance est de 2 mm maximum. Néanmoins, cette technique de multicouches superposées peut poser d'autres problèmes tels que l'adhésion à l'interface des films.

La mesure a été menée jusqu'à 25 % de déformation en compression avec une vitesse de déformation de $2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Ce niveau de déformation correspond au maximum de déformation électromécanique dans le cas d'un film de PU de 50 μm . Cette épaisseur a été retenue pour la réalisation des matériaux composites à performance électromécanique élevée, présentées dans le *Chapitre V*. Le comportement en compression des trois PUs est présenté dans la Fig. III-14.

Comme on s'y attendait, le plus rigide en compression est le PU60D, suivi par le PU88A puis le PU75A respectivement (Tableau III-9). Mais plusieurs différences apparaissent entre traction et compression, notamment parce que les conditions de mesures sont très différentes (empilements de 5 à 10 films minces en compression, facteur de forme très loin de l'idéalité ($\ll 0,7$), adhésion sur les plateaux de compression, etc.).

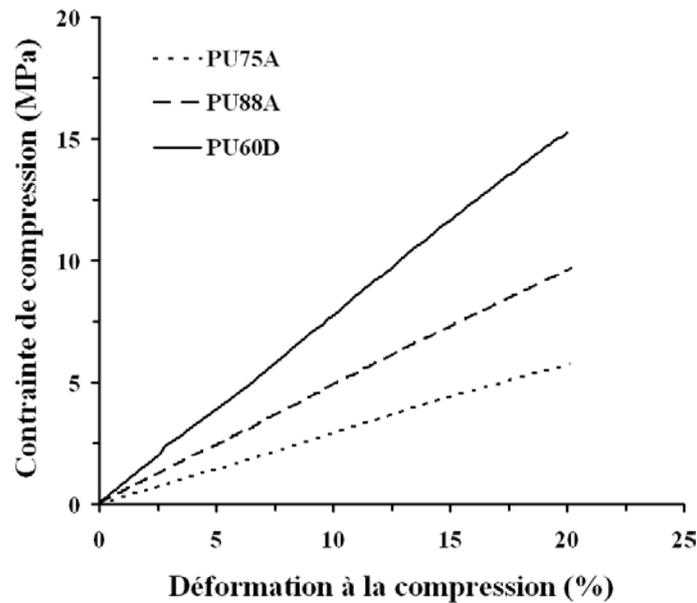


Figure III-14 : La contrainte de compression en fonction de la déformation des PUs : PU75A, PU88A, et PU60D, pour des films d'épaisseur de 100 μm superposés pour obtenir 1 mm.

Tableau III-9 : Résistance mécanique à la compression des PUs à 200 μm .

| | Module d'Young en compression (MPa) | |
|--------------|-------------------------------------|---------------------|
| | à déformation initiale | à -20 % déformation |
| PU75A | 29 | 6 |
| PU88A | 48 | 10 |
| PU60D | 78 | 15 |

Au contraire des essais de traction les matériaux ne montrent pas de comportement plastique, dans le domaine de déformation étudiée. Pour comprendre les différences de résultats entre traction et compression, il faut prendre en compte deux paramètres : l'adhésion, impossible à éviter sur les plateaux de compression pour le PU75A et le PU88A, mais pas pour PU60D ; la vitesse de déformation 10 fois supérieure en traction par rapport aux tests de compression. L'adhésion introduit une composante hydrostatique au champ de contrainte qui augmente la rigidité en compression des matériaux, surestimant les modules d'Young. La vitesse plus faible en compression est cohérente avec le comportement du PU60D, ces matériaux ayant un comportement fortement viscoélastique [Che1998] [Qi2005] [Yi2006]. Néanmoins, le module très élevé relevé en traction et la rupture de pente surtout visible pour le PU60D laisse supposer que la phase rigide est percolante, et qu'elle est endommagée pendant le test de traction : en effet, le réseau rigide pourrait se briser lors de l'essai.

Enfin, il faut rappeler que le but de ces mesures est *in fine* d'analyser les résultats présentés dans la suite concernant l'électrostriction. Les mesures de compression ne sont peut-être pas les plus adaptés si les contraintes d'électrostriction sont internes aux matériaux. Elles le seraient si les contraintes n'étaient dues qu'à l'action des électrodes rapportées sur le matériau électrostrictif. Ce point sera discuté plus loin.

C. Propriétés électriques : conductivité électrique et constante diélectrique

L'étude des propriétés électriques est indispensable pour mieux comprendre le comportement diélectrique des matériaux, et plus particulièrement l'influence du taux de SR versus SS sur l'activité électromécanique. Comme précédemment, les films de 200 μm des trois PUs sont aussi testés pour cette partie.

C-1 Conductivité électrique

La conductivité électrique correspond à l'aptitude au transport des courants à travers le matériau. Le polyuréthane est considéré comme étant un polymère polaire qui présente en plus de la conduction ionique notamment à basse fréquence, même à température ambiante.

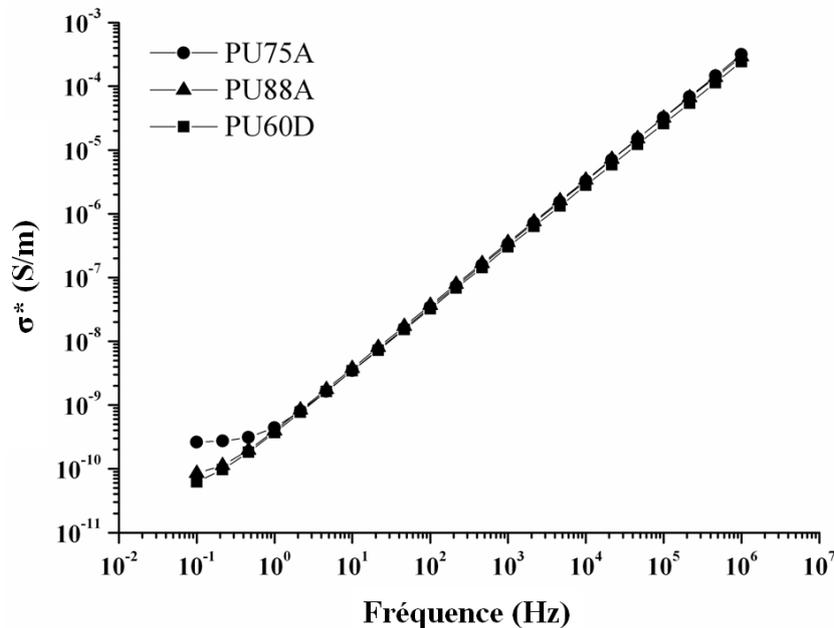


Figure III-15 : La conductivité électrique complexe des films PUs de 200 μm d'épaisseur en fonction de la fréquence.

Tableau III-10 : La conductivité électrique complexe des films PUs de 200 μm d'épaisseur, à 0.1 Hz

| PU | PU75A | PU88A | PU60D |
|--------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Conductivité (S/m) | $2,61 \times 10^{-10}$ | $0,85 \times 10^{-10}$ | $0,62 \times 10^{-10}$ |

Dans la Fig. III-15, nous observons le module de la conductivité électrique complexe des trois PUs dépendant de la fréquence. A basse fréquence (inférieure à 1 Hz), nous observons la conduction ionique. À 0.1 Hz, la conductivité ionique des 3 PUs est de l'ordre de 10^{-10} S/m et augmente lorsqu'on passe du PU60D au PU88A, puis au PU75A, comme le montre le Tableau III-10. Cette différence de niveau de conductivité est directement liée au degré de cristallisation dans PUs donc au taux de

liaisons hydrogènes qui diminue la mobilité ionique. Dans le milieu peu polaire des SS, la mobilité des ions est peut-être limitée par la réticulation physique qui limite la mobilité des chaînes. Cet effet augmente avec la fraction de SR.

C-2 Constante diélectrique et Facteur dissipatif

Selon le Chapitre I, la constante diélectrique serait le facteur crucial qui favoriserait l'activité électromécanique dans les EAPs. Elle est liée à la polarisabilité électrique des matériaux. Par contre, certains matériaux présentent un état de polarisation très complexe selon le champ électrique avec une saturation qui apparaît à partir d'un certain champ élevé [Koc2009]. Le phénomène de saturation semble être une caractéristique intrinsèque au matériau. En tout cas, à un niveau de champ faible, la constante diélectrique nous renseigne sur la polarisabilité selon la fréquence et les conditions de mesure qui nous intéressent.

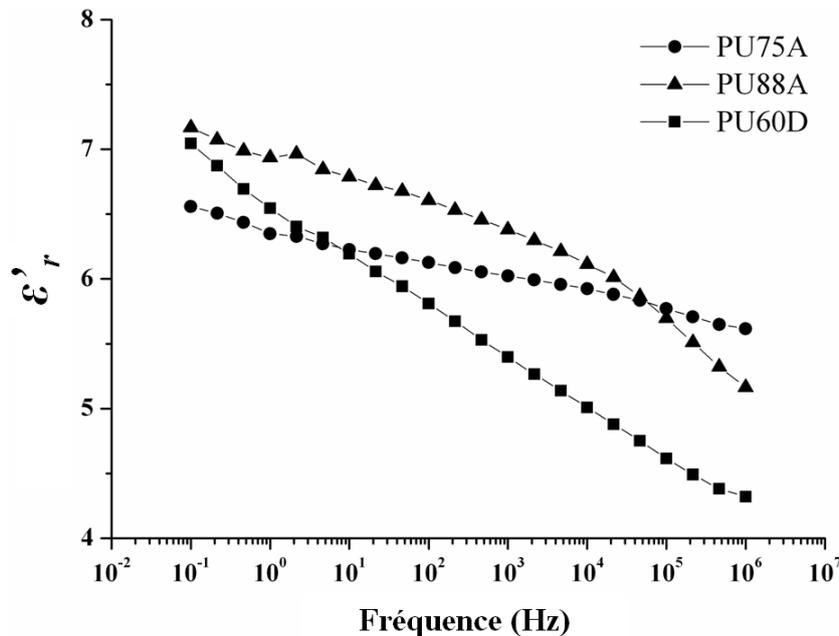
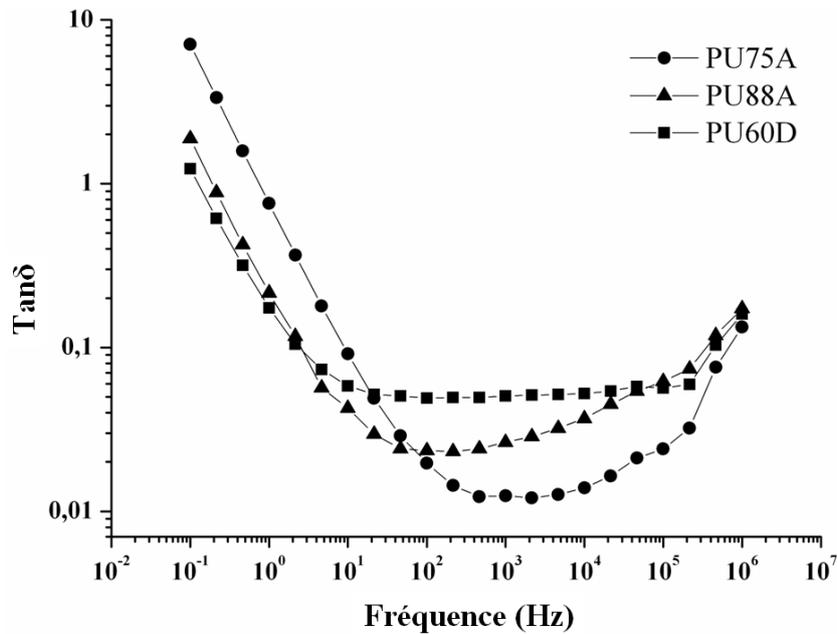


Figure III-16 : La variation de ϵ' , en fonction de la fréquence des PUs de 200 μm d'épaisseur.

Dans la Fig. III-16, la constante diélectrique des trois PUs mesurée sous une tension AC de 1 V_{rms} à température ambiante est tracée en fonction de la fréquence. À basse fréquence, la constante diélectrique augmente à cause (i) des phénomènes de relaxation et (ii) de la conductivité ionique (ainsi que le facteur de dissipation diélectrique), comme le montre la Fig. III-17. Les charges d'espace, la polarisation ionique et la polarisation d'orientation due aux moments dipolaires des unités polaires sont les trois grandes contributions à la réponse diélectrique basse fréquence des matériaux.

Figure III-17 : La variation de $\tan\delta$ en fonction de la fréquence des trois PUs de 200 μm d'épaisseur.Tableau III-11 : Des valeurs diélectriques à 0,1 Hz des trois PUs de 200 μm d'épaisseur.

| PU | PU75A | PU88A | PU60D |
|---------------------------------------|-------|-------|-------|
| Constante diélectrique, ϵ_r' | 6,6 | 7,2 | 7,0 |
| Facteur de dissipation, $\tan\delta$ | 7,1 | 1,9 | 1,2 |

A 0.1 Hz, les valeurs des constantes diélectriques des PUs sont proches mais le facteur de dissipation représentant entre autres la mobilité des unités dipolaires diminue à fraction de SR croissante, comme l'indique dans le Tableau III-11. Mais nos valeurs indiquent que l'effet le plus important est celui des liaisons hydrogènes qui jouent un rôle très fort sur le degré de cristallinité qui limite la mobilité des chaînes. Le comportement de $\tan\delta$ est bien en accord avec les mesures mécaniques, également liée à la mobilité des chaînes polymères.

Ces informations nous suggèrent que lorsque les mesures diélectriques sont réalisées à basse tension, seules les unités dipolaires libres présentes dans les DSS, sont polarisables. Celles des DSR ne sont pas mobiles à température ambiante et aux fréquences mesurées en raison de la forte réticulation due aux liaisons hydrogène. L'orientation totale n'est pas atteinte en conséquence à ce niveau de champ et aux fréquences d'analyse.

D. Activité électromécanique sous champ électrique des PUs

D'après le chapitre I, nous avons rappelé les différents mécanismes à l'origine des propriétés électromécaniques. Afin de mettre en évidence les propriétés électromécaniques des PUs, nous mesurons leur déformation sous champ électrique à basse fréquence. L'intervalle de fréquences le plus favorable est limité à haute fréquence par la dissipation viscoélastique et à basse fréquence par les pertes électriques. Nous comparerons ensuite les résultats expérimentaux obtenus à des valeurs estimées à partir des équations présentées au chapitre I. Enfin, à partir d'un modèle récemment développé, nous analyserons les mécanismes à l'origine de l'électrostriction de ces matériaux.

D-1 Résultats expérimentaux

Dans la Fig. III-18, la réponse électromécanique des trois PUs sous deux cycles d'un faible champ électrique AC de $2 \text{ V}/\mu\text{m}$ prend une forme typique dite en "papillon". On constate que la réponse est quadratique en fonction du champ appliqué, ce qui confirme l'absence d'effet piézoélectrique. La déformation S_z , mesurée par interférométrie, est négative (compression).

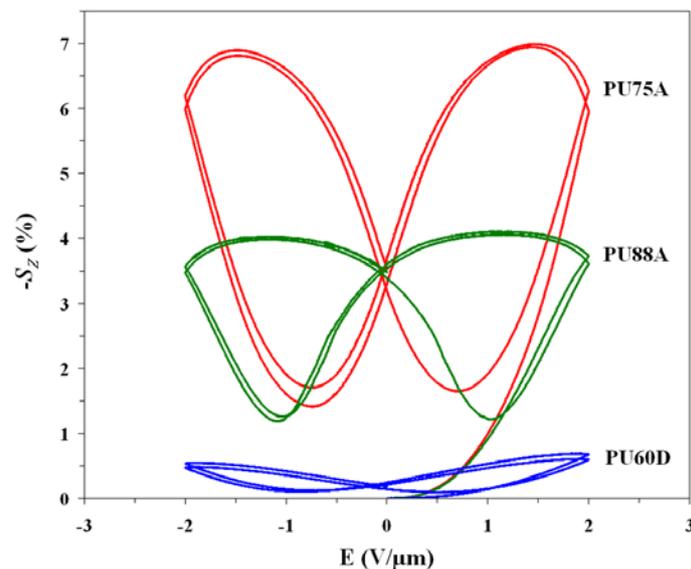


Figure III-18 : Déformation électromécanique quadratique en fonction du champ électrique (au maximum de $2 \text{ V}/\mu\text{m}$) à $0,1 \text{ Hz}$ des trois PUs formant trois figures en "papillon".

Dans la Fig. III-19, trois films PUs de $200 \mu\text{m}$ d'épaisseur montrent leur déformation S_z répondant aux champs électriques faibles de $E \leq 20 \text{ V}/\mu\text{m}$ à la fréquence de $0,1 \text{ Hz}$. Nous pouvons séparer l'activité en deux parties, une partie de déformation quadratique et une autre qui présente un plateau de déformation qui laisse entendre l'existence d'une saturation (apparaissant pour $E = E_s$). Nous ne considérons que la partie quadratique de déformation pour comparer les PUs. L'influence de l'épaisseur de film PU qui montre une tendance très forte sur l'activité électromécanique sera analysée au chapitre IV.

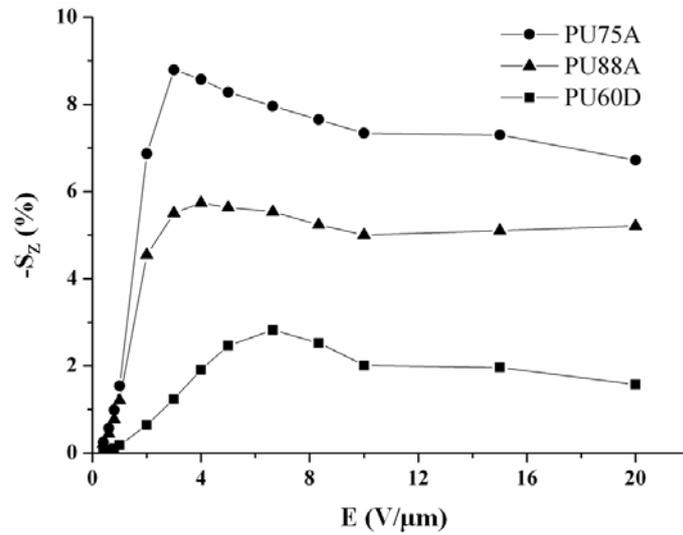


Figure III-19 : Évolution de la déformation électromécanique quadratique sous champ électrique des films PUs à 200 µm, limitée par un effet de saturation.

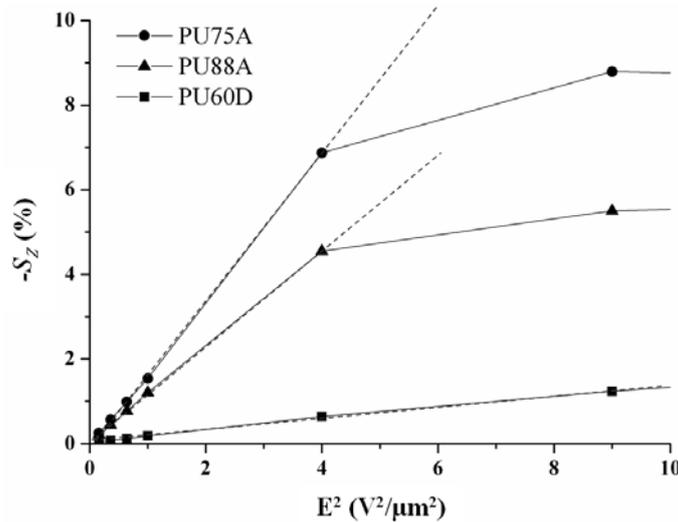


Figure III-20 : Comportement linéaire en fonction du carré du champ électrique (lignes pointillées) à champ faible des films PUs à 200 µm.

En traçant la déformation électromécanique en fonction du champ électrique au carré, nous observons la partie initiale à comportement linéaire où nous pouvons déterminer le coefficient apparent de déformation électromécanique (M) pour des champs faibles avant la saturation.

Si nous considérons les lignes rouges à la Fig. III-20, nous trouvons la partie linéaire en fonction du carré du champ électrique pour chaque PU. Parmi les trois PUs, le PU60D peut conserver son activité électromécanique à champ plus fort jusqu'à 6 V²/µm² (Fig. III-19) mais le PU75A et le PU88A commencent à saturer vers 4 V²/µm². Au delà, les PUs ne répondent plus linéairement au champ électrique au carré mais présentent donc une saturation, dont l'origine n'est pas clairement identifiée. Sous $E = 2$ V/µm, le PU75A présente une déformation maximale de -6,9 %, suivie de celle du PU88A de -4,2 %, et la plus faible pour PU60D de -0,6 %. Ces résultats sont cohérents avec l'augmentation de leurs modules d'Young trouvés précédemment qui rendent difficile la déformation

du PU. Comme la fraction cristalline est directement reliée à la fraction massique de SR, la déformation est d'autant plus forte que la fraction de SS est plus élevée. [Ma2004].

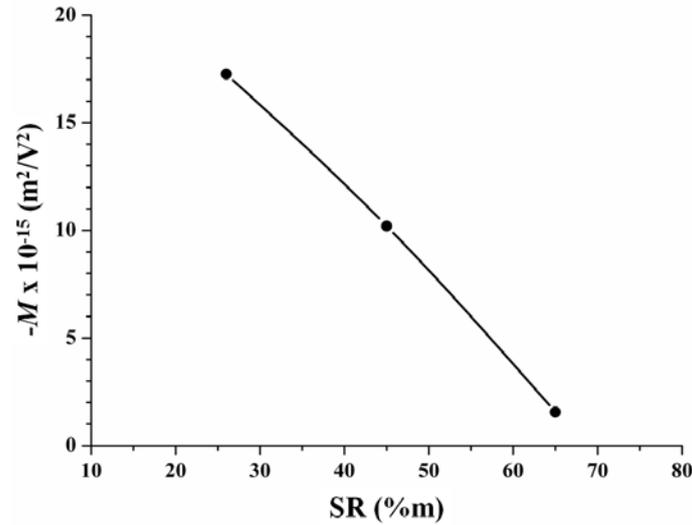


Figure III-21 : Le coefficient apparent électrostrictif de déformation électromécanique (M) en fonction de la fraction massique de SR dans les PUs pour les films de 200 μm d'épaisseur.

D'après nos résultats, nous déterminons le coefficient apparent de déformation sous un même champ de 2 V/ μm et traçons son évolution en fonction de la fraction massique de SR, comme le montre la Fig. III-21. Comme la déformation est négative, le coefficient apparent de déformation est également négatif comme c'est le cas en général pour des polymères isotropes [Dia2005a] [Li2009].

En dessous d'un champ électrique faible de 2 V/ μm à basse fréquence (0,1 Hz), le film du PU75A de 200 μm d'épaisseur présente une grande déformation avec $M = -17,3 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{V}^2$. Le PU88A présente un coefficient $M = -10,2 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{V}^2$ et PU60D présente $M = -1,56 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{V}^2$. Le coefficient apparent M diminue effectivement quand la fraction massique de SR augmente. Cela confirme que le rôle des DSR (peut-être arrangés en réseaux continus, voir Fig. III-1) présente une résistance mécanique à la compression qui réduit fortement la déformation électromécanique.

D-2 Estimation des coefficients électromécaniques

La déformation quadratique est généralement attribuée à une contrainte électrostrictive liée à la polarisation électrique dans un matériau polarisable (cf. *Chapitre I*). Il existe une relation de proportionnalité empirique entre le coefficient électrostrictif apparent et des caractéristiques électriques et mécaniques du PU qui s'écrit :

$$M_{33} \propto \frac{\varepsilon_0 \cdot (\varepsilon_r' - 1)^2}{Y_3 \cdot \varepsilon_r'} \quad \text{III-5}$$

Cette relation nous permet de relier le coefficient apparent obtenu avec les caractéristiques de base des PUs [Gui2003]. La Fig. III-22 résume les valeurs obtenues pour les trois PUs. Pour des

polymères isotropes, les coefficients apparents M et absolus Q de déformation électrostrictive sont toujours négatifs [Eur1999] [Rol2004], contrairement au cas de certaines céramiques [Ren2001], ou encore au cas de matériaux composites magnétostrictifs à matrice élastomère et particules ferromagnétiques douces [Dig2009].

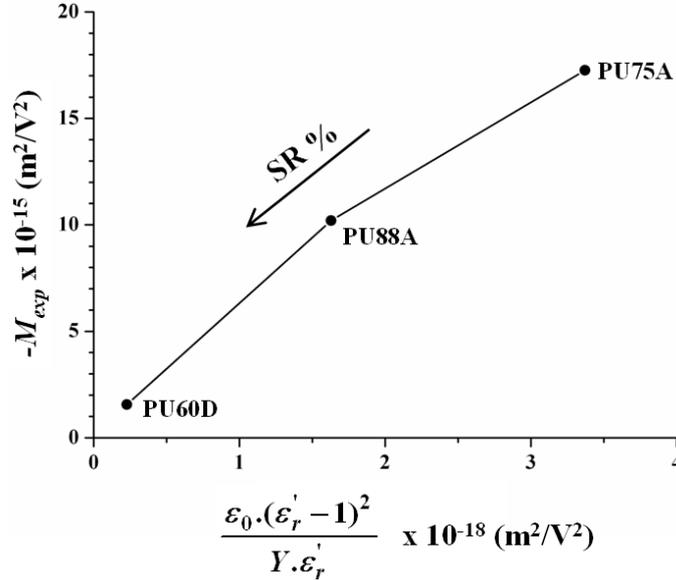


Figure III-22 : La relation de M_{exp} en fonction de $\frac{\epsilon_0 \cdot (\epsilon_r' - 1)^2}{Y \cdot \epsilon_r'}$ pour des trois PUs.

Il est possible d'estimer le coefficient électrostrictif absolu Q à partir du coefficient apparent M à l'aide de l'expression suivante :

$$Q_{exp} = \epsilon_0 \cdot (\epsilon_r' - 1)^{-2} \cdot M_{exp} \quad \text{III-6}$$

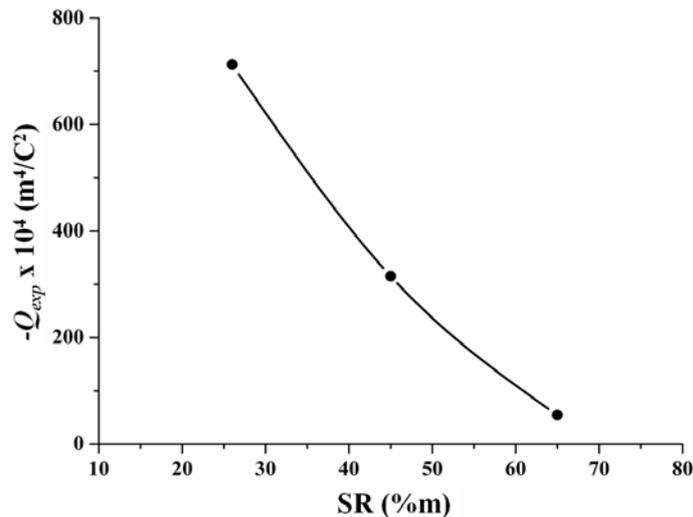


Figure III-23 : Le coefficient électrostrictif absolu (Q) estimé depuis les résultats expérimentaux selon la fraction massique de SR dans PUs pour les trois PUs.

Comme le coefficient M , le coefficient électrostrictif absolu diminue quand la fraction massique de SR augmente (Fig. III-23). Le PU75A possède un coefficient électrostrictif absolu de $-7,13.10^6 \text{ m}^4/\text{C}^2$, PU88A de $-3,15.10^6 \text{ m}^4/\text{C}^2$, et PU60D de $-0,55.10^6 \text{ m}^4/\text{C}^2$.

Par ailleurs, il faut noter que le comportement électrostrictif des polymères dépend fortement de la fréquence. A haute fréquence (gamme du kHz), nous obtenons donc peu de déformation électromécanique. Deux raisons peuvent être invoquées : l'augmentation du module mécanique viscoélastique avec la fréquence, et la diminution de la constante diélectrique avec la fréquence. Ces deux phénomènes sont liés, dans la mesure où la dynamique moléculaire des chaînes les gouvernent tous les deux.

D'après les équations précédentes, le coefficient électrostrictif absolu hydrostatique peut être également relié aux caractéristiques des PUs par la relation :

$$Q_h \propto \frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r' Y} \quad \text{III-7}$$

Nos PUs présentent une relation linéaire tracée à la Fig. III-24. Comme les PUs nous donnent des valeurs de constantes diélectriques proches, la diminution de Q est principalement due à l'augmentation de Y dont la rigidité augmente selon le taux de SR.

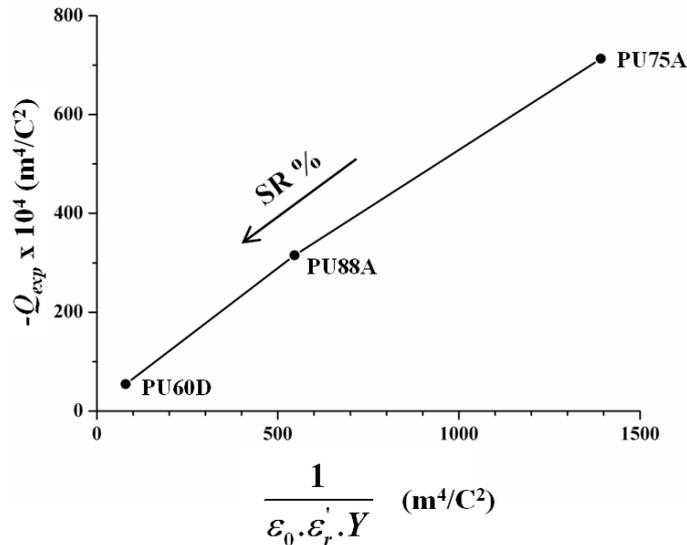


Figure III-24 : Evolution de Q_{exp} versus $\frac{1}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r' \cdot Y}$ pour des films PUs de 200 μm d'épaisseur.

E. Modélisation de l'électrostriction dans les matériaux polyphasés

Comme nous l'avons vu précédemment, le couplage électromécanique comporte plusieurs contributions. Ici, nous négligerons la piézoélectricité, car les matériaux sont très faiblement cristallins. Il est aussi intéressant de noter que pratiquement aucune équation n'ait été proposée pour évaluer les effets électrostrictifs sur des bases physiques. Cavaillé et al. ont récemment proposé une approche basée sur l'interaction entre dipôles et gradient de champ dans les matériaux hétérogènes [Cav2011].

Dans cette partie, nous allons considérer les effets électrostatiques, les interactions entre dipôles électriques et le rôle des interfaces entre domaines de constantes diélectriques différentes. Le raisonnement reposera essentiellement sur la remarque que les dipôles ne sont soumis qu'à un couple et non à une force de translation lorsqu'ils sont plongés à un champ électrique uniforme.

E-1 Contrainte de Maxwell sur un condensateur

Considérons dans tous les cas, les matériaux utilisés comme diélectrique entre deux électrodes sont soumis à la pression électrostatique. La capacité s'écrit :

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon \frac{A}{z} \quad \text{III-8}$$

avec A , l'aire des électrodes, z leur espacement ; ε_0 et ε sont respectivement la permittivité du vide et la constante diélectrique du matériau considéré, respectivement.

Lorsque le matériau est incompressible [Pel2008], il vient :

$$Adz + zdA = 0 \quad \text{III-9}$$

ce qui conduit in fine à :

$$p = \varepsilon_0 \varepsilon E^2 \quad \text{III-10}$$

et donc à :

$$S = M_M E^2, \text{ avec } M_M = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{Y} \quad \text{III-11}$$

En considérant Y comme le module d'Young moyen du matériau. Cette expression décrit bien le comportement du dispositif (électrode et matériau), pour les matériaux homogènes isolants, en général peu polaires. En revanche, on sait depuis longtemps que les valeurs mesurées pour les polymères tels que les PU, sont très supérieures à celles prédites par l'équation III-11.

A partir de cette équation, nous pouvons estimer la déformation produite par la contrainte de Maxwell créée sous champ électrique à partir des paramètres caractéristiques des PUs, la constante diélectrique et le module d'Young. La déformation obtenue peut être comparée à celle de nos résultats expérimentaux de déformation sous un faible champ, dans le Tableau III-12.

Tableau III-12 : Mise en évidence de la propriété électrostrictive des films PUs de 200 μm d'épaisseur.

| PU | SR (%m) | Y (MPa) | ε_r' | $-S_Z$ (%)* | $-F_c$ (MPa) | $-S_M$ (%)* | $\approx S_Z/S_M$ |
|--------------|---------|---------|------------------|-------------|--------------|-------------|-------------------|
| PU75A | 26 | 12 | 6,6 | 6,87 | 0,85 | 0,0019 | 3600 |
| PU88A | 45 | 29 | 7,2 | 4,19 | 1,21 | 0,0009 | 4700 |
| PU60D | 65 | 201 | 7,0 | 0,64 | 1,29 | 0,0001 | 5200 |

* La valeur expérimentale de déformation en compression $-S_Z$ et la valeur estimée $-S_M$ sous un champ donné de $E = 2 \text{ V}/\mu\text{m}$ à 0,1 Hz.

Sous un champ faible de $2 \text{ V}/\mu\text{m}$, la contrainte électrostatique de Maxwell $-F_C$ est faible et induit une déformation négligeable S_M par rapport à nos résultats expérimentaux S_Z .

Par ailleurs, dans un matériau homogène, l'interaction entre dipôles distribués aléatoirement dans une matrice devrait conduire à un comportement opposé, si on néglige la contrainte appliquées par les électrodes.

E-2 Interactions dipôles-dipôles

Dans un travail précédent qui portait sur les matériaux à matrice élastomère contenant une dispersion homogène de particules magnétiques douces, Diguët et al. [Dig2009] ont montré que l'interaction entre dipôles induits par le champ magnétique conduit à des forces de traction sur les faces perpendiculaires au champ et de compression radiale. La transposition aux matériaux étudiés ici conduit à un effet antagoniste de l'effet précédent (compression sur les faces normales au champ) et les simulations montrent [LeG2011] que cette contribution est négligeable devant les autres effets dans le cas des polymères de notre étude

E-3 Dipôle et champ électrique

Lorsqu'un dipôle, constitué de deux charges électriques q^+ et q^- espacées de la distance r est soumis à un champ électrique uniforme, chacune des charges est soumise à une force de signe contraire, qui toutes deux tendent à aligner le dipôle dans le sens du champ. La force totale résultante est nulle.

Si le champ n'est pas homogène, et le dipôle aligné dans le champ, la force s'exerçant sur q^+ est supérieure à celle s'exerçant sur q^- et la résultante des forces attire le dipôle vers les valeurs croissantes du champ, suivant la relation :

$$F = q^- \cdot \frac{d\vec{E}}{dz} \quad \text{III-12}$$

où z représente une direction de l'espace.

Par ailleurs, les dipôles peuvent être induits par le champ électrique ou s'ils préexistent avec la valeur p_0 , orientés par le champ électrique.

Dans **le premier cas**, la polarisation des dipôles s'écrit : $P = \alpha E$ où α est une fonction de E , de T , etc. Le nombre de dipôles étant limité, P tend vers une valeur à saturation, P_{sat} .

Dans **le deuxième cas**, on peut donner une valeur moyenne de la composante de p dans l'axe du champ, qui peut s'écrire de la même manière que précédemment, pour des dipôles orientés de manière brownienne :

$$P = \frac{P_0^2}{3k_b T} E = \alpha E \quad \text{III-13}$$

pour des valeurs pas trop élevées de E et tend vers $P_{sat} = P_0$ à champ infini.

Mais dans le cas d'un solide, l'orientation des dipôles, notamment par saut thermiquement activé contribue au déplacement électrique D , tel que :

$$\bar{D} = \varepsilon_0 \bar{E} + \bar{P} = \varepsilon_0 (1 + \chi) \bar{E} = \varepsilon_0 \varepsilon \bar{E} \quad \text{III-14}$$

qui conduit à l'évaluation de P suivant l'axe du champ :

$$P = \varepsilon_0 (\varepsilon - 1) E = \alpha E \quad \text{III-15}$$

P est la densité de polarisation et s'exprime en $C.m^{-2}$.

Dans tous les cas, la force s'appliquant sur les dipôles varie comme $E \frac{dE}{dz}$ pour les valeurs faibles de E puis linéaire en $\frac{dE}{dz}$ lorsqu'on atteint la valeur à saturation P_{sat} des dipôles.

E-4 Champ électrique dans un matériau biphasé

Si on considère un matériau constitué de deux films de nature différente, notés (1) et (2), de même surface S et ayant respectivement les constantes diélectriques ε_1 et ε_2 , d'épaisseur e_1 et e_2 , et empilés normalement au champ appliqué E , on peut relier la capacité des deux condensateurs C_1 et C_2 à la charge électrique induite par le champ avec la remarque que $Q_1 = Q_2 = C_1 V_1 = C_2 V_2$. En rappelant que :

$$C_{1,2} = \varepsilon_0 \varepsilon_{1,2} \frac{S}{e_{1,2}} \quad \text{III-16}$$

Il vient donc $\varepsilon_1 E_1 = \varepsilon_2 E_2$.

De manière générale, le champ électrique est plus faible dans les domaines ayant une forte constante diélectrique. La conséquence est qu'il existe un gradient de champ électrique lorsqu'on passe d'une phase à une autre. Les dipôles situés dans les zones interfaciales sont donc soumis à des forces de translation.

Cette situation est schématisée sur la Fig. III-25 suivante représentant un empilement périodique de phase présentant des constantes diélectriques différentes. Les variations du champ électrique E sont représentées ainsi que les forces F par des flèches indiquant leurs directions. On voit

que les domaines (2) à forte constante diélectrique (sous champ faible) sont soumis à des contraintes de traction tandis que ceux (1) à faible constante diélectrique (champ élevé) sont soumis à des contraintes de compression.

Le comportement macroscopique dépend donc du rapport des constantes élastiques Y_1 et Y_2 (modules d'Young) des domaines correspondants. Si la phase (2) est plus rigide que la phase (1) ($Y_2 > Y_1$), l'application du champ E_{ext} devrait conduire à la dilatation macroscopique du matériau. Dans le cas contraire, il s'agira d'une déformation en compression. On peut noter que les phases fortement polaires sont souvent plus rigides que les phases non polaires pour des matériaux chimiquement proches, ce qui se traduit donc par des déformations électrostrictives négatives. La résultante de ces déformations locales, intrinsèque au matériau sera nommée dans la suite S_E .

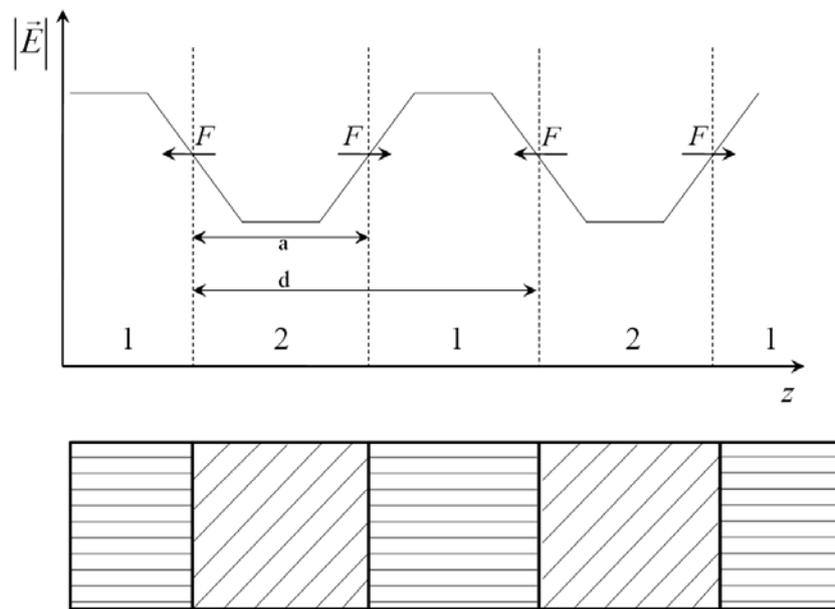


Figure III-25 : Représentation schématique d'un matériau lamellaire constitué de domaines ayant différentes constantes diélectriques. La courbe représente la variation de champ électrique et F les forces appliquées sur les dipôles présents dans le matériau. d est la longueur période moyenne des deux phases (1 et 2) du matériau, et a l'épaisseur de la phase (2).

E-5 Évaluation de la déformation S_E

Dans le cas d'un empilement alterné de lamelles de types (1) et (2), on peut admettre que le couplage mécanique entre les phases est assez bien décrit par le modèle "série" appelé souvent modèle de Reuss (les déformations sont additives). Lorsqu'on applique une contrainte extérieure sur un tel empilement, il vient :

$$S = (1 - f) \frac{P}{Y_1} + f \frac{P}{Y_2} \quad \text{III-17}$$

où f représente la fraction volumique de segments rigides ($f = a/d$), $p(E)$ la contrainte résultant de l'application du champ électrique et S la déformation macroscopique.

Le terme $p(E)$ résulte des forces F appliquées sur les dipôles contenus dans le matériau. Si on considère ρ le nombre de dipôles par unité de volume, v le volume du matériau soumis à un gradient de champ suivant l'axe z , $\overrightarrow{\text{grad}E}$, d l'épaisseur de l'interphase où le champ est variable, on peut écrire :

$$\left| \overrightarrow{\text{grad}E} \right|_z = \left| \frac{dE}{dz} \right| \approx \left| \frac{E_1 - E_2}{d/2} \right| = \left| \frac{2\Delta E}{d} \right| \quad \text{III-18}$$

A l'interface de ces plans (sur une épaisseur de $d/2$), la force globale qui s'applique par unité de surface, s'exprime par :

$$p = \sum F = \varepsilon_0 \varepsilon_2 E \frac{d}{2} \frac{dE}{dz} \approx \varepsilon_0 \varepsilon_2 E \Delta E \quad \text{III-19}$$

Si on néglige ε_1 devant ε_2 . Cette équation montre que d n'intervient pas au premier ordre et donc qu'il n'est pas nécessaire de connaître précisément la forme du gradient du champ. Pour avoir l'ordre de grandeur de la variation de S_E avec le champ électrique, on injecte p dans l'Eq. III-17, en tenant compte du signe des forces :

$$S_E = p \left(\frac{1-f}{Y_1} - \frac{f}{Y_2} \right) = \varepsilon_0 \varepsilon_2 E \Delta E \left(\frac{1-f}{Y_1} - \frac{f}{Y_2} \right) \quad \text{III-20}$$

qui se simplifie si les deux conditions $\varepsilon_2 > \varepsilon_1 \rightarrow$ (ce qui entraîne $E_1 > E_2$ et $\Delta E \approx E_1$) et $Y_2 > Y_1 \rightarrow$:

$$S_E = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_2 (1-f)}{Y_1} E_1^2 \quad \text{III-21}$$

Si on admet que $E_1 \approx E$, on peut donc définir :

$$M_E = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_2 (1-f)}{Y_1} \quad \text{III-22}$$

E-6 Systèmes à matrice homogène peu polaire contenant des domaines à permittivité élevée

Dans le cas du **PU88A**, on a vu que les dipôles les plus importants sont constitués des groupements uréthane, de valeur constante mais d'orientation aléatoire dans l'espace. Si on admet que la démixtion entre segments souples et rigides est totale, on peut évaluer les constantes diélectriques des deux phases, l'une apolaire (segments mous), l'autre très polaire.

Si on accepte l'hypothèse que *les domaines polaires sont de forme sphérique*, les lignes de champ qui sortent de ces sphères radialement sont "concentrées" [Str2007] ce qui conduit à un champ à la surface des domaines φE_1 avec $\varphi > 1$ (cf Fig. III-26).

On montre que le champ à l'extérieur de la sphère peut s'écrire sous la forme :

$$E_1 = E \cos \theta \left\{ 1 + 2 \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{a^3}{r^3} \right\} = \varphi E \quad \text{pour } r \geq a \quad \text{III-23}$$

avec θ , l'angle par rapport à la direction z , r la distance au centre de la sphère et a , le rayon.

Le facteur de concentration φ de champ électrique vaut donc 3, à la surface de la sphère ($r = a$) dans l'axe du champ ($\theta = 0$). Plus généralement, dans le cas de domaines présentant des rayons de courbure élevé, le champ électrique peut prendre des valeurs élevées ce qui contribue à augmenter le gradient de champ électrique et donc les forces exercées sur les dipôles.

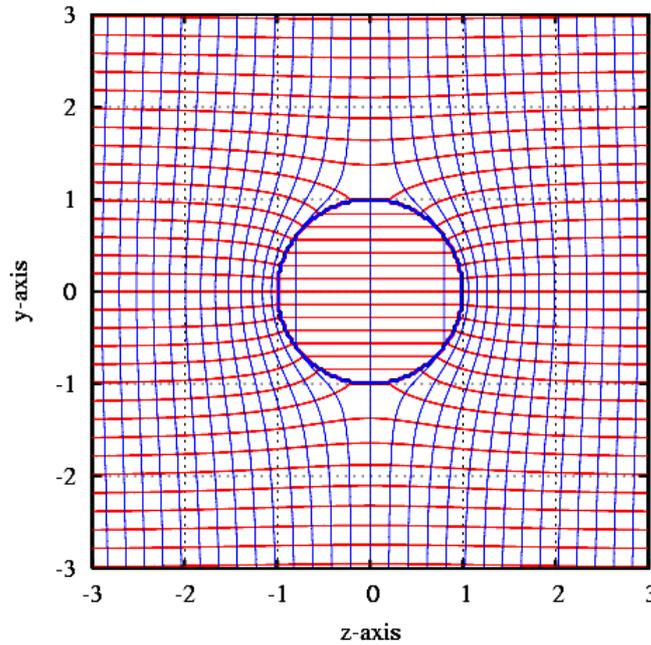


Figure III-26 : Ligne de champ et équipotentiels autour d'une sphère de constante diélectrique $\varepsilon = 10$ dans le vide [HvW].

En revanche, la dispersion de particules dans un milieu modifie le comportement mécanique d'une manière différente de celle donnée par l'Eq. III-17. Pour simplifier on peut considérer les cas suivants :

- Sphères rigides dans une matrice souple, sans contact. Dans ce cas, le modèle de Reuss s'applique plutôt bien, même si d'autres modèles plus précis (notamment fondés sur des approches de type « champ moyen » ont été depuis longtemps développées [Chr2005].
- Sphères rigides dans une matrice souple, réparties au hasard. Dans ce cas au delà du seuil de percolation, le squelette rigide renforce le matériau de manière plus efficace que celle prévue par les approches « champ moyen » et s'approche du comportement décrit par le modèle de Voigt (phases souple et rigide sollicitées en parallèle) [Oua1991].

Dans notre cas, la séparation de phase qui conduit à l'apparition de domaines très polaires limite probablement la formation d'un réseau rigide percolant pour les valeurs faibles de f . L'Eq. III-22 devient alors :

$$M_{cal} = M_M + M_E = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{Y} + \varphi^2 \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_2 (1-f)}{Y_1} \quad \text{III-24}$$

où ε et Y sont respectivement la constante diélectrique moyenne et le module d'Young moyen du matériau hétérogène.

E-7 Interprétation des résultats calculés, ordre de grandeur de M_E

En prenant les valeurs suivantes, on peut évaluer l'ordre de grandeur de M_E et celui de M_E/M_M pour PU88A, il vient :

$$\frac{M_E}{M_M} = \varphi^2 \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon} \frac{Y}{Y_1} (1-f) \quad \text{III-25}$$

Nous pouvons estimer cet ordre avec les valeurs approximatives du PU88A polyphasé : le module d'Young de phase souple $Y_1 = 1$ MPa ; celui de PU de $Y = 30$ MPa ; la constante diélectrique de la phase rigide polaire $\varepsilon_2 = 41$ [§] ; celle de la phase souple $\varepsilon = 3.8$ ^{**} ; la fraction volumique de la phase rigide $f = 0,45$; le facteur de concentration du champ $\varphi = 3$. Il vient $M_E \approx 1,80 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{V}^2$ et $M_M \approx 1,12 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2/\text{V}^2$, ce qui nous donne un ordre de grandeur $M_E/M_M \approx 1600$, ce qui est bien conforme aux expériences. On voit que l'effet lié aux électrodes (M_M) est quantitativement négligeable dans le cas de polymères polaires hétérogènes.

On constate que le calcul donne une valeur inférieure aux données expérimentales (ici, $3 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{V}^2$). En fait, on peut penser que la phase souple de POTM 1000 a un module d'Young inférieur à celui mesuré expérimentalement, dans la mesure où les dimensions mises en jeu ici sont proches des distances entre enchevêtrements des macromolécules. Par ailleurs, la présence d'autres hétérogénéités peut contribuer aussi à l'apparition de contraintes internes (charges d'espace, etc.).

[§] Constante diélectrique de P(MDI) à 100 Hz représente approximativement celle de P(MDI-BDO) [Dow1969].

^{**} Constante diélectrique moyenne de PTHF ou POTM sur une gamme de fréquence de 10^2 - 10^5 Hz [Dub1980].

F. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié trois PUs d'une même famille produits industriellement par Lubrizol, et constitués des mêmes éléments chimiques initiaux : *l'Estane 58888 NAT 021 (PU88A)*, *l'Estane X-4977 NAT 039 (PU75A)*, et *l'Estane ETE60DT3 NAT 022 (PU60D)*. Ces PUs possèdent trois pourcentages massiques de segments rigides différents, donc des propriétés mécaniques différentes. Néanmoins, certaines informations n'étant pas divulguées par le fabricant, nous ne disposons pas de la composition quantitative de ces PUs.

Les mesures menées en calorimétrie différentielle ont permis de conclure que ces matériaux sont constitués principalement de 3 phases, l'une riches en segments souples, la deuxième riche en segments rigides (toutes deux amorphes) et une troisième phase cristalline constituée essentiellement de segments rigides. L'utilisation de l'équation de Fox pour tenter d'évaluer la composition des phases, à partir des températures de transition vitreuse des phases conduit à une incohérence (la phase riche en segment rigide serait négligeable, alors qu'on mesure correctement sa signature calorimétrique). C'est probablement parce que les phases en présence sont polaires et il faut envisager d'autres relations plus sophistiquées. Ainsi l'équation de Gordon-Taylor conduit à des résultats tout à fait compatibles avec l'expérience.

Les analyses par rayons-X et plus spécialement la diffraction confirme que ces PUs contiennent peu de phases cristallines. Les observations en SAXS en mode transmission, permettent d'évaluer la distance moyenne entre domaines et donc la taille de ces domaines. L'ordre de grandeur de ces dimensions est compris entre 5 et 20 nm. En revanche les courbes donnant l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde indiquent que les objets diffusant ne sont pas des sphères.

Les propriétés mécaniques de ces matériaux résultent d'une part de l'aspect nanocomposite (domaines rigides dans une matrice souple) et du fait que les chaînes polymères appartiennent à la fois aux deux types de domaines. En effet, les domaines rigides jouent alors le rôle de nœuds de réticulation pour la phase souple, tant que la température est inférieure à la température de transition vitreuse de domaines rigides. Le PU75 se comporte comme un élastomère classique à température ambiante, tandis que les courbes de traction du PU88 et surtout du PU60 montrent une rupture de pente peut-être imputable à l'endommagement de la phase rigide percolante. A ce stade de l'étude il est difficile de conclure sur le type de séparation de phase, mais une décomposition spinodale pourrait en effet conduire à la formation de 2 phases co-continues dans ces matériaux.

En termes de propriétés électriques, le PU le plus souple (PU75A) présente la plus forte conductivité électrique à basse fréquence. Cette conduction diminue – contrairement à la rigidité - en fonction du degré de cristallinité des PUs. De même, l'indice de perte diélectrique est bien cohérent avec la mobilité, ce qui indique que l'utilisation à basse fréquence de ces systèmes engendre des pertes par effet Joule et abaisse le rendement des actionneurs.

En revanche, on ne détecte pas de variation importante de la constante diélectrique avec la fraction de SR. Ceci est probablement dû au couplage diélectrique (inclusions polaires dans un milieu peu polaire) qui "écran" la phase polaire.

Sous champ électrique à basse fréquence (0,1 Hz), la polarisation électrique oblige les chaînes des PUs à se conformer en compression dans la direction de champ. Les mesures montrent que la réponse électromécanique augmente en fonction de l'inverse de la rigidité. Pour des films de 200 μm d'épaisseur soumis à un champ de 2 V/ μm , PU75A présente une déformation S_z de -6,8 %, PU88A présente -4,2 % et PU60D présente -0,65%. Ces valeurs augmentent avec la fraction massique de SS qui induit l'augmentation de la fraction de DSS. En conséquence, les coefficients électrostrictifs, apparent M et absolu Q , diminuent à fraction croissante de SR : PU75A > PU88A > PU60D.

Enfin, une modélisation très simplifiée a été utilisée. Elle est basée sur l'interaction entre dipôles électriques et gradients de champ électrique directement issus de la morphologie hétérogène de ces matériaux. Le modèle permet d'estimer l'ordre de grandeur du coefficient apparent d'électrostriction en accord avec les valeurs expérimentales. Elle met en évidence le rôle négligeable joué par la contrainte électrostatique de Maxwell (extrinsèque au matériau) et confirme que nos PUs sont principalement électrostrictifs (comportement intrinsèque). Une telle modélisation pourrait être utilisée comme outils de choix de polymères pour des applications électrostrictives.

Chapitre IV :
Influence de l'épaisseur du film sur la
microstructure et les propriétés des films PU

Chapitre IV :

Influence de l'épaisseur du film sur la microstructure et les propriétés des films PU

Pour étudier l'activité électromécanique en épaisseur d'un film mince de polymère, l'épaisseur est un facteur important à contrôler. Comme on l'a vu au chapitre III, l'existence de gradient de microstructure implique généralement des gradients de champ électrique, susceptible de modifier profondément la réponse électromécanique.

Lorsqu'on s'intéresse à des épaisseurs plus faibles, une différence de morphologie entre les zones proches des surfaces libres des films et leur cœur, induite par le procédé de fabrication, peut prendre beaucoup d'importance, dans la mesure où les fractions volumiques peuvent être comparables. C'est le cas fréquent de films obtenus par refroidissement ou comme ici par évaporation de solvant.

Dans cette étude, l'effet de l'épaisseur sera suivi sur une gamme d'épaisseur allant de 10 à 200 μm . Afin de faciliter l'interprétation des résultats, nous allons séparer notre analyse en deux parties :

(i) de la même manière que pour les études précédentes, l'influence de l'épaisseur sera étudiée pour la série de films de PU88A (Estane 58888), à partir des caractérisations microstructurales, mécaniques, et électriques ;

(ii) l'influence de l'épaisseur sur l'activité électromécanique sous champ électrique sera étudiée sur les trois PU.

IV-(i) : Influence de l'épaisseur sur la microstructure et les propriétés mécaniques et électroniques des films de PU Estane 58888 NAT 021 (PU88A)

Comme on l'a vu précédemment, les polyuréthanes segmentés constitués de deux types de segments immiscibles montrent en général une séparation de phases et donc une organisation en deux types de domaines, les uns riches en segments rigides (DSR) et les autres riches en segments souples (DSS). La cinétique de cette organisation dépend des coefficients de diffusion [Sai2001], de la température [Kob1986] [Li1986] [Kob1992], du milieu (présence d'un troisième constituant, ici le DMF), et par conséquent du protocole de préparation [Kob1992]. La cinétique d'organisation dépend bien sûr de l'immiscibilité entre les deux segments et donc des composants initiaux : le type de composants (structure et groupe fonctionnel chimique) [Bla1982] [Tak1985] [Che1986], la longueur des segments [Pet1985] [Chu1992], les fractions de segments rigides et souples [Abo1982] [Nak1996] [Eli2008], et la technique de polymérisation (la technique directe ou la technique de prépolymère [Pet1991]). Parmi ces facteurs, le type de composants et la longueur de segments sont les plus importants [Nis1986] [Pet1989] [Li1996].

Dans notre cas, le polymère est mis en solution dans un solvant ; les chaînes polymères sont séparées dans le liquide et elles sont donc libres et mobiles. Les segments s'organisent en domaines qui compte tenu de l'état liquide ne sont pas très stables.

Après le dépôt de cette solution sur un support, l'ensemble est séché en étuve classique (température de 60 °C pendant une nuit et recuit à 130 °C pendant 3 heures) : le solvant s'évapore suite aux mouvements d'air, grâce à la température. On s'attend donc à une dissymétrie entre la surface supérieure (au contact de l'air) et la surface inférieure au contact du moule.

Des différences sont observées lors du séchage dans le cas d'un film épais par rapport au cas d'un film mince. Dans ce dernier cas, le séchage est plus rapide, et on peut donc facilement imaginer une organisation en domaines différente. On introduit la notion de « temps d'organisation » qui va avoir une influence directe sur certaines propriétés, comme nous allons le voir sur la série de PU88A qui possède un taux de segments rigides de l'ordre de 50%.

A. Influence de l'épaisseur sur la morphologie observée par MEB

Afin de vérifier l'homogénéité des films sur toute une gamme d'épaisseur, nous avons observé des surfaces cryofracturées par MEB de films de différentes épaisseurs.

La Fig. IV-1 (a – d) regroupe les images obtenues par MEB sur les échantillons de PU88A d'épaisseurs différentes de 15, 55, 120 et 220 μm cryofracturés dans l'azote liquide. La température se trouvant largement en dessous des valeurs de T_g des segments du PU88A (la T_g^{SS} de POTM 1000 est de $-108\text{ }^\circ\text{C}$ [Fox1965] et la T_g^{DSS} expérimentale est proche de $-50\text{ }^\circ\text{C}$), nous supposons que tous les films, rapidement refroidis, sont complètement solidifiés, faciles à fracturer sans déformation et conduisent donc à une surface assez lisse. Toutefois pour le film de 15 μm d'épaisseur, la cryofracture a été plus délicate ce qui a conduit à une surface moins lisse comme le montre la Fig. IV-1 (a). Nous remarquons clairement que pour les autres films, par exemple les films de 120 μm et 220 μm à la Fig. IV-1 (c) et (d), la face en contact avec l'air pendant le séchage est plutôt rugueuse et celle en bas en contact avec la plaque support est plutôt lisse.

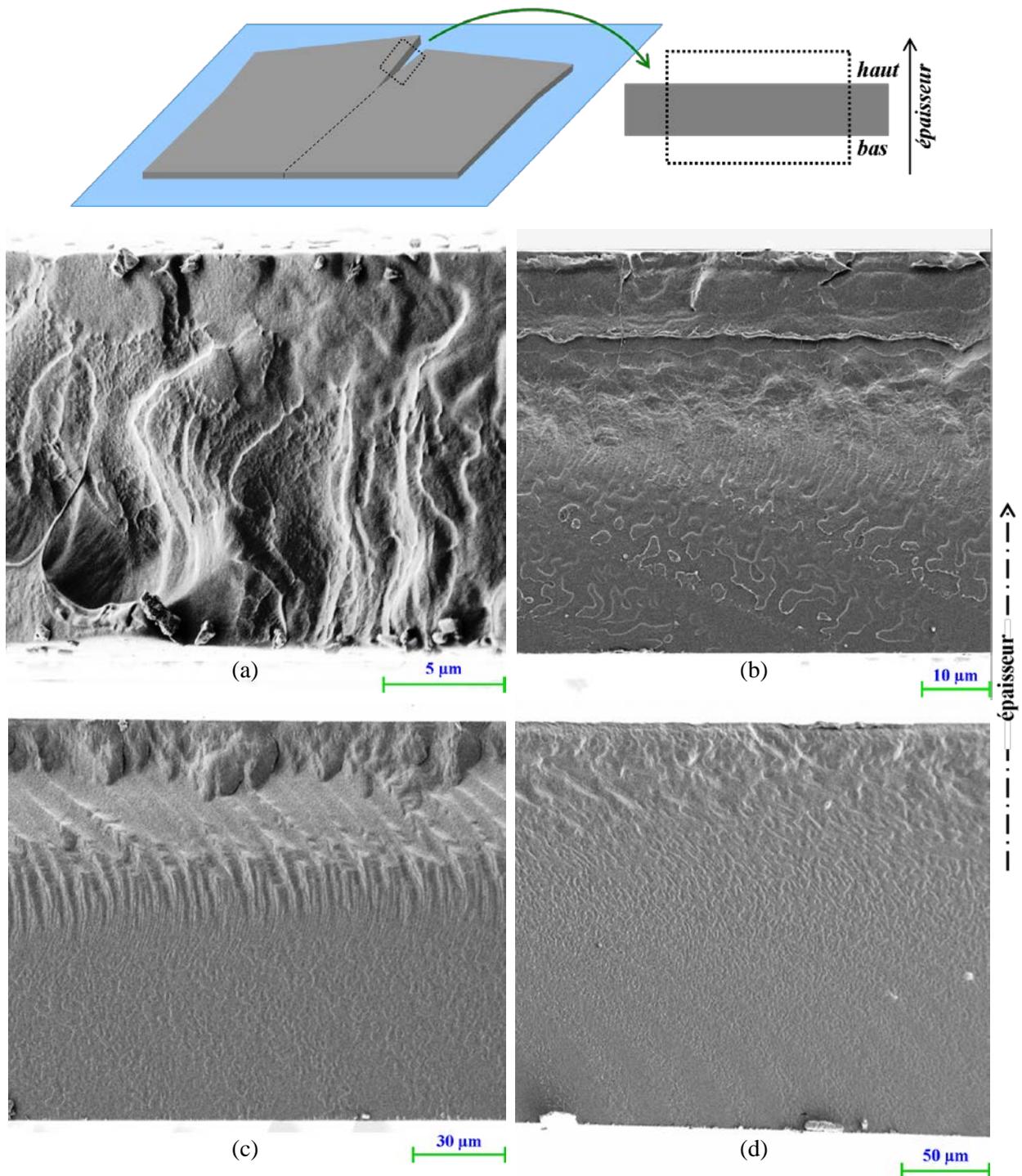


Figure IV-1 : Schéma représentant la coupe d'échantillons par cryofracture dans l'azote liquide et images MEB à base tension de 800 V des cryofractures non-métallisées des films PU88A préparés par voie solution et présentant différentes épaisseurs : (a) 15, (b) 55, (c) 120, et (d) 220 μm. Le haut de l'image correspond à la surface du film en contact avec l'air (séchage rapide) et le bas en contact avec le support en verre (séchage plus lent).

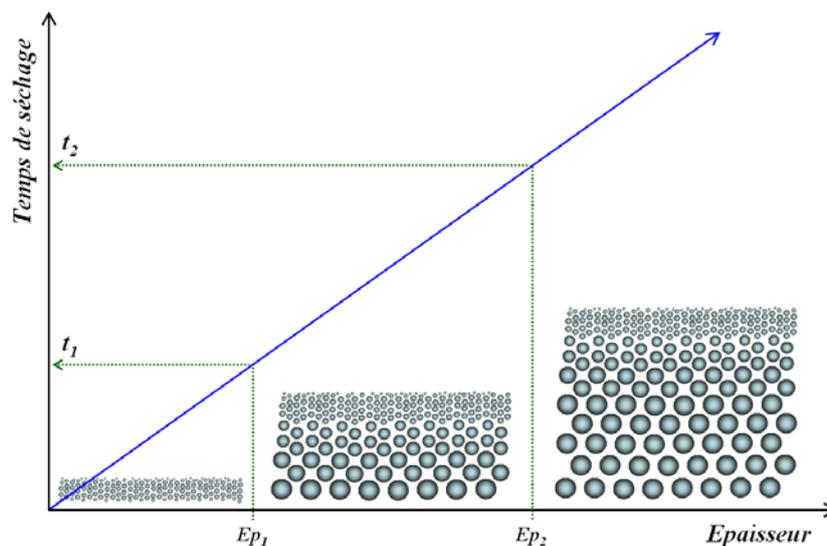


Figure IV-2 : Graphique schématisant l'évolution des domaines séparés par rapport à l'épaisseur en fonction du temps d'évaporation de solvant. t_1 est le temps nécessaire pour accumuler une épaisseur effective des domaines et t_2 est le temps pour lequel les grands domaines deviennent prédominants.

A partir des images MEB, nous pouvons donc schématiser la progression de l'organisation de phases de PU comme le montre la Fig. IV-2. Pour une épaisseur faible, le film mince est quasiment trempé c'est-à-dire subit un séchage rapide ($t < t_1$) et la séparation de phase n'est pas complète. Par contre pour une épaisseur plus grande, le film épais dispose d'un temps de séchage beaucoup plus long ; cela aboutit à une organisation progressive en domaines plus grands et à une séparation de phase plus complète.

B. Etude calorimétrique en DSC sur l'influence de l'épaisseur

L'étude calorimétrique par DSC est un bon moyen pour caractériser le changement morphologique qui serait lié à un effet de l'épaisseur. Des morceaux de films de ≈ 20 mg ont été coupés, mis dans le creuset en aluminium et soumis à un cycle de température avec une vitesse de ± 10 °C/min (chauffe et refroidissement).

B-1. Etude calorimétrique lors du chauffage des films de PU88A d'épaisseurs différentes

Comme dans *le chapitre III*, nous interprétons les caractéristiques par rapport aux deux types de domaines dominants selon la gamme de température.

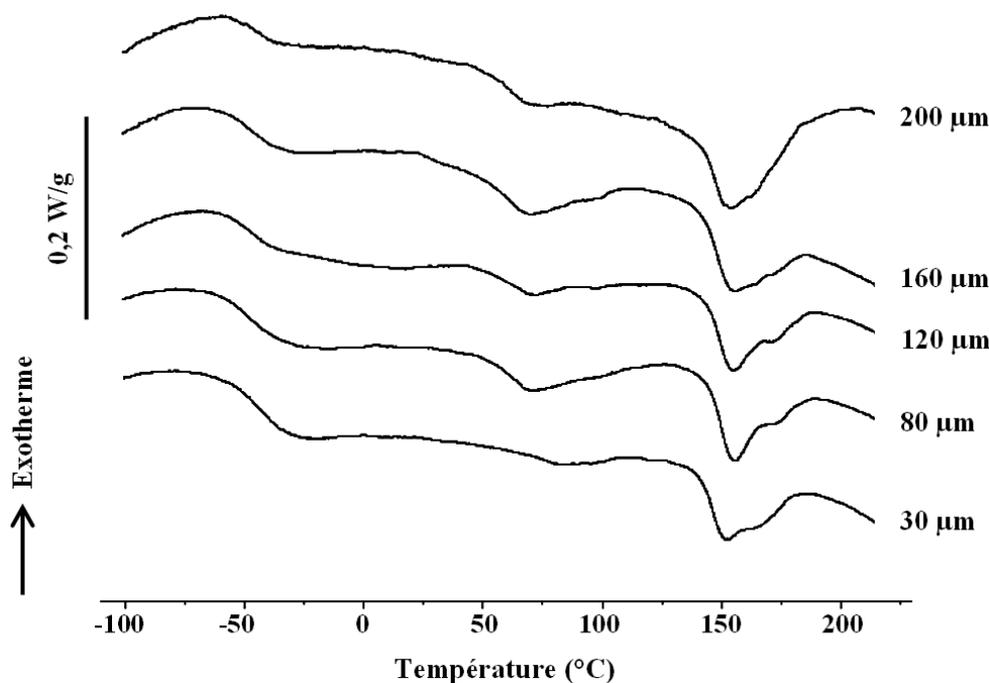


Figure IV-3 : Thermogrammes DSC au chauffage des films de PU88A d'épaisseurs différentes, avec une vitesse de $+10$ °C/min.

Dans la Fig. IV-3, les comportements calorimétriques des films de PU88A d'épaisseurs de 30, 80, 120, et 200 μm sont donnés en fonction de la température. A partir de ces thermogrammes DSC, les valeurs thermiques caractéristiques sont obtenues et présentées dans le Tableau IV-1.

Tableau IV-1 : Les températures et les caractéristiques calorimétriques évaluées à partir des thermogrammes DSC des films de PU88A d'épaisseurs différentes.

| | DSS | | DSR | | | |
|-------------------------------------|---------------|--------------------------|---------------|-------------------------|-----------------------|-----------|
| | T_g (°C) | ΔC_p (J/g.°C) | T_g (°C) | T_{m1}/T_{m2} (°C) | ΔH_f (J/g) | X_c PU* |
| 30 μm | -46 | 0,37 | 69 | 152/165 | 8,8 | 5,8 |
| 80 μm | -48 | 0,36 | 62 | 156/172 | 9,8 | 6,5 |
| 120 μm | -51 | 0,28 | 62 | 155/172 | 9,5 | 6,3 |
| 160 μm | -51 | 0,25 | 62 | 156/172 | 9,3 | 6,2 |
| 200 μm | -49 | 0,22 | 59 | 154/164 | 16,3 | 10,8 |

* calculés avec $\Delta H_c^0 = 151$ J/g de P(MDI-BDO) cristallin [Kaj1970]

B-1.1 Synthèse concernant l'état des DSS des films de PU88A d'épaisseurs différentes

Comme les films d'épaisseurs différentes sont préparés à partir de la même solution de polymère, il est possible de suivre l'évolution de la séparation de phase en fonction du temps de séchage ou temps d'organisation en domaines.

L'événement caractéristique des DSS est la transition vitreuse T_g des DSS, comme vu dans *le chapitre III*. Lorsque l'épaisseur augmente, la T_g des DSS semble diminuer légèrement avec une moindre présence de SR. Cette observation est en accord avec Takahara et al. [Tak1985] et Petrovic [Pet1989] qui montrent que la T_g du POTM diminue avec l'augmentation de la masse molaire qui rend la séparation de phase plus complète (comme on l'a vu au chapitre précédent). Cela indique que la séparation de phase est plus nette pour les plus grandes épaisseurs.

B-1.2 Synthèse concernant l'état des DSR des films de PU88A d'épaisseurs différentes

La T_g des DSR est stable vers $60 \pm 3^\circ\text{C}$ pour la plupart des films d'épaisseur supérieure ou égale à 80 μm mais un seul film mince de 30 μm d'épaisseur nous donne une plus haute valeur de 69 °C. Cela pourrait être expliqué par le fait que le film a été séché très rapidement comme lors d'une trempe ce qui aurait pour effet de créer des SR cristallins plus petits que ceux des films épais. Il faudrait confirmer cette hypothèse en utilisant d'autres films de petite épaisseur.

Il faut rappeler que la T_g des DSR n'est pas toujours observable en DSC, elle n'est visible que lorsque le PU possède suffisamment de domaines de type DSR. Pour cette raison, dans certaines études, plusieurs PUs segmentés ne la présentent pas [Hwa1984a] [Leu1986] [Kob1986]. Par contre, d'autres études la mettent clairement en évidence, par exemple dans le cas de la technique de pressage à chaud à une température proche de la T_m des DSR [Li1992] ou à une température proche de la T_g des SR avec un maintien prolongé de la température [Ece2008], ou encore par la voie solvant (comme

dans ce travail) qui facilite l'accumulation des segments en augmentant la mobilité des chaînes polymères [Su1997].

Li et al. ont synthétisé un PU avec 50 %m SR à base de MDI-BDO et POTM-PPO 1000, par chauffage à 140 °C pendant 3 heures suivi d'un traitement à 80 °C pendant 12 heures et d'un stockage pendant 3 mois [Li1992]. En DSC, ils observent un endotherme vers 50 – 70 °C qui correspond à la T_g des chaînes courtes ordonnées des SR amorphes. De même, dans le cas d'un PU à 50 – 60 %m SR à base de MDI-BDO et Polycarbonate diol, Eceiza et al. ont préparé les échantillons par pressage à chaud à 100 °C pendant 12 heures et obtiennent une T_g des DSR amorphes vers 53 – 57 °C [Ece2008].

En ce qui concerne les multi-endothermes de fusion du PU88A, tous les échantillons présentent deux principales températures T_m des DSR, une première T_{m1} vers 152 – 156 °C et une deuxième T_{m2} vers 165 – 172 °C. Ce comportement indique que le PU88A possède en général deux structures cristallines dominantes. Celle présentant la plus basse température de fusion T_{m1} est certainement la moins ordonnée et la plus facile à fondre comparée à celle à plus haute température de fusion T_{m2} . Quand l'épaisseur augmente, l'endotherme T_{m2} semble rester stable tandis que l'endotherme T_{m1} augmente et cache partiellement le deuxième, comme le représente la Fig. IV-4.

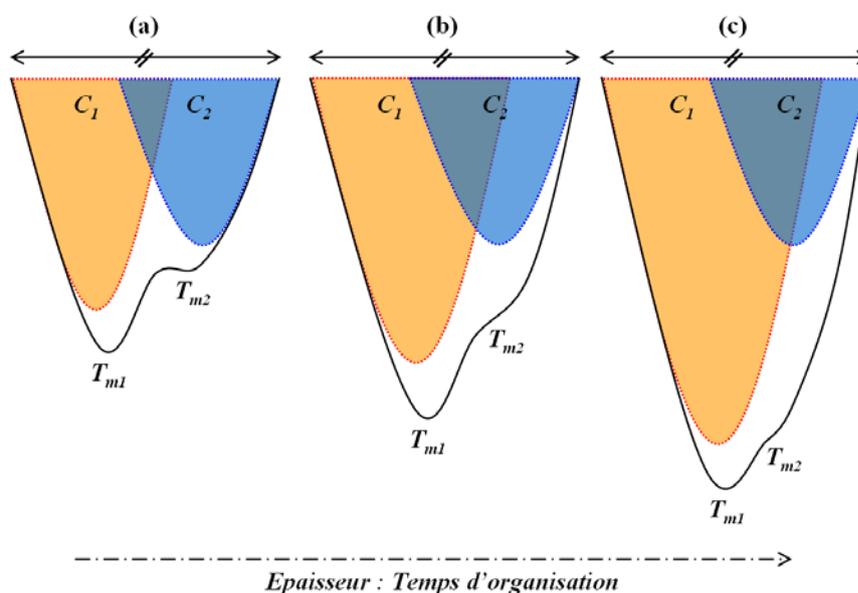


Figure IV-4 : Représentation schématique des structures cristallines dominantes C_1 et C_2 .

Avec l'épaisseur (a) < (b) < (c), qui correspond à un temps d'organisation croissant, la C_1 (T_{m1}) s'accroît tandis que la C_2 (T_{m2}) maintient sa taille et est cachée petit à petit par la C_1 .

Les structures cristallines C_1 et C_2 dépendent de la température de recuit. Leung et Koberstein ont préparé un PU à 50 %m de SR à base de MDI-BDO et de PPO-PEO 2000, et ils ont observé l'évolution des multiendothermes en fonction de la température de recuit [Leu1986] [Kob1986]. L'histoire thermique des échantillons a d'abord été effacée par un chauffage à 240 °C (T_m de P(MDI-BDO) = 220 °C [Eli2008]) pendant une minute suivi d'un refroidissement à -10 °C/min jusqu'à la température de recuit à laquelle l'échantillon est maintenu pendant 40 minutes [Kob1986]. En dessous de 165 °C, la C_1 augmente effectivement avec la température de recuit croissante tandis que la C_2

cristallise très peu. Par contre au dessus de 170 °C, la C_2 semble cristalliser ; son endotherme dépasse quantitativement celui de la C_1 et l'effet est de plus en plus marqué avec une température de recuit croissante.

B-2 Etude calorimétrique lors du refroidissement des films de PU88A d'épaisseurs différentes.

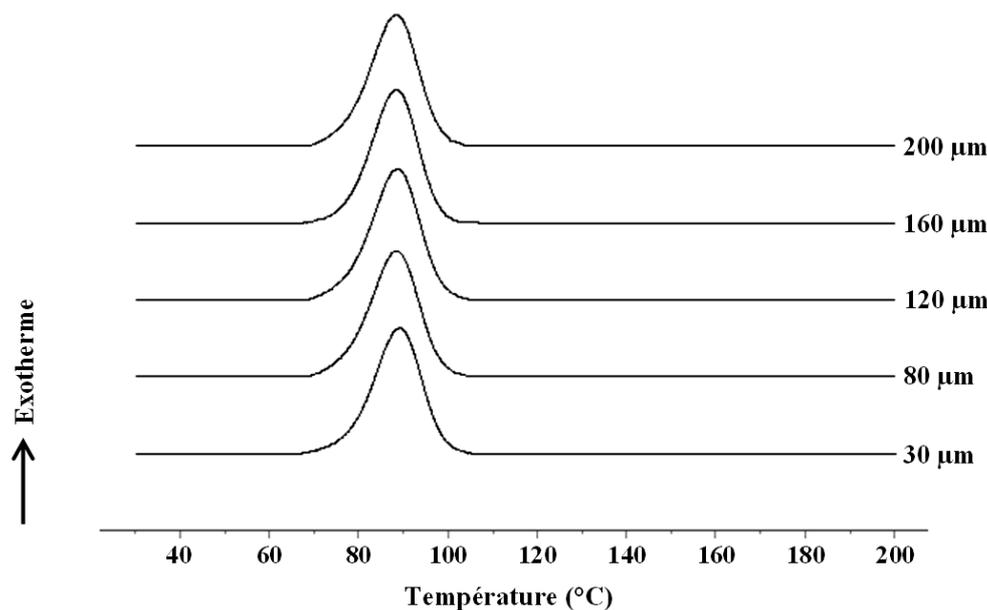


Figure IV-5 : Thermogrammes DSC au refroidissement des films de PU88A d'épaisseurs différentes, avec une vitesse de -10 °C/min.

Tableau IV-2 : Les caractéristiques calorimétriques évaluées au refroidissement à partir des thermogrammes DSC des films PU88A d'épaisseurs différentes.

| | T_c (°C) | $ \Delta H_c $ (J/g) | X_c DSR (%)* | X_c PU (%)* |
|---------------|------------|----------------------|----------------|---------------|
| 30 µm | 89 | 7,7 | 10,2 | 5,1 |
| 80 µm | 89 | 7,7 | 10,2 | 5,1 |
| 120 µm | 89 | 7,7 | 10,2 | 5,1 |
| 160 µm | 88 | 6,6 | 8,7 | 4,4 |
| 200 µm | 88 | 7,5 | 9,9 | 5,0 |

* calculés avec $\Delta H_c^0 = 151$ J/g pour le P(MDI-BDO) cristallin [Kaj1970]

En chauffant au dessus de la T_m des DSR, les domaines se désorganisent. Il en résulte un mélange complet des phases dans le PU. Dans tous les échantillons, pendant le refroidissement et une fois que toutes les histoires thermiques des films sont effacées, les SR cristallisent de la même manière à une même température T_c (le pic vers 89 ± 1 °C) avec quasiment la même valeur de ΔH_c et le même degré de cristallinité, comme le montrent la Fig. IV-5 et le Tableau IV-2. Cette manifestation indique

qu'une fois l'histoire thermique effacée et l'influence du solvant pendant le séchage éliminée, il n'y a plus d'influence de l'épaisseur du PU88A : tous les échantillons refroidis de la même façon conduisent au même état morphologique final.

Ce résultat explique probablement en outre pourquoi le même PU préparé par la technique de pressage à chaud ou recuit à une température $T > T_m$ des SR, ne montre pas de différence en fonction de l'épaisseur.

C. Influence de l'épaisseur sur le module d'Young

L'épaisseur a une influence sur la rigidité du matériau. Le module d'Young a été déterminé en traction avec une vitesse de déformation constante de 2.10^{-2} s^{-1} à température ambiante. Des films d'épaisseurs différentes comprises entre 10 et 200 μm ont été testés. Le module d'Young a été déterminé à partir de la contrainte de traction en fonction de l'élongation initiale inférieure à 4 %.

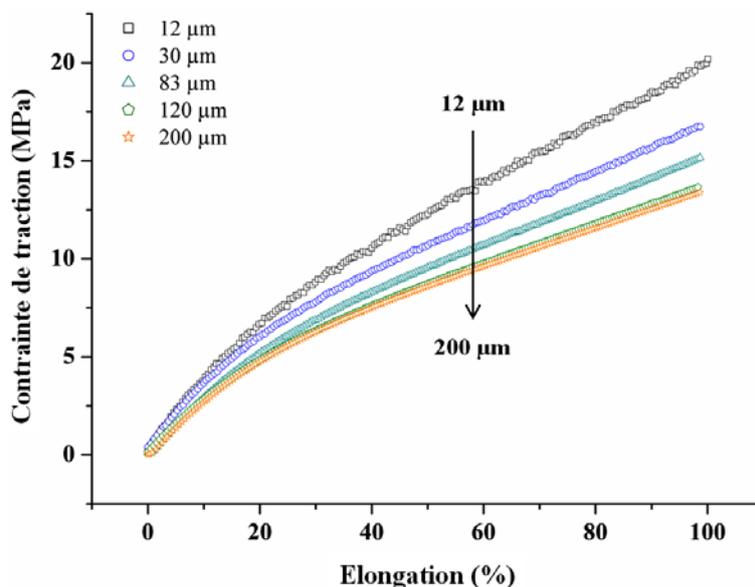


Figure IV-6 : Contrainte de traction en fonction de l'élongation des films PU88A de différentes épaisseurs.

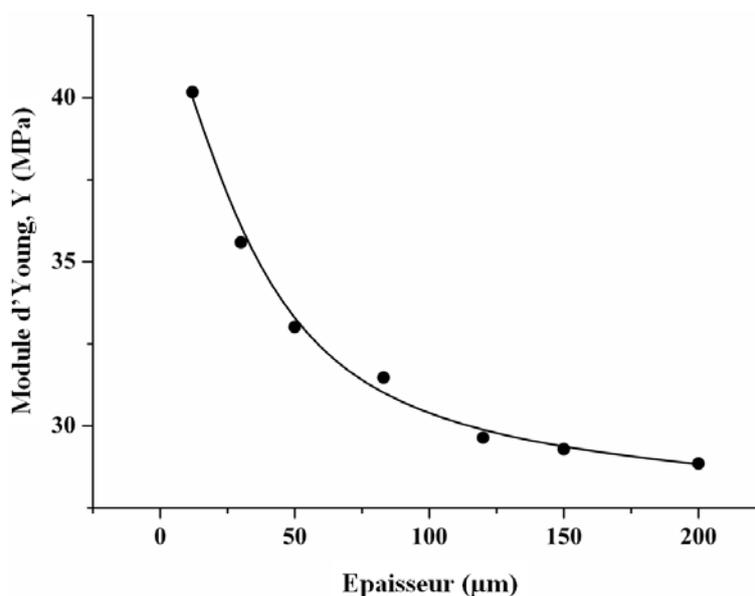


Figure IV-7 : Module d'Young en fonction de l'épaisseur des films de PU88A.

La Fig. IV-6 présente la contrainte de traction en fonction de l'élongation jusqu'à 100 % pour les films de PU88A de différentes épaisseurs. L'allure de l'élongation ne change pas avec les épaisseurs différentes. Par contre, le module d'Young Y pour l'élongation initiale diminue nettement

avec l'augmentation d'épaisseur puis se stabilise à partir d'une épaisseur de 100 μm , comme le montre la Fig. IV-7.

Ce comportement de modification de la résistance mécanique nous suggère que le film mince possède un grand nombre de DSR par volume, comme le schématise la Fig. IV-2. Les DSR agissent comme des nœuds de réticulation dans une matrice souple. Pour un même taux de SR, le nombre de DSR augmente si leur taille diminue. Pour cette raison, les DSR dans un film mince sont donc plus petits que ceux dans un film épais. Cette remarque laisse supposer qu'un film mince a un plus grand nombre de nœuds de réticulations qu'un film épais. Au contraire, à part dans les régions proches de la surface supérieure, un film épais possède moins de nœuds de réticulations et présente probablement de plus grands domaines DSR. Pour ces raisons, le film mince est plus rigide en traction que le film épais.

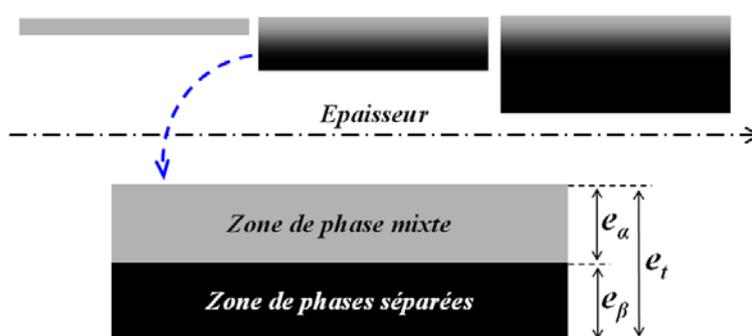


Figure IV-8 : Représentation schématique de la structuration des deux zones dominantes de phase partiellement démixée d'épaisseur e_α et de phases séparées d'épaisseur e_β dépendant de l'épaisseur totale e_t .

A partir des observations MEB, nous remarquons qu'un film de PU88A préparé par voie solvant présente deux zones dominantes différentes, une zone de phase partiellement démixée et une autre de phases séparées, comme le montre le schéma de la Fig. IV-8.

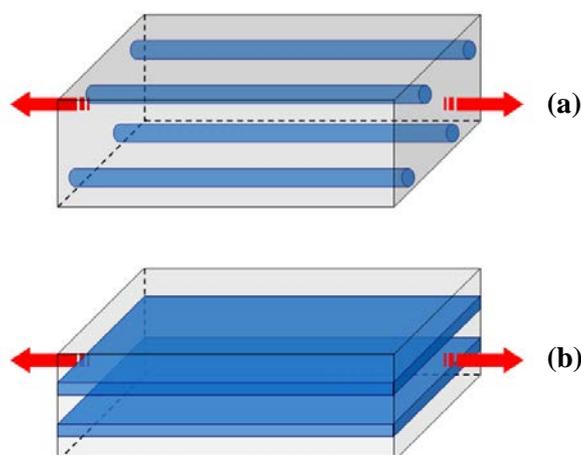


Figure IV-9 : Types de structure correspondant à la loi de mélange de Voigt [Voi1889] [Mis2007].

Comme la structure observée peut s'apparenter à un modèle lamellaire idéal [Lai2004], nous pouvons utiliser la loi de mélange de Voigt [Voi1889] pour estimer le module d'Young d'un polymère polyphasé en supposant que

$$S_1 = S_2 \dots = S_t \quad \text{IV-1}$$

où S est la déformation mécanique en fonction de la sollicitation externe avec les indices 1, 2 et t qui représentent les phases 1, 2 et totale du corps composite ou polyphasé. Nous considérons que toutes les phases sont des matériaux élastiques linéaires donc $\sigma_1 = Y_1 \cdot S_t$ et $\sigma_2 = Y_2 \cdot S_t$. Comme le montre la Fig. IV-9, la force F dans le plan du film peut s'écrire ainsi :

$$F_t = \sigma_t \cdot A_t = \sum F_i \quad \text{IV-2}$$

où F , σ , et A sont la force, la contrainte produite, et la surface (perpendiculaire à la force) respectivement, pour le corps de matériau total (t) et les polyphasés (i).

A partir de cette hypothèse, Voigt a proposé de calculer le module d'Young d'un composite ou d'un polymère polyphasé comme :

$$Y = \sum f_i \cdot Y_i \quad \text{IV-3}$$

où Y est le module d'Young total du matériau structuré en plusieurs couches, f_i et Y_i sont la fraction volumique et le module d'Young de la couche i , respectivement. Pour notre cas de deux zones parallèles (α et β), nous obtenons donc :

$$Y = f_\alpha \cdot Y_\alpha + f_\beta \cdot Y_\beta \quad \text{IV-4}$$

et

$$f_i = \frac{V_i}{V_t} = \frac{e_i}{e_t} \quad \text{IV-5}$$

Avec e_i et e_t l'épaisseur de la couche i et l'épaisseur totale, respectivement ; dans notre cas i.e. deux couches parallèles empilées, l'Eq. IV-4 devient :

$$Y = \frac{e_\alpha}{e_t} \cdot Y_\alpha + \frac{e_\beta}{e_t} \cdot Y_\beta \quad \text{IV-6}$$

où l'épaisseur totale est $e_t = e_\alpha + e_\beta$. Puisque le film mince présente un module plus fort, nous supposons que le module de la zone de phase partiellement démixée (α) est plus fort que celui de la zone de phase séparée (β) dont $Y_\alpha \geq Y_\beta$. En conséquence, nous obtenons que $Y_\alpha \geq Y \geq Y_\beta$.

Au début de l'approximation du module d'Young en fonction de l'épaisseur, Y_α est supposé égal au Y du film de 12 μm donc 40,2 MPa et nous cherchons les meilleures valeurs pour e_α et Y_β (supposées toutes deux indépendantes des films) qui permettent de rendre compte de l'évolution des modules des films en fonction de leur épaisseur. L'estimation commence par la considération des conditions limites:

- (i) Si $e_i \leq e_\alpha^*$, nous supposons que $e_\alpha \approx e_i$ avec $e_\beta \approx 0$ et $Y \approx Y_\alpha$, et

(ii) Si $e_t \geq e_\alpha^*$, nous supposons que $e_\alpha = e_\alpha^*$ avec $e_\beta \geq 0$ et $Y < Y_\alpha$.

Nous obtenons un Y_β de 28 MPa et nous trouvons une épaisseur de la zone de phase partiellement démixée maximale $e_\alpha^* \approx 20 \mu\text{m}$ environ, comme le montre la Fig. IV-10.

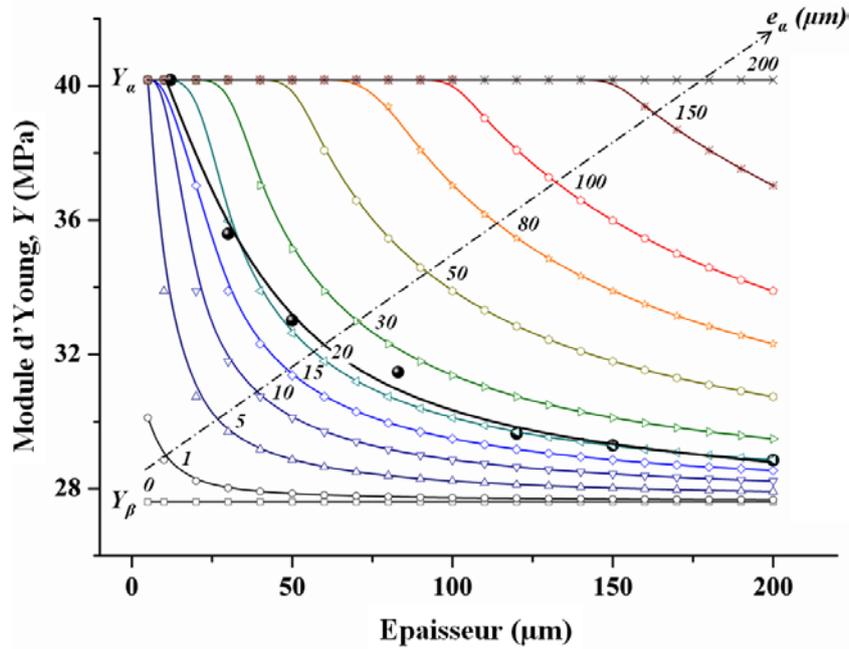


Figure IV-10 : L'estimation par le modèle de Voigt du module d'Young en fonction de l'épaisseur totale du film et de l'épaisseur e_α de la zone de phase partiellement démixée.

D. Influence de l'épaisseur étudiée par le profil de diffraction des rayons-X

Les clichés en forme d'anneau 2D sont présentés dans la Fig. IV-12. Tous les anneaux obtenus indiquent un état cristallin indétectable pour les films de PU88A, comme trouvé précédemment dans le cas des trois PUs dans le *chapitre III*. La dimension similaire des anneaux indique qu'il n'y a pas de différence morphologique significative en fonction de l'épaisseur des films sauf en ce qui concerne l'échantillon de grande épaisseur qui possède un grand anneau proche du centre.

Cet échantillon très épais (≈ 2 mm) a été préparé à partir d'une même solution de PU88A. Un grand volume de solution a été séché sous air à 60°C pendant une semaine. L'épaisseur finale est donc impossible à contrôler précisément. Un morceau de cet échantillon a été coupé et caractérisé aux rayons-X afin de mettre en évidence la séparation de phase en fonction du temps d'organisation.

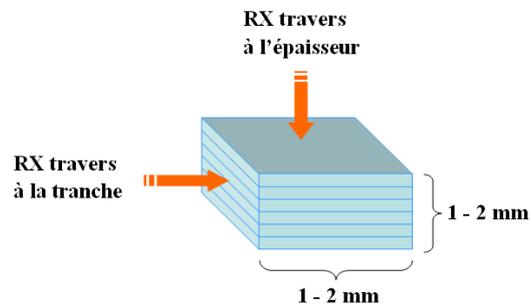


Figure III-11 : Analyse de diffusion aux petits angles des rayons-X en mode transmission des échantillons constitués de films superposés, à travers l'épaisseur et transversalement au plan des films.

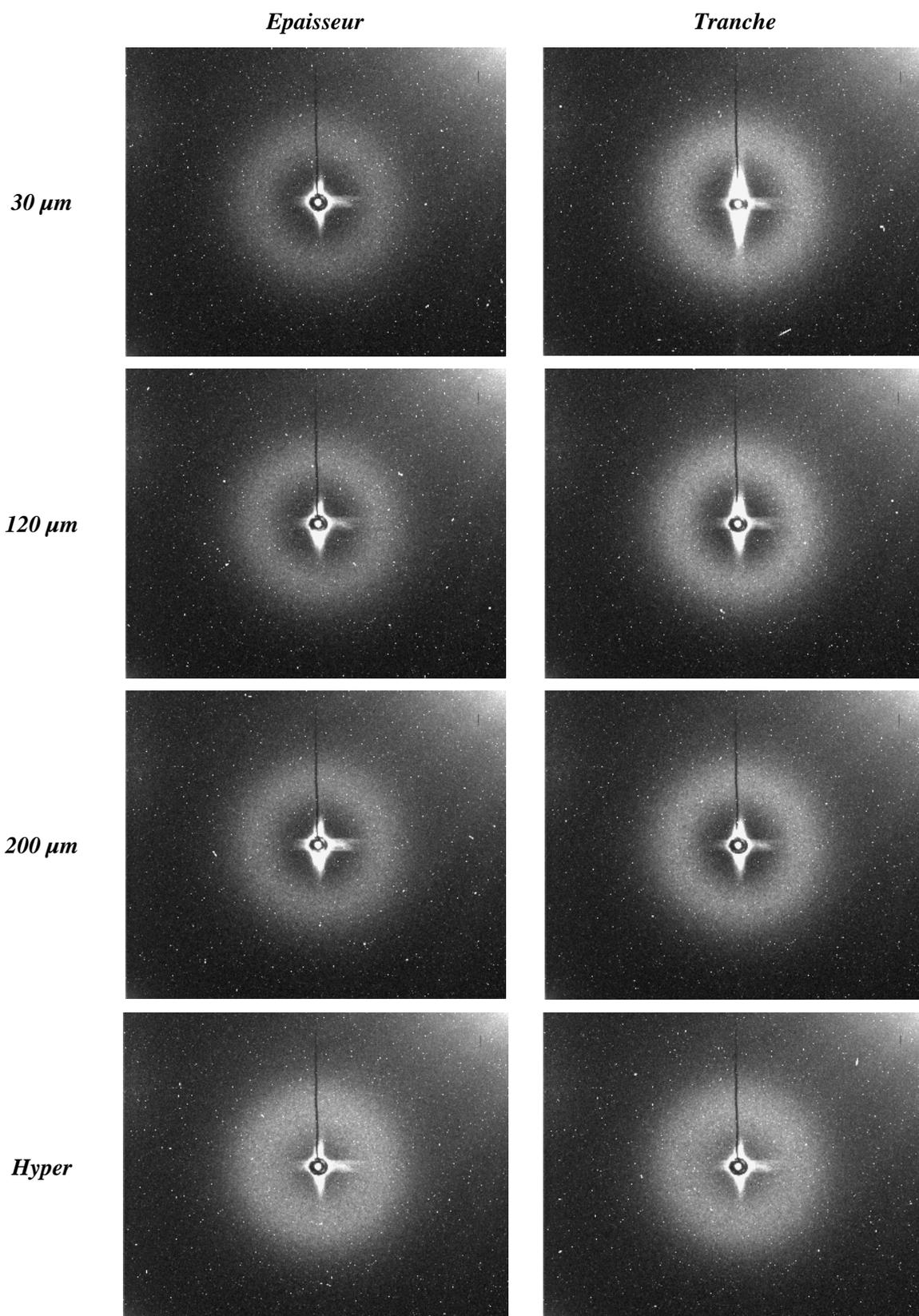


Figure IV-12 : Clichés SAXS en forme d'anneau des films de PU88A d'épaisseurs différentes, analysés en mode transmission à travers l'épaisseur et sur la tranche à partir d'échantillons empilés.

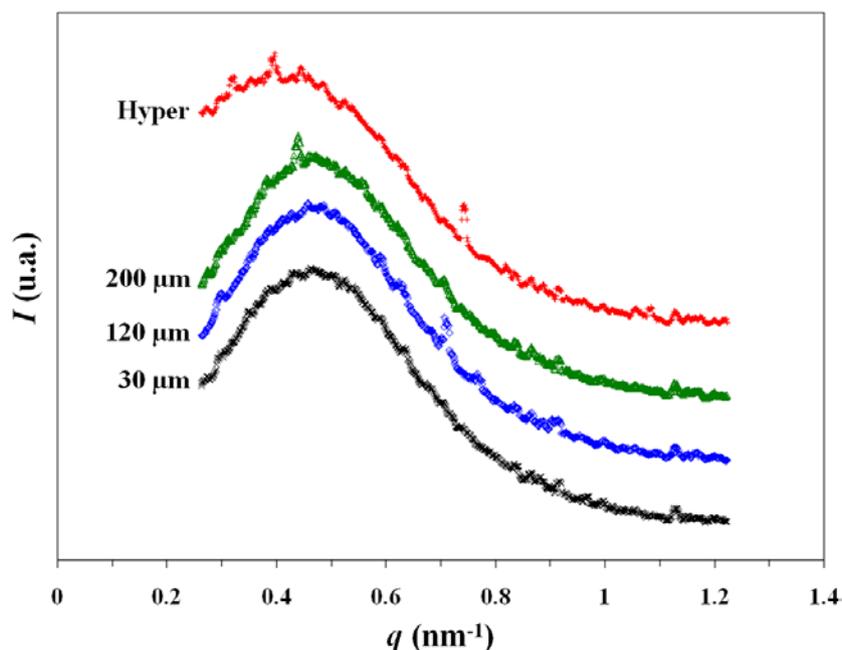


Figure IV-13 : Intensité de diffraction I en fonction de l'amplitude du vecteur de diffusion q mesurée à partir des clichés de la figure IV-11. "Hyper" fait référence à l'échantillon très épais.

Comme le montre la Fig. IV-12, qui donne l'intensité diffusée I en fonction du vecteur q , nous pouvons déterminer approximativement la valeur de q correspondant au maximum d'intensité. Cette valeur permet d'estimer la distance moyenne entre deux domaines d_i , calculée par la relation de Bragg [Sai2004] :

$$d_i = \frac{2\pi}{q_{\max}} \quad \text{IV-5}$$

Les distances moyennes calculées entre deux domaines proches pour les films de PU88A d'épaisseurs différentes de 30, 120, 200 μm et l'épaisseur "hyper" sont reportées dans le Tableau IV-3.

Tableau IV-3 : Le pic maximal q_{\max} et la distance entre deux domaines d_i des PUs de 200 μm .

| PU88A | q_{\max} (nm^{-1}) | d_i moyenne (nm) |
|-------------------|---------------------------------|--------------------|
| 30 μm | 0,46 | 13,7 |
| 120 μm | 0,46 | 13,7 |
| 200 μm | 0,46 | 13,7 |
| Hyper | 0,39 | 16,1 |

E. Propriétés électriques et diélectriques en fonction de l'épaisseur

Dans la Fig. IV-14, la variation de la conductivité électrique, de la constante diélectrique et du facteur de perte est tracée en fonction de l'épaisseur des films de PU88A qui varie de 10 à 200 μm .

La conductivité électrique est quasiment indépendante de l'épaisseur pour toutes les fréquences. Le facteur de perte diélectrique diminue un peu à épaisseur croissante notamment aux basses fréquences. Cela indique que les chaînes polymères deviennent moins mobiles quand l'épaisseur augmente, c'est-à-dire que le film épais possède un plus fort degré de cristallisation, ce qui est en accord avec les résultats DSC.

En revanche, nous trouvons une influence significative de l'épaisseur sur la constante diélectrique : elle augmente avec l'épaisseur des films. A 0,1 Hz, le film mince de 12 μm d'épaisseur donne une $\epsilon'_r = 5,5$ et le film épais de 200 μm d'épaisseur donne $\epsilon'_r = 7,2$. Cette tendance correspond bien aux résultats de la déformation électromécanique dépendant de l'épaisseur qui seront présentés dans la partie F de ce chapitre.

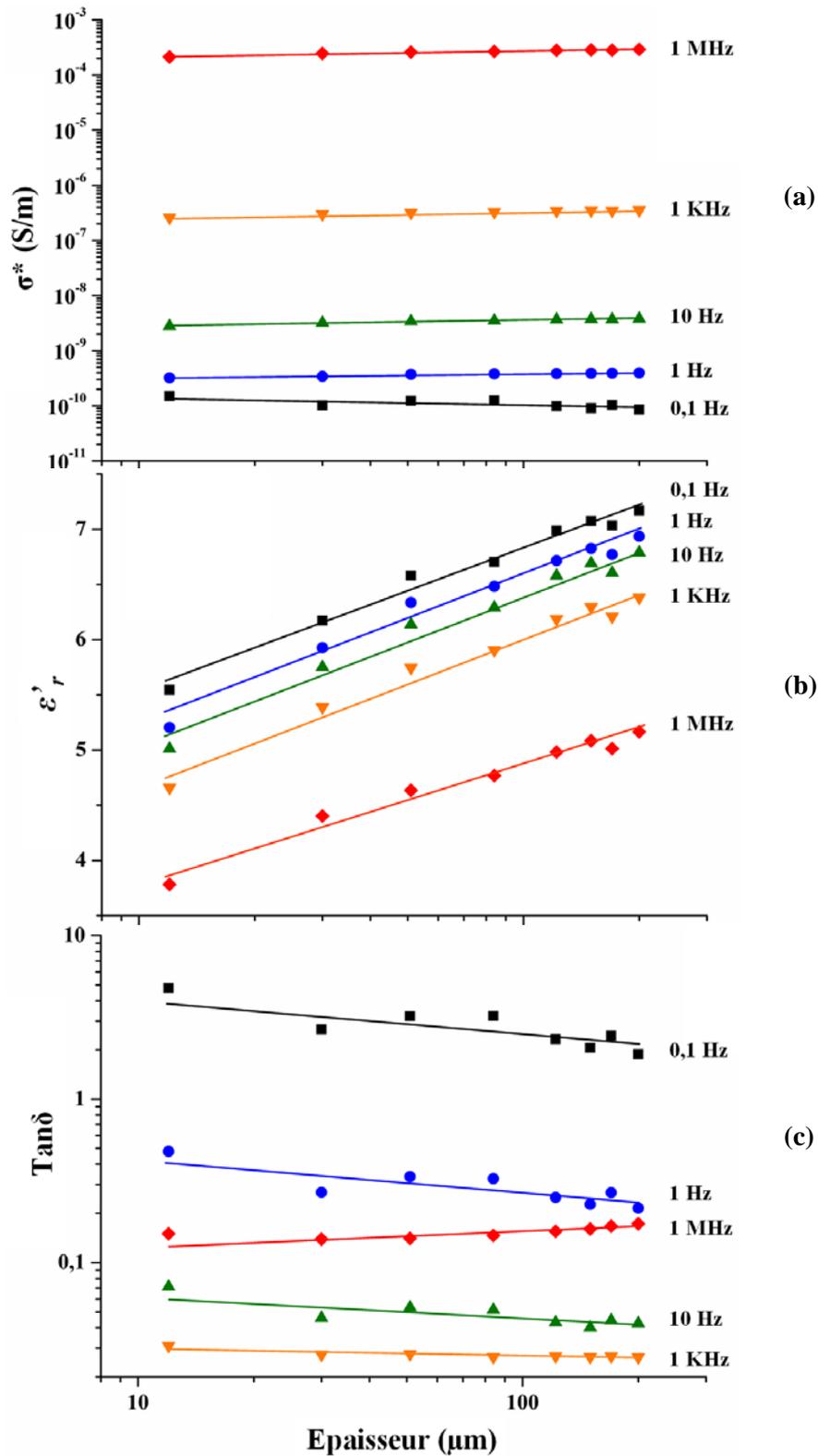


Figure IV-14 : (a) la conductivité électrique complexe σ^* , (b) la constante diélectrique ϵ'_r , et (c) le facteur de perte diélectrique $\text{Tan}\delta$ en fonction de l'épaisseur des films de PU88A de 10 – 200 μm pour différentes fréquences.

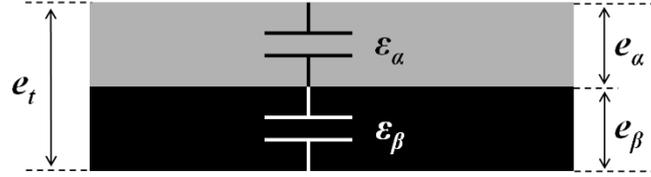


Figure IV-15 : Représentation schématique des deux zones dont celle de la phase partiellement démixée d'épaisseur e_α avec une constante diélectrique ϵ_α et celle des phases séparées d'épaisseur e_β avec ϵ_β dépendant l'épaisseur totale e_t .

Considérons une structure schématisée en films bicouches sur la Fig. IV-15 ; nous supposons que chaque couche a une constante diélectrique spécifique. A partir de la structure parallèle observée, nous pouvons estimer la constante diélectrique totale d'un film d'une épaisseur donnée à partir du circuit des condensateurs en parallèle comme :

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_\alpha} + \frac{1}{C_\beta} \quad \text{IV-7}$$

où C_t , C_α , et C_β sont la capacité totale du film, celle de la couche α et celle de la couche β respectivement. Elles sont calculées avec la permittivité du vide ϵ_0 , l'épaisseur et la surface à l'aide des relations suivantes :

$$C_t = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_t \cdot A_t}{e_t} \quad \text{et} \quad C_\alpha = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_\alpha \cdot A_\alpha}{e_\alpha} \quad \text{et} \quad C_\beta = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_\beta \cdot A_\beta}{e_\beta} \quad \text{avec} \quad A_t = A_\alpha = A_\beta = A, \quad \text{nous établissons :}$$

$$\frac{e_t}{\epsilon_t} = \frac{e_\alpha}{\epsilon_\alpha} + \frac{e_\beta}{\epsilon_\beta} \quad \text{IV-8}$$

où e_t , e_α , e_β et ϵ_t , ϵ_α , ϵ_β sont l'épaisseur et la constante diélectrique du film total, de la couche α et de la couche β , respectivement. La constante diélectrique totale peut être calculée par :

$$\epsilon_t = \frac{e_t \cdot \epsilon_\alpha \cdot \epsilon_\beta}{e_\alpha \cdot \epsilon_\beta + e_\beta \cdot \epsilon_\alpha} \quad \text{IV-9}$$

En fixant l'épaisseur maximale de la couche α estimée précédemment à $e_\alpha^* = 20 \mu\text{m}$ à partir de la loi de mélange de Voigt dans la partie B relative au module d'Young, on peut écrire :

- (i) Si $e_t \leq e_\alpha^*$, nous supposons que $e_\alpha \approx e_t$ avec $e_\beta \approx 0$ et $\epsilon_t \approx \epsilon_\alpha$,
- (ii) Si $e_t \geq e_\alpha^*$, nous supposons que $e_\alpha = e_\alpha^*$ avec $e_\beta \geq 0$ et nous estimons la ϵ_t avec l'Eq. IV-9.

Avec ces conditions, nous estimons la constante diélectrique totale en faisant varier le couple de constantes diélectriques des couches ϵ_α et ϵ_β afin de se rapprocher des valeurs expérimentales.

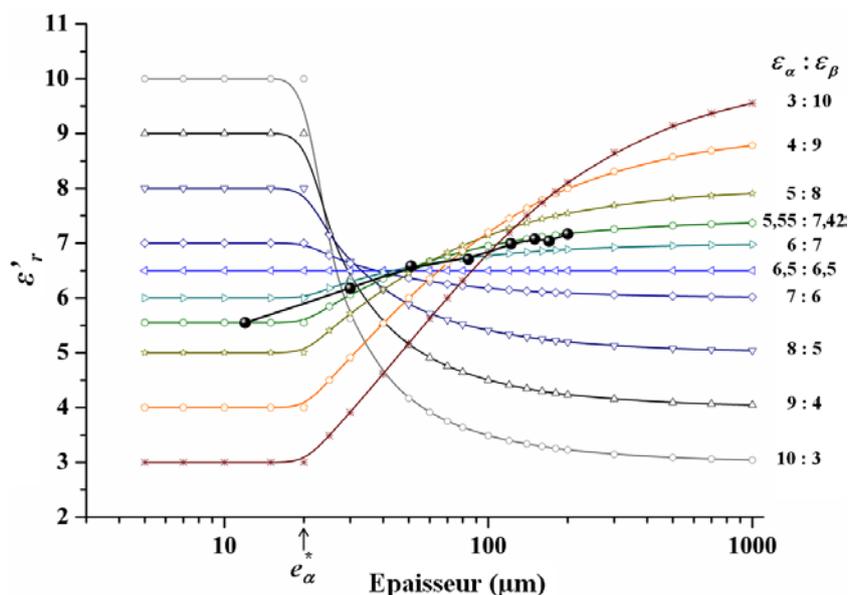


Figure IV-16 : L'estimation de la constante diélectrique par le modèle de deux couches parallèles avec l'épaisseur de la couche de phase partiellement démixée $e_{\alpha}^* = 20 \mu\text{m}$ en fonction de l'épaisseur totale e_r . Chaque ligne correspond à la constante diélectrique du film calculée à partir des constantes diélectriques des deux couches (ϵ_{α} et ϵ_{β}). Les sphères noires représentent les valeurs expérimentales à 0,1 Hz.

La Fig. IV-16 est en accord avec les observations MEB qui montrent une organisation de domaines de phases séparées différente selon le temps de séchage. A partir de l'essai avec les constantes diélectriques des deux couches (ϵ_{α} et ϵ_{β}), nous trouvons qu'un couple de constantes diélectriques conduisant au meilleur accord est $\epsilon_{\alpha} = 5,55$ et $\epsilon_{\beta} = 7,42$. Ces valeurs nous confirment que la couche en bas (β) possède des grands DSR importants, comme le schématise la Fig. IV-2.

De plus, la variation de l'épaisseur la couche de phase partiellement démixée ($e_{\alpha}^* \neq 20 \mu\text{m}$) ne permet pas d'améliorer la corrélation entre les permittivités mesurée et calculée. L'estimation de l'épaisseur de la couche de phase partiellement démixée e_{α}^* proche de $20 \mu\text{m}$ est donc bien raisonnable et cette épaisseur est constante, quelque soit l'épaisseur totale du film. Le volume de la zone de phase séparée augmente donc avec l'épaisseur totale, pour un temps de séchage donné.

Ces grands DSR organisés conduisent à une constante diélectrique plus élevée par rapport à celle de la couche supérieure (α).

Une autre hypothèse proche de la nôtre a été proposée par Guyomar et al. à l'aide d'un modèle à trois couches organisées dans le corps d'un film du même polyuréthane, Estane 58888 [Guy2011b]. Le corps structuré d'un film PU est supposé hétérogène tout au long de l'épaisseur. Dans cet article, une structuration créée par la préparation par voie solvant appelée « Skin effect » permet d'expliquer la saturation de déformation et l'effet de l'épaisseur. Mais l'intérêt de notre interprétation est qu'elle repose sur l'analyse couplée des propriétés mécaniques et diélectriques.

IV-(ii) : Influence de l'épaisseur des films sur l'activité électromécanique des PU88A, PU75A et PU60D

F. Activité électromécanique apparente des trois PUs : PU75A, PU88A, et PU60D

Nous étudions d'abord l'effet de l'épaisseur sur l'activité électromécanique du PU88A. Une série de films de différentes épaisseurs a été élaborée à partir de la même solution de polymère.

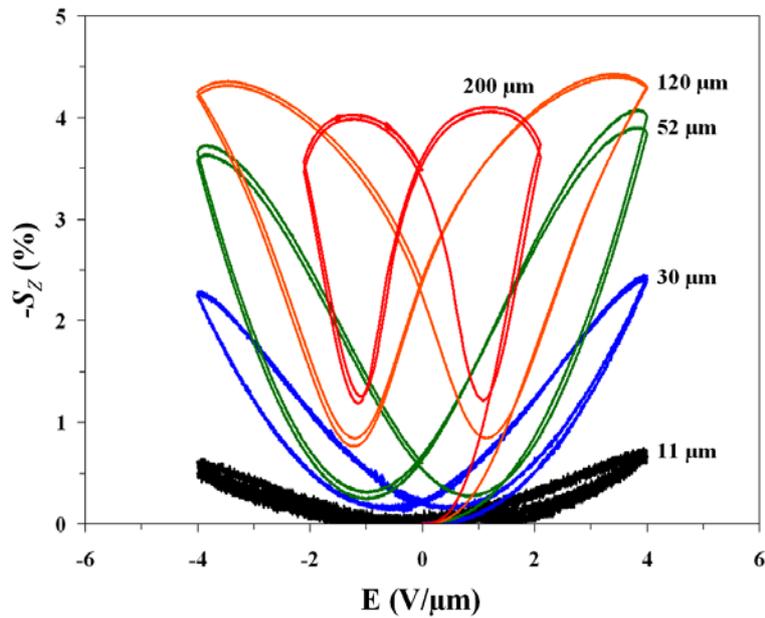


Figure IV-17 Réponse électromécanique des films de PU88A sous un champ électrique appliqué $E = 4$ $V/\mu m$ pour des films d'épaisseur 11, 30, 52 et 120 μm , et $E = 2$ $V/\mu m$ pour un film de 200 μm d'épaisseur.

La Fig. IV-17 présente l'activité sous champ électrique faible de quelques films représentatifs du PU88A d'épaisseur 11, 30, 52, 120 et 200 μm . Leurs déformations se présentent sous forme d'ailes de papillon qui sont de plus en plus grandes à épaisseur croissante.

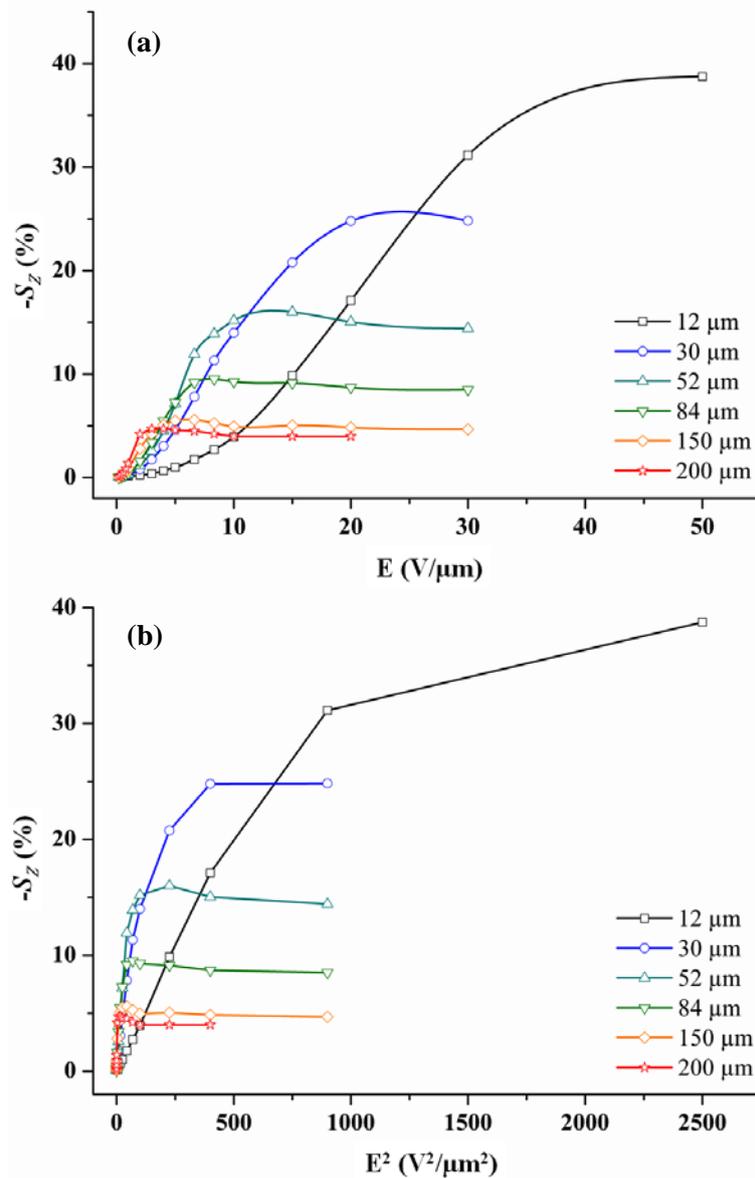


Figure IV-18 : La déformation en épaisseur en fonction du (a) champ électrique et du (b) carré du champ électrique pour des films de PU88A de différentes épaisseurs à 0,1 Hz.

Les Fig. IV-18 (a) et (b) présentent la déformation des films de PU88A d'épaisseurs différentes, qui est quadratique en fonction du champ appliqué E et linéaire en fonction du carré du champ E^2 respectivement. A partir d'un certain niveau de champ électrique à basse fréquence (0,1 Hz), tous les échantillons montrent une saturation de leur déformation.

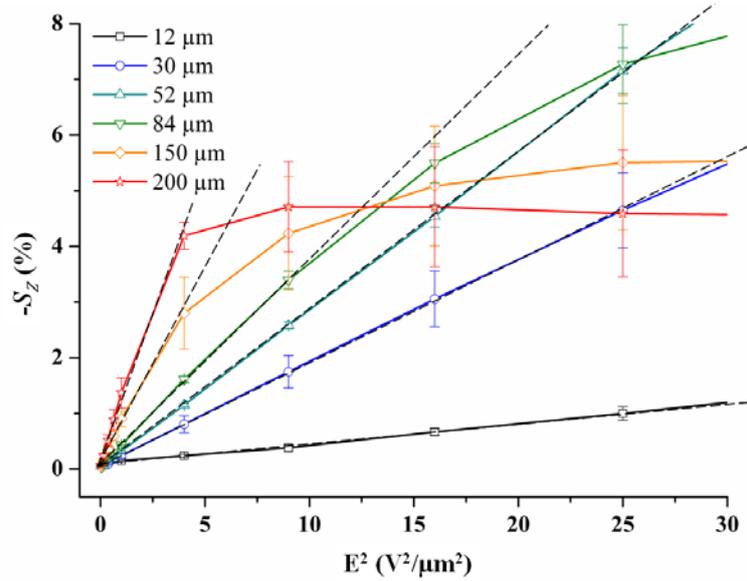


Figure IV-19 : Déformation des films de PU88A d'épaisseurs différentes à 0,1 Hz.

A champ faible avant le plateau de saturation, nous trouvons bien le comportement quadratique qui est linéaire avec le carré du champ appliqué, et nous pouvons déterminer le coefficient électrostrictif apparent M pour chaque échantillon, comme le montre la Fig. IV-19. Le coefficient M augmente significativement avec l'épaisseur.

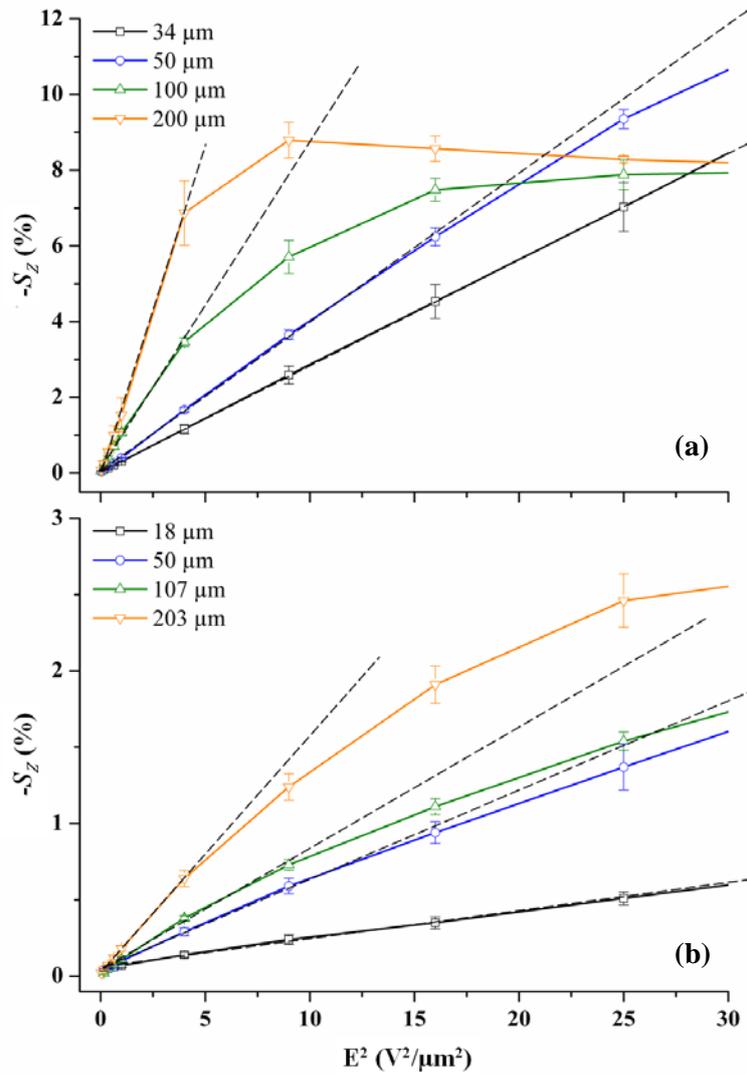


Figure IV-20 : La déformation en épaisseur des films de (a) PU75A et (b) PU60D d'épaisseurs différentes à 0,1 Hz.

De la même manière, les 2 autres PUs possédant différents pourcentages de segments rigides, PU75A et PU60D, ont été étudiés et présentent des comportements électromécaniques différents selon l'épaisseur des films, comme le montrent les Fig. IV-20 (a) et (b). Ces résultats nous confirment l'effet de l'épaisseur.

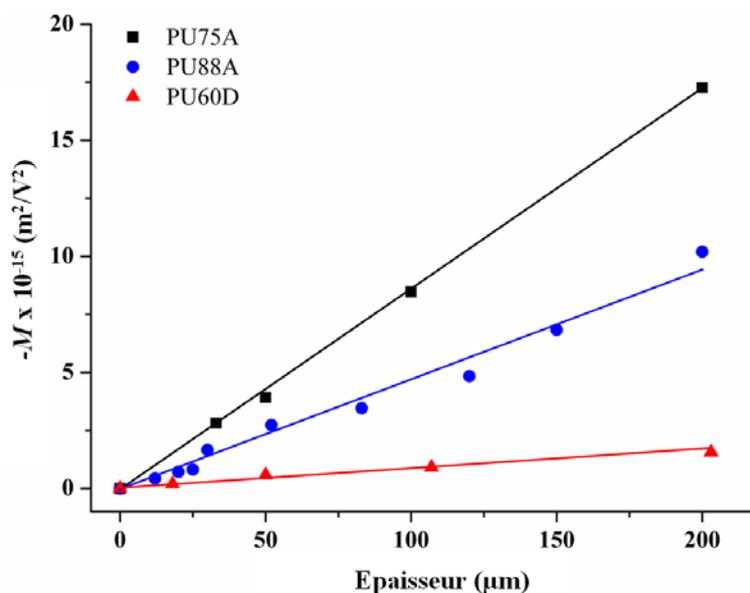


Figure IV-21 : Coefficient apparent électrostrictif M en fonction de l'épaisseur des films de PU88A, PU75A et PU60D.

Le coefficient électrostrictif apparent M des 3 PUs déterminé à champ faible (bien avant la saturation) augmente avec l'épaisseur, comme le montre la Fig. IV-21. La déformation étant toujours négative, le coefficient électrostrictif apparent est en conséquence négatif comme c'est le cas en général pour des polymères isotropes [Dia2005a] [Li2009].

Selon la fraction massique de SR, le degré de cristallisation des DSR augmente mais au contraire la déformation électromécanique apparente diminue. Le plus souple PU, le PU75A, présente la plus forte déformation sous un même champ électrique que les deux autres PUs et le plus rigide, le PU60D, présente la plus faible déformation. Cela confirme que la déformation est principalement localisée dans les DSS ayant une forte mobilité grâce à l'état élastomère à température ambiante. Par contre, leur force d'actionnement varie inversement : comme le PU60D est plus rigide, il développera une force mécanique supérieure même avec un petit déplacement.

Nous avons vu que lors du séchage, les films minces présentent une séparation de phase DSS – DSR moins accomplie. Il en ressort une rigidité plus forte (réticulation plus homogène) et comme on l'a vu dans la modélisation (chapitre III) des gradients de champ plus faibles. Ce dernier effet diminue les forces électromécaniques. Ceci explique que M diminue avec l'épaisseur des films.

G. Estimation théorique du coefficient électrostrictif

Dans cette partie, nous comparons les valeurs du coefficient électrostrictif expérimental et celles estimées théoriquement. Nous avons vu dans les chapitres précédents que le coefficient électrostrictif apparent est proportionnel à la constante diélectrique et inversement proportionnel au module d'Young [Gui2003] :

$$M_{33} \propto \frac{\epsilon_0 \cdot (\epsilon_r' - 1)^2}{Y_3 \cdot \epsilon_r'} \quad \text{IV-10}$$

En traçant la valeur expérimentale de M en fonction du terme $\frac{\epsilon_0 \cdot (\epsilon_r' - 1)^2}{Y \cdot \epsilon_r'}$, nous trouvons théoriquement une relation linéaire [Gui2003], comme le montre la Fig. IV-22.

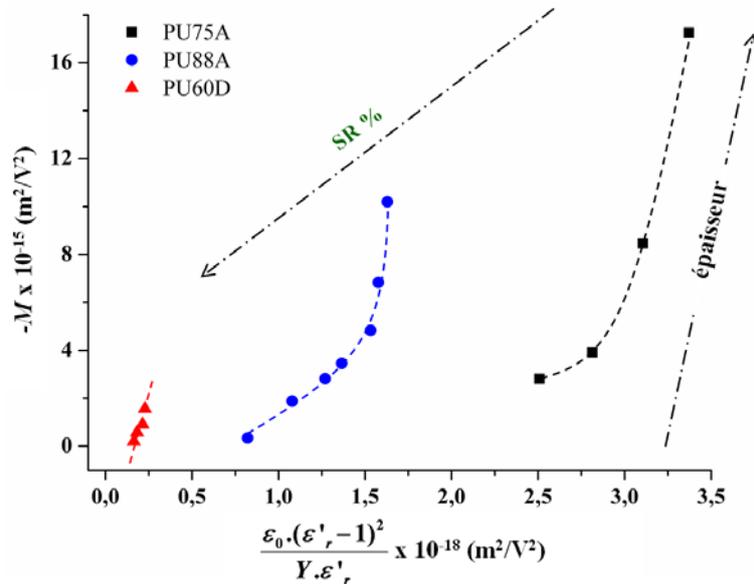


Figure IV-22 : Coefficient électrostrictif apparent expérimental M_{exp} en fonction du terme $\frac{\epsilon_0 \cdot (\epsilon_r' - 1)^2}{Y \cdot \epsilon_r'}$.

Dans le chapitre III, il est trouvé une relation linéaire entre le coefficient électrostrictif apparent M et $\frac{\epsilon_0 \cdot (\epsilon_r' - 1)^2}{Y \cdot \epsilon_r'}$ pour les films issus des trois PU d'épaisseur 200 μm . Nous observons maintenant l'influence de l'épaisseur sur cette relation. Cette linéarité est moins évidente avec les différentes épaisseurs, notamment pour les séries de films de PU75A et de PU88A. Par contre, quand nous traçons cette figure en échelle log-log, comme le montre la Fig. V-23, l'effet du temps d'organisation des domaines est davantage visible ; l'évolution est la même pour les trois types de PU étudiés.

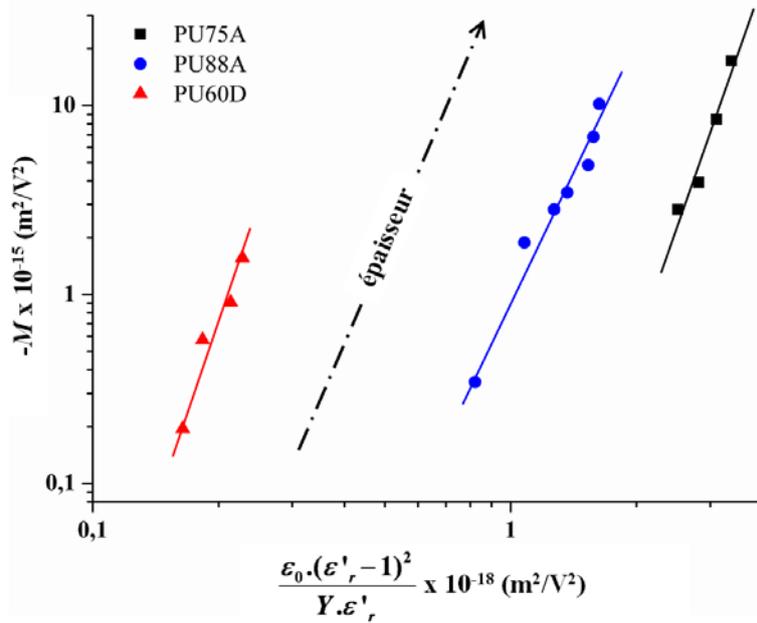


Figure IV-23 : Représentation logarithmique de l'évolution du coefficient électrostrictif apparent expérimental M_{exp} en fonction du terme $\frac{\epsilon_0 \cdot (\epsilon_r' - 1)^2}{Y \cdot \epsilon_r'}$.

Il est également possible d'estimer le coefficient électrostrictif absolu Q à partir du coefficient apparent M à l'aide de l'expression suivante [Gui2003] :

$$Q_{exp} = \epsilon_0 \cdot (\epsilon_r' - 1)^{-2} \cdot M_{exp} \quad \text{IV-11}$$

De la même manière que le coefficient M montré à la Fig. IV-21, le coefficient électrostrictif absolu Q augmente en valeur absolue avec l'épaisseur croissante, comme le montre la Fig. IV-24.

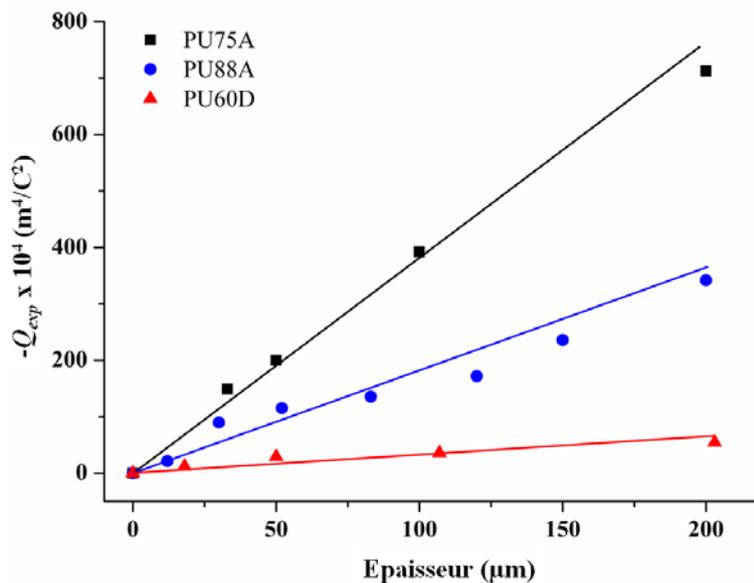


Figure IV-24 : Le coefficient électrostrictif absolu Q_{exp} en fonction de l'épaisseur des films des PUs.

L'évolution du coefficient électrostrictif absolu Q dépend du temps d'organisation des domaines. Pour tous les PUs, un film épais présente un coefficient Q plus fort qu'un film mince. Il augmente aussi avec la fraction de SS : PU75A>PU88A>PU60D.

Le coefficient électrostrictif absolu peut être également relié aux caractéristiques des PUs par la relation [Eur1999] :

$$Q \propto \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_r' Y} \quad \text{IV-12}$$

La relation entre Q_{exp} et le terme $\frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_r' Y}$ est présentée à la Fig. V-24. En échelle log-log, nous observons clairement l'influence de l'épaisseur pour les trois types de PU.

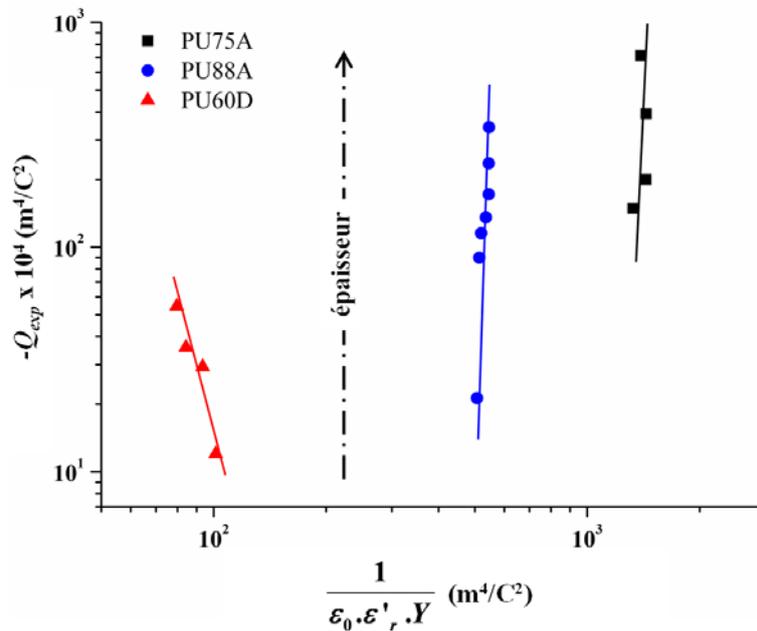


Figure IV-25 : Représentation logarithmique de l'évolution du coefficient électrostrictif absolu Q_{exp} des films de PUs d'épaisseurs différentes en fonction du terme $\frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_r' Y}$.

Ces résultats confirment l'importance de la microstructure dépendant du temps d'organisation des domaines lors du séchage. Celui-ci influe directement sur le rapport des épaisseurs de la zone de phase partiellement démixée et de phases séparées lors du protocole d'élaboration par voie solvant, l'épaisseur de la zone de phase partiellement démixée ayant été estimée fixe et égale à 20 microns.

H. Saturation de l'activité électromécanique

La saturation de déformation sous champ électrique fort reste un phénomène difficile à interpréter. Peu d'études ont été effectuées sur l'effet de l'épaisseur sur l'activité électromécanique du polyuréthane [Dia2008] [Guy2011a] [Guy2011b]. Une hypothèse intéressante très argumentée concerne la saturation des dipôles dirigés sous champ électrique fort, nommée polarisation saturée [Guy2011b]. Guyomar et al. ont essayé de modéliser le mécanisme de saturation du même PU88A sur la base de la polarisation saturée [Guy2011b]. Dans l'élastomère, ils supposent qu'il n'y a pas de polarisation rémanente après avoir subi l'application du champ électrique. Lors de l'application du champ électrique, la polarisation est supposée atteindre une saturation à partir d'un certain champ.

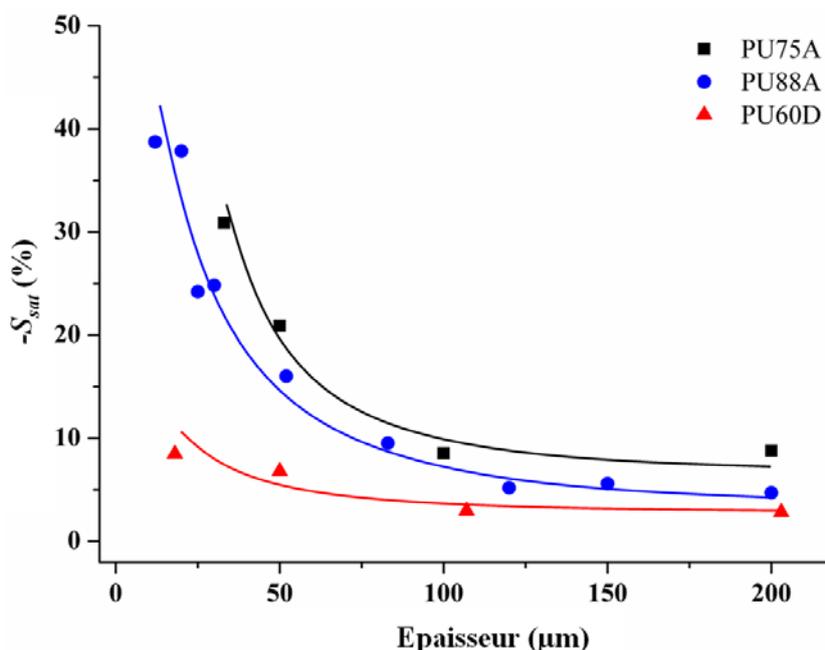


Figure IV-26 : Déformation maximale à la saturation S_{sat} en fonction de l'épaisseur des films des trois PUs : PU88A, PU75A et PU60D.

Au plateau de saturation sous un champ électrique fort, on définit la déformation maximale par S_{sat} ou déformation saturée. Celle-ci diminue significativement avec l'épaisseur croissante pour les 3 PUs, comme le montre la Fig. IV-25. Les 3 PUs semblent présenter chacun une S_{sat} constante à partir d'une certaine épaisseur. Par contre, les films minces conduisent à des S_{sat} très élevées. Par exemple, un film mince de PU88A d'épaisseur 11 μm montre une très forte S_{sat} remarquable de -39,8 % sous un champ électrique de 50 V/μm. Il faut noter que ces S_{sat} ne sont pas produites sous un même champ électrique. Pour les trois PUs, un film épais produit une déformation saturée toujours sous un champ plus faible que celui trouvé dans le cas d'un film mince. Ce dernier présente un coefficient M plus petit.

Concernant le champ électrique de saturation E_{sat} , nous réfléchissons à des explications sur l'origine du phénomène de mécanisme de saturation. Tout abord, nous essayons de relier le champ de saturation E_{sat} et l'épaisseur des films de PU88A.

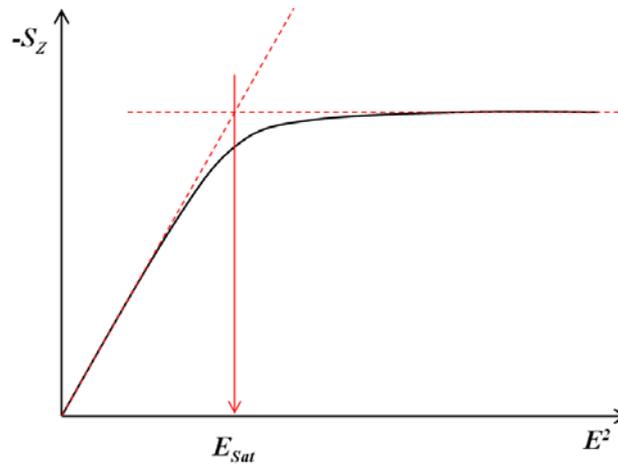


Figure IV-27 : Représentation schématique de la détermination du champ de saturation E_{sat} à partir de la déformation quadratique $-S_z$ en fonction du carré du champ E^2 .

La détermination du champ électrique de saturation est schématisée sur la Fig. IV-27. Les deux traits linéaires se croisent en un point qui représente le changement de comportement électromécanique depuis la zone d'activité électromécanique quadratique c'est-à-dire linéaire au carré du champ, et la zone de saturation au plateau à champ fort. A partir de ce point, nous pouvons déterminer précisément E_{sat} initial et ensuite recalculer la tension de saturation V_{sat} en fonction de l'épaisseur des films. La relation expérimentale entre E_{sat} et V_{sat} , et l'épaisseur des films de PU88A est présentée sur la Fig. IV-28.

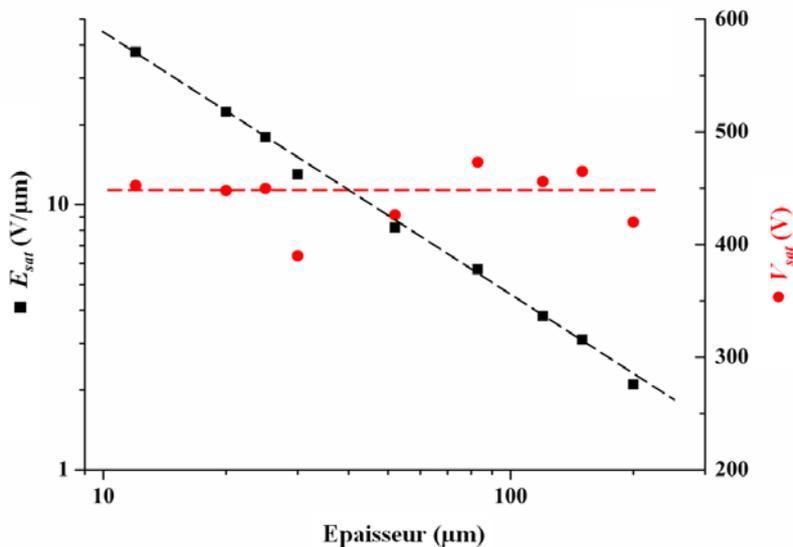


Figure IV-28 : Le champ de saturation E_{sat} et la tension de saturation V_{sat} en fonction de l'épaisseur.

A partir de la Fig. IV-28, nous observons que E_{sat} diminue quand l'épaisseur augmente mais que V_{sat} ne dépend quasiment pas de l'épaisseur. Nous pouvons donc nous poser les questions suivantes :

(i) Pourquoi un film de PU voit-il son activité électromécanique stagner à partir d'un certain champ de saturation ? Est-ce dû à la saturation de la polarisation induite sur les dipôles contenus dans les chaînes polymères ? Quel est le mécanisme possible qui explique cette manifestation ?

(ii) Bien que le film épais semble présenter davantage de chaînes mobiles électroactives, pourquoi son activité présente-t-elle un plateau pour un champ électrique plus faible que dans le cas d'un film mince ?

(iii) Existe-t-il une relation entre la tension de saturation proche de 450 V et l'épaisseur des films de PU88A ayant une conductivité électrique complexe de $\sigma^* \approx 1,10 \pm 0,25 \cdot 10^{-10}$ S/m ?

La réponse à ces questions va nécessiter davantage d'investigations, tout d'abord des études bibliographiques mais également d'autres expérimentations, notamment des mesures *in-situ* des divers paramètres sous sollicitations externes.

I. Conclusion

IV-(i) : Influence de l'épaisseur sur la microstructure et les propriétés mécaniques et électroniques d'un cas particulier de PU, l'Estane® 58888 NAT 021 (PU88A).

Afin de mieux suivre l'effet de l'épaisseur des films sur les propriétés microstructurales, calorimétriques, mécaniques, et électriques, nous avons préparé des films d'épaisseurs comprises entre 10 et 200 μm à partir d'une même solution de polymère.

L'observation microscopique montre une structure bicouche. Si on admet que les régions des films proches de la surface libre perdent plus rapidement le solvant (par évaporation), et que cette évaporation empêche la séparation de phases de se prolonger jusqu'à l'équilibre thermodynamique à cause de l'augmentation de la viscosité, on peut pour simplifier, considérer que les films sont constitués de deux couches. Le faciès de fracture de la zone supérieure des films apparaît comme celle d'un caoutchouc qui ne se trouvait pas complètement à l'état vitreux pendant la cryofracture dans l'azote liquide. Cette zone structurée comme une "phase partiellement démixée" contenant des domaines plus petits que les DSS et DSR correspondant à l'équilibre, et moins contrastés en composition (SS/SR). Les clichés de microscopie indiquent un ordre de grandeur de l'épaisseur de cette couche superficielle compris entre 20 et 40 μm .

Par contre la zone inférieure des films montre une surface de fracture lisse et une structuration différente.

Les thermogrammes DSC des films de PU88A confirment l'effet de l'épaisseur. Les DSS dans un film mince contiennent plus de SR isolés qui influent sur la température de transition vitreuse des DSS. Avec l'épaisseur croissante, la séparation de phases en DSS et DSR apparaît plus complète.

Cette hypothèse de structuration des films en 2 couches est cohérente avec les mesures de propriétés mécaniques et diélectriques. Dans la couche superficielle non totalement démixée, les domaines plus petits jouent le rôle de nœuds de réticulation en grand nombre, ce qui conduit à un module plus élevé que dans le matériau complètement démixé.

Un modèle microstructural de film bicouche montre que la zone supérieure présente une épaisseur de l'ordre de 20 μm . Cette épaisseur est indépendante de l'épaisseur totale du film.

La constante diélectrique augmente avec l'épaisseur, ce qui indique que les DSR ont une constante diélectrique plus proche de celle des segments SR purs. En considérant là aussi que les films sont constitués de deux couches ayant des constantes diélectriques différentes mais indépendantes de l'épaisseur totale des films, nous avons modélisé leur comportement diélectrique par un circuit parallèle de 2 condensateurs. Nous avons comparé les valeurs expérimentales aux valeurs calculées et trouvé que la couche inférieure possède une constante diélectrique moyenne plus forte que la couche supérieure. Celle-ci a la même épaisseur de 20 μm , ce qui confirme la relation entre la microstructure (état de démixtion) et les propriétés mécaniques et diélectriques.

IV-(ii) : Influence de l'épaisseur des films sur l'activité électromécanique du PU88A et de ses PUs voisins : Estane® X-4977 (PU75A) et Estane® ETE60DT3 (PU60D)

La déformation électromécanique des films d'épaisseurs différentes des trois types de PU dépend du temps d'organisation. Sous un champ électrique faible en dessous de la saturation, la déformation électromécanique dépend de l'épaisseur et montre un plus grand coefficient électrostrictif apparent pour les films épais. Mais très curieusement, la saturation du phénomène intervient pour un champ électrique moins élevé pour les films épais. Par contre, les films minces conservent leur activité électromécanique jusqu'à un champ électrique très fort et conduisent à des déformations à saturation élevées.

Ainsi les coefficients électrostrictifs apparent M et absolu Q augmentent en valeur absolue de la même manière avec l'épaisseur croissante. De plus, les relations théoriques d'estimations proportionnelles des coefficients confirment bien la forte influence de l'épaisseur sur ces facteurs électromécaniques. L'interprétation donnée à la fin du *chapitre III*, qui indique que l'activité électromécanique des matériaux est essentiellement liée à l'existence de gradients de champ qui s'y développent, est tout à fait cohérente avec ces observations. En effet, une démixtion plus complète conduit à des hétérogénéités de constante diélectrique plus importante et donc à des gradients de champ plus forts. Les films les plus épais sont donc plus électroactifs. Par ailleurs, leur souplesse plus grande va aussi dans le même sens.

Le phénomène de saturation de l'activité électromécanique reste difficile à interpréter. Des interrogations concernent notamment le mécanisme électromécanique des chaînes polyuréthanes contenant des unités dipolaires. Des mesures expérimentales complémentaires doivent être imaginées et pourraient probablement permettre de répondre à ces interrogations.

Chapitre V :
Amélioration de la performance
électromécanique du Polyuréthane ESTANE
58888 NAT 021 (PU88A), par l'incorporation de
nanoparticules conductrices :
Noir de carbone (CB) et
Nanotubes de carbone multi-parois fonctionnalisés
avec des groupements carboxyliques (CNTC)

Chapitre V :

Amélioration de la performance électromécanique du Polyuréthane ESTANE 58888 NAT 021 (PU88A), par l'incorporation de nanoparticules conductrices : Noir de carbone (CB) et Nanotubes de carbone multi-parois fonctionnalisés avec des groupements carboxyliques (CNTC)

Introduction

D'après l'étude bibliographique présentée *au chapitre I*, et nos résultats présentés dans le chapitre III, nous avons vu que le module d'Young, la constante diélectrique moyenne et surtout les gradients de champ électrique engendrés par les gradients de microstructure jouent des rôles majeurs pour la performance électromécanique des EAPs électroniques, notamment en ce qui concerne les contributions non-linéaires, telles que l'électrostriction et la pression électrostatique. Elaborer un composite en incorporant des particules conductrices est une approche expérimentale permettant d'augmenter la constante diélectrique. Il faut se placer juste avant le seuil de percolation où la transition isolant-conducteur se produit. Néanmoins, le module d'Young est lui aussi augmenté par l'ajout de ces particules qui viennent renforcer mécaniquement la matrice souple.

Le but de cette thèse étant une meilleure compréhension pour l'amélioration des performances électromécaniques d'une matrice élastomère polyuréthane, *l'ESTANE 58888 NAT 021 (PU88A)*, nous avons choisi d'étudier l'effet de deux types de nanoparticules carbonées ayant deux facteurs de forme très différents : des nanoparticules sphériques conductrices de noir de carbone (CB) : Vulcan XC72R de Cabot, et des nanoparticules longues conductrices de nanotubes de carbone multi-parois fonctionnalisés avec des groupements carboxyliques : MWCNT-COOH (CNTC), « Short MWCNT-COOH » de Nanoamor.

Pour chaque série de films composites d'épaisseur proche de 50 μm , les propriétés suivantes ont été étudiées : l'état de dispersion, les modifications morphologiques par l'étude calorimétrique et la diffraction des rayons-X, le renforcement mécanique, les propriétés électriques et diélectriques, et l'activité électromécanique sous champ électrique à basse fréquence. Dans la discussion nous avons utilisé des estimations théoriques issues de la littérature. Celles relatives aux activités électromécaniques et aux coefficients de déformation ont été présentées dans *le chapitre III*.

A. Etat de dispersion des nanoparticules dans la matrice élastomère polyuréthane

Les propriétés d'un système composite élaboré avec des nanoparticules dépendent toujours des caractéristiques des nanoparticules primitives et de la matrice :

- ❖ la taille et la forme des particules primitives,
- ❖ l'interaction particule-particule, la forme des clusters,
- ❖ l'interaction matrice-particule, la facilité de dispersion et la modification locale des propriétés,
- ❖ l'homogénéité de la dispersion des nanoparticules dans la matrice qui est fonction du procédé utilisé.

L'état de dispersion optimal est atteint quand les nanoparticules sont idéalement bien séparées en petites particules élémentaires. Il est important d'avoir une grande surface spécifique et une bonne interaction matrice-particule pour espérer une amélioration des propriétés.

Pour notre étude, l'utilisation d'une sonde à ultrasons inox de grande puissance permet de disperser des nanoparticules dans un solvant organique. Pendant l'étape de dispersion, les amas d'agrégats sont cassés. Afin de garder une bonne reproductibilité pour différentes fractions volumiques et pour faciliter la comparaison de nos résultats, nous dispersons toujours des nanoparticules dans le solvant avec les mêmes conditions opératoires, comme cela a été présenté dans *le chapitre II*.

A-1 Dispersion du CB dans PU88A

Le Vulcan XC72R est un CB commercial très répandu, constitué de nanoparticules de diamètre moyen 30 nm, avec une densité apparente très faible de 0,096 g/cm³ [**Cab**] et une grande surface spécifique de 254 m²/g [**Lin2007**]. Dans la Fig. V-1, la poudre CB primitive présente de grands pores. Cela explique sa très faible densité apparente.

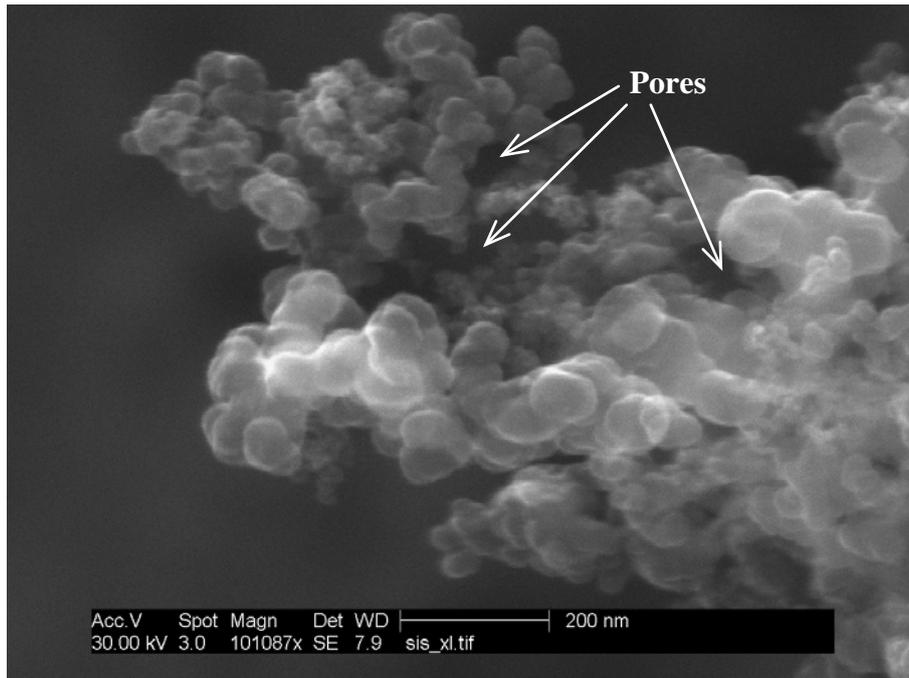


Figure V-1 : Image MEB de la poudre duveteuse de Vulcan XC72R de très faible masse volumique apparente, les nanoparticules primaires forment de grands amas à haute porosité.

A l'aide du MEB (microscope électronique à balayage), nous vérifions l'état de dispersion du CB dans la matrice polyuréthane en observant la surface des échantillons cryofracturés à basse tension. Comme le PU est très polaire et le matériau non conducteur et sensible au faisceau électronique, il est nécessaire d'utiliser de très faibles tensions et des conditions d'imagerie minimisant les effets de charges et d'irradiation.

Dans la Fig. V-2(a), nous voyons que les nanoparticules CB sont distribuées de façon homogène dans la matrice PU du composite à 1 %v CB/PU. A plus fort grossissement, les agrégats de CB dispersés ayant une taille inférieure à 1 μm commencent à créer de grands réseaux conducteurs entre eux, comme le montre la Fig. V-2(b). Ce comportement correspond bien à la transition isolante-conductrice qui est atteinte pour 1,25 %v CB, le seuil de percolation de ce système composite. La détermination du seuil de percolation sera détaillée dans la partie suivante.

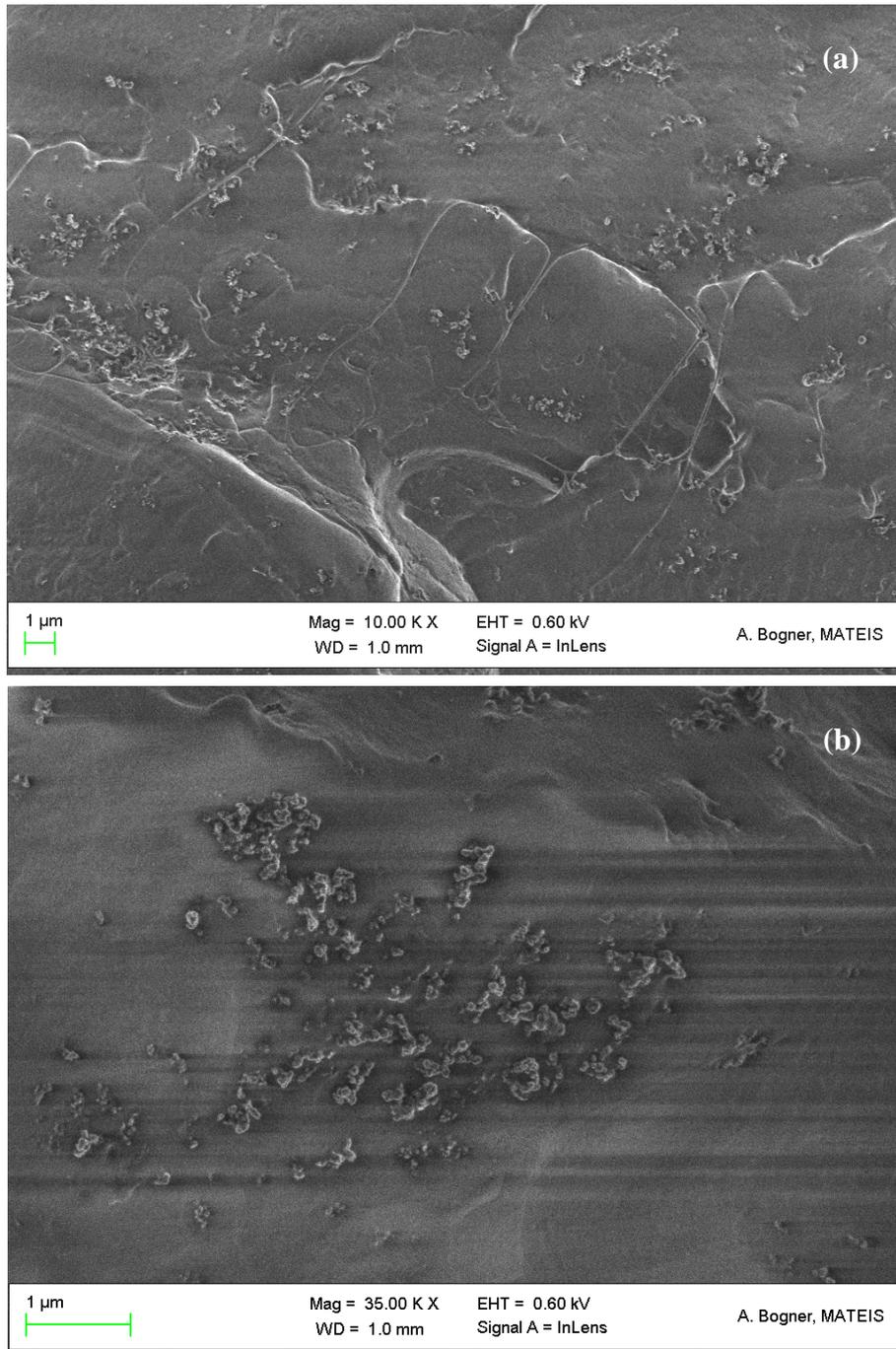


Figure V-2 : Images MEB en basse tension de cryofractures du composite polyuréthane avec 1 % v nanoparticules CB (a) Bonne dispersion des particules dans toute la matrice. (b) Des agrégats ayant une structure intermédiaire de taille inférieure à 1 μm commencent à former des réseaux conducteurs dépendant de la fraction en CB.

A-2 Dispersion des CNTC dans PU88A

Du grand facteur de forme des nanotubes de carbone résulte en général une forte attraction entre nanotubes, ce qui conduit à l'agglomération en paquets difficiles à séparer [Lee2007]. Comme il est nécessaire d'avoir une dispersion homogène des nanoparticules dans la matrice, nous choisissons donc un type de nanotubes courts fonctionnalisés (Short MWCNT-COOH désignés par l'acronyme CNTC) qui devraient permettre une meilleure dispersion. La surface de ces nanotubes est greffée par des groupements carboxyliques à un taux de 4 %m environ. Les nanotubes ont un diamètre extérieur maximal de 8 nm, une longueur comprise entre 0,5 et 2 μm et présentent une masse volumique apparente de 1,7 – 1,9 g/cm^3 . Compte tenu de leur plus forte polarité que les CNT non traités, les CNTC se dispersent plus facilement dans le solvant polaire DMF.

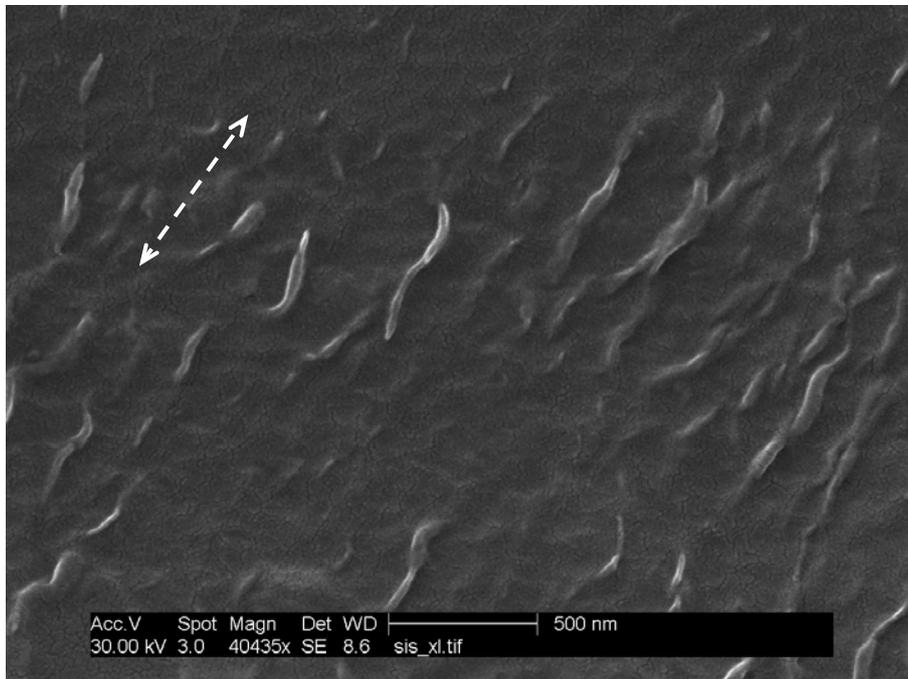


Figure V-3 : Image MEB observée à la surface supérieure métallisée d'un film à 1 %v CNTC.

La figure ne présente pas d'agrégats.

A la surface du film composite à 1 %v CNTC, les nanotubes ont été bien dispersés quasiment sans agrégats, comme le montre la Fig. V-3. Les CNTC observés présentent bien la taille primitive. Nous remarquons une orientation des nanotubes dans le sens de tirage de l'applicateur de film lors du dépôt par « solution-casting ».

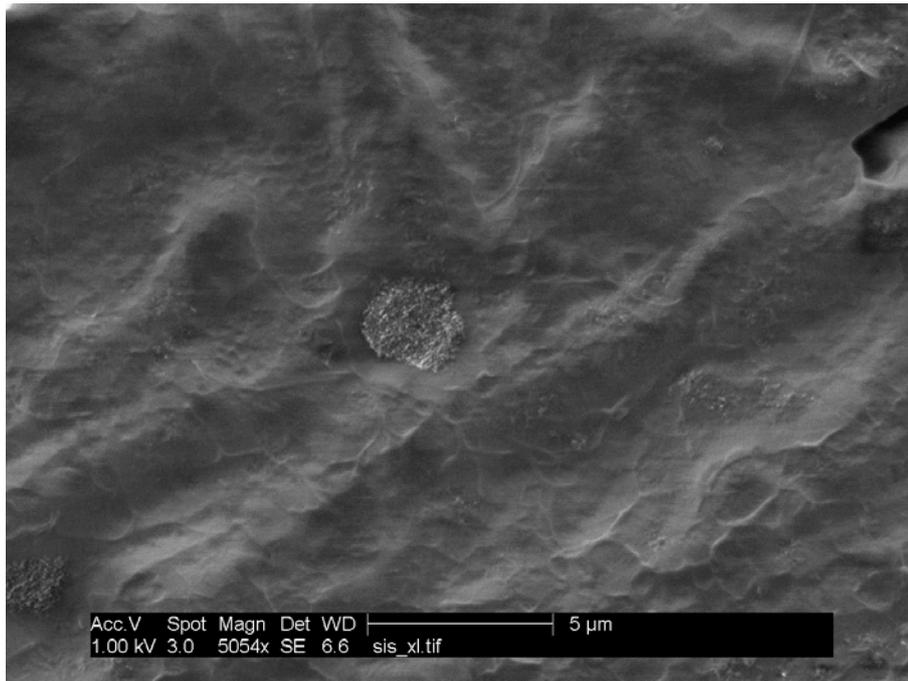


Figure V-4 : Image MEB à basse tension d'une cryofracture non-métallisée montrant la section d'un film composite à 1 %v CNTC, avec la présence de gros agglomérats.

En revanche, nous observons de grands amas dans le film composite à 1 %v CNTC sur la surface cryofracturée représentant l'état réel de dispersion dans la matrice PU, comme le montre la Fig. V-4. Alors que les CNTC sont encore bien dispersés, quelques amas assez gros de CNTC sont observés, avec une taille de quelques micromètres. Ce comportement de ré-agglomération des CNTC pourrait provenir d'une perte du pouvoir de dissolution du DMF lors de l'évaporation. Au fur et à mesure de l'évaporation, il y a de moins en moins de DMF, le paramètre de solubilité total de la solution DMF + PU diminue alors que celui des CNTC reste constant. Lorsque la solution liquide contient des éléments à haute mobilité, l'écart des coefficients de solubilité entre matrice et CNTC augmente, ce qui pourrait conduire à la ré-agglomération des CNTC rendus fortement polaires par la présence des liaisons hydrogène du groupe $-COOH$ à la surface des nanotubes.

A-3 Le paramètre de solubilité et la dispersion des nanoparticules.

Plus les paramètres de solubilité de deux constituants sont proches plus il est aisé de les mélanger. Le paramètre total de solubilité (δ ou δ_t), aussi appelé « Total Hildebrand parameter » [Han2004], est défini à partir de trois composantes : composantes de dispersion (δ_d), de polarité (δ_p) et de liaison d'hydrogène (δ_h). L'équation du paramètre de solubilité total (δ_t) calculé à partir de ces trois composantes est :

$$\delta_t^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad \text{V-1}$$

Afin d'évaluer l'aptitude d'un solvant à disperser un matériau, on considère une sphère de haute affinité avec un rayon typique R_a entre le solvant et le polymère, exprimée par :

$$(R_a)^2 = 4(\delta_{d1} - \delta_{d2})^2 + (\delta_{p1} - \delta_{p2})^2 + (\delta_{h1} - \delta_{h2})^2 \quad \text{V-2}$$

Les indices « 1 » et « 2 » se réfèrent au matériau et au solvant. A la distance maximale d'affinité acceptable R_0 , il faut comparer la valeur typique de chaque système de matériaux, par la différence relative d'énergie, $RED = R_a/R_0$. Le solvant et le matériau considérés doivent avoir un rapport $RED < 1$. Sinon, le mélange obtenu est de moins en moins homogène et/ou de plus en plus difficile à homogénéiser lorsque RED augmente. Néanmoins, des sollicitations externes, par exemple la température ou/et l'agitation mécanique, peuvent faciliter la dissolution par le composant de dispersion (δ_d).

Tableau V-1 : Les paramètres de solubilité des composants.

| Eléments | δ (J/cm ³) ^{1/2} | Références |
|---|--|-----------------------|
| Poly(oxytetraméthylène), POTM | 16,6 | [Van1972] |
| Tetrahydrofuran, THF | 19,4 | [Bur1984] |
| 4,4'-diisocyanate de diphenylméthylène, MDI | 41,0 | [Nis1986] |
| 1,4-Butane diol, BDO | 50,6 | [Nis1986] |
| P(MDI-BDO), 100 % segment rigide | 23,2 / 25,3 | [Van1972] / [Arl2008] |
| N,N-diméthylformamide, DMF | 24,8 | [Bur1984] |
| Nanotubes de carbone, CNT | 15 – 30 | [Ber2009] [Lau2007] |
| Fibre de carbone, CF | 25,7 | [Lau2007] |
| Noir de carbone, CB | 20 – 25 | [Abb2008] |
| Pigment de Cabot, noir de carbone, CB | 22 – 24 | [Han2004] |
| Eau, H ₂ O | 47,9 | [Woo2000] [Han2004] |

Des valeurs du paramètre de solubilité des composants du PU et de certaines nanoparticules sont rapportées dans le Tableau V-1. Selon les valeurs indiquées, le BDO possède un très fort paramètre de solubilité. Cette valeur diminue fortement lorsqu'il est inclus dans un polymère à bloc, comme le P(MDI-BDO). Cet effet devrait encore s'accroître lorsqu'on le mélange avec du POTM.

Nous considérons les PUs segmentés à base de MDI, BDO et POTM puisqu'il y a un mélange homogène entre P(MDI-BDO) et POTM. Le paramètre de solubilité macroscopique d'un mélange simple de deux corps peut être estimé selon la loi de mélange bimodal classique par :

$$\delta_r = f_1\delta_1 + f_2\delta_2 \quad \text{V-3}$$

avec f la fraction volumique des matières et $f_1 + f_2 = 1$. Selon la composition du PU88A qui consiste en 50 %m de P(MDI-BDO) semi-cristallin de masse volumique moyenne de 1,30 g/cm³ [Bla1982] et

de 50 %m de POTM semi-cristallin de masse volumique moyenne de $0,95 \text{ g/cm}^3$ [Cle1968], nous obtenons le paramètre de solubilité calculé de $19 (\text{J/cm}^3)^{1/2}$ environ.

Comme les nanotubes de carbone primitifs, les CNTC de type fonctionnalisés possèdent probablement un paramètre élevé de solubilité. Cela conduit à une dissolution aisée dans le DMF, mais moindre en présence de PU - notamment quand la solution devient visqueuse au fur et à mesure de l'évaporation du solvant - comme observé par MEB dans la Fig. V-4. Dans la solution de PU/DMF, il semble néanmoins que les CNTC dissous sont pourtant capables de s'agglomérer quand l'écart du paramètre entre ceux-ci et celui du PU en solution augmente, ce qui se produit lors de l'évaporation du solvant.

Par contre, dans le cas des nanoparticules de CB à $\delta_t \approx 22 - 24 (\text{J/cm}^3)^{1/2}$, le niveau de solubilité est proche de celui du DMF et aussi de celui du PU88A calculé. Le changement de concentration en PU dans le DMF qui s'évapore progressivement ne perturbe donc pas la dispersion des nanoparticules CB.

B. Renforcement mécanique de la matrice élastomère polyuréthane par l'ajout de nanoparticules

D'après l'étude bibliographique *du chapitre I*, nous savons que l'incorporation des nanoparticules conductrices peut potentiellement augmenter la constante diélectrique et en conséquence les performances électromécaniques d'un matériau, mais en même temps elle a pour effet de renforcer mécaniquement la matrice élastomère. Comme nous l'avons vu précédemment, la rigidité est un facteur influant sur l'activité électromécanique des EAPs [Eur1999] [Pel2000] [Gui2003] [Dia2005a] [Dia2005b]: le renforcement mécanique induit une diminution de l'activité électromécanique mais une augmentation de la force d'actionnement.

Pour des échantillons se présentant sous la forme de films minces souples, le renforcement mécanique de la matrice PU par des nanoparticules est évalué par le module de traction sous faible élongation. En mode traction, nous avons mesuré le module d'Young des échantillons d'épaisseur 50 μm en tirant jusqu'à 100% d'élongation avec une vitesse fixe de 24 mm/min, ce qui correspond à une vitesse de déformation sous traction de $\sim 0,02 \text{ s}^{-1}$.

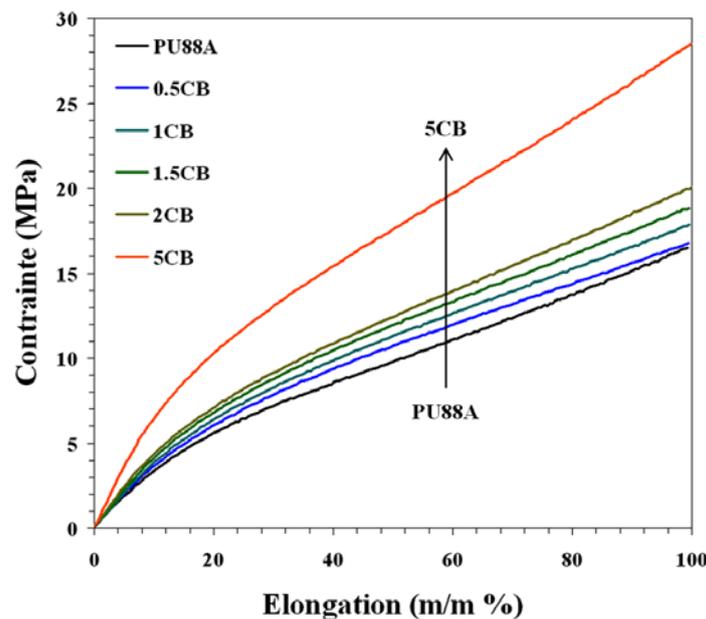


Figure V-5 : Contrainte de traction en fonction de l'élongation des films composites à base de PU88A contenant différentes fractions volumiques de CB, de 0 à 5 % v.

Le comportement sous élongation des films composites élaborés avec les nano-objets CB et CNTC est présenté dans les Fig. V-5 et 6, respectivement. Les composites à base de PU88A ont été davantage renforcés par l'incorporation de CB.

Selon le graphique traçant la contrainte de traction en fonction de l'élongation, nous pouvons déterminer le module d'Young dans le régime linéaire pour une faible élongation, par exemple en dessous de 4%. Les valeurs mesurées sont ici rapportées dans le Tableau V-2.

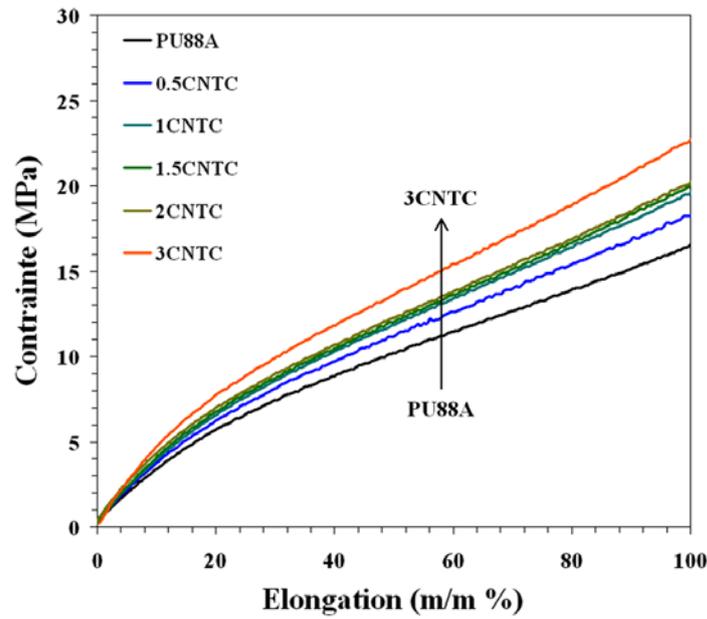


Figure V-6 : Contrainte de traction en fonction de l'élongation des films composites à base de PU88A contenant différentes fractions volumiques de CNTC, de 0 à 3%v.

Tableau V-2 : Module d'Young des composites PU-CB et PU-CNTC pour différentes fractions volumiques, mesurés sur les films d'épaisseur proche de 50 µm.

| Fraction volumique (%v) | Module d'Young, Y (MPa) | |
|-------------------------|-------------------------|---------|
| | PU-CB | PU-CNTC |
| PU88A | 33 | 33 |
| 0,5 | 38 | 39 |
| 1,0 | 41 | 42 |
| 1,5 | 44 | 44 |
| 2,0 | 49 | 47 |

Les nanoparticules sont capables de renforcer mécaniquement les matrices polymères. Ce pouvoir de renforcement dépend effectivement de la structure, de la forme, et de la dureté des particules ajoutées. Pour prédire le renforcement mécanique des particules dans la matrice souple, nous utilisons les équations prédictives de Guth [Guth1945]. Ces équations sont développées pour des matrices ayant un coefficient de Poisson proche de 0,5 dans le cas de liquides ou d'élastomères parfaits, et pour un composite avec des particules dispersées aléatoirement. Guth a proposé de prendre en compte l'effet du facteur de forme des particules ϕ qui est le ratio moyen entre la plus grande dimension sur la plus petite dimension des particules :

$$Y = Y_0 \left[1 + 0.67\phi f + 1.62\phi^2 f^2 \right] \quad \text{V-4}$$

Les valeurs de module d'Young après renforcement avec les nanoparticules de CB et CNTC sont tracées sur la Fig. V-7 en fonction de la fraction volumique, et comparées à celles estimées pour différents facteurs de forme avec l'équation de Guth.

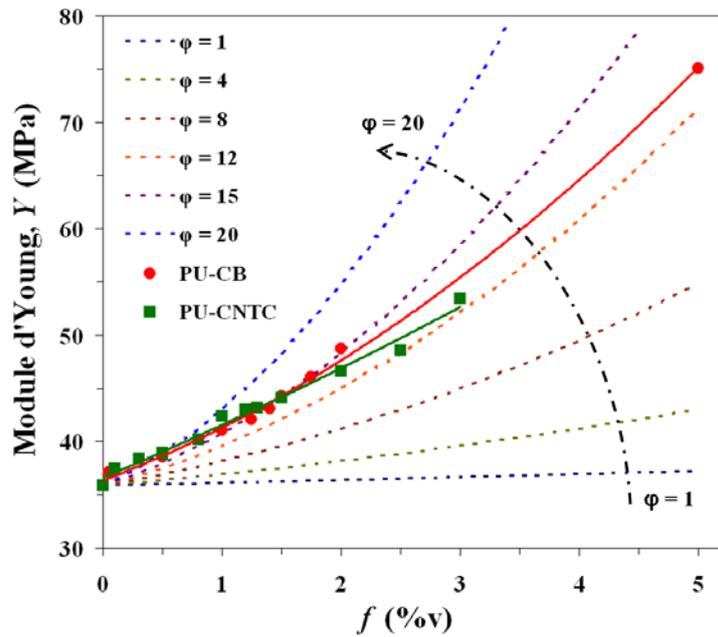


Figure V-7 : Modules d'Young expérimentaux des composites à base de PU88A-CB (-●-) et PU88A-CNTC (-■-) et estimés pour différents facteurs de forme par l'équation de Guth.

Les courbes de la Fig. V-7 représentées en pointillés correspondent aux valeurs estimées pour différents facteurs de forme par l'équation de Guth. Nous observons l'influence de la forme effective des nanoparticules dispersées dans la matrice en comparaison avec les résultats expérimentaux. Une augmentation du facteur de forme des agrégats conduit à un renforcement et donc à un module d'Young plus élevé. Cela nous indique que les agrégats réels de nanoparticules au sein de nos matériaux sont plutôt de forme allongée avec un facteur de forme moyen de 12 – 15 en moyenne selon la direction de traction.

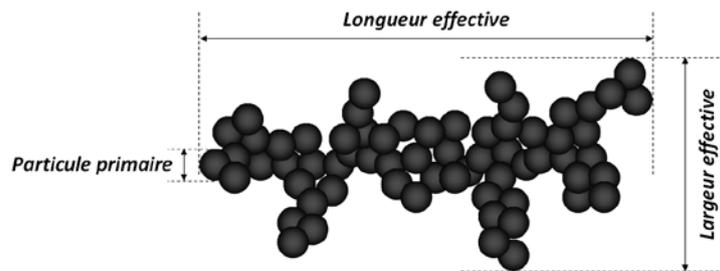


Figure V-8 : Schéma représentant la structure des agrégats de CB dispersés dans une matrice polymère : les particules primaires, et les dimensions d'un agrégat.

Dans le cas des composites avec les nanoparticules CB, cette gamme de facteur de forme nous suggère que la plupart des nanoparticules de CB sont sous forme d'agrégats (Fig. V-8). Par contre, cela ne nous permet pas d'estimer la taille réelle des agrégats dispersés dans la matrice parce que le facteur de forme se définit comme la longueur divisée par la largeur.

Les CNTC ont un facteur de forme compris approximativement entre 60 et 250 selon les informations du fournisseur. Mais cette valeur suppose que les CNT sont rectilignes, ce qui n'est probablement pas le cas, du fait de leur flexibilité. D'autre part, une partie d'entre eux est agglomérée

sous forme de fagots. La taille des paquets de CNTC observés s'accroît avec la fraction de CNTC ajoutée dans la matrice (Fig. V-4).

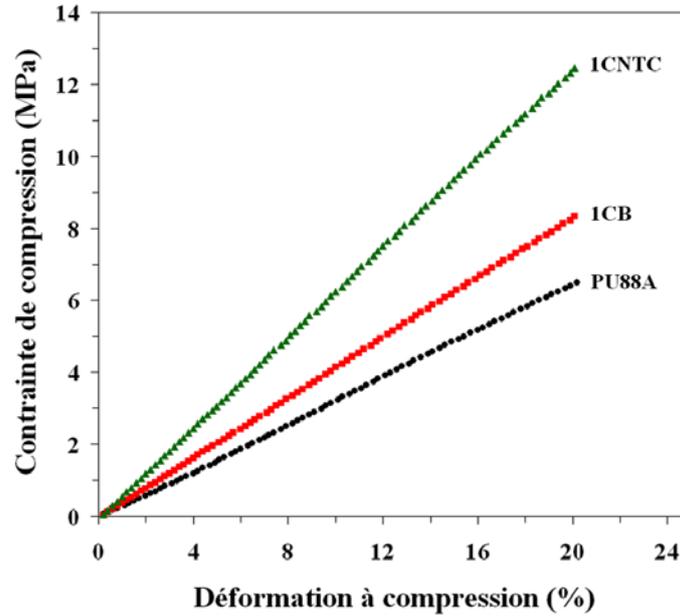


Figure V-9 : La contrainte de compression en fonction de la déformation pour un échantillon de 1 mm d'épaisseur obtenu à partir de l'empilement de plusieurs films de 50 μm de PU88A, PU88A-1CB ou PU88A-1CNTC.

Des tests de compression uniaxiale effectués sur des films de 50 μm superposés en multicouches jusqu'à 1 mm, avec un même pourcentage de CB ou de CNTC, nous permettent de comparer le renforcement mécanique en compression, comme le montre la Fig. V-9. Les modules d'Young en compression et en traction sont présentés dans le Tableau V-3. Le PU88A et le PU-CB donnent un module de compression proche de celui mesuré en traction. Par contre, dans le cas du PU-CNTC, il semble que les paquets de CNTC entraînent une meilleure résistance à la compression : le module en compression de PU-1CNTC est 1,5 fois plus élevé que le module d'Young du PU-1CB.

Tableau V-3 : Modules du PU88A et des composites avec 1 %v de CB ou de CNTC.

| | Module d'Young en compression | Module d'Young en traction |
|---|-------------------------------|----------------------------|
| | (MPa) | (MPa) |
| <i>Vitesse de déformation (s^{-1})</i> | <i>0,002</i> | <i>0,02</i> |
| PU88A | 33 | 33 |
| 1CB | 42 | 41 |
| 1CNTC | 63 | 42 |

C. Etude de l'effet des nanoparticules carbonées sur la modification microstructurale

Les nanoparticules sont capables de modifier également la morphologie de la matrice polymère ; cela dépend de l'interaction matrice-particules. Des nanoparticules carbonées peuvent ainsi augmenter le degré de cristallinité du polymère. Cet effet peut être rencontré dans le cas de la matrice polyuréthane PU88A.

Afin de vérifier la modification morphologique due à l'incorporation des nanoparticules carbonées CB et CNTC, nous avons utilisé l'analyse calorimétrique par DSC (Calorimétrie différentielle à balayage) et l'analyse cristallographique par diffraction des rayons-X à grands angles (WAXS) en mode réflexion.

Avec ces techniques, nous avons analysé des échantillons de films minces de même épaisseur de 50 μm afin de comparer l'effet des différentes nanoparticules carbonées.

C-1 Etude calorimétrique par DSC

Avec une vitesse fixe de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, en chauffant (+) et en refroidissant (-), des films d'épaisseur proche de 50 μm et de masse proche de 20 mg ont été analysés. Le PU88A et les composites élaborés avec différentes fractions volumiques de CB ou de CNTC sont étudiés. Toutes les valeurs du degré de cristallinité seront calculées à partir de la chaleur de fusion du matériau 100% P(MDI-BDO) cristallin, $\Delta H_c^0 = 151 \text{ J/g}$ [Kaj1970].

Nous considérons les températures et valeurs calorimétriques pour les deux types de domaines, DSS et DSR.

C-1.1 Influence du CB sur la morphologie de la matrice PU étudiée par DSC

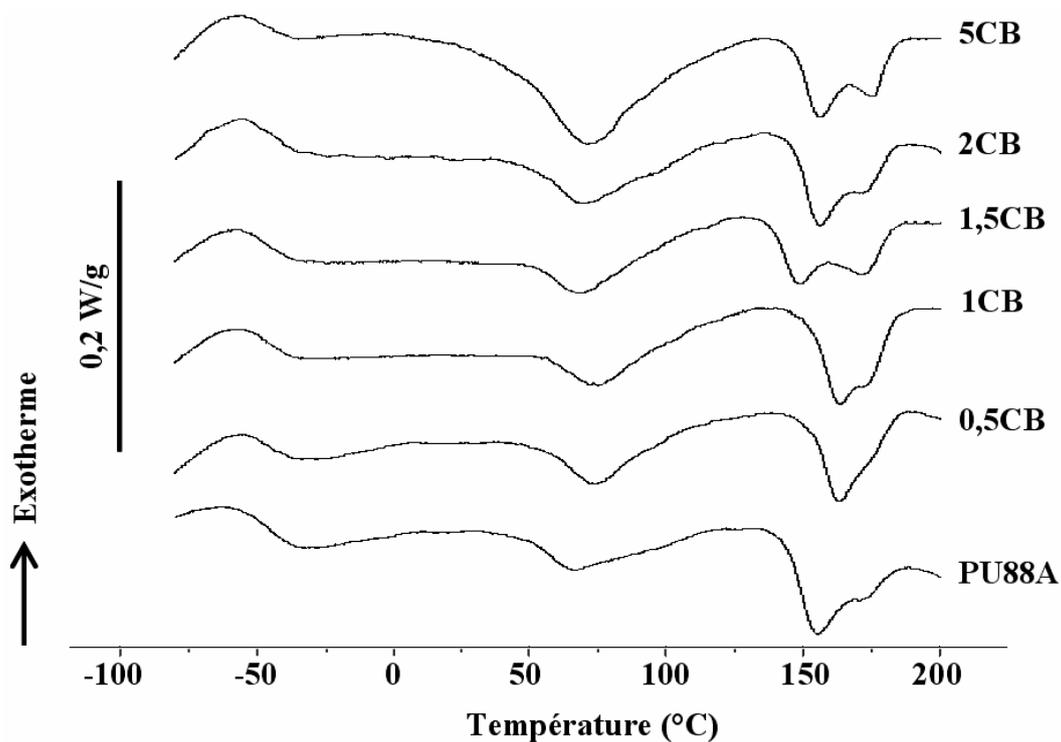


Figure V-10 : Thermogrammes DSC au chauffage des films composites PU88A - CB de 50 µm d'épaisseur, avec une vitesse de chauffe de +10 °C/min.

Tableau V-4 : Les températures et les caractéristiques calorimétriques évaluées à partir des thermogrammes DSC des films de PU88A et de composites PU-CB.

| | Domaine de SS | | Domaine de SR | | | | |
|--------------|---------------|--------------|---------------|--------------|---------|--------------|-----------|
| | T_g | ΔC_p | T_g | ΔC_p | T_m | ΔH_f | X_c DSR |
| | (°C) | (J/g.°C) | (°C) | (J/g.°C) | (°C) | (J/g) | (%)* |
| PU88A | -46 | 0,36 | 56 | 0,22 | 156/173 | 8,8 | 11,7 |
| 0,5CB | -47 | 0,23 | 64 | 0,23 | 164/173 | 7,2 | 9,6 |
| 1CB | -48 | 0,23 | 66 | 0,21 | 164/173 | 8,8 | 11,8 |
| 1,5CB | -48 | 0,21 | 61 | 0,24 | 149/173 | 8,5 | 11,4 |
| 2CB | -47 | 0,22 | 61 | 0,28 | 155/173 | 8,3 | 11,2 |
| 5CB | -49 | 0,21 | 64 | 0,37 | 155/177 | 8,2 | 11,4 |

* calculés avec $\Delta H_c^0 = 151 \text{ J/g}$ pour P(MDI-BDO) 100% cristallin [Kaj1970]

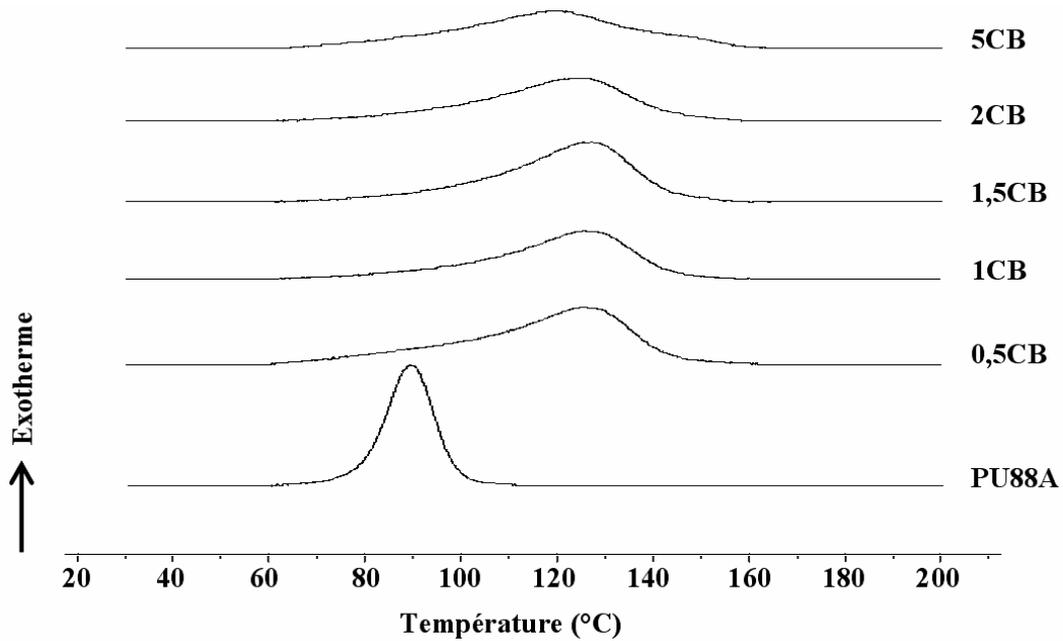


Figure V-11 : Thermogrammes DSC au refroidissement des films composites PU88A–CB de 50 µm d'épaisseur, avec une vitesse de refroidissement de -10 °C/min.

Tableau V-5 : Les températures et les caractéristiques calorimétriques évaluées au refroidissement à partir des thermogrammes DSC des films PU88A et des composites PU88A-CB.

| | T_c (°C) | $ \Delta H_c $ (J/g) | X_c DSR (%)* | X_c PU (%)* |
|--------------|------------|----------------------|----------------|---------------|
| PU88A | 89 | 6,3 | 8,3 | 4,2 |
| 0,5CB | 125 | 10,8 | 14,4 | 7,2 |
| 1CB | 126 | 8,2 | 11,0 | 5,5 |
| 1,5CB | 127 | 8,4 | 11,3 | 5,6 |
| 2CB | 125 | 8,1 | 10,9 | 5,5 |
| 5CB | 120 | 8,2 | 11,4 | 5,7 |

* calculés avec $\Delta H_c^0 = 151$ J/g pour P(MDI-BDO) 100% cristallin [Kaj1970]

C-1.2 Influence des CNTC sur la morphologie de la matrice PU étudiée par DSC

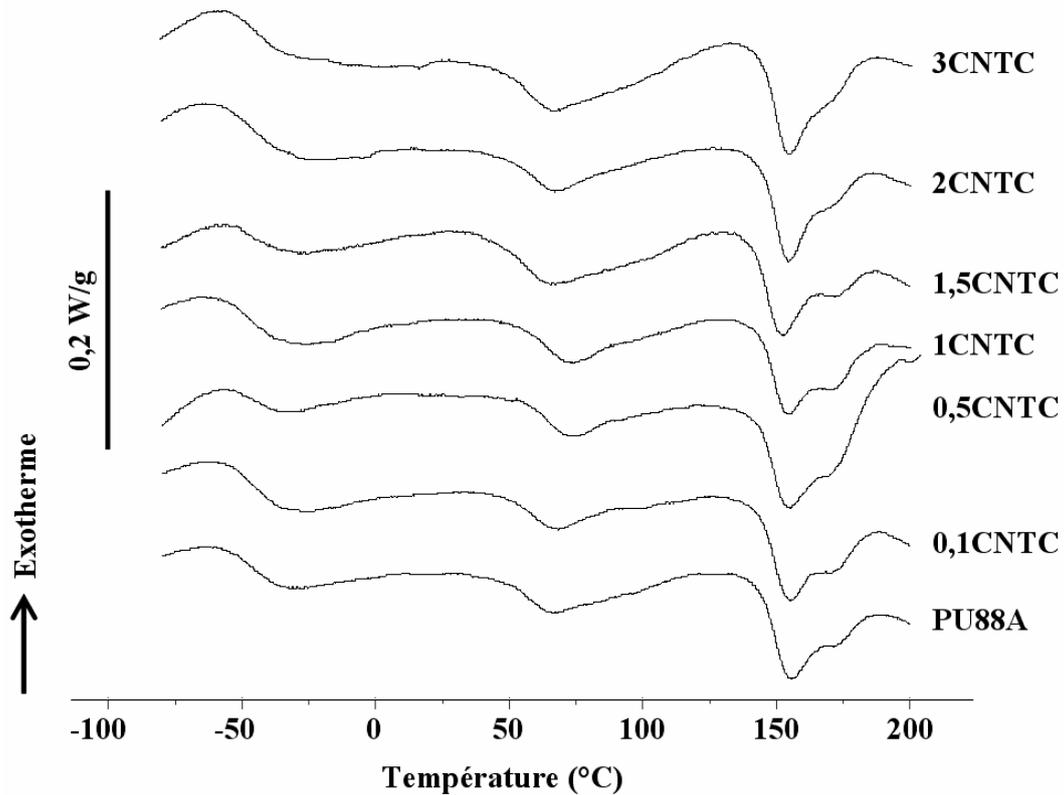


Figure V-12 : Thermogrammes DSC au chauffage des films composites de 50 µm PU88A-CNTC, avec une vitesse de chauffage de +10 °C/min.

Tableau V-6 : Les températures et les caractéristiques calorimétriques évaluées à partir des thermogrammes DSC au chauffage des films de PU88A et des composites PU88A-CNTC.

| | Domaine de SS | | Domaine de SR | | | | |
|----------------|---------------|--------------|---------------|--------------|---------|--------------|-----------|
| | T_g | ΔC_p | T_g | ΔC_p | T_m | ΔH_f | X_c DSR |
| | (°C) | (J/g.°C) | (°C) | (J/g.°C) | (°C) | (J/g) | (%)* |
| PU88A | -46 | 0,36 | 56 | 0,22 | 156/173 | 8,8 | 11,7 |
| 0,1CNTC | -45 | 0,35 | 58 | 0,22 | 156/172 | 9,0 | 11,9 |
| 0,5CNTC | -47 | 0,28 | 64 | 0,24 | 154/169 | 16,2 | 21,6 |
| 1CNTC | -45 | 0,34 | 60 | 0,24 | 154/172 | 8,9 | 11,9 |
| 1,5CNTC | -42 | 0,28 | 59 | 0,26 | 152/173 | 8,6 | 11,6 |
| 2CNTC | -43 | 0,38 | 57 | 0,25 | 154/172 | 8,7 | 11,8 |
| 3CNTC | -48 | 0,32 | 55 | 0,25 | 154/173 | 8,0 | 10,9 |

* calculés avec $\Delta H_c^0 = 151 \text{ J/g}$ pour P(MDI-BDO) 100% cristallin [Kaj1970]

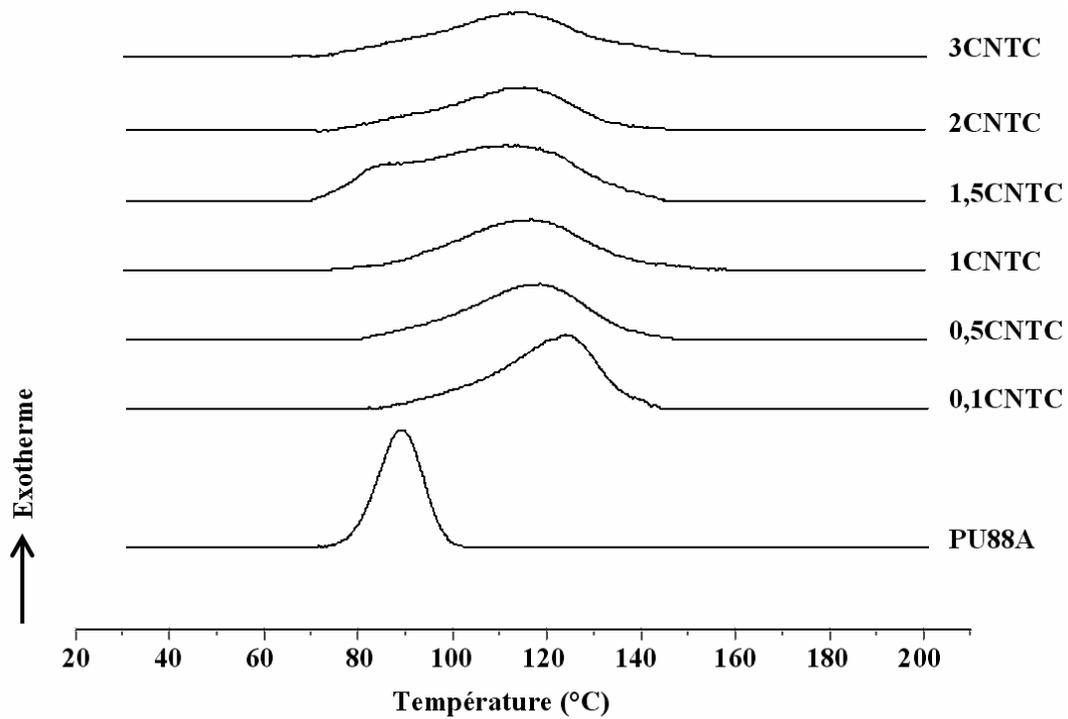


Figure V-13 : Thermogrammes DSC au refroidissement des films PU88-CNTC de 50 μm d'épaisseur, avec une vitesse de refroidissement de $-10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Tableau V-7 : Les températures et les caractéristiques calorimétriques évaluées à partir des thermogrammes DSC au refroidissement des films de PU88A et des composites PU88A-CNTC.

| | T_c ($^\circ\text{C}$) | $ \Delta H_c $ (J/g) | X_c DSR (%)* | X_c PU (%)* |
|----------------|----------------------------|----------------------|----------------|---------------|
| PU88A | 89 | 6,3 | 8,3 | 4,2 |
| 0,1CNTC | 124 | 8,0 | 10,6 | 5,3 |
| 0,5CNTC | 119 | 7,2 | 9,6 | 4,8 |
| 1CNTC | 116 | 7,3 | 9,8 | 4,9 |
| 1,5CNTC | 111 | 10,5 | 14,1 | 7,1 |
| 2CNTC | 115 | 6,2 | 8,4 | 4,2 |
| 3CNTC | 116 | 7,0 | 9,6 | 4,8 |

* calculés avec $\Delta H_c^0 = 151\text{ J/g}$ pour P(MDI-BDO) 100% cristallin [Kaj1970]

C-1.3 Analyse des thermogrammes DSC des composites PU-CB et PU-CNTC

C-1.3.1 Etude au chauffage

Sur la gamme des basses températures relative au domaine des SS, l'incorporation de CB et CNTC ne change pas significativement la T_g^{DSS} (qui diminue seulement de 2 à 3 °C par rapport à celle du PU88A pur). Ce comportement de T_g^{DSS} a été observé également dans les études précédentes sur les systèmes composites à base de PU proches de notre étude, PU*-CB [Seg2002], PU†-CNT primitifs (SWCNT et MWCNT) [Xia2005], et également PU‡- MWCNT-COOH [Bar2011]. Par contre, la valeur de ΔC_p diminue en présence de CB sans montrer d'influence significative de la teneur de nanoparticules, comme le montre la Fig. V-10 et le Tableau V-4. En outre, l'endotherme à T_m^{DSS} de DSS ne se retrouve pas dans le cas du PU88A pur et dans ses composites.

Sur la gamme des hautes températures relative au domaine des SR, la T_g^{DSR} augmente en présence de CB mais sans évolution significative avec la fraction croissante, comme le montre la Fig. V-10 et le Tableau V-4. Cet effet est négligeable dans le cas du composite PU-CNTC.

Ainsi la structure cristalline du DSR n'a été modifiée que par CB et non par CNTC. Cette modification est représentée par les deux T_m^{DSR} indiquant deux structures cristallines dominantes organisées dans le DSR, notamment celle dans la gamme 150-165 °C. Par contre, aucune modification de la deuxième T_m^{DSR} vers 170 – 177 °C n'est trouvée suite à l'addition de CB ou de CNTC. Globalement, avec l'ajout des nanoparticules, nous ne trouvons pas d'évolution significative du degré de cristallinité dans les DSR à partir des valeurs de ΔH_f .

Segal et ses collègues ont élaboré un système de composites à base de PU, Estane® 58866 ayant approximativement ~50% m SR, et de CB conducteur [Seg2002]. La T_g^{DSS} du PU analysé est de -45°C et reste à la même valeur même en présence de CB jusqu'à 6 phr ($\approx 3,2\%$ v).

Barick et ses collègues ont élaboré un système de composites à base de PU (HMDI-BDO/POTM1000) possédant 35 % SR et des CNTC [Bar2011]. La T_g^{DSS} de ce PU est de -71°C, elle est très peu diminuée par la présence de 5% m ($\approx 2,6\%$ v) de CNTC ($T_g^{DSS} = -73^\circ\text{C}$). De la même manière, le ΔC_p ne montre pas de changement significatif jusqu'à un taux de 5 % m de CNTC dans le composite. Ils ont trouvé ensuite que la chaleur de fusion du DSS augmente avec l'addition de CNTC. Ils ont suggéré que les CNTC orientent les chaînes PUs et augmentent la taille des cristallites de SR.

* PU Estane® 58866 ayant une dureté de 85A et T_g^{DSS} de -47°C [Seg2002], avec ~50% m SR.

† PU à 26% m SR en MDI-BDO et SS en Polyéther 6000 [Xia2005].

‡ PU à 35% (en v ou m non précisé) SR de HMDI-BDO et SS de POTM 1000 [Bar2011], HMDI désigne le diisocyanate de méthylène bis-cyclohexyl.

C-1.3.2 Etude au refroidissement

Pour tous les composites avec CB ou CNTC, la T_c ou température de cristallisation au refroidissement des DSR augmente avec la présence de nanoparticules, comme le montrent les Fig. V-11 et 13 et les Tableaux V-5 et 7. Les SR voient leur cristallisation facilitée avec l'aide des nanoparticules qui agissent comme agents nucléants. L'incorporation de CB conduit à une T_c plus haute que celle obtenue dans le cas des CNTC. Cela indique que le CB a une meilleure interaction avec les DSR et augmente un peu plus le degré de cristallinité par rapport au cas des CNTC. Ainsi la $|\Delta H_c|$ et en conséquence la X_c^{DSR} des composites PU-CB présentent des valeurs plus hautes que celles des composites PU-CNTC. L'évolution significative des valeurs à fraction croissante n'est pas claire, certainement à cause de la complexité de la morphologie du PU et du phénomène de séparation de phases.

C-2 Morphologie WAXS en mode réflexion

Pour étudier les modifications de l'état cristallin du PU, les composites PU-CB et PU-CNTC ont été analysés à température ambiante par diffraction de rayons-X aux grands angles (WAXS) en mode réflexion à la surface des films. Comme pour les autres caractérisations, des films d'épaisseur proche de 50 μm ont été étudiés. Le support en silicium monocristallin est utilisé pour l'analyse des films minces car il ne donne aucun signal parasite dans la gamme de 2θ concernée, entre 5° à 35° . Il faut se rappeler que les DSS sont sous forme *liquide* en dessous de la température ambiante ($T_m^{DSS} < 20^\circ\text{C}$).

Les nanoparticules de CB ne présentent pas de pics de diffraction des rayons X dans cette gamme de 2θ . La présence de CB peut augmenter un peu l'état cristallin des DSR.

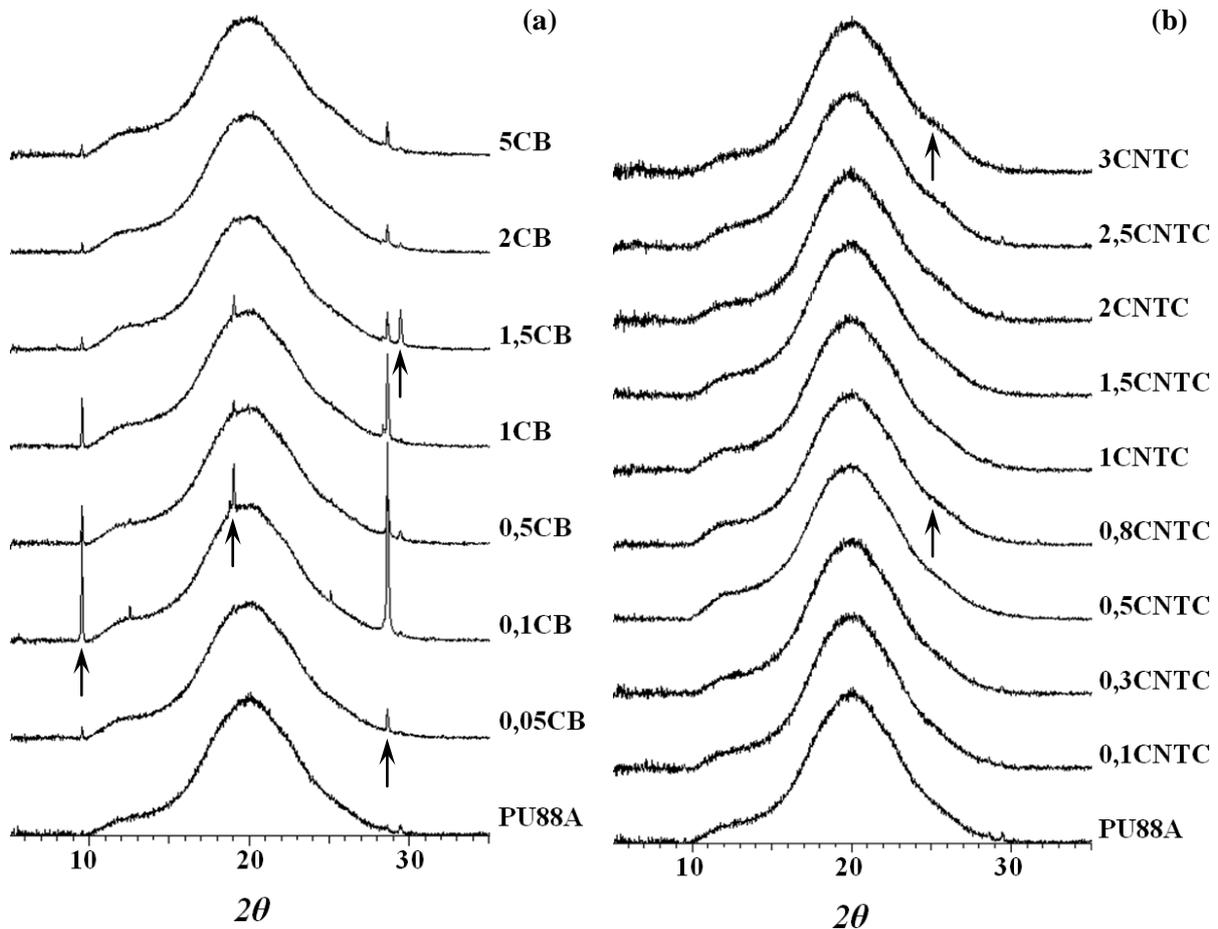


Figure V-14 : Diffractogrammes WAXS en mode réflexion des composites à base de PU88A et différentes fractions volumiques de (a) CB et (b) CNTC, mesurés sur les films de 50 μm à température ambiante.

La Fig. V-14-(b) présente les diffractogrammes des composites PU-CNTC. A partir de 0.8%v de CNTC, il apparait une modification du diffractogramme dans la gamme 2θ de 23° à 27° . Le plan de graphite des parois de CNTC réfléchit à $2\theta = 23,3^\circ$ [Koe2005]. Un pic vers $2\theta = 25^\circ - 26^\circ$ a été trouvé dans le cas de MWCNT primitifs [Ran2008] [Dek2010] et aussi dans des nanotubes fonctionnalisés avec un groupement carboxyle [Bar2011]. Les CNTC n'induisent aucune modification morphologique dans la matrice PU, à part leur propre signature autour de 25° . Ce résultat est en accord avec les résultats de DSC : il n'y a pas de modification significative de la morphologie du PU avec l'ajout de CNTC.

D. Modification des propriétés électriques et diélectriques des films polymères par l'incorporation de nanoparticules

Le but est d'augmenter la constante diélectrique du PU en incorporant des nanoparticules conductrices. Comme il est nécessaire que le composite final soit isolant pour conserver l'activité électromécanique, l'élaboration doit se faire avec une faible fraction de nanoparticules. La fraction qui permet l'établissement du réseau conducteur est appelée "seuil de percolation". Nous nous appuyons sur la théorie de la percolation largement utilisée pour étudier les systèmes composites formés par des particules conductrices dispersées dans un milieu isolant, notamment dans le cas de polymères.

Pour notre étude, la conductivité électrique et la constante diélectrique ont été mesurées en utilisant l'impédance-mètre sous une tension AC de 1 V_{rms} sur une gamme de fréquence de 10^{-1} – 10^6 Hz. Les propriétés électriques sont mesurées sur des films composites PU88A-CB et PU88A-CNTC de 50 μm d'épaisseur.

Afin de faciliter l'interprétation des résultats obtenus, nous présentons séparément les différentes propriétés et pour chaque propriété, nous comparons les deux systèmes composites.

D-1 Conductivité électrique

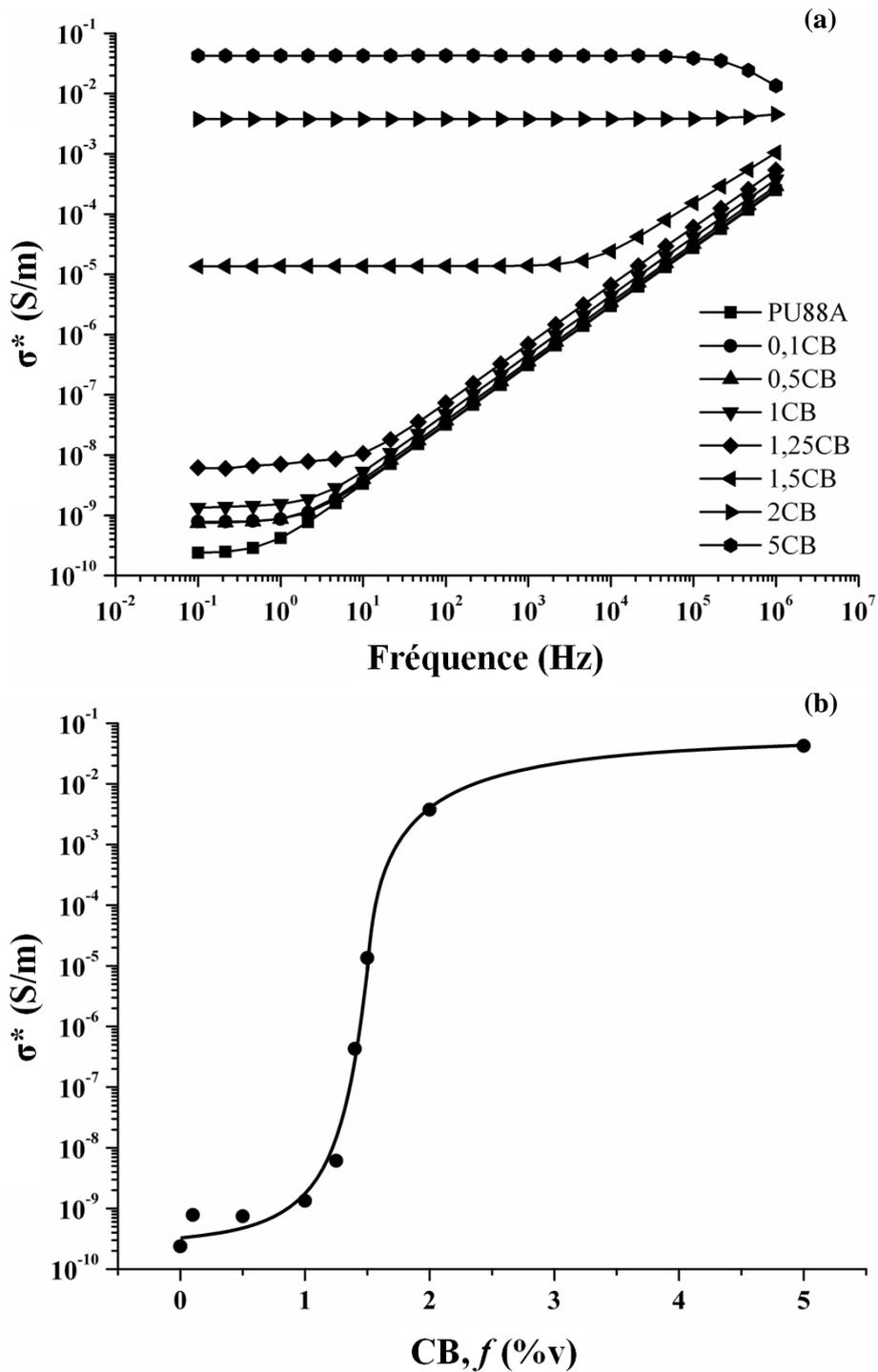


Figure V-15 : (a) Conductivité électrique des composites PU88A-CB en fonction de la fréquence. (b) A 0,1 Hz, la courbe de la conductivité électrique en fonction de la fraction volumique de CB montre la transition isolante-conductrice, au seuil de percolation du système composite.

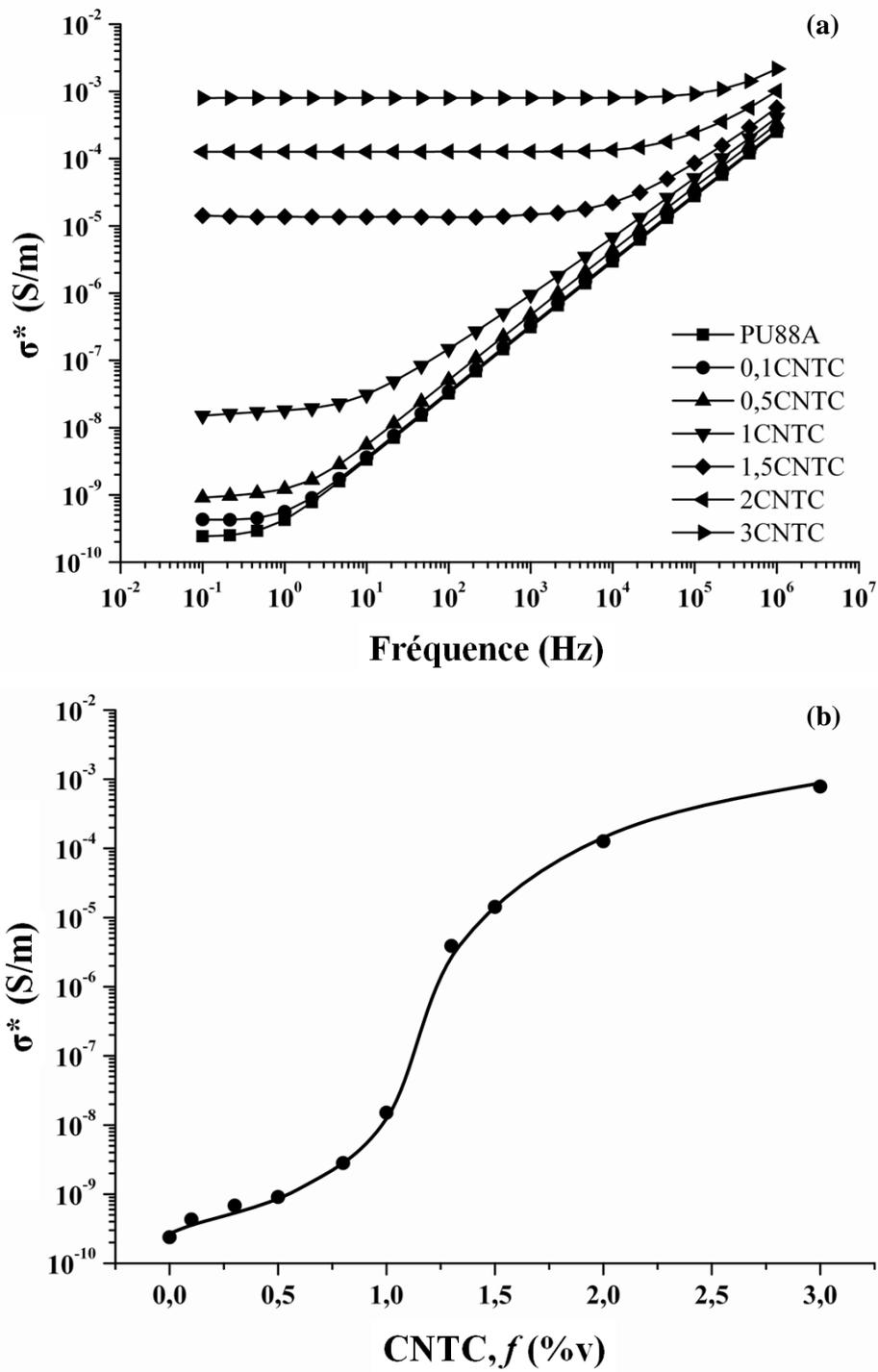


Figure V-16 : (a) Conductivité électrique des composites PU88A-CNTC en fonction de la fréquence.

(b) A 0,1 Hz, la courbe de la conductivité électrique en fonction de la fraction volumique de CB montre la une transition isolante-conductrice, au seuil de percolation du système composite.

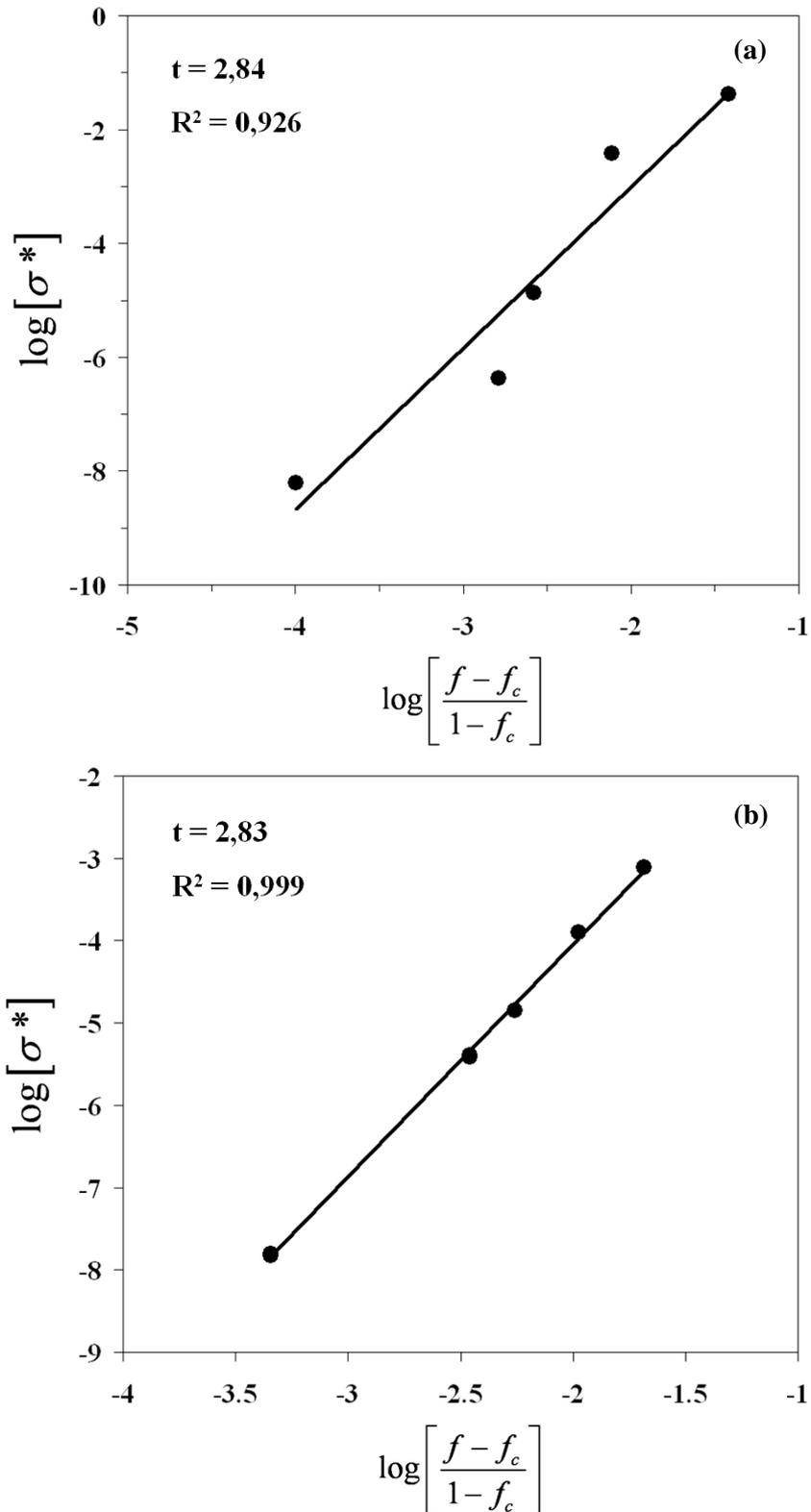


Figure V-17 : Conductivité électrique (courbe log – log) à $f > f_c$ des composites en fonction de $(f - f_c)/(1 - f_c)$ (a) PU-CB et (b) PU-CNTC à 0,1 Hz par rapport au seuil de percolation représentant une relation linéaire selon la théorie de percolation.

D'après les données obtenues tracées aux Fig.V-15 et 16, la conductivité électrique augmente rapidement autour de 1,25 à 1,5 %v CB et de 1 à 1,3 %v CNTC. Nous pouvons déterminer le seuil de percolation à partir de l'Eq. V-5 estimant la conductivité électrique au dessus du seuil de percolation [Sah1994] [Fla1999a] [Dan2003], $f > f_c$:

$$\sigma \propto \left[\frac{f - f_c}{1 - f_c} \right]^t : f > f_c \quad \text{V-5}$$

où σ est la conductivité électrique (dans notre cas sous forme complexe σ^*), f_c , la fraction volumique au seuil de percolation et t est l'exposant critique de percolation.

Pour les particules dispersées de manière aléatoire et parfaitement conductrices, il est souvent souligné que le couple de paramètres (f_c , t) peut être déterminé à la fois expérimentalement et par simulation, est universel et ne dépend que de la forme des particules.

Nous constatons que la microstructure composite est en accord raisonnable avec l'hypothèse principale de la théorie de la percolation (dispersion aléatoire de particules individuelles). La valeur très faible du seuil de percolation est classique dans le cas d'agrégats de très petites particules primaires dans le cas du CB. Des travaux antérieurs [Fla2000] [Dan2003] [Cam2004], ont montré que l'exposant t dépend de la forme des particules: $t = 2$ correspond bien à des particules sphériques, tandis que des particules en forme de batons conduisent à $t = 3$.

D-1.1 Analyse de l'influence du CB conducteur « Vulcan XC72R » sur la conductivité électrique

Les particules primaires de CB sont de forme quasi sphérique et se regroupent sous forme d'agrégats. Cette organisation est communément appelée « **Structure** », comme le montre le schéma de la Fig. II-9 du chapitre II. Ainsi la surface spécifique, qui est inversement proportionnelle au diamètre des particules primaires, et la structure constituent deux propriétés importantes pour le CB. Elles influencent fortement la conductivité électrique.

Dans la Fig. V-17(a) et (b), l'évolution de $\log [\sigma^*]$ en fonction de $\log \left[\frac{f - f_c}{1 - f_c} \right]$ est modélisée par une relation linéaire afin de déterminer f_c et t . Nous avons ainsi obtenu les valeurs $f_c = 1,24\%v$ et $t = 2,84$ pour notre système de composite PU-CB.

La question de l'universalité des paramètres f_c et t a été beaucoup étudiée. Elle repose notamment sur le type de conduction électrique mise en jeu, soit par contact direct, soit par effet tunnel. Le modèle de Balberg et al. indique que le comportement universel survient dans le cas des matériaux composites de CB fortement structurés avec un exposant proche de la valeur universelle $t = 2$ et un seuil de percolation f_c faible [Bal1987]. Au contraire, le comportement non universel a lieu dans les composites à CB faiblement structurés qui donnent un plus grand t et un plus grand f_c . Dans le cas des particules primaires CB individuellement dispersées dans la matrice isolante, un comportement non universel peut conduire à un grand exposant critique t , par exemple $t = 4$ pour le composite Mogol-L et même supérieur $t = 6,4$ prédit par un modèle de percolation par effet tunnel [Rub1999].

Ainsi dans les mesures de Balberg sur un composite à base de CB de Cabot, un exposant non universel $t = 2,8$ a été trouvé [Bal1987], exactement la même valeur que celle de notre composite. Elle semble donc due au fait que le noir de Cabot que nous utilisons est de structure intermédiaire.

En revanche, certains autres systèmes de composites polymères à base de CB XC72R n'ont pas le même comportement. Zois et ses collègues ont élaboré un composite d'épaisseur 300 μm de PP-XC72R [Zoi2001]. Ils ont trouvé un seuil $f_c = 3,5$ %v. Au-delà du seuil, le composite devient conducteur avec un exposant $t = 1,93$ très proche de la valeur universelle.

Les divers comportements conducteurs suggèrent l'influence d'autres facteurs externes comme la technique de préparation utilisée, la technique de mesure, et même la forme et la taille de l'échantillon testé. En effet, un échantillon mince permet souvent d'atteindre un seuil de percolation plus faible que celui obtenu avec un échantillon épais [Fu2009].

D-1.2 Analyse de l'influence des CNTC conducteurs « Short MWCNT-COOH » sur la conductivité électrique

Compte tenu de leur facteur de forme plus grand que celui du CB, le réseau conducteur devrait être créé à plus faible fraction volumique avec les nanotubes CNTC. Mais la formation d'agrégats conduit à des valeurs proches de celles obtenues avec le CB.

Les conductivités électriques des composites PU-CNTC sont présentées sur la Fig. V-16. Nous observons un saut de conductivité électrique entre 1 %v et 1,3 %v CNTC ce qui correspond au seuil de percolation du système composite. À basse fréquence (0,1 Hz), nous pouvons définir une relation linéaire entre $\log[\sigma^*]$ et $\log\left[\frac{f-f_c}{1-f_c}\right]$, comme le montre la Fig. V-17(b). Le seuil de percolation estimé est de 0,96%v CNTC avec un exposant $t = 2,83$ pour la partie conductrice du système.

Bauhofer et Kovacs ont travaillé sur la percolation électrique de centaines de composites polymères à nanotubes de carbone [Bau2009]. Ils ont présenté que le seuil de percolation d'un composite avec des nanotubes CNT préparé par un protocole optimisé peut se produire vers $f_c \approx 0,05$ %v pour des MWCNT. Dans le cas de composites à particules non-sphériques ayant un facteur de forme ϕ , f_c est inversement proportionnel au facteur de forme : $f_c \propto \phi^{-1}$. Cette relation est en accord avec l'obtention de très faibles seuils de percolation avec les nanotubes qui ont d'importants facteurs de forme.

Dans la littérature, l'exposant de percolation t se trouve en général compris entre 1,3 et 4 avec souvent une valeur proche de 2. Certains systèmes donnent un très fort $t = 7,6$ par exemple le système PSlatex et SWCNT (traités à l'acide fluorhydrique) préparé *in situ* par polymérisation en émulsion [Ha2007].

En fait, les propriétés des CNT dépendent de nombreux paramètres (longueur, diamètre, chiralité, enchevêtrement, flexibilité, traitements de surface, etc.) les systèmes composites polymère-CNT sont complexes, donc difficilement interprétables avec les lois théoriques.

D-2 La constante diélectrique

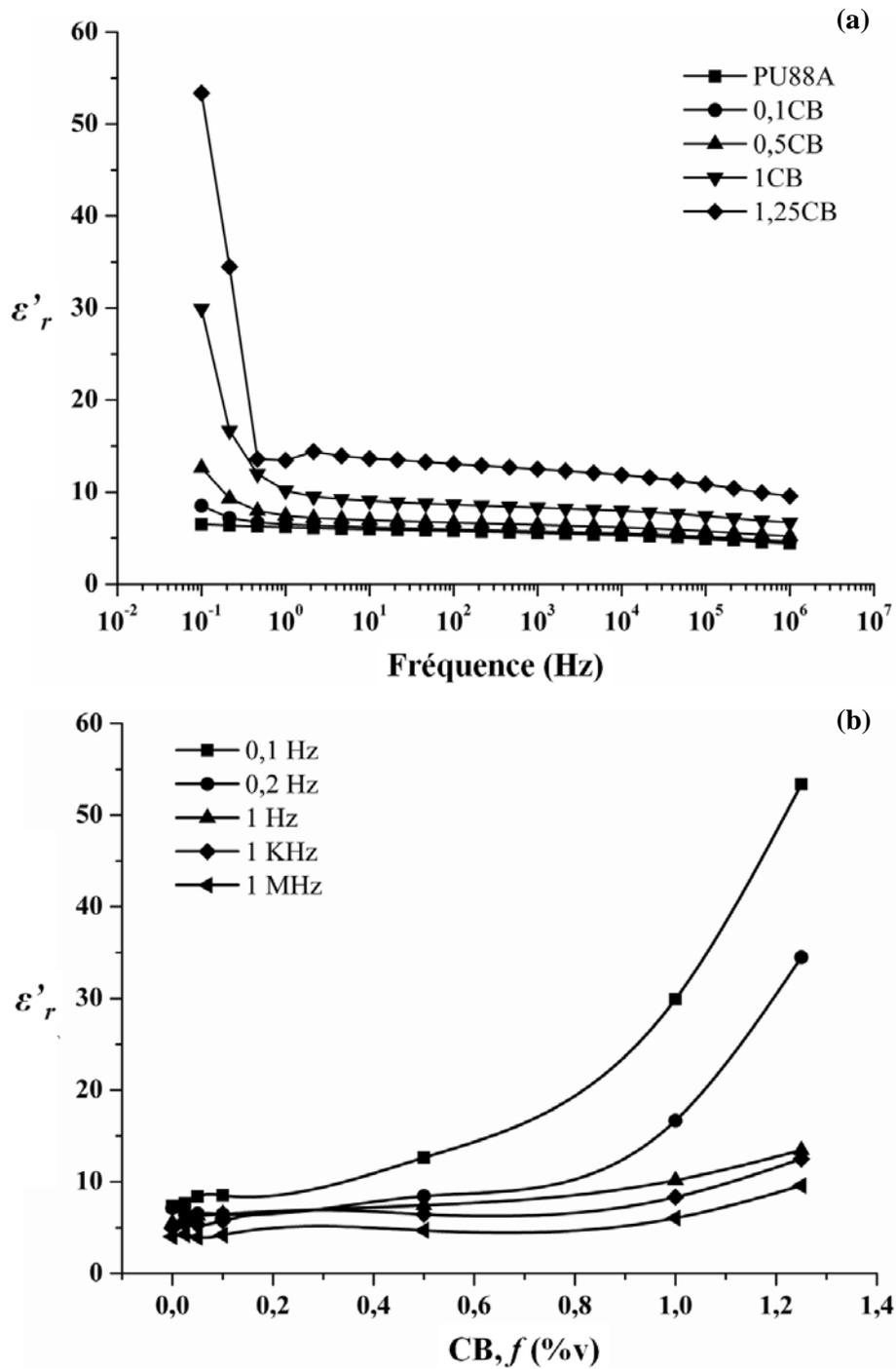


Figure V-18 : Constante diélectrique du système composite PU-CB (a) en fonction de la fréquence et (b) en fonction de la fraction volumique de CB.

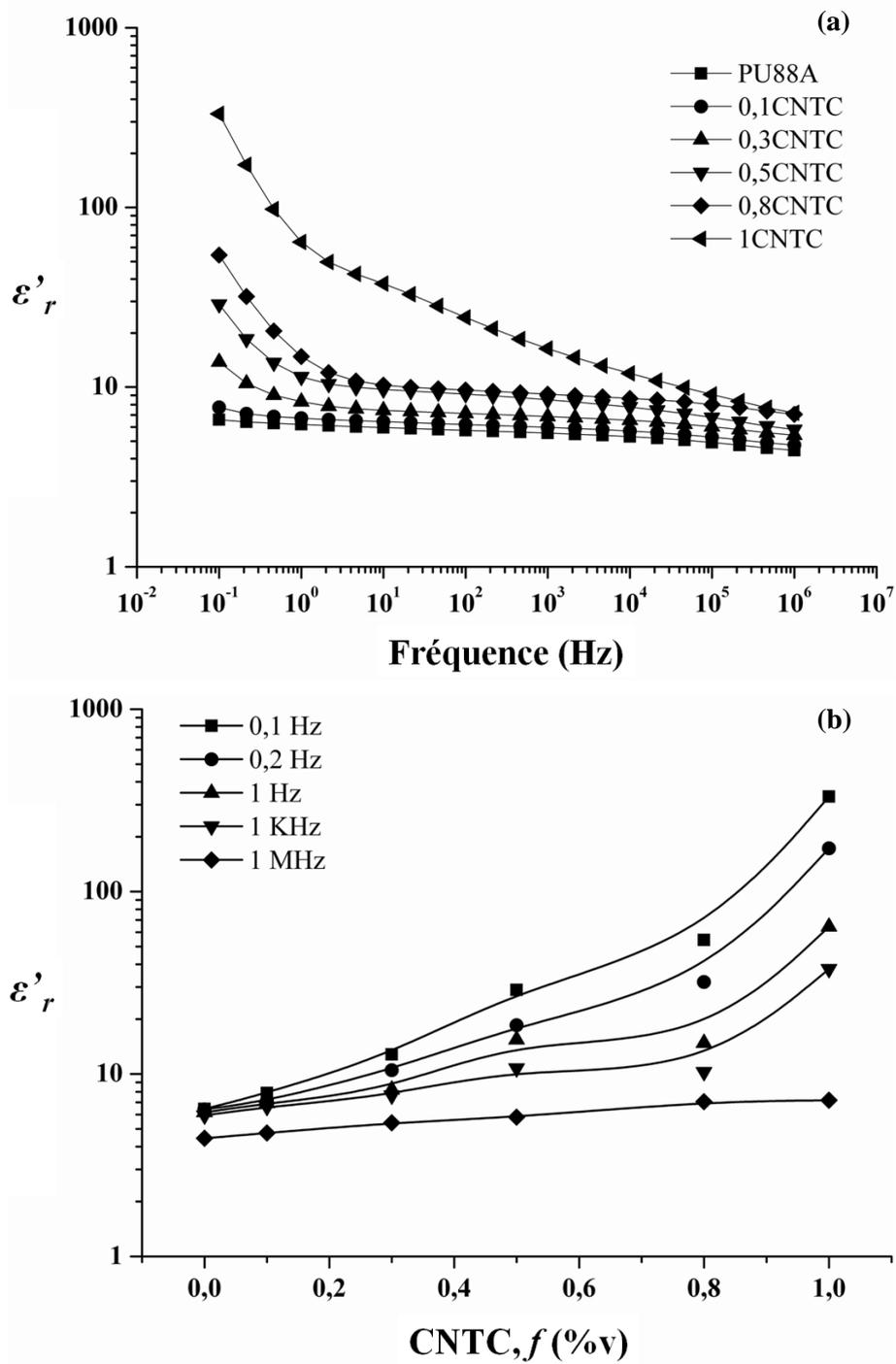


Figure V-19 : Constante diélectrique du système composite PU-CNTC (a) en fonction de la fréquence et (b) en fonction de la fraction volumique de CNTC.

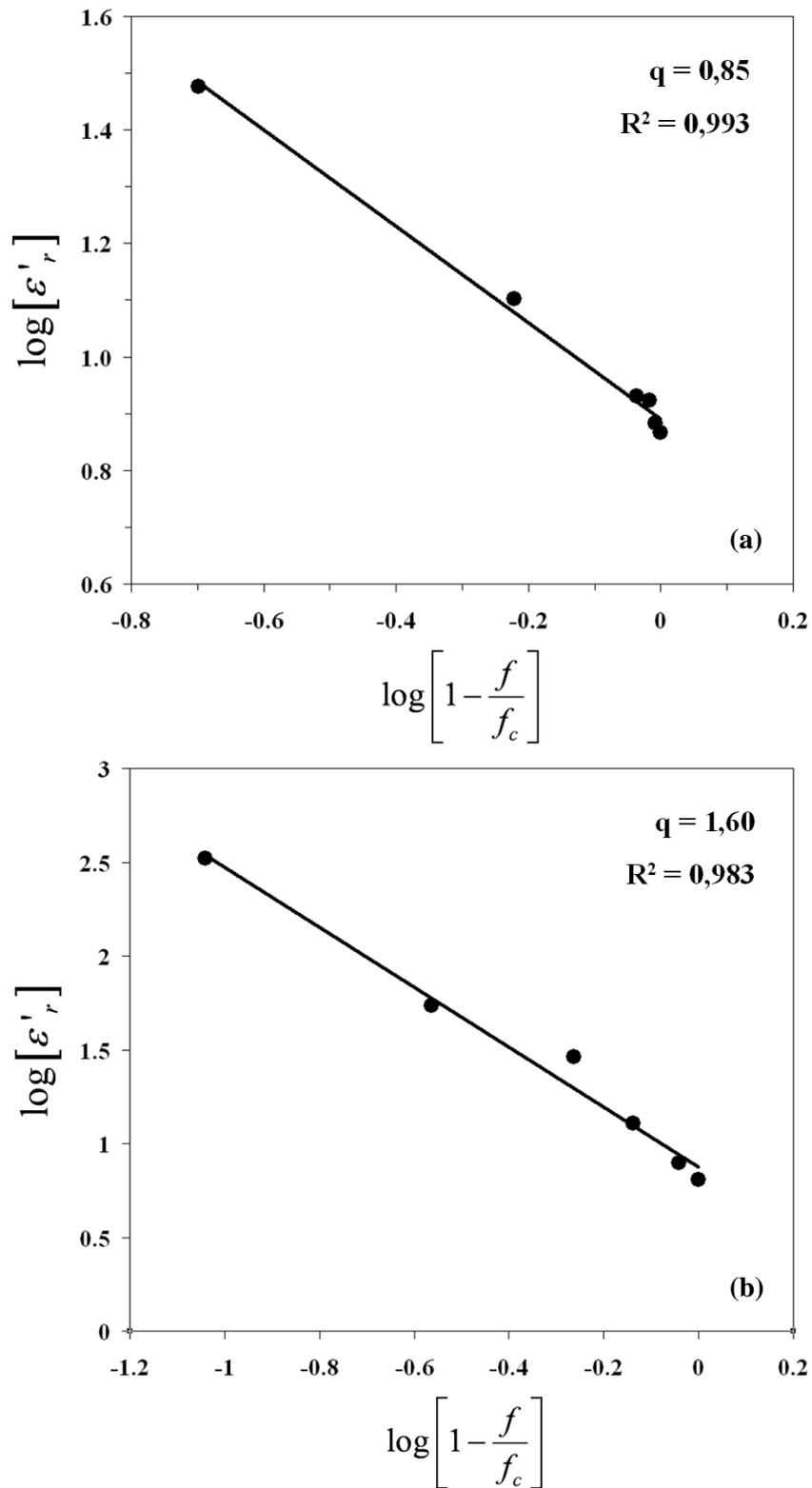


Figure V-20 : Constante diélectrique (courbe log – log) à $f < f_c$ des composites en fonction de $(f - f_c) / (1 - f_c)$ (a) PU-CB et (b) PU-CNTC à 0,1 Hz représentant une relation linéaire selon la théorie de percolation.

Sous le seuil de percolation, les composites obtenus sont essentiellement isolants et leur permittivité diélectrique peut être mesurée. Les Fig. V-18 et 19 présentent la constante diélectrique en fonction de la fréquence et de la fraction volumique des nanoparticules ajoutées. Pour les deux types de composites, la constante diélectrique augmente avec la fraction de nanoparticules conductrices. Nous remarquons que la valeur maximale est trouvée quand la fraction est proche du seuil du système. De plus, la constante diélectrique de tous les échantillons augmente quand la fréquence diminue. Cela indique que les unités dipolaires présentes dans le corps élastomère à haute mobilité ont besoin d'un certain temps pour se placer dans la direction du champ AC appliqué pour la mesure diélectrique.

Comme dans le cas de la conductivité électrique, la théorie de percolation pour la partie diélectrique sous le seuil décrit une relation linéaire en log-log de la constante diélectrique et de la fraction par [Fla1999] [Zoi2001] :

$$\varepsilon' \propto \left[1 - \frac{f}{f_c}\right]^{-q} : f < f_c \quad \text{V-6}$$

où ε' est la permittivité diélectrique, dans notre cas la partie réelle ε'_r , et q est l'exposant critique. La relation linéaire entre $\log[\varepsilon'_r]$ et $\log\left[1 - \frac{f}{f_c}\right]^{-q}$ est montrée dans la Fig. V-20 (a) et (b) pour les composites PU-CB et PU-CNTC respectivement.

D-2.1 Synthèse concernant l'influence de CB sur la constante diélectrique

Selon la relation log-log tracée dans la Fig. V-20 (a), le système PU-CB conduit à un exposant critique $q = 0,85$ et à un seuil de percolation $f_c = 1,25\%v$ CB. Cette valeur de q est bien en accord avec la plupart des données correspondant aux composites à base de matrice élastomère et de CB, qui présentent généralement un exposant q proche de $0,8 - 0,9$ [Zoi2001] [Cai2006] [Mac2009].

Au voisinage du seuil de percolation, les composites contenant $1,25\%v$ CB présentent une constante diélectrique élevée $\varepsilon'_r \approx 53$ à $0,1$ Hz (Fig. V-18) soit environ 7 fois plus élevé que celle du PU88A pur, $\varepsilon'_r \approx 6 - 7$. A titre de comparaison, un film de PU-XC72R de $300\ \mu\text{m}$ d'épaisseur donne une constante diélectrique maximale $\varepsilon'_r = 32$ avec un exposant $q = 0,9$ avant le seuil du système de $f_c = 6,2\%m$ ($\approx 3,5\%v$) [Zoi2001].

D-2.2 Synthèse concernant l'influence des CNTC conducteurs sur la constante diélectrique

Selon la relation log-log tracée à la Fig. V-20 (b) quand $f < f_c$, le système PU-CNTC conduit à un exposant critique $q = 1,6$ et à un seuil de percolation $f_c = 1,1\%v$ CNTC. En conséquence, comme le montre la Fig. V-19, le composite contenant $1\%v$ CNTC, donc à proximité du seuil de percolation, présente une grande constante diélectrique $\varepsilon'_r = 330$ à $0,1$ Hz i.e. près de 50 fois celle du PU88A pur, $\varepsilon'_r = 6 - 7$.

Par contre, dans la plupart des systèmes composites avec des MWCNT, q est plutôt proche de 1. C'est le cas par exemple des composites PVDF avec des MWCNT non traités, des MWCNT-COOH, et des MWCNT-ester (épaisseur de 2 mm) qui conduisent respectivement aux valeurs suivantes : $q = 1,05$, $1,05$, et $1,23$, avec un même seuil $f_c = 3,8\%v$ [Li2008b]. Ces composites présentent tous une grande constante diélectrique $\epsilon'_r = 1700$, 3600 , et 2400 à 1 KHz avec un seuil obtenu pour 6, 8, et 6,5 %v de MWCNT respectivement.

Le comportement non-universel de l'exposant q a été trouvé dans d'autres études, comme par exemple dans un composite élaboré à partir de PU et de particules carbonées en forme d'oignons (épaisseur de 250 – 700 μm) qui conduit à $q = 1,78$, un seuil $f_c = 10 \%v$ et présente une constante diélectrique $\epsilon'_r = 2000$ [Mac2009].

Selon ces références, nous constatons que l'épaisseur est un facteur qui influe beaucoup sur la propriété électrique des composites. La mise en œuvre induit probablement une structuration interne du matériau, qui l'éloigne des conditions idéales de la théorie de la percolation (répartition aléatoire des particules).

Les composites présentant de fortes constantes diélectriques devraient montrer une bonne activité électromécanique sous champ électrique. Cependant, il faudra voir quelle est l'influence du renforcement mécanique de la matrice inhérent à l'ajout des nanoparticules.

D-3 Les pertes diélectriques, le facteur de dissipation diélectrique

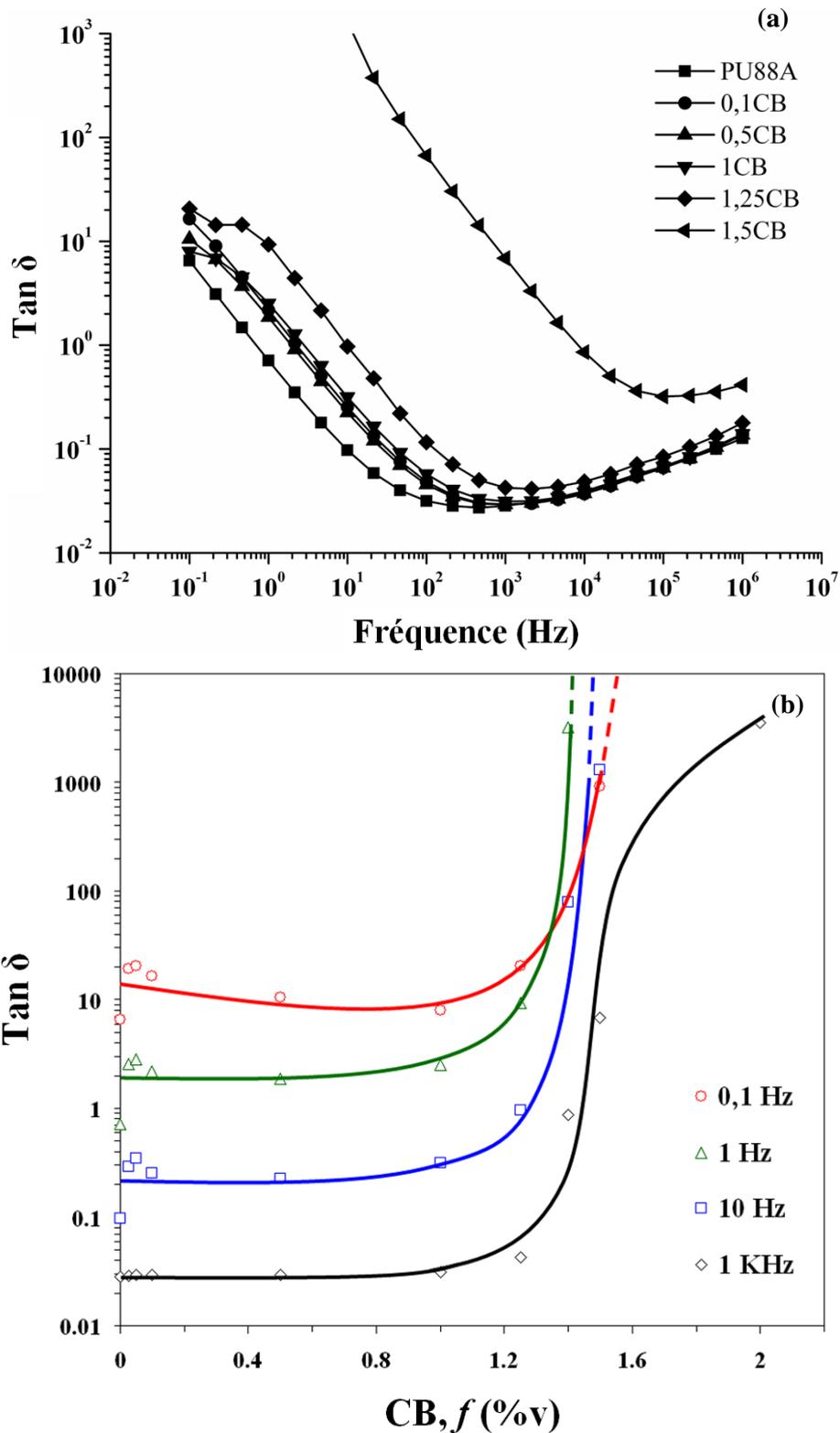


Figure V-21 : $\text{Tan } \delta$ du système composite PU-CB (a) en fonction de la fréquence et (b) en fonction de la fraction volumique de CB.

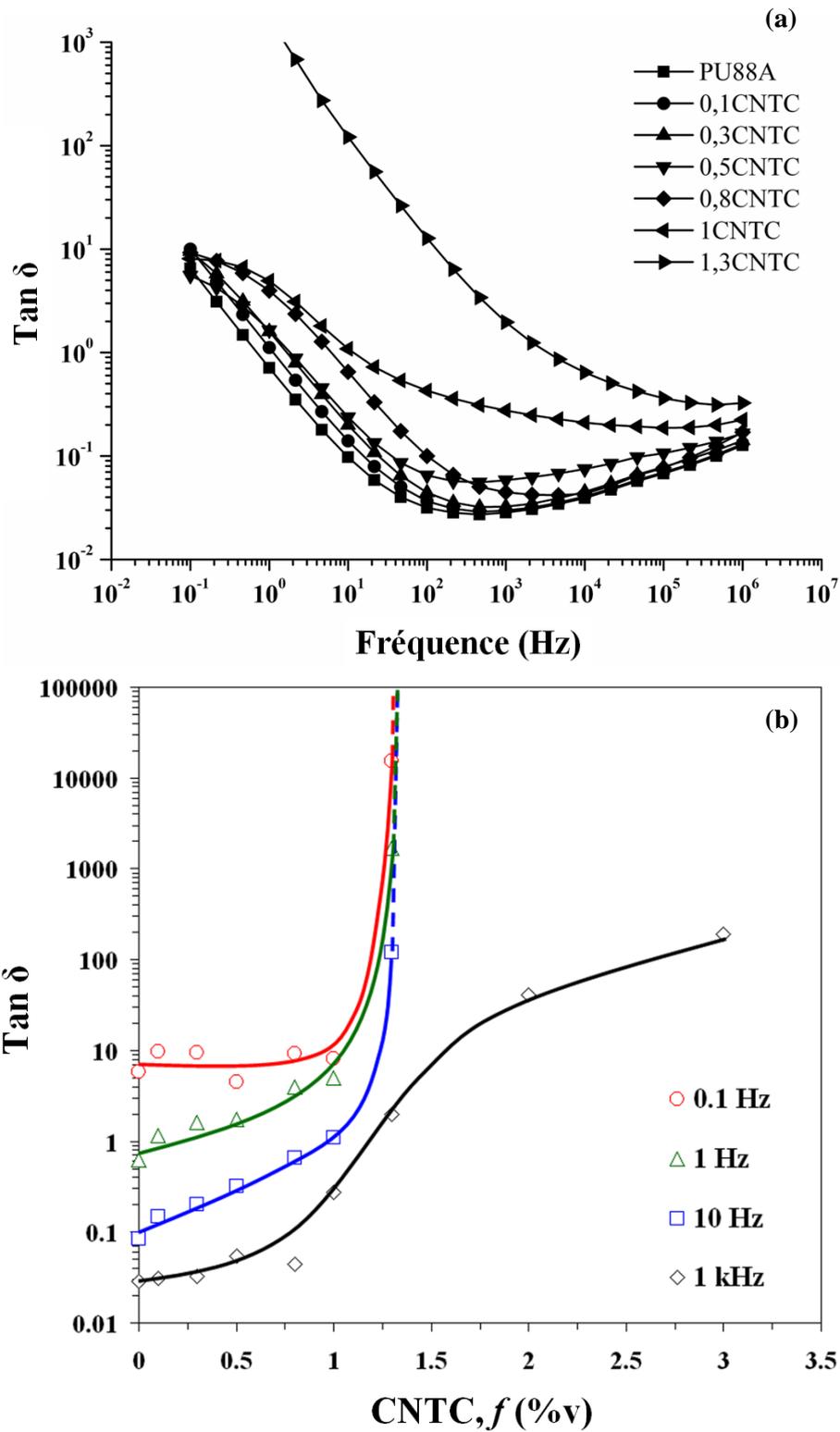


Figure V-22 : $\tan \delta$ du système composite PU-CNTC (a) en fonction de la fréquence et (b) en fonction de la fraction volumique de CNTC.

Globalement, le facteur de perte diélectrique dépend de la fréquence du champ appliqué. A température ambiante, les deux composantes des propriétés diélectriques de PU, ϵ' et ϵ'' , augmentent systématiquement aux basses fréquences, en laissant le système relaxer, ce qui permet par exemple les polarisations par orientation de dipôles, mais aussi la mobilité des charges interfaciales et/ou ioniques [Dub2001].

En dessous du seuil de percolation du système considéré, les composites peuvent présenter des valeurs de constante diélectrique ϵ' , élevées avec des pertes diélectriques similaires à celle du PU pur. Au contraire, au-dessus du seuil, les deux composants ϵ' , et ϵ'' , augmentent très rapidement. Le facteur de pertes diélectriques, appelé aussi le facteur de dissipation diélectrique, est défini comme étant le rapport de la partie imaginaire de la permittivité sur la partie réelle, $\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$. Les valeurs de facteurs de pertes diélectriques sont présentées dans la Fig. V-21 pour le système composite PU-CB et dans la Fig. V-22 pour le système PU-CNTC en fonction de la fréquence (a) et de la fraction volumique des nanoparticules (b), respectivement.

Nous remarquons que le facteur de pertes augmente à fréquence décroissante, ce qui nous renseigne sur le comportement de relaxation des chaînes polymères, mais aussi sur une possible conductivité d'origine ionique. A des taux de particules plus importants, les valeurs de pertes diélectriques deviennent étonnamment élevées car la conductivité devient de plus en plus forte.

Selon la loi puissance citée dans le chapitre I, certaines études indiquent qu'on peut également relier le facteur de pertes diélectriques à la fraction volumique par la relation [Ezq1990] [Mam2002] :

$$\tan \delta \propto f^{-r} \quad \text{V-7}$$

Où $\tan \delta$ est le facteur de pertes diélectriques des composites contenant des nanoparticules conductrices avec une fraction volumique f et r l'exposant critique. Pour $f < f_c$, on est dans la gamme des valeurs mesurables de $\tan \delta$.

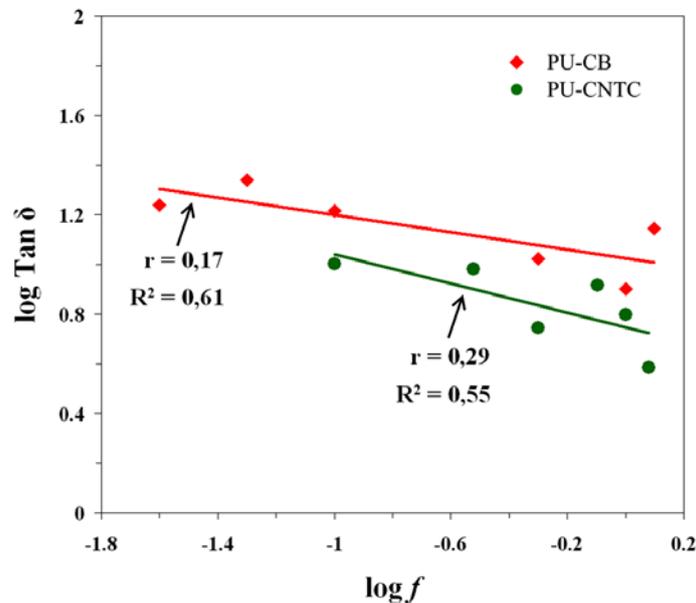


Figure V-23 : Log-Log du facteur de pertes diélectriques à 0,1 Hz des composites en fonction de la fraction volumique des nanoparticules ajoutées, CB et CNTC.

La relation log-log du facteur de perte diélectrique à 0,1 Hz et de la fraction volumique des nanoparticules conductrices est tracée à la Fig. V-23. Le système PU-CB donne un exposant $r = 0,17$ et le système PU-CTNC donne $r = 0,29$. La tendance obtenue n'est pas assez précise pour être exploitée.

En outre, cet exposant r a été relié à ceux de la conductivité (t) et de la constante diélectrique (q) par $r = t - 2q$, pour des systèmes de composites à matrice polymère [Che1991] [Mam2002]. Les valeurs des exposants pour les deux types de composites sont présentées dans le Tableau V-8.

Tableau V-8 : Les valeurs d'exposants critiques à 0,1 Hz des composites à CB et CNTC.

| | t | q | $[t - 2q]$ | r |
|----------------|------|------|------------|------|
| PU-CB | 2,84 | 0,85 | 1,14 | 0,17 |
| PU-CNTC | 2,83 | 1,60 | -0,37 | 0,29 |

Selon les valeurs d'exposants critiques obtenus à basse fréquence de 0,1 Hz, la relation entre t , q , et r n'est pas valide pour nos composites à base de PU élastomère. Remarquons que celui-ci est très polaire et peut conduire à des interactions complexes avec les particules se traduisant par une modification morphologique et une séparation de phases.

E. Amélioration des performances électromécaniques

Après avoir étudié les caractéristiques des composites telles que leur microstructure, leur rigidité via le module d'Young en traction et en compression et leurs propriétés diélectriques, nous allons évaluer leur activité électromécanique. Les mesures sont effectuées sous champ électrique à basse fréquence de 0,1 Hz.

E-1 Déformation et coefficient apparent électromécanique : résultats expérimentaux

Des films composites d'une épaisseur proche de 50 μm ont été coupés en disques de diamètre 25 mm. Ils ont ensuite été soumis à deux cycles de champ électrique dans le sens de l'épaisseur (axe Z) par l'intermédiaire de deux électrodes de diamètre 20 mm. Comme on l'a vu précédemment, la réponse électromécanique en déformation S_z est une relation quadratique entre le champ appliqué E avec le coefficient apparent électromécanique M :

$$S_z = M.E^2 \quad \text{V-8}$$

Comme l'activité électromécanique a la même direction que le champ E appliqué selon l'axe Z, les EAPs électroniques non-piézoélectriques présentent toujours un changement dimensionnel négatif donc une déformation compressive ($-S_z$) [Pel1998] [Eur1999] [Gui2003] [Rol2004]. En conséquence, le coefficient M est négatif.

L'activité électromécanique présente toujours une saturation pour les champs électriques élevés, comme le montrent les Fig. V-24 (b) et 25 (b) qui présentent l'activité quadratique avec E pour les systèmes PU-CB et PU-CNTC respectivement.

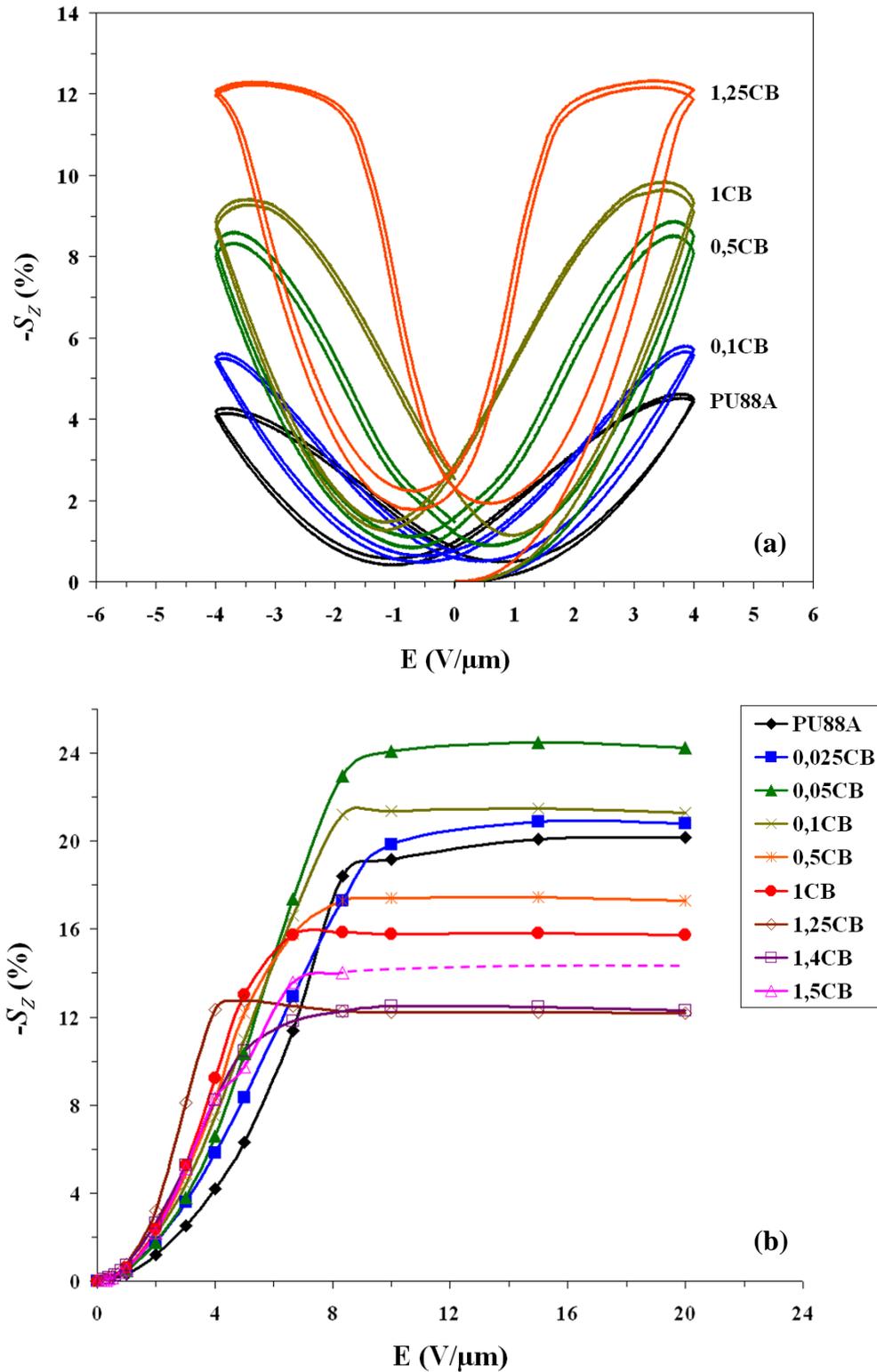


Figure V-24 : Activité électromécanique des composites PU-CB en fonction du champ électrique à 0,1 Hz : (a) exemples de cycles de déformation en forme d'ailes de papillons à $E_{max}=4V/\mu m$; (b) déformations. Les tirets représentent la déformation continue attendue, non mesurée à la suite du claquage électrique de l'échantillon.

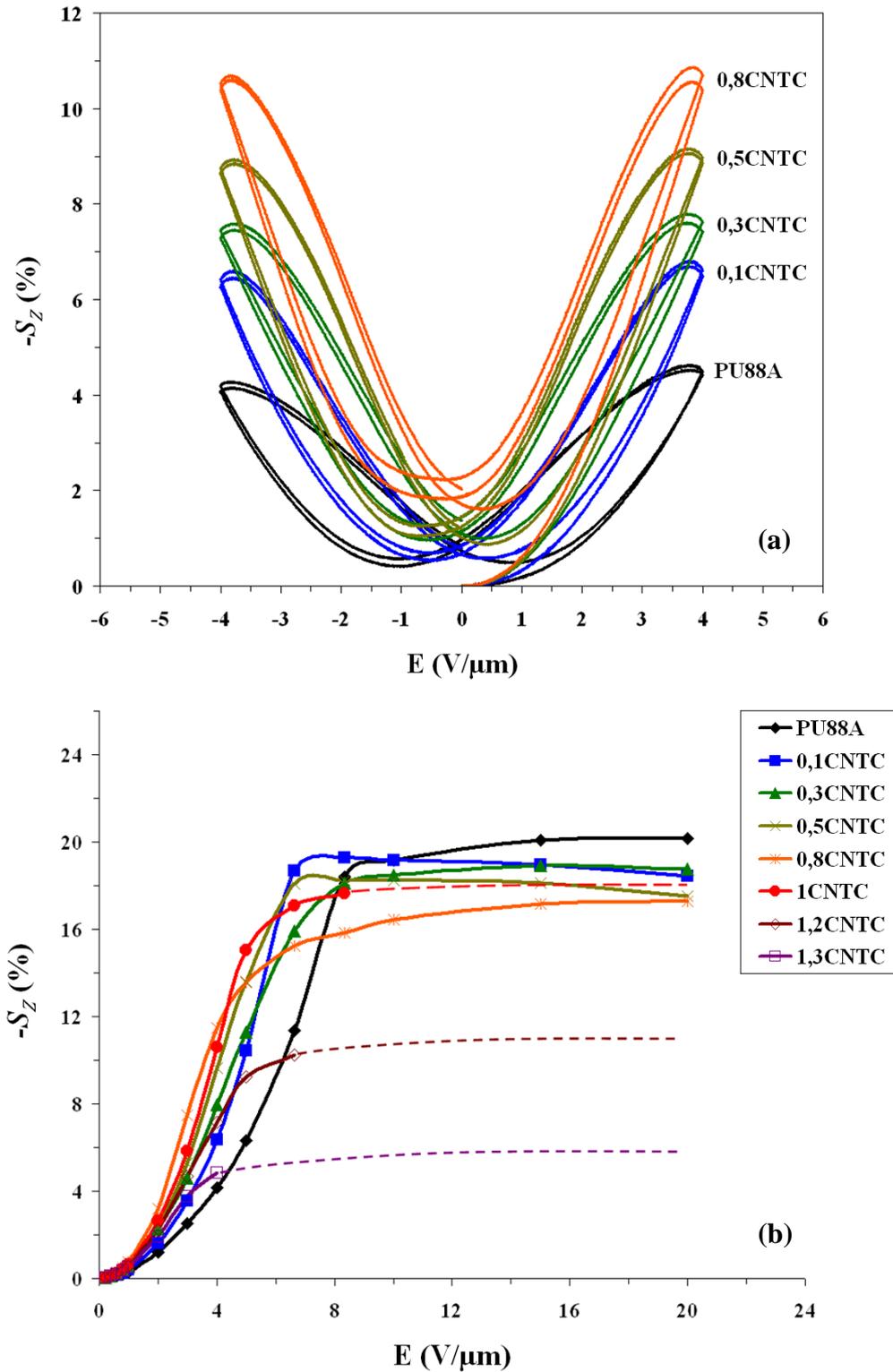


Figure V-25 : Activité électromécanique des composites PU-CNTC en fonction du champ électrique à 0,1 Hz : (a) exemples de cycles de déformation en forme d'ailes de papillons à $E_{max}=4V/\mu m$; (b) déformations. Les tirets représentent la déformation continue attendue, non mesurée à la suite du claquage électrique de l'échantillon

E-1.1 La saturation de la déformation sous champ électrique

Au plateau de saturation, nous pouvons déterminer la déformation maximale à champ de saturation (S_{sat}) pour chaque composite. Celle-ci est présentée dans la Fig. V-26. S_{sat} décroît avec la fraction de nanoparticules pour les deux systèmes de composites. La rigidité de PU est renforcée par l'ajout des nanoparticules ce qui affecte la diminution de S_{sat} . Dans le cas du PU-CNTC, une chute brutale se produit au seuil de percolation du système ce qui peut s'expliquer par la création de réseaux conducteurs facilitée par la forme allongée des nanotubes.

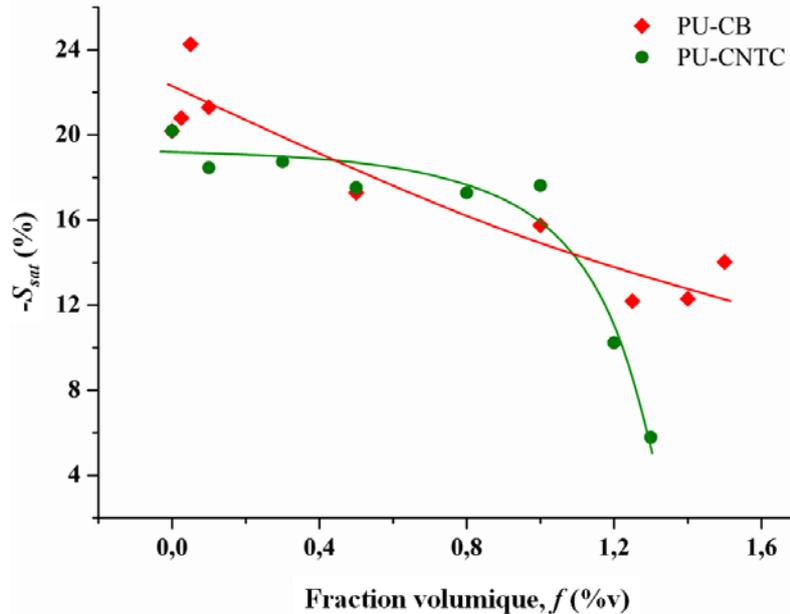


Figure V-26 : Déformation maximale au plateau de saturation (S_{sat}) des composites en fonction de la fraction volumique des nanoparticules conductrices.

De manière générale, la saturation de déformation sous champs électriques forts n'est pas expliquée jusqu'à présent. Peu d'études ont porté sur l'effet de l'épaisseur sur l'activité électromécanique du polyuréthane [Dia2008] [Guy2011a] [Guy2011b]. Une hypothèse intéressante très argumentée concerne la saturation des dipôles dirigés sous champ électrique fort [Guy2011b].

En outre, pour certains composites à taux voisins du seuil de percolation, le claquage d'échantillons se produit quand un réseau conducteur s'établit lors de la compression du film ; le courant passe à travers l'échantillon qui s'échauffe et finit par claquer du point de vue diélectrique. Cet effet s'est produit dans les cas présentés par des tirets : dès 1,5 %v CB et 1 %v CNTC, comme le montrent les Fig. V-24 (b) et 25 (b).

E-1.2 Le régime électromécanique quadratique à champ faible

Avant la saturation, la réponse électromécanique sous un champ électrique faible de 4 V/ μ m est présentée à la Fig. V-24 (a) pour le système PU-CB et à la Fig. V-25 (a) pour le système PU-CNTC.

Les composites après le seuil de percolation perdent leur performance électromécanique. La compression engendrée par le champ électrique, force probablement les particules à former un réseau conducteur ce qui conduit à un facteur de perte diélectrique plus élevé. Ce phénomène se rencontre dans le cas de PU-CNTC quand le composite au seuil d'1 %v CNTC présente une moindre déformation que le 0,8 % v CNTC, comme le montre précisément la Fig. V-28 (b).

En fait, lors de l'application du champ, la déformation réarrange inévitablement les réseaux conducteurs de de nanoparticules dans la matrice. Des contacts sont probablement supprimés et d'autres établis dans le même temps [Luh2007]. Sur la base d'une théorie structurelle de type coquille, « Shell structure theory », Luheng et ses collègues ont expliqué l'influence de la pression externe induisant de tels effets pour leur système composite à basse d'élastomère silicone et CB, comme le schématise la Fig. V-27.

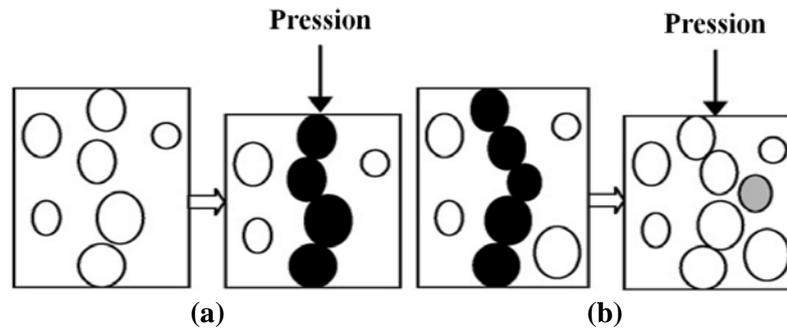


Figure V-27 : (a) Etablissement et (b) suppression de réseaux conducteurs effectifs de CB sous pression. Figure adaptée de [Luh2007].

En retardant l'apparition d'un réseau conducteur stable, ces mécanismes peuvent expliquer la bonne activité électromécanique obtenue pour le composite PU-1,5CB, comme le montrent les Fig. V-24 et 28 (a). Les paquets enchevêtrés de CNTC ont davantage de difficultés à se réarranger. Pour cette raison, le PU-1CNTC sous champ électrique devient de plus en plus conducteur, et son activité électromécanique est moindre que celle du PU-0,8CNTC. Cette interprétation pourrait aussi expliquer pourquoi le module de compression du PU-1CNTC est supérieur à celui du PU-1CB.

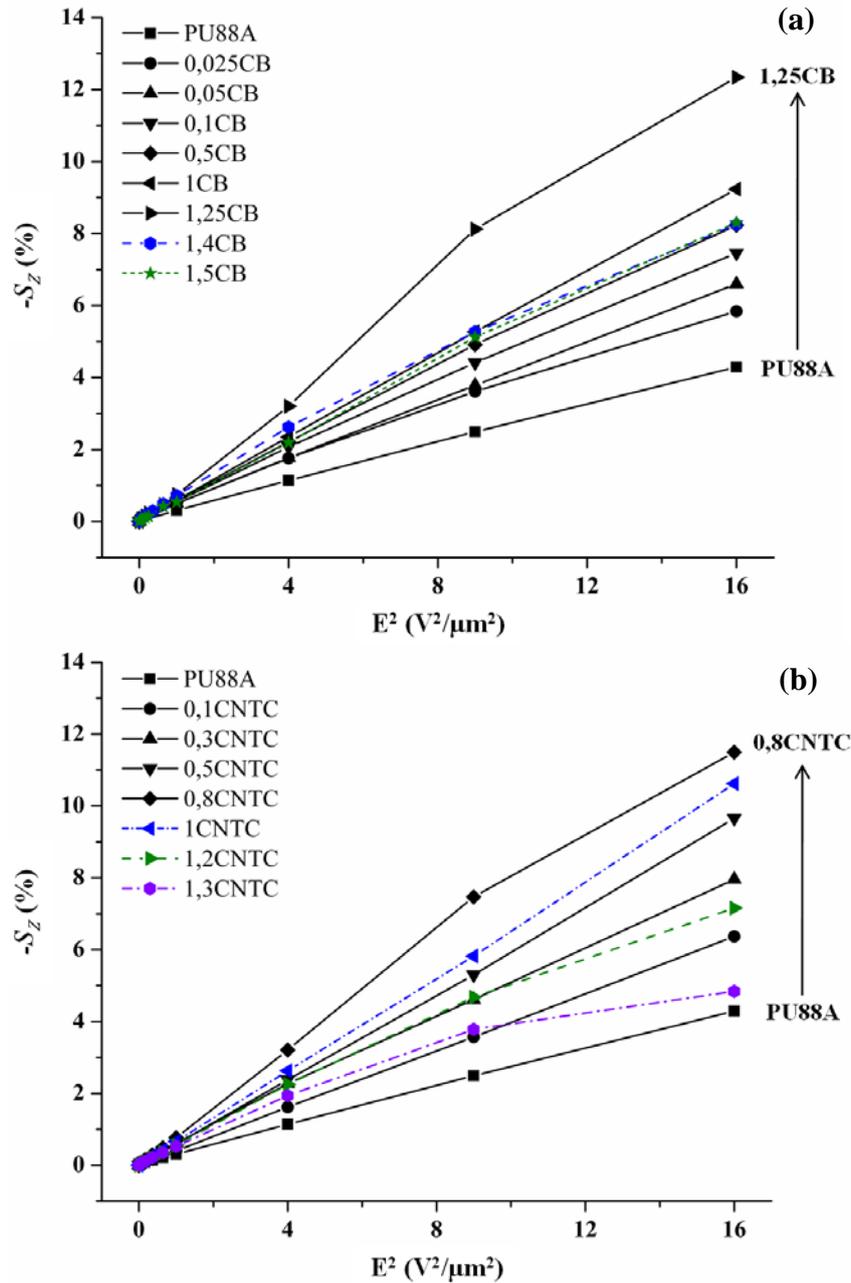


Figure V-28 : Déformation $-S_z$ en fonction du carré du champ électrique E^2 des composites (a) PU-CB et (b) PU-CNTC permettant de déterminer le coefficient électrostrictif apparent M .

Les Fig. V-28 (a) et (b) présentent la déformation quadratique négative $-S_z$ en fonction du carré du champ électrique E^2 et permettent de déterminer le coefficient apparent électrostrictif de chaque échantillon. Sous champ faible $E = 4 V/\mu m$, PU-1,25CB donne une valeur de déformation élevée $S_z = -12,3 \%$ et PU-0,8CNTC une déformation $S_z = -11,5 \%$. Ces valeurs moyennes montrent une augmentation de l'ordre de 200 % par rapport au PU88A pur qui donne $S_z = -4,3 \%$ à ce niveau de champ.

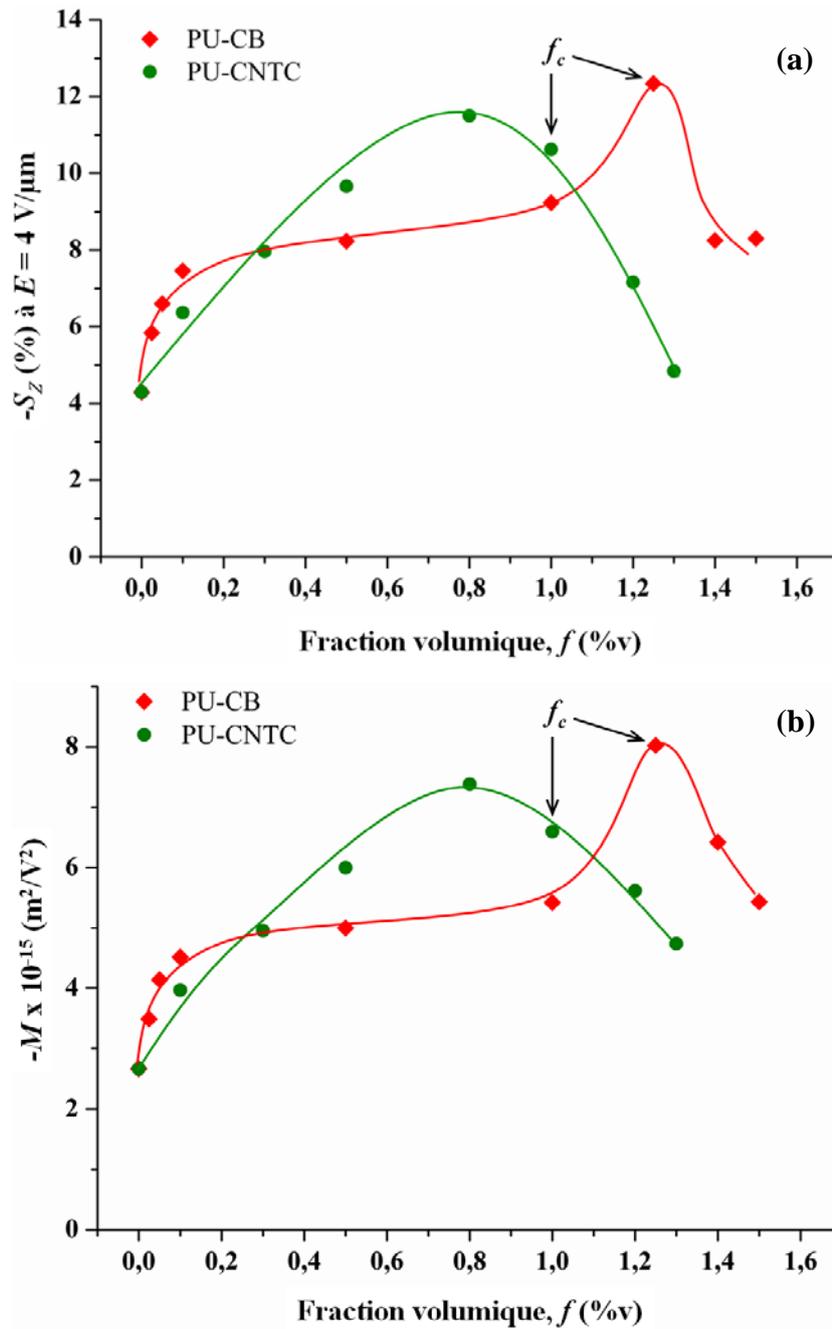


Figure V-29 : (a) Déformation S_z et (b) coefficient apparent électrostrictif M des composites PU-CB et PU-CNTC sous $E=4 \text{ V}/\mu\text{m}$ en fonction de la fraction volumique des nanoparticules.

Les valeurs de S_z et M sont augmentées par l'incorporation de nanoparticules conductrices, comme le montrent les Fig. V-29 (a) et (b). Le coefficient apparent électrostrictif M atteint une valeur maximale $M = -8,0 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{V}^2$ pour PU-1,25CB et $M = -7,4 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{V}^2$ pour PU-0,8CNTC. Ils valent donc respectivement 3 fois et 2,7 fois plus que le coefficient du PU88A pur $M = -2,7 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{V}^2$.

Diaconu et ses collègues avaient élaboré des films minces à partir de trois types de PU pur et ont trouvé des coefficients apparents proches des nôtres [Dia2005a] [Dia2005b] [Dia2008] :

- (i) Un film de 55 μm de PU à base de SR en MDI-BDO, et SS en PEA (polyéthylène adipate) possédant une constante diélectrique $\varepsilon'_r = 8,8$ et un module d'Young $Y = 3,6$ MPa donne $M_{33} = -0,7.10^{-15} \text{ m}^2/\text{V}^2$ à 0,36 Hz [Dia2005a].
- (ii) Un film de 60 μm de PU à base de SR en Isocyanate-BDO et SS en PEGA (polyéthylène glycol monoacrylate) possédant $\varepsilon'_r = 7$ et $Y = 15$ MPa donne $M_{33} = -1,7.10^{-15} \text{ m}^2/\text{V}^2$ à 0,05 Hz [Dia2005b].
- (iii) Un film de 49 μm de PU à base de SR en Isocyanate-BDO et SS en PCL (polycaprolactone diol) possédant une $\varepsilon'_r = 9,7$ et un $Y = 52$ MPa donne $M_{33} = -1,23.10^{-15} \text{ m}^2/\text{V}^2$ à 0,02 Hz [Dia2008].

En revanche, il est à remarquer que la plupart des coefficients apparents de déformation des PUs de différentes épaisseurs (25 à 2000 μm), cités précédemment dans le Tableau II-1 du *Chapitre II*, sont autour de -10^{-18} à $10^{-17} \text{ m}^2/\text{V}^2$ [Ma1994] [Su1997] [Pel2000] [Gui2003] [Lam2004] [Lam2005].

Il est important de noter que la performance électromécanique des EAPs dépend très fortement de la fréquence [Zha1997]. Une forte diminution du coefficient électrostrictif est systématiquement observée à fréquence croissante, principalement lié à la variation de la constante diélectrique. Pour cette raison, les résultats obtenus ne doivent être comparés aux données publiées précédemment puisque la gamme de fréquences est différente.

Pour comparer les performances électromécaniques, il faut également un bon contrôle de l'épaisseur de l'échantillon testé. Ce point a d'ailleurs été discuté dans le *chapitre IV*.

E-2 Estimation des coefficients électromécaniques

Selon l'étude bibliographique du *chapitre I*, le coefficient apparent électrostrictif M est relié à la constante diélectrique ε'_r et à l'inverse du module d'Young Y :

$$M_{33} \propto \frac{\varepsilon_0 (\varepsilon'_r - 1)^2}{Y_3 \varepsilon'_r} \quad \text{V-9}$$

Où M_{33} est le coefficient selon l'axe 3 (Z) sous la sollicitation d'un champ E_3 , ε'_r la constante diélectrique, et Y_3 le module d'Young selon l'axe 3 proche de celui mesuré en traction [Pel2000] [Gui2003] [Cam2008] [Car2008a] [Car2008b]. La relation linéaire de l'Eq.V-9 a été vérifiée dans la littérature pour des *élastomères polyuréthanes purs* [Eur1999] [Gui2003].

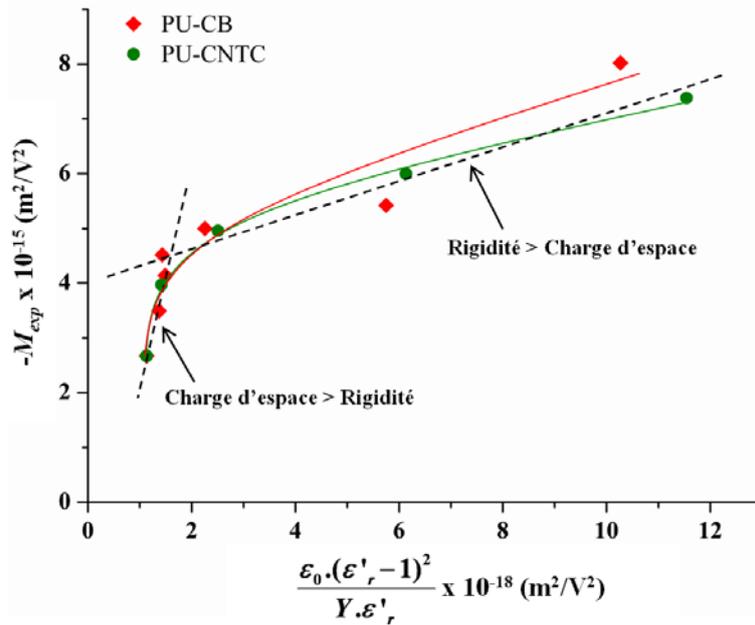


Figure V-30 : Coefficient électrostrictif apparent expérimental M_{exp} en fonction du terme $\frac{\epsilon_0 \cdot (\epsilon_r' - 1)^2}{Y \cdot \epsilon_r'}$.

Pour des échantillons de 50 μm d'épaisseur, le coefficient M_{33} des composites a été déterminé à partir de nos résultats expérimentaux. Il est ensuite tracé en fonction du terme $\frac{\epsilon_0 \cdot (\epsilon_r' - 1)^2}{Y \cdot \epsilon_r'}$ dans la Fig. V-30. La relation obtenue n'est pas linéaire dans tout le domaine exploré ; on observe deux régimes différents selon la compétition entre les phénomènes impliqués : électrostriction de la matrice, forces électrostatiques entre nanocharges et rigidité du composite.

Pour les fractions faibles, les nanoparticules conductrices produisent bien des forces électrostatiques ce qui explique l'amélioration de la performance électromécanique associée à un faible renfort mécanique.

Par contre, quand les nanoparticules sont assez nombreuses pour s'organiser en agrégats, la rigidité augmente fortement et devient le facteur prépondérant devant les forces électrostatiques.

Nous pouvons également estimer le coefficient absolu électrostrictif Q à partir de la relation suivante:

$$M_{33} = \epsilon_0^2 (\epsilon_r' - 1)^2 Q_{33} \quad \text{V-10}$$

Où Q_{33} est le coefficient absolu électrostrictif selon l'axe z. Comme M_{33} est négatif compte tenu de la déformation compressive S_z , la valeur de Q_{33} est en conséquence également négative. Q_{33} est calculé à partir de M_{33} expérimental, « Q_{exp} » est tracé en fonction de la fraction volumique des nanoparticules, CB et CNTC, à la Fig. V-31.

Dans la Fig. V-31, Q_{exp} , qui varie en sens inverse de M, nous indique que les matériaux ayant une grande constante diélectrique peuvent produire une grande déformation électromécanique bien que le coefficient Q soit petit [Sun2000]. Ce comportement vient de l'augmentation de la constante diélectrique avec l'incorporation de nanoparticules.

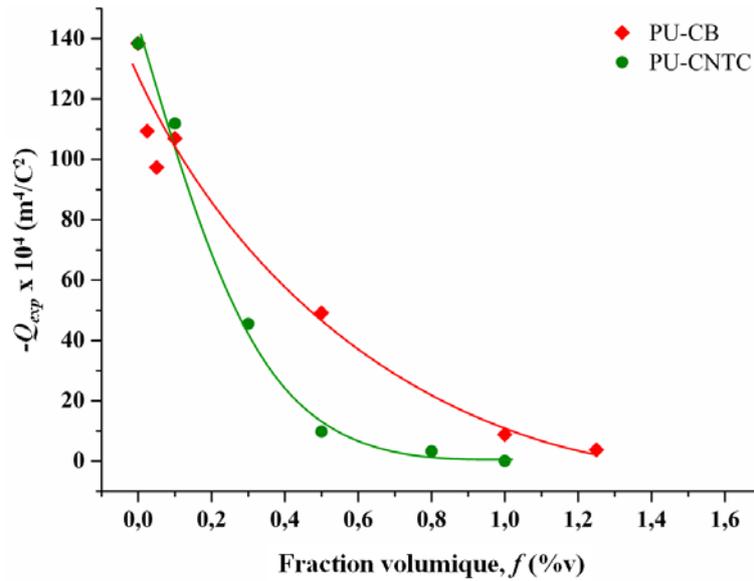


Figure V-31 : Coefficient électrostrictif absolu Q_{exp} en fonction de la fraction volumique des nanoparticules ajoutées, CB ou CNTC.

Comme rapporté au *chapitre I*, le coefficient apparent électrostrictif Q est inversement proportionnel au produit de la constante diélectrique ϵ'_r par le module d'Young Y :

$$Q_{33} \propto \frac{1}{\epsilon_0 \epsilon'_r Y} \quad \text{V-11}$$

Nous obtenons une bonne linéarité entre le Q_{exp} et le terme $\frac{1}{\epsilon_0 \epsilon'_r Y}$, comme le montre la Fig. V-32.

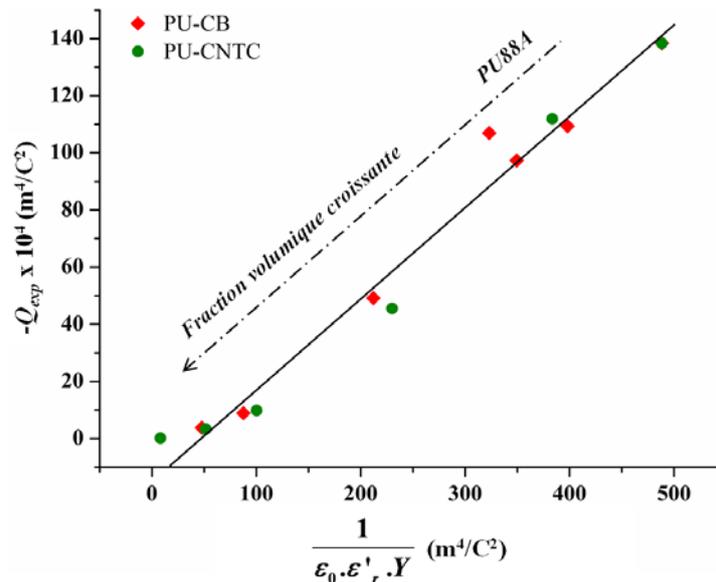


Figure V-32 : Relation linéaire entre Q_{exp} en fonction du terme $\frac{1}{\epsilon_0 \epsilon'_r Y}$.

La relation empirique linéaire entre le coefficient Q_{exp} et le terme $\frac{1}{\epsilon_0 \epsilon'_r Y}$ est bien validée, comme le montre la Fig. V-32.

E-3 Analyse de l'amélioration de performance électromécanique de PU88A par l'incorporation des nanoparticules conductrices

Ayant montré aux *chapitres II et III* que la contribution électrostrictive est le facteur prépondérant dans les PUs, le calcul de la déformation induite par la contrainte de Maxwell va nous confirmer que l'activité électromécanique majoritaire des PUs est l'électrostriction intrinsèque.

Ainsi pour les composites à base de PU88A, à partir de l'Eq. I-29 du *Chapitre I*, la déformation liée à la contrainte de Maxwell s'écrit :

$$S_M = -\frac{\epsilon_r' \epsilon_0 E^2}{Y} \quad \text{V-12}$$

Les Tableaux V-9 et 10 contiennent les valeurs expérimentales et estimées afin de mettre en évidence l'électrostriction des composites PU-CB et PU-CNTC, respectivement.

Tableau V-9 : Comparaison entre déformation expérimentale et déformation induite par la pression électrostatique (Maxwell) dans les films composites PU-CB à 0,1 Hz.

| | Déformation totale, $E = 4 \text{ V}/\mu\text{m}$ | Coefficient apparent $E \leq 4 \text{ V}/\mu\text{m}$ | Module d'Young | Constante diélectrique $V = 1 \text{ V}_{\text{rms}}$ | Déformation électrostatique, l'Eq. V-12 at $E = 4 \text{ V}/\mu\text{m}$ | |
|----------------|--|--|-----------------------------|--|--|-------------------------------------|
| CB (%v) | $-S_Z$ (%) | $-M \times 10^{-15} (\text{m}^2/\text{V}^2)$ | Y (MPa) | ϵ_r' | $-S_M$ (%) | $\approx S_Z/S_M$ |
| PU88A | 4,3 | 2,7 | 36 | 6.5 | 0,0026 | 1700 |
| 0.025 | 5.8 | 3.8 | 37 | 7.6 | 0.0029 | 2000 |
| 0.05 | 6.6 | 4.2 | 39 | 8.4 | 0.0031 | 2200 |
| 0.1 | 7.5 | 4.7 | 41 | 8.5 | 0.0029 | 2600 |
| 0.5 | 8.2 | 5.2 | 42 | 12.6 | 0.0042 | 1900 |
| 1 | 9.2 | 5.8 | 43 | 29.9 | 0.0099 | 930 |
| 1.25 | 12.4 | 8.0 | 44 | 53.4 | 0.0172 | 720 |

Tableau V-10 : Comparaison entre déformation expérimentale et déformation induite par la pression électrostatique (Maxwell) dans les films composites PU-CNTC à 0,1 Hz

| | Déformation totale, $E = 4 \text{ V}/\mu\text{m}$ | Coefficient apparent $E \leq 4 \text{ V}/\mu\text{m}$ | Module d'Young | Constante diélectrique $V = 1 \text{ V}_{\text{rms}}$ | Déformation électrostatique, l'Eq. V-12 at $E = 4 \text{ V}/\mu\text{m}$ | |
|------------------|---|---|-------------------|---|---|-------------------|
| <i>CNTC</i> (%v) | $-S_Z$ (%) | $-M \times 10^{-15} (\text{m}^2/\text{V}^2)$ | Y (MPa) | ϵ'_r | $-S_M$ (%) | $\approx S_Z/S_M$ |
| PU88A | 4,3 | 2,7 | 36 | 6.5 | 0,0026 | 1700 |
| 0,1 | 6,4 | 4,0 | 37 | 7,9 | 0,0030 | 2100 |
| 0,3 | 8,0 | 5,0 | 38 | 12,8 | 0,0048 | 1700 |
| 0,5 | 9,7 | 6,0 | 39 | 28,9 | 0,0105 | 900 |
| 0,8 | 11,5 | 7,4 | 40 | 54,4 | 0,0193 | 600 |
| 1 | 10,6 | 6,6 | 42* | 332,1 | 0,1120 | 100 |

* Valeur différente pour le module de compression : 63 MPa

Sous un champ de 4 V/ μm , la contrainte électrostatique de Maxwell ne comprime nos échantillons composites PU-CB et PU-CNTC qu'avec une force très faible et donc la déformation obtenue est négligeable par rapport aux résultats expérimentaux. Un maximum de 0,1 % est par exemple obtenu pour le composite PU-1CNTC. En comparant les déformations expérimentales obtenues ($-S_Z$) et celles estimées à partir de la contrainte de Maxwell ($-S_M$), la plupart des rapports (S_Z/S_M) est de l'ordre de 1000, ce qui confirme que nos composites PU-CB et PU-CNTC sont tous électrostrictifs. Cette contribution électrostrictive est capable de se produire même sous un champ très faible à basse fréquence et conduit à une déformation macroscopique détectable par l'interféromètre.

F. Conclusion du Chapitre V

Comme vu dans *les chapitres précédents*, le polyuréthane PU88A a un fort pouvoir électrostrictif et ses performances électromécaniques peuvent encore être améliorées par l'incorporation de nanoparticules conductrices avec une préparation simple par voie solvant. Deux types de nanoparticules ont été choisis avec deux facteurs de forme différents : noir de carbone (CB, Vulcan XC72R) et nanotubes de carbone multi-parois fonctionnalisés par des groupements carboxyliques (Short-MWCNT-COOH, désigné par l'acronyme CNTC).

Des séries de composites à base de PU88A et de CB ou de CNTC ont été élaborées avec succès sous forme de films minces d'épaisseur voisine de 50 μm . Les études ont porté sur l'état de dispersion, l'effet sur la microstructure et la séparation de phase dans la matrice PU, le renforcement mécanique, les propriétés électriques et diélectriques et les performances électromécaniques à basse fréquence.

« Composite PU-CB »

Se présentant sous forme de petits agrégats de particules primitives de 30 nm à structure intermédiaire, le CB conducteur Vulcan XC72R fourni par Cabot a été dispersé avec succès dans la matrice PU. Il augmente la rigidité mécanique.

En ce qui concerne les propriétés électriques et diélectriques, la conductivité électrique augmente avec la fraction de particules et le seuil de percolation du système f_c est de 1,25 %v CB. Au voisinage de ce seuil, la constante diélectrique du composite PU-1,25CB est élevée : $\epsilon'_r = 53$ à 0,1 Hz, c'est-à-dire 7 fois plus grande que celle du PU88A pur comprise entre 6 et 7.

Sous un champ électrique $E = 4 \text{ V}/\mu\text{m}$ à 0,1 Hz, la performance électromécanique du PU est maximale pour ce taux de CB avec une déformation totale $S_z = -12,4 \%$ et un coefficient apparent électrostrictif $M = -8,0.10^{-15} \text{ m}^2/\text{V}^2$ trois fois plus grand que pour le PU88A pur (pour lequel, $S_z = -4,3 \%$ et $M = -2,7.10^{-15} \text{ m}^2/\text{V}^2$).

Au-delà de ce seuil, le système composite PU-CB perd son état diélectrique, sa rigidité mécanique augmente, et son activité diélectrique diminue car il devient conducteur.

« Composite PU-CNTC »

Sous forme de fils longs fonctionnalisés avec en surface des groupements carboxyliques à un taux de $\approx 4 \%$ m, les CNTC possédant un grand paramètre de solubilité ont été facilement dispersés dans le DMF et mélangés de manière homogène dans la solution de PU88A. Par contre, au fur et à mesure de l'évaporation du DMF, la solubilité du CNTC dans la solution PU88A diminue, les CNTC mobiles ont tendance à se ré-agglomérer. Leur état de dispersion se dégrade quand la fraction de CNTC ajoutée augmente.

Comme observé dans le cas du CB, les CNTC augmentent la rigidité mécanique du PU. En revanche, ils modifient très peu sa morphologie. Les CNTC sont mis en évidence par diffraction WAXS avec la présence d'un pic spécifique de plus en plus présent quand la fraction de CNTC ajoutée augmente. Mais aucune modification de la matrice n'est mise en évidence par DSC.

Le seuil de percolation f_c obtenu avec ce système est de 1 %v CNTC. Au voisinage de ce seuil, la constante diélectrique du PU-1CNTC est très élevée $\varepsilon'_r = 332$ à 0,1 Hz ce qui représente un gain de 50 par rapport à celle du PU88A pur qui est $\varepsilon'_r = 6 - 7$.

Sous un champ électrique $E = 4 \text{ V}/\mu\text{m}$ à 0,1 Hz, la performance électromécanique du PU est maximale pour le composite PU-0,8CNTC avec une déformation totale $S_z = -11,5 \%$ et un coefficient apparent électrostrictif $M = -7,4 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{V}^2$ soit un gain de trois, comme dans le cas du CB.

En conséquence, au-delà de ce seuil, à l'instar du PU-CB, le système composite PU-CNTC perd son état diélectrique, sa rigidité mécanique augmente, et le couplage électromécanique diminue car il devient conducteur.

Avec l'estimation théorique des coefficients électrostrictifs, nous avons trouvé qu'il y a une compétition entre deux facteurs influant sur l'activité électromécanique. Ces deux facteurs sont la constante diélectrique ε'_r et la rigidité mécanique (ou le module d'Young Y) reliés entre eux par le coefficient apparent électrostrictif M_{exp} . Le coefficient absolu électrostrictif Q diminue avec la fraction de nanoparticules ajoutée et c'est l'inverse pour le coefficient M . La relation empirique théorique de Q avec ε'_r et Y est bien validée expérimentalement.

Enfin, une mise en évidence de la contribution quasi purement électrostrictive des composites a été effectuée par le rapport entre la déformation électrostatique théorique, la déformation due à la contrainte de Maxwell (S_M), et celle totale sous un champ électrique donné. La valeur du ratio S_z/S_M obtenue montre que nos composites sont purement électrostrictifs et que la déformation due à la pression électrostatique des électrodes S_M est négligeable.

Conclusion générale et Perspectives

Conclusion générale

Ce travail avait comme but essentiel d'augmenter l'intensité du couplage électromécanique dans des polymères destinés à constituer des actionneurs dans des dispositifs microélectromécaniques (MEMS). La voie qui nous a paru la plus intéressante à consister à d'abord essayer de bien comprendre les mécanismes responsables de ce couplage, et d'établir au mieux, les relations entre la microstructure des matériaux de base couramment utilisés et leur comportement macroscopique.

Une bibliographie abondante existe, et il est apparu indispensable d'en présenter les conclusions essentielles dans le *chapitre I* de ce mémoire. Par ailleurs, chacune de nos analyses a été comparées avec des travaux sinon similaires, mais proches de notre travail.

❖ *Etude bibliographique*

D'après l'étude bibliographie présentée dans *le chapitre I*, la composition en unités répétitives polaires qui se distribuent sur une longue chaîne joue un rôle fondamental sur toutes les propriétés finales des matériaux polymères dépendant de la température et de la fréquence : morphologiques, mécaniques, thermiques, et électriques.

Considérons dans un premier temps la sollicitation électrique et la réponse mécanique sous une condition donnée pour tous les polymères isolants. Il s'effectue en général un équilibre entre la contrainte électrostatique quadratique induite et la contrainte mécanique ; c'est le cas pour les "élastomères diélectriques" qui ne sont pas polarisables et qui présentent des déformations induites par des contraintes électrostatiques localisées sur les électrodes, appelées souvent contrainte de Maxwell : cet effet est extrinsèque au polymère. En revanche, si la polarisation du polymère n'est pas négligeable, d'autres contributions électromécaniques telles que la piézoélectricité ou l'électrostriction, variant respectivement linéairement et de façon quadratique avec le champ électrique appliqué, sont à considérer : il s'agit alors d'effets intrinsèques à ces matériaux. Celles-ci dépendent de l'arrangement structural des unités répétitives, de la morphologie et de la possibilité de conserver une polarisation rémanente des phases cristallines.

La piézoélectricité ne se produit que dans certains polymères très cristallins avec un arrangement asymétrique des unités dipolaires pouvant créer une telle polarisation rémanente. Les polymères peuvent présenter un autre comportement électromécanique, cette fois quadratique, qui est l'électrostriction, où il n'y a pas de polarisation rémanente. On les appelle polymères électrostrictifs. Dans le cas d'un polymère polaire semicristallin, les deux comportements peuvent coexister.

Les élastomères polyuréthanes sont des candidats intéressants en tant que polymères électroactifs (EAPs) pour l'application dans des systèmes microélectroniques mécaniques (MEMS). Nous avons montré que le comportement de ces polymères était majoritairement électrostrictif.

❖ *Procédé d'élaboration.*

Afin d'élaborer un échantillon sous forme de film mince d'une dizaine de microns d'épaisseur avec une précision de l'ordre du micron, nous avons repris le savoir-faire du LGEF basé sur l'utilisation d'un solvant. Ainsi, les films ont été d'abord préparés avec une tournette ou « spin-coating ». Mais la nécessité de pouvoir préparer des films à épaisseur bien contrôlée nous a conduit à acquérir un matériel spécifique pour les mettre en œuvre (applicateur étalonné pour « film-casting »). Une optimisation du protocole expérimental a permis de préparer des solutions de faible volume avec un contrôle de la viscosité via la concentration de la solution en polymère et par conséquent un bon contrôle de l'épaisseur.

❖ *Polyuréthane électroactif : caractérisation, mise en évidence de l'électrostriction, et modélisation.*

L'objectif de cette partie de notre travail est de relier la microstructure des matériaux que nous utilisons et leur comportement électromécanique. Il existe essentiellement des approches empiriques, insuffisantes pour pouvoir optimiser les matériaux. Nous savons que les polyuréthanes que nous utilisons pour leur efficacité, sont en fait des copolymères à bloc non miscibles entre eux et ont la particularité de présenter une séparation de phases en domaines riches en segments rigides très polaires et en domaines riches en segments souples moins polaires.

Dans *le chapitre III*, nous avons étudié trois polyuréthanes présentant trois taux de segments différents : Estane 58888 NAT 021 (PU88A), Estane X-4977 NAT 039 (PU75A), et Estane ETE60DT3 NAT 022 (PU60D). Ces trois polyuréthanes possèdent peu de phases cristallines.

Il ressort des comparaisons entre ces trois PU, les points suivants :

- les domaines rigides jouent le rôle de nœuds de réticulation des chaînes polymères, ce qui confère au polymère un comportement élastomère à température ambiante. A titre d'exemple, le PU60D, contenant le plus de segments rigides se déforme le moins sous champ électrique. En revanche, le PU75A présente la déformation la plus forte ;
- le couplage électromécanique semble lié essentiellement à la présence de gradients de champ électrique au sein du matériau, gradients eux-mêmes issus des hétérogénéités découlant de la séparation de phase. L'utilisation d'un modèle simple semble corroborer ce scénario, en conduisant à des ordres de grandeur du coefficient apparent d'électrostriction cohérents avec l'expérience. On confirme aussi que l'effet extrinsèque de Maxwell est complètement négligeable dans le comportement électromécanique global ;

- La séparation de phase est un phénomène cinétique. A partir de solutions homogènes, elle se produit lors de l'évaporation du solvant, et son état final résulte probablement de la compétition entre l'évolution du potentiel chimique et l'augmentation de la viscosité dans l'étape de séchage des films.

❖ *Influence de l'épaisseur des films sur la microstructure, les propriétés mécaniques, électriques et l'activité électromécanique*

Dans le chapitre IV, nous avons mis en évidence l'effet de l'épaisseur sur les propriétés des films en étudiant le comportement de films d'épaisseurs différentes comprises entre 10 et 200 μm préparés à partir d'une même solution de polymère. L'observation des faciès de fracture des films en microscopie à balayage montre une morphologie microstructurale de type bicouche, avec une couche supérieure comprise entre 20 et 30 μm .

Cette observation est certainement liée au mécanisme de séparation de phase évoqué ci-dessus. L'évaporation du solvant se fait plus rapidement au voisinage de la surface des films, ne laissant pas assez de temps pour la séparation de phase soit complète. La couche supérieure correspondrait à une séparation de phase non complète ("phase mixte").

En analysant à la fois, l'évolution de la rigidité mécanique et la constante diélectrique en fonction de l'épaisseur totale des films, sur la base d'une hypothèse de film bicouche, nous avons trouvé que la couche de "phase mixte" proche de la surface à l'air libre présentait une épaisseur de l'ordre de 20 μm pour nos conditions de préparation de films, en cohérence avec les observations en microscopie électronique.

Pour les trois types de PUs, les films les plus épais présentent les plus grands coefficients apparents électrostrictifs mais la saturation en déformation intervient pour un champ électrique plus faible. Par contre, le film mince conserve bien son activité électromécanique jusqu'à un champ électrique très fort avec une valeur de déformation à saturation très élevée.

Cependant, le phénomène de saturation de l'activité électromécanique reste difficile à interpréter.

❖ *Amélioration de la performance électromécanique du Polyuréthane, par l'incorporation de nanoparticules conductrices : Noir de carbone et Nanotubes de carbone multi-parois fonctionnalisés avec des groupements carboxyliques.*

Dans le but d'augmenter encore l'efficacité du couplage électromécanique, (chapitre V), nous avons élaboré deux systèmes de composites à base de PU88A et de nanoparticules de noir de carbone ou de nanotubes de carbone multi-parois, fonctionnalisés avec des groupements carboxyliques. Ces

deux types de nanoparticules ont été assez bien dispersés dans le solvant DMF. Cependant, l'étude des coefficients de miscibilité montrent que l'évaporation du solvant pourrait engendrer une ré-agglomération partielle des particules, notamment dans le cas des nanotubes de carbone.

Pour des films d'une épaisseur voisine de 50 μm , les deux types de nanoparticules conductrices renforcent mécaniquement la matrice élastomère et augmentent la conductivité électrique avec un seuil de percolation (transition isolant-conducteur) pour un taux de particules proche de 1,25% vol, similaire pour les deux systèmes composites. En dessous de ce seuil, la constante diélectrique des composites augmente assez fortement à fraction croissante de particules. En conséquence, l'activité électromécanique est nettement améliorée : les valeurs du coefficient apparent d'électrostriction atteignent 3 fois celle du PU88A pur.

Perspectives

Les résultats obtenus sur l'élastomère polyuréthane électrostrictif ont montré une relation forte entre les propriétés et la microstructure. De plus, l'incorporation de nanoparticules conductrices a permis une amélioration des performances électromécaniques. Suite à ces études, on peut imaginer les perspectives sont les suivantes :

- ❖ pour ce qui concerne les matrices polymères hétérogènes, expliciter et analyser plus précisément les mécanismes du comportement électrostrictif des matériaux polyphasés et structurés par une modélisation théorique et simulation numérique. On pourrait ainsi modéliser les performances électromécaniques à partir de la morphologie microstructurale du polyuréthane primitif, en fonction notamment de l'état de séparation de phases des PU copolymères à bloc ;
- ❖ pour ce qui concerne les matériaux composites, (i) stabiliser les nanoparticules dispersées dans la solution visqueuse pour éviter la ré-agglomération et pour prolonger la durée de vie de la solution préparée, et (ii) modéliser les forces électrostatiques qui se développent entre particules conductrices, en prenant en compte le rôle des matrices hétérogènes (voir ci-dessus). L'amélioration des matériaux nanocomposites pourrait passer par :
 - le choix de nanoparticules fonctionnalisées ayant une solubilité proche de celle de la matrice polymère et/ou du solvant,
 - le choix d'un solvant approprié capable de disperser les nanoparticules concernées et de maintenir leur état de dispersion pour une longue durée. L'utilisation de deux solvants miscibles, le premier pour dissoudre la matrice polymère et l'autre pour disperser les nanoparticules pourrait être une solution. L'utilisation d'agents tensioactifs pour stabiliser la dispersion de nanoparticules, pourrait être aussi une piste intéressante. Cependant il faudra étudier les conséquences de l'ajout de tels agents sur la morphologie microstructurale et sur les propriétés finales du composite obtenu, et notamment les propriétés électriques.
- ❖ Pour ce qui concerne les applications technologiques, l'intégration de ces matériaux optimisés dans des actionneur électromécaniques de type diaphragme, par exemple, pour des applications microfluidiques (micro-valves), etc.

Liste des symboles

| | |
|----------|---|
| A | Surface |
| C | Condensateur |
| d | Coefficient piézoélectrique, Distance de microdomaines |
| D | Déplacement diélectrique |
| E | Champ électrique |
| F | Force |
| f | Fraction volumique |
| f_c | Seuil de percolation |
| G | Module de cisaillement |
| I | Intensité |
| k | Constante pour des calculs, Facteur de couplage électromécanique |
| k_B | Constante de Boltzmann |
| k_{CK} | Constante de Couchman-Karasz |
| k_{GT} | Constante de Gordon-Taylor |
| L | Longueur |
| M | Coefficient apparent de déformation électromécanique due à l'électrostriction et/ou l'électrostatique, Mass molaire |
| n | Nombre molaire, Nombre de nœuds de réticulation par unité de volume |
| P | Polarisation |
| p | Pression |
| Q | Coefficient électrostrictif absolu, Fluctuation de densité électronique |
| q | Exposant critique de la théorie de percolation pour la constante diélectrique, Magnitude du vecteur de diffusion, Charge électrique |
| r | Exposant critique de la théorie de percolation pour le facteur de perte diélectrique |
| S | Déformation mécanique |
| s | Compliance élastique |
| S_E | Déformation électrostrictive |
| S_M | Déformation électrostatique |
| t | Exposant critique de la théorie de percolation pour la conductivité volumique, Temps |
| T | Température |
| T_c | Température de cristallisation |
| T_g | Température de transition vitreuse |
| T_m | Température de fusion |
| u | Densité d'énergie |
| U | Energie |
| V | Voltage électrique |
| w | Fraction massique |
| W_g | Densité d'énergie élastique massique |

| | |
|-----------------|--|
| W_v | Densité d'énergie élastique volumique |
| X_c | Degré de cristallinité |
| Y | Module d'Young |
| z | Epaisseur |
| δ | Indice de perte, Facteur de solubilité |
| ΔC_p | Variation de capacité calorifique |
| ΔH | Enthalpie |
| ε_0 | Permittivité du vide: $8,854 \times 10^{-12}$ F/m |
| ε_r | Permittivité relative ou Constante diélectrique |
| θ | Angle |
| λ | Facteur de changement dimensionnel |
| ρ | Masse volumique |
| σ | Conductivité électrique, Contrainte |
| σ_M | Contrainte de Maxwell |
| ν | Coefficient de Poisson |
| φ | Facteur de forme, Fraction de concentration du champ |
| χ | Susceptibilité diélectrique |

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [Abb2008] S. Abbott and C. M. Hansen, Hansen solubility parameters in practice, Hansen-solubility.com, Steven Abbott and Charles Hansen, 2008.
- [Abo1982] S. Abouzahr, G. L. Wilkes, and Z. Ophir, Structure-property behavior of segmented polyether-MDI-butanediol based urethanes: effect of composition ratio, *Polymer*, vol. 23, p. 1077-1086, 1982.
- [Acc1999] J. V. Accorsi, The impact of carbon black morphology and dispersion on the weatherability of polyethylene, *Internantional Wire & Cable Symposium*, Atlantic City, 8 pp., 1999.
- [Ahn1999] S. Ahn, Y. Kim, K. J. Kim, T. H. Kim, H. Lee and M. H. Kim, Development of high capacity, high rate lithiu; ion batteries utilizing metal fiber conductive additives, *J. Power Source*, vol. 81-82, p. 896-901, 1999.
- [All2002] A. Allaoui, S. Bai, H. M. Cheng, and J. B. Bai, Mechanical and electrical properties of a MWNT/epoxy composite, *Comp. Sci. & Tech.*, vol. 62, p. 1993-1998, 2002.
- [Als2008] M. H. Al-Saleh and U. Sundararaj, An innovation method to reduce percolation threshold of carbon black filled immiscible polymer blends, *Composite: Part A*, vol. 39, p. 284-293, 2008.
- [And1986] R. A. Anderson, Mechanical stress in a dielectric solid form a uniform electric field, *Phys. Rev. B.*, vol. 33(2), p. 1302-1307, 1986.
- [Ang2003] C. Ang, Z. Yu and L. E. Cross, Electrostrictive and dielectric properties of stretched poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymers at cryogenic temperatures, *App. Phys. Lett.*, vol. 83(9), p. 1821-1823, 2003.
- [Arl2008] B. F. d'Arlas, L. Rueda, K. de la Caba, I. Mondragon, and A. Eceiza, Microdomain Composition and Properties Differences of Biodegradable Polyurethanes Based on MDI and HDI, *Polym. Eng. & Sci.*, vol. 48, p. 519-529, 2008.
- [Ass1977] R. A. Assink, The study of domain structure in polyurethanes by nuclear magnetic resonance, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, vol 15(1), p. 59-69, 1977
- [Bai2000] Y. Bai, Z.-Y. Cheng, V. Bharti, H. S. Xu, and Q. M. Zhang, High-dielectric-constant ceramic-powder polymer composites, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 76(25), 3804-3806, 2000.
- [Baj1996] E. G. Bajsic, V. Rek, A. Sendijarevic, V. Sendijarevic, and K. C. Frish, The effect of different molecular weight of soft segments in polyurethanes on photooxidative stability, *Polym. Degrad. & Stab.*, vol. 52, p. 223-233, 1996.
- [Bal1987] I. Balberg, Tunneling and nonuniversal conductivity in composite materials, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 59(12), p. 1305-1308, 1987.
- [Bar2000a] Y. Bar-Cohen and S. Leary, Electroactive polymers as artificial muscles changing robotics paradigms, *National Space and Missile Materials Symposium*, San Diego, California, 2000.
- [Bar2000b] Y. Bar-Cohen, Electroactive polymers as artificial muscles-capabilities, potentials and challenges, *Hanbook on Biomimetics*, Ch. Ed.: Y. Osada, Chp. 8: Motion, NTS Inc., 2000, 13 p.
- [Bar2002] Y. Bar-Cohen, Biologically Inspired Robots as Artificial Inspectors, *SPIE: Smart Structures and Materials Symposium*, NDE Conference, 2002 march, San Diego, CA, 2002, 8 p.
- [Bar2011] A. K. Barick and D. K. Tripathy, Preparation, characterization and properties of acid functionalized multi-walled carbon nanotube reinforced thermoplastic polyurethane nanocomposites, *Mate. Sci. & Eng. B*, vol. 176(18), p. 1435-1447, 2011.
- [Bat2009] A. Battisti, A. A. Skordos, and I. K. Partridge, Monitoring dispersion of carbon nanotubes in a thermosetting polyester resin, *Comp. Sci. & Tech.*, vol. 69, p. 1516-1520, 2009.
- [Bau2009] W. Bauhofer and J. Z. Kovacs, A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites, *Comp. Sci. & Tech.*, vol. 69, p. 1486-1498, 2009.
- [Bel2008] J. M. Bell, R. G. S. Goh, E. R. Waclawik, M. Giulianini, and N. Motta, Polymer-carbon nanotube composites: Basic science and applications, *Materials Forum*, vol. 32, p. 144-152, 2008.

- [Ber2009] S. D. Bergin, Z. Sun, D. Rickard, P. V. Streich, J. P. Hamilton and J. N. Coleman, Multicomponent Solubility Parameters for Single-Walled Carbon Nanotube – Solvent Mixtures, *ACS Nano*, vol. 3(8), p. 2340 – 2350, 2009.
- [Bha2000] V. Bharti, H. S. Xu, G. Shanthi, Q. M. Zhang, and K. Liang, Polarization and structural properties of high-energy electron irradiated poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymer films, *J. Appl. Phys.*, vol. 87(1), p. 452-461, 2000.
- [Bie2010] K. Bielicka-Daszkiwicz, A. Voelkel, M. Pietrzynska, K. Heberger, Role of Hansen solubility parameters in solid phase extraction, *J. Chroma. A*, vol. 1217, p. 5564-5570, 2010.
- [Bla1981] J. Blackwell and M. R. Nagarajan, Conformational analysis of poly(MDI-butandiol) hard segment in polyurethane elastomers, *Polymer*, vol. 22, p. 202-208, 1981.
- [Bla1982] J. Blackwell, M. R. Nagarajan, and T. B. Hoitink, Structure of polyurethane elastomers: effect of chain extender length on the structure of MDI/diol hard segments, *Polymer*, vol. 23, p. 950-956, 1982.
- [Boi1991] G. Boiteux, G. Seytre, L. Cuve, and J.-P. Pascault, Dielectric studies of segmented polyurethanes based on polyolefine: relations between structure and dielectric behaviour, *J. Non-Crystallin Solids*, vol. 131-133, p. 1131-1135, 1991.
- [Bok2007] L. Bokobza, Multiwall carbon nanotube elastomeric composites: A review, *Polymer*, vol. 48, p. 4907-4920, 2007.
- [Bon1979] R. Bonart, Thermoplastic elastomers, *Polymer*, vol. 20, p. 1389-1403, 1979.
- [Bor1982] L. Born, H. Hespe, J. Crone, and K. H. Wolf, The physical crosslinking of polyurethanes elastomers studies by X-ray investigation of model urethanes, *Colloid & Polymer Sci.*, vol. 260, p. 819-828, 1982.
- [Bot1978] C. J. F. Böttcher and P. Bordewijk, *Theory of Electric Polarization*, 2nd edition, Elsevier Press, New York, 1978.
- [Bro2008] W. Brostow, R. Chiu, I. M. Kalogeras, and A. Vassilikou-Dova, Prediction of glass transition temperatures: Binary blends and copolymers, *Mat. Let.*, vol. 62, p. 3152-3155, 2008.
- [Bur1984] J. Burke, *Solubility Parameters: Theory and Application*, The Book and Paper Group: Annual, The American Institute for Conservation, vol. 3, 1984, [en ligne]. Disponible sur : <<http://cool.conservation-us.org/coolaic/sg/bpg/annual/v03/bp03-04.html>> (consulté le 26.10.2011).
- [Cab] Carbot Corporation, Bulk density and True density of Carbon black, 2009.
- [Cai2006] W.-Z. Cai, S.-T. Tu, J.-M. Gong, A Physically Based Percolation Model of the Effective Electrical Conductivity of Particle Filled Composites, *Journal of Composite Materials*, vol. 40(23), p. 2131-2142, 2006.
- [Cam1982] Y. Camberlin, J. P. Pascault, M. Letoffe, P. J. Claudy, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, vol. 20, p.383, 1982
- [Cam2004] C. G. Cameron, R. S. Underhill, M. Rawji, and J. P. Szabo, Conductive filler-elastomer composites for Maxwell stress actuator applications, *Smart Structure and Materials 2004; Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD)*, SPIE, vol. 5385, p. 51-59, 2004
- [Car2008a] F. Carpi, D. DeRossi, R Kornbluh, R. Pelrine, P. Sommer-Larsen, *Dielectric Elastomers as Electromechanical Transducers*, Elsevier, 2008
- [Car2008b] F. Carpi, G. Gallone, F. Galantini, and D. De Rossi, Silicone-Poly(hexylthiophene) Blends as Elastomers with Enhanced Electromechanical Transduction Properties, *Adv. Funct. Mater.*, vol. 2008, p. 235-241, 2008.
- [Cav2011] J.-Y. Cavaillé, Physical Modeling of the Electromechanical Behavior of unfilled Polymers, 8e International Conférence on Fluid Science, 7-9 Novembre 2011, Sendai, Japon ; Gildas Diguët, Agnès Bogner, Jean-Marc Chenal & Jean-Yves Cavaillé, soumis, 2011.
- [Cha1998] S. L. Chang, T. L. Yu, C. C. Huang, W. C. Chen, K. Linliu, and T. L. Lin, Effect of polyester side-chains on the phase segregation of polyurethanes using small-angle X-ray scattering, *Polymer*, vol. 39(15), p. 3479-3489, 1998.

- [Cha2009] A. N. Chakoli, J. Wan, J. T. Feng, M. Amirian, J. H. Sui, and W. Cai, Functionlization of multiwalled carbon nanotubes for reinforcing of poly(L-lactide-co-E-caprolactone) biodegradable copolymers, *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 256, p. 170-177, 2009.
- [Che1982] K. K. Chee and R. J. Farris, Kinetics of phase separation in segmented polyurethanes, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 29, 1982
- [Che1983] C. H. Y. Chen, R. M. Briber, E. L. Thomas, M. Xu, and M. J. MacKnight, Structure and morphology of segmented polyurethanes: 2. Influence of reactant incompatibility, *Polymer*, vol. 24, p. 1333-1340, 1983.
- [Che1986] C. H. Y. Chen-Tsai, E. L. Thomas, W. J. MacKnight, and N. S. Schneider, Structure and morphology of segmented polyurethanes: 3. Electron microscopy and small angle X-ray scattering studies of amorphous random segmented polyurethanes, *Polymer*, vol. 27, p. 659-666, 1986.
- [Chr2005] R. M. Christensen, *Mechanics of Composite Materials*, Dover Publications, 2005.
- [Chu1992] B. Chu, T. Gao, Y. Li, J. Wang, C. R. Desper, and C. A. Byrne, Microphase Separation Kinetics in Segmented Polyurethanes: Effects of Soft Segment Length and Structure, *Macromolecules*, vol. 25, p. 5724-5729, 1992.
- [Cle1968] G. A. Clegg, D. R. Gee, T. P. Melia, and A. Tyson, Thermodynamics of Polymerization of Heterocyclic Compounds II - The Heat Capacity, Entropy, Enthalpy and Free Energy of Polytetrahydrofuran, *Polymer*, vol. 9, p. 501-511, 1968.
- [Col1988] M. M. Coleman, D. J. Skrovanek, J. Hu, and P. C. Painter, Hydrogen bonding in polymer blends. 1. FTIR studies of urethane-etherblends, *Macromolecules*, vol. 21(1), p. 59-65, 1988.
- [Cou1978a] P. R. Couchman and F. E. Karasz, A Classical Thermodynamic Discussion of the Effect of Composition on Glass-Transition Temperatures, *Macromolecules*, Vol. 11(1), p. 117-119, 1978.
- [Cou1978b] P. R. Couchman, Compositional variation of glass-transition temperatures: 2. Application of the thermodynamic theory to compatible polymer blends, *Macromolecules*, vol. 11(6), p. 1156-1161, 1978.
- [Cuv1992] L. Cuvé, J.-P. Pascault, and G. Boiteux, Synthesis and properties of polyurethanes based on polyolefin: 2. Semicrystalline segmented polyurethanes prepared under heterogeneous or homogeneous synthesis conditions, *Polymer*, vol. 33, p. 3957-3967, 1992.
- [Dal2006] F. Dalmas, R. Dendievel, L. Chazeau, J.-Y. Cavaille, and C. Gauthier, Carbon nanotube-filled polymer composites. Numerical simulation of electrical conductivity in three-dimensional entangled fibrous networks, *Acta Mater.*, vol. 54, p. 2923-2931, 2006.
- [Dan2003] Z.-M. Dang, L.-Z. Fan, Y. Shen, C.-W. Nan, Dielectric behavior of novel three-phase MWNTs/BaTiO₃/PVDF composites, *Mater. Sci. & Eng. B*, vol. 103(2), p. 140-144, 2003.
- [Dan2007] Z.-M. Dang, L. Wang, Y. Yin, Q. Zhang, and Q.-Q. Lei, Giant Dielectric Permittivities in Functionalized Carbon-Nanotube/Electroactive-Polymer Nanocomposites, *Adv. Mater.*, vol. 19, p. 852-857, 2007.
- [Dat2008] V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou, I. Kallitsis, and C. Galiotis, Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes, *Carbon*, vol. 46, p. 833-840, 2008.
- [Dek2010] H. Deka, N. Karak, R. D. Kalita, and A. K. Buragohain, Biocompatible hyperbranched polyurethane/multi-walled carbon nanotube composites as shape memory materials, *Carbon*, vol. 48, p. 2013-2022, 2010.
- [Dia2005a] I. Diaconu and D. Dorohoi, Properties of polyurethane thin films, *J. Optoelec. & Adv. Mat.*, vol. 7(2), p. 921-924, 2005.
- [Dia2005b] I. Diaconu, A. David, and D.-O. Dorohoi, An Experimental Investigation of Electroactive Polyurethane, *J. Optoelec. & Adv. Mat.*, vol. 7(6), p. 2797-2801, 2005.
- [Dia2008] I. Diaconu, D.-O. Dorohoi, and C. Ciobanu, Electromechanical response of polyurethane films with different thickness, *Rom. Journ. Phys.*, vol. 53(1-2), p. 91-97, 2008.
- [Dig2009] G. Diguët, E. Beaugnon, J.Y. Cavaillé, From dipolar interactions of a random distribution of ferromagnetic particles to magnetostriction, *Journal Of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 321, p. 396-401, 2009.

- [Dig2010] G. Diguët, Huge magnetostriction of magneto-rheological composite, Thèse Université de Grenoble (CRETA Grenoble et MATEIS INSA de Lyon), 2010, 178 p.
- [Dow1969] Dow Chemical Company, Dielectric constants of MDI-Based isocyanates, Report No. 69-22, Rutherford Research Products Company, 1969.
- [Dub2001] J.-C. Dubois, Propriétés diélectriques des plastiques, Techniques de l'Ingénieur. [en ligne] Disponible sur : <<http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/plastiques-et-composites-ti100/proprietes-dielectriques-des-plastiques-am3140/>> (consulté le 20.10.2011).
- [Dub1980] J.-E. Dubois, P.-C. Lacaze, and G. Tourillon, Electrical properties of electrochemically prepared thin polytetrahydrofuran films I: Characterization under A.C. conditions, Thin Solid Films, vol. 65, p. 83-90, 1980.
- [Ece2008] A. Eceiza, M. D. Martin, K. de la Caba, G. Kortaberria, N. Gabilondo, M. A. Corcuera, and I. Mondragon, Thermoplastic Polyurethane Elastomers Based on Polycarbonate Diols With Different Soft Segment Molecular Weight and Chemical Structure: Mechanical and Thermal Properties, Polym. Eng. & Sci., p. 297-306, 2008.
- [Ehr1989] F. Ehrburger-Dolle, S. Misono, and J. Lahaye, Characterization of the Agregate Void Structure of Carbon Blacks by thermoporometry, J. Coll. & Interf. Sci., vol. 135(2), p. 468-484, 1990.
- [Eit2006] A. Eitan, F. T. Fisher, R. Andrews, L. C. Brinson, and L. S. Schadler, Reinforcement mechanisms in MWCNT-filled polycarbonate, Comp. Sci. & Tech., vol. 66, p. 1162-1173, 2006.
- [Eli2008] A. Elidrissi, O. Krim, and S. Ousslimane, Effect of sequence concentrations on segmented polyurethanes properties, Pigment & Resin Technology, vol. 37(2), p. 73-79, 2008.
- [Est] Estane, Technical information, Estane® thermoplastic polyurethanes, Lubrizol Inc.
- [Etz2000] K. F. Etzold, Ferroelectric and Piezoelectric Materials, The Electrical Engineering Handbook, CRC Press LLC, 2000.
- [Eur1999] S. Eury, R. Yimnirun, V. Sundar, P. J. Moses, S.-J. Jang, R. E. Newnham, Converse electrostriction in polymers and composites, Mat. Chem. And Phys., vol. 61, p. 18-23, 1999.
- [Ezq1990] T. A. Ezquerro, M. Kulesza, C. Santa Cruz, and F. J. Balta-Calleja, Charge transport in polyethylene-graphite composite materials, Adv. Mater., vol. 2, p. 597-600, 1990.
- [Fer1980] J. D. Ferry, Viscoelastic Properties of Polymers, 3e édition, New York : Ed. J. Wiley, 1980.
- [Fer2007] N. Ferrell and D. Hansford, Fabrication of micro- and nanoscale polymer structures by soft lithography and spin dewetting, Macromol. Rapid Commun., vol. 28, p. 966-971, 2007.
- [Fla1999a] L. Fladin, T. Prasse, R. Schueler, K. Schulte, W. Bauhofer, and J.-Y. Cavaille, Anomalous percolation transition in carbon-black-epoxy composite materials, Phys. Rev. B., vol. 59(22), p. 14349-14355, 1999.
- [Fla1999b] L. Fladin, M. Verdier, B. Bouterin, Y. Brechet, and J.-Y. Cavaille, A 3-D Numerical Simulation of AC Electrical Properties of Short Fiber Composites, J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys., vol. 37, p. 805-814, 1999.
- [Fla2000] L. Fladin, G. Bidan, Y. Brechet, J.-Y. Cavillé, New nanocomposite materials made of an insulating matrix and conducting fillers: processing and properties, Polym Compos, vol. 21(2), p. 165-174, 2000.
- [Fla2001] L. Fladin, A. Hiltner, and E. Baer, Interrelationships between electrical and mechanical properties of a carbon black-filled ethylene-octane elastomer, Polymer, vol. 42, p. 827-838, 2001.
- [Fox1956] T. G. Fox, Influence of diluent and copolymer composition on the glass temperature of a polymer system, Bull. Am. Phys. Soc., vol. 1, 1956
- [Fro2003] M. D. Frogley, D. Ravich, and H. D. Wagner, Mechanical properties of carbon nanoparticle-reinforced elastomers, Comp. Sci. & Tech., vol. 63, p. 1647-1654, 2003.
- [Fu2009] M. Fu, Y. Yu, J. J. Xie, L. P. Wang, M. Y. Fan, S. L. Jiang, and Y. K. Zeng, Significant influence of film thickness on the percolation threshold of multiwall carbon nanotubes/low density polyethylene composite films, Appl. Phys. Lett., vol. 94, 3 pp., 2009.

- [Fuk2000] E. Fukada, History and Recent Progress in Piezoelectric Polymers, IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control, vol. 47, p. 1277-1290, 2000.
- [Fun2007] A. Funck and W. Kaminsky, Polypropylene carbon nanotube composites by in situ polymerization, Comp. Sci. & Tech., vol. 67, p. 906-915, 2007.
- [Fur1989] T. Furukawa, Ferroelectric properties of vinylidene fluoride copolymers, Phase Transitions, vol. 18(3-4), p. 143-211, 1989.
- [Gal2007] 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, Mate. Sci. & Eng. C, vol. 27, p. 110-116, 2007.
- [Gao2000] Q. Gao and J. I. Scheinbeim, Dipolar intermolecular interactions, structural development, and electromechanical properties in ferroelectric polymer blends of nylon-11 and poly(vinylidene fluoride), Macromolecules, vol. 33(20), p. 7564-7572, 2000.
- [Goo1991] G. Goodman, *In* : R.C. Buchanan (Ed.), Ceramic Capacitor Materials in Ceramic Materials for Electronics, 2nd ed., Marcel Dekker, New York, pp. 69-128, 1991.
- [Gor1952] M. Gordon, J. S. Taylor, Ideal copolymers and the second-order transitions of synthetic rubbers. I. Non-crystalline copolymers, J. Appl. Chem., vol. 2, p. 493-500, 1952.
- [Gou2007] N. C. Goulbourne, E. M. Mockensturm, and M. I. Frecker, Electro-elastomers: Large deformation analysis of silicone membranes, Inter. J. Sol. & Str., vol. 44, p. 2609-2626, 2007.
- [Gre1999] R. Gregorio Jr. and E. M. Ueno, Effect of crystalline phase, orientation and temperature on the dielectric properties of poly(vinylidene fluoride) (PVDF), J. Mat. Sci., vol. 34, p. 4489-4500, 1999.
- [Gui2003] F. M. Guillot, E. Balizer, Electrostrictive effect in polyurethanes, J. Appl. Poly. Sci., vol. 89(2), p. 399-404, 2003.
- [Gui2006] B. Guiffard, L. Seveyrat, G. Sebald, D. Guyomar, Enhanced electric field-induced strain in non-percolative carbon nanopowder/polyurethane composites, Journal of Physics D: Applied Physics, vol. 39, p. 3053-3057, 2006
- [Gui2009] B. Guiffard, D. Guyomar, L. Seveyrat, Y. Chowanek, M. Bechelany, D. Cornu, P. Miele., Enhanced electroactive properties of polyurethane films loaded with carbon-coated SiC nanowires, Journal of Physics D: Applied Physics, vol. 42, p. 055503 (6pp), 2009.
- [Guo2009] Z. Guo, S.-E. Lee, H. Kim, S. Park, H. T. Hahn, A. B. Karki, and D. P. Young, Fabrication, characterization and microwave properties of polyurethane nanocomposites reinforced with iron oxide and barium titanate nanoparticles, Acta Mat., vol. 57, p. 267-277, 2009.
- [Gut1945] E. Guth, Theory of Filler Reinforcement, J. Appl. Phys., vol. 16(1), p. 20-25, 1945.
- [Guy2009a] D. Guyomar, L. Lebrun, C. Putson, P.-J. Cottinet, B. Guiffard, and S. Muensit, Electrostrictive energy conversion in polyurethane nanocomposites, J. Appl. Phys., vol. 106, p. 014910/ 1-9, 2009.
- [Guy2009b] D. Guyomar, D. F. Matei, B. Guiffard, Q. Le, and R. Belouadah, Magnetolectricity in polyurethane films loaded with different magnetic particles, Mat. Let., vol. 63, p. 611-613, 2009.
- [Guy2011a] D. Guyomar, P.-J. Cottinet, L. Lebrun, C. Putson, K. Yuse, M. Kunda, and Y. Nishi, The compressive electrical field electrostrictive coefficient M33 of electroactive polymer composites and its saturation versus electrical field, polymer thickness, frequency, and fillers, Polym. Adv. Tech., 5 pp., 2011.
- [Guy2011b] D. Guyomar, K. Yuse, and M. Kunda, Thickness effect on electrostrictive polyurethane strain performance: A. three-layer model, Sensors & Actuators A, vol. 168, p. 307-312, 2011.
- [Ha2007] M. L. P. Ha, B. P. Grady, G. Lolli, D. E. Resasco, and W. T. Ford, Composites of Single-Walled Carbon Nanotubes and Styrene-Isoprene Copolymer Latices, Macromol. Chem. Phys., vol. 208, p. 446-456, 2007.
- [Hae1999] G. H. Haertling, Ferroelectric Ceramics: History and Technology, J. Am. Ceram. Soc., vol. 82, p.797-818, 1999.
- [Hag2006] R. Hagenmueller, F. Du, J. E. Fischer, K. I. Winey, Interfacial in situ polymerization of single wall carbon nanotube/nylon 6,6 nanocomposites, Polymer, vol. 47, p. 2381-2388, 2006.

- [Hal2005] A. Hall, M. Allahverdi, E. K. Akdogan, and A. Safari, Piezoelectric/electrostrictive multimaterial PMN-PT monomorph actuators, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 25, p. 2991-2997, 2005.
- [Han2004] C. M. Hansen, Polymer additives and solubility parameters, *Prog. Org. Coat.*, vol. 51, p. 109 – 112, 2004.
- [He2008] F. He, J. Fan, and S. Lau, Thermal, mechanical and dielectric properties of graphite reinforced poly(vinylidene fluoride) composites, *Polym. Test.*, vol. 27, p. 967-970, 2008.
- [Hei1995] M. F. Heithaus, J. K. Foster, Effect of carbon black physical form on dispersion rate, Special Blacks Division Cabot Corporation, 4th Inter. Exh. Paint Inds. Suppl., Sao Paulo, Brazil, 1995.
- [Hei2002] G. Heinrich, M. Kluppel, and T. A. Vilgis, Reinforcement of elastomers, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 6, p. 195-203, 2002.
- [Hen1979] G. Henrici-Olivé and S. Olivé, Molecular interactions and macroscopic properties of polyacrylonitrile and model substances, *In* : *Adv. Polym. Sci.: Chemistry*, Springer Berlin, vol. 32, p. 123-152, 1979.
- [Hu2004] J. W. Hu, S. G. Chen, M. Q. Zhang, M. W. Li, and M. Z. Rong, Low carbon black filled polyurethane composite as candidate for wide spectrum gas-sensing element, *Mat. Lat.*, vol. 58, p. 3606-3609, 2004.
- [Hu2011] Y. Hu, Y. Zhang, H. Liu, and D. Zhou, Microwave dielectric properties of PTFE/CaTiO₃ polymer ceramic composites, *Ceram. Int.*, vol. 37, p. 1609-1613, 2011.
- [Hua2004] C. Huand, Q. M. Zhang, G. deBotton, and K. Bhattacharya, All-organic dielectric-percolative three-component composite materials with high electromechanical response, *App. Phys. Lett.*, vol. 84, No. 22, 2004.
- [HvW] HvWiki, Dielectric Sphere in Electric Field, Dielectric sphere in uniform field, [en ligne]. Disponible sur : <http://wiki.4hv.org/index.php/Dielectric_Sphere_in_Electric_Field> (consulté le 20.10.2011)
- [Hwa1984a] K. K. S. Hwuang, S. B. Lin, S. Y. Tsay, and S. L. Cooper, Properties of polyurethane oligomeric blends versus high molecular weight block copolymers, *Polymer*, vol. 25, p. 947-955, 1984.
- [Hwa1984b] K. K. S. Hwang, G. Wu, S. B. Lin, and S. L. Cooper, Synthesis and Characterization of MDI-Butanediol Urethane Model Compounds, *J. Poly. Sci.: Polym. Chem. Edt.*, vol. 22, p. 1677-1697, 1984.
- [Inv] INVISTA™, Properties, Uses, Storage and Handling of INVISTA TERATHANE® PTMEG, Technical Information, INVISTA Inc.
- [Iru1999] L. Irusta and M. J. Fernandez-Berridi, Photooxidative behaviour of segmented aliphatic polyurethanes, *Polym. Deg. & Stab.*, vol. 63, p. 113-119, 1999.
- [Jag2001] K.-M. Jager and D. H. McQueen, Fractal agglomerates and electrical conductivity in carbon black polymer composites, *Polymer*, vol. 42, p. 9575-9581, 2001.
- [Jay1993] N. Jayasundere and B. V. Smith, Dielectric constant for binary piezoelectric 0-3 composites, *J. Appl. Phys.*, vol. 73(5), 2462, 1993.
- [Jay1995] A. C. Jayasuriya, S. Tasaka and N. Inagaki, Ferroelectric behaviour in an aromatic linear urethane, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 28, p. 1534-1536, 1995.
- [Kaj1970] T. Kajiyama, W. J. MacKnight, Thermal properties of polyurethanes. Enthalpies and entropies of fusion, *Polym. J.*, vol. 1(5), p. 548–554, 1970.
- [Kal2011] I. M. Kalogeras, A novel approach for analyzing glass-transition temperature vs. Composition patterns: Application to pharmaceutical compound + polymer systems, *Euro. J. Pharma. Sci.*, vol. 42, p. 470-483, 2011.
- [Kim2007] K. J. Kim, M. Mojarrad, and M. Shahinpoor, Chapter 4. Ionic Polyacrylonitrile Chemoelectromechanical Artificial Muscles/Nanomuscles, *In* : *Artificial Muscles, Applications of Advanced Polymeric Nanocomposites*, Taylor & Francis, p. 119–220, 2007.
- [Kli1997] D. J. Klingenber, M. J. Winokur, and S. L. Cooper, Electroactive Mechanisms in Polyurethane and Other Polymer Films, Departement of the Navy Office of Naval Research, Arlington, 4 pp., 1997.

- [Kob1983] J. T. Koberstein and R. S. Stein, Small-angle light scattering studies of macrophase separation in segmented polyurethane block copolymers, *Polymer*, vol. 25, p. 171-177, 1984.
- [Kob1986] J. T. Koberstein and T. P. Russell, Simulation SAXS-DSC Study of Multiple Endothermic Behavior in Polyether-Based Polyurethane Block Copolymers, *Macromolecules*, vol. 19, p. 714-720, 1986.
- [Kob1992] J. T. Koberstein and A. F. Galambos, Multiple Melting in Segmented Polyurethane Block Copolymers, *Macromolecules*, vol. 25, p. 5618-5624, 1992.
- [Koc2007] V. V. Kochervinskii, I. A. Malyshkina, G. V. Markin, N. D. Gavrilova, and N. P. Bessonova, Dielectric Relaxation in Vinylidene Fluoride-Hexafluoropropylene Copolymers, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 105, p. 1101-1107, 2007.
- [Koc2009] V. V. Kochervinskii, New Electrostriction Materials Based on Organic Polymers: A Review, *Crystallography Reports*, vol. 54, No. 7, p. 1146-1171, 2009.
- [Koe2005] H. Koerner, W. Liu, M. Alexander, P. Mirau, H. Dowty, and R. A. Vaia, Deformation-morphology correlations in electrically conductive carbon nanotube-thermoplastic polyurethane nanocomposites, *Polymer*, vol. 46, p. 4405-4420, 2005.
- [Kor2006] L. T. J. Korley, B. D. Pate, E. L. Thomas, and P. T. Hammond, Effect of the degree of soft and hard segment ordering on the morphology and mechanical behavior of semicrystalline segmented polyurethanes, *Polymer*, vol. 47, p. 3073-3082, 2006.
- [Kor2008] R. Kornbluh and R. Pelrine, High-performance acrylic and silicone elastomers, *Dielectric Elastomers as Electromechanical Transducers*, Chp. 4, p. 33-42, 2008
- [Kou1970] J. A. Koutsky, N. V. Hien and S. L. Cooper, Some results on electron microscope investigations of polyether-urethane and polyester-urethane block copolymers, *J Polym Sci: Part B: Polym. Lett.*, vol. 8, p. 353-359, 1970.
- [Kro2007] P. Krol, Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and application of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomers, *Prog. Mater. Sci.*, vol. 52, p. 915-1015, 2007.
- [Kwo2007] K. W. Kwok, S. T. Lau, C. K. Wong, and F. G. Shin, Effects of electrical conductivity on poling of ferroelectric composites, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 40, p. 6818-6823, 2007.
- [Lai2004] P. R. Laity, J. E. Taylor, S. S. Wong, P. Khunkamchoo, K. Norris, M. Cable, G. T. Andrews, A. F. Johnson, and R. E. Cameron, A review of small-angle scattering models of random segmented poly(ether-urethane) copolymers, *Polymer*, vol. 45, p. 7273-7091, 2004.
- [Lai2006] P. R. Laity, J. E. Taylor, S. S. Wong, P. Khunkamchoo, K. Norris, M. Cable, G. T. Andrews, A. F. Johnson, and R. E. Cameron, Morphological Changes in Thermoplastic Polyurethanes during Heating, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 100, p. 779-790, 2006.
- [Lam2004] K. S. Lam, Y. W. Wong, L. S. Tai, Y. M. Poon, and F. G. Shin, Dielectric and pyroelectric properties of lead zirconate titanate/polyurethane composites, *J. Appl. Phys.*, vol. 96(7), p. 3896-3899, 2004.
- [Lam2005] K. S. Lam, Y. W. Wong, L. S. Tai, Y. M. Poon, and F. G. Shin, Electrostriction of lead zirconate titanate/polyurethane composites, *J. Appl. Phys.*, vol. 97, p. 104112: 1-6, 2005.
- [Lap2005] A. Lapprand, Modification chimique de polyuréthanes thermoplastiques: Etude des réactions chimiques menant à l'autoréticulation et de la microorganisation physique, pour le contrôle des propriétés [en ligne], Thèse MATEIS. Lyon : INSA de Lyon, 2005, 230 p. Disponible sur : <<http://theses.insa-lyon.fr/publication/2005ISAL0074/these.pdf>> (consulté de 17.10.2011).
- [Lap2007] A. Lapprand, F. Mechin, and J.-P. Pascault, Synthesis and Properties of Self-Crosslinkable Thermoplastic Polyurethanes, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 105, p. 99-113, 2007.
- [Lau2007] H. Launay, C. M. Hansen and K. Almdal, Hansen solubility parameters for a carbon fiber/epoxy composite, *Carbon*, vol. 45, p. 2859-2865, 2007.
- [Leb2009] L. Lebrun, D. Guyomar, B. Guiffard, P.-J. Cottinet, C. Putson, The Characterisation of the harvesting capabilities of an electrostrictive polymer composite, *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 153(2), p. 251-257, 2009.
- [Lee2001] J.-Y. Lee and E.-J. Park, Synthesis of Novel Polyurethanes Containing Tricyanocyclopropyl Group

- as a Piezoelectric Chromophore and Their Properties, *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 22, p. 753-757, 2001.
- [Lee2005] H. Y. Lee, Y. Peng, and Y. M. Shkel, Strain-dielectric response of dielectrics as foundation for electrostriction stresses, *J. Appl. Phys.*, vol. 98, 074104-9 pp., 2005.
- [Lee2007] J. Lee, M. Kim, C. K. Hong, and S. E. Shim, Measurement of the dispersion stability of pristine and surface-modified multiwalled carbon nanotubes in various nonpolar and polar solvents, *Meas. Sci. Tech.*, vol. 18, p. 3707-3712, 2007.
- [LeG2011] T. Le Gall, Modélisation du phénomène d'électrostriction dans un polyuréthane : Rapport du Projet de Fin d'Etude, Département Science et Génie des Matériaux, INSA de Lyon, 2011, 52 p.
- [Leu1986] L. M. Leung and J. T. Koberstein, DSC annealing study of microphase separation and multiple endothermic behavior in polyether-based polyurethane block copolymers, *Macromolecules*, vol. 19, p. 706 – 713, 1986.
- [Li1990] C. Li and S. L. Cooper, Direct observation of the micromorphology of polyether polyurethanes using high-voltage electron microscopy, *Polymer*, vol. 31(1), p. 3-7, 1990.
- [Li1992] Y. Li, T. Gao, J. Liu, K. Linliu, C. R. Desper, and B. Chu, Multiphase structure of a segmented polyurethane : Effects of temperature and annealing, *Macromolecules*, vol. 25, p. 7365-7372, 1992.
- [Li1996] F. Li, J. Hou, W. Zhu, X. Zhang, M. Xu, X. Luo, D. Ma, and B. K. Kim, Crystallinity and Morphology of Segmented Polyurethanes with Different Soft-Segment Length, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 62, p. 631-638, 1996.
- [Li2004] J. Y. Li and N. Rao, Micromechanics of ferroelectric polymer-based electrostrictive composites, *J. Mech & Phys. Solids*, vol. 52, p. 591-615, 2004.
- [Li2008a] C. Li, E. T. Thostenson, and T.-W. Chou, Sensors and actuators based on carbon nanotubes and their composites: A review, *Comp. Sci. & Tech.*, vol. 68, p. 1227-1249, 2008.
- [Li2008b] Q. Li, Q. Xue, L. Hao, X. Gao, and Q. Zheng, Large dielectric constant of the chemically functionalized carbon nanotube/polymer composites, *Comp. Sci. & Tech.*, vol. 68, p. 2290-2296, 2008.
- [Li2009] Z. Li and Z. Cheng, Piezoelectric and electrostrictive polymer actuators: Fundamentals, *Biomech. Application of Electroactive Polymer Actuators*, Edt. by F. Carpi and E. Smela, John Wiley & Sons, Ltd., p. 319-334, 2009.
- [Lin2007] C. Lin and D. D. L. Chung, Effect of carbon black structure on the effectiveness of carbon black thermal interface pastes, *Carbon*, vol. 45, p. 2922-2931, 2007.
- [Loc2007] P. Lochmater, G. Kovacs, and S. Michel, Characterization of dielectric elastomer actuators based on a hyperelastic film model, *Sensors and Actuators A*, vol. 135, p. 748-757, 2007.
- [Lu2008] J. Lu and C. P. Wong, Nanoparticle-based high-k dielectric composites: Opportunities and challenges, *Nanopacking: Nanotechnologies and Electronics Packaging*, Chp. 7., J. E. Morris (ed.), Springer Science + Business Media, 2008.
- [Luh2007] W. Luheng et al., Effects of conductive phase content on critical pressure of carbon black filled silicone rubber composite, *Sensors and Actuators A*, vol. 135, p. 587-592, 2007.
- [Lym1960] D. J. Lyman, Polyurethanes. I. The solution polymerization of diisocyanates with ethylene glycol, *J. Polym. Sci.*, vol. 45, p. 49-59, 1960.
- [Ma1994] Z. Ma, J. I. Scheinbeim, J.-W. Lee, and B. A. Newman, High Field Electrostrictive Response of Polymers, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, vol. 32, p. 2721-2731, 1994.
- [Ma2004] W. Ma et L. E. Cross, An experimental investigation of electromechanical response in a dielectric acrylic elastomer, *Appl. Phys. A*, vol. 78, p. 1201-1204, 2004
- [Mac1968] W. J. MacKnight, M. Yang and T. Kajiyama, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, vol. 9(1), 860, 1968.
- [Mac2009] J. Macutkevicius, D. Seliuta, G. Valusis, J. Banys, V. Kuznetsov, S. Moseenkov, O. Shenderova, High dielectric permittivity of percolative composites based on onion-like carbon, *Applied Physics Letters*, vol. 95, 112901, p. 1-3, 2009.

- [Mam2002] Y. P. Mamunya, Y. V. Muzychenko, P. Pissis, E. V. Lebedev, and M. I. Shut, Percolation phenomena in polymers containing dispersed iron, *Polym. Eng. & Sci.*, vol. 42, p. 90-100, 2002.
- [Max1892] J. C. Maxwell, *Electricity and Magnetism*, Clarendon Press, New York, 1892.
- [Mil1984] J. A. Miller, S. L. Cooper, C. C. Han and G. Pruckmayr, Small-angle neutron scattering from a polyurethane block copolymer, *Macromolecules*, vol. 17, p. 1063, 1984.
- [Mil1985] J. A. Miller, S.B. Lin, K.K.S. Hwang, K.S. Wu, P.E. Gibson and S.L. Cooper, Properties of polyether-polyurethane block copolymers: effects of hard segment length distribution, *Macromolecules*, vol. 18, p. 32-44, 1985
- [Mis2007] L. Mishnaevsky Jr., *Computational mesomechanics of composites: Numerical analysis of the effect of microstructures of composites in their strength and damage resistance*, Wiley-Interscience, 2007.
- [Miy2001] W. Miyano, E. Inoue, M. Tsuchiya, K. Ishimaru, and T. Kojima, DSC studies on polytetrahydrofurans with various molecular masses, their blends and their cured samples, *J. Therm. Anal. & Calorim.*, vol. 64, p. 459-465, 2001.
- [Mon1947] C. G. Montgomery, *Techniques of Microwave Measurement*, McGraw-Hill, New York, 1947.
- [Nak1996] K. Nakamae, T. Nishino, S. Asaoka, and Sudaryanto, Microphase separation and surface properties of segmented polyurethanes - Effect of hard segment content, *Int. J. Adhesion and Adhesives*, vol. 16(4), p. 233-239, 1996.
- [Nam2005] J.-D. Nam, S. D. Hwang, H. R. Choi, J. H. Lee, K. J. Kim, and S. Heo, Electrostrictive polymer nanocomposites exhibiting tunable electrical properties, *Smart Mater. Struct.*, vol. 14, p. 87-90, 2005.
- [Nan2009] M. Nanda, R. N. P. Chaudhary, and D. K. Tripathy, Dielectric relaxation of conductive carbon black reinforced chlorosulfonated polyethylene vulcanizates, *Polymer composites*, p. 1-11, 2009.
- [Ngu2009] H. C. Nguyen, V. T. Doan, J. K. Park, J. C. Koo, Y. Lee, J.-D. Nam, and H. R. Choi, The effects of additives on the actuating performances of a dielectric elastomer actuator, *Smart Mater. Struct.*, vol. 18, 9pp., 2009.
- [Nis1986] H. Nishimura, H. Kojima, T. Yarita, and M. Noshiro, Phase Structure of Polyetherpolyol-4,4'-Diphenylmethane Diisocyanate-Based Reaction Injection Molded (RIM) Polyurethanes*, *Polym. Eng. & Sci.*, vol. 26(9), p. 585-592, 1986.
- [Nov2004] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science*, vol. 306, p. 666-669, 2004.
- [Nye1990] J. F. Nye, *Physical properties of crystals*, Clarendon Press, Oxford, 1990.
- [ODr2010] B. M. D. O'Driscoll, G. H. Griffiths, M. W. Matsen, S. Perrier, V. Lanmirai, and W. Hamley, Lateral Phase Separation in Grafted Diblock Copolymer Films, *Macromolecules*, vol. 43, p. 8177-8184, 2010.
- [Ote1963] F. H. Otey, B. L. Zagoren, and C. L. Mehlretter, Rigid urethane foams from glycoside polyethers, *I&EC Product Research and Development*, vol. 2(4), p. 256-259, 1963.
- [Oua1991] N. Ouali, J.-Y. Cavallé, J. Perez, Elastic, Viscoelastic and Plastic Behavior of Multiphase Polymer Blends, *Plastics Rubber Composites Processing and Applications*, vol. 16, p. 55-60, 1991.
- [Pai1975] C. S. Paik Sung and N. S. Schneider, Infra-red studies of hydrogen bonding in toluene diisocyanate based polyurethanes, *ACS Polym. Prep.*, vol. 15(1), 625, 1974 ; also *Macromolecules*, vol. 8(1), 68, 1975.
- [Pal1973] J. Paletto, R. Goutte, and L. Eyraud, Théorie approchée de la permittivité diélectrique d'un mélange, *J.Sol. Sta. Chem.*, vol. 6, p. 58-66, 1973.
- [Par2008] C. Park, J. H. Kang, J. S. Harrison, R. C. Costen, S. E. Lowther, Actuating Single Wall Carbon Nanotube-Polymer Composites: Intrinsic Unimorphs, *Adv. Mater.*, vol. 20, p. 2074-2079, 2008.
- [Pat1999] C. W. Patterson, D. Hanson, A. Redondo, S. L. Scott, and N. Henson, Conformational Analysis of the Crystal Structure for MDI/BDO Hard Segments of Polyurethane Elastomers, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, vol. 37, p. 2303-2313, 1999.

- [Pat2007] L. Patrick, K. Gabor, and M. Silvain, Characterization of dielectric elastomer actuators based on a hyperelastic film model, *Sensors and Actuators A*, vol. 135, p. 748-757, 2007.
- [Pel1998] R. E. Pelrine, R. D. Kornbluh, and J. P. Joseph, Electrostriction of polymer dielectrics with compliant electrodes as a means of actuation, *Sens. Act. A Phys.*, vol. 64(1), p. 77-85, 1998.
- [Pel2000] R. Pelrine, R. Kornbluh, J. Joseph, R. Heydt, Q. Pei, S. Chiba, High-field deformation of elastomeric dielectrics for actuators, *Mat. Sci. & Eng. C*, vol. 11, p. 89-100, 2000.
- [Pel2008] R. Pelrine et R. Kornbluh, **In** : Dielectric Elastomers as Electromechanical Transducers, ed. par F. Carpi, D. de Rossi, R. Kornbluh, R. ommer Larsen, Elseviers, New York, 2008.
- [Pet1989] Z. S. Petrovic, The effect of soft-segment length and concentration on phase separation in segmented polyurethanes, *J. Polym. Sci., B: Polym. Phys.*, vol. 27, p. 545-560, 1989.
- [Pet1991] Z. S. Petrovic and J. Ferguson, Polyurethane elastomers, *Prog. Polym. Sci.*, vol. 16, p. 695-836, 1991.
- [Pet2008] L. Petit, B. Guiffard, L. Seveyrat, and D. Guyomar, Actuating abilities of electroactive carbon nanopowder/polyurethane composite films, *Sensors and Actuators A.: Phys.*, vol. 148. p. 105-110, 2008.
- [Pin2001] G. Pinto and A. Jimenez-Martin, Conducting Aluminum-Filled Nylon 6 Composites, *Polymer Composites*, vol. 22(1), p. 65-70, 2001.
- [Pob2009] V. H. Poblete, M. P. Alvarez, and V. M. Fuenzalida, Conductive Copper-PMMA Nanocomposites: Microstructure, Electrical Behavior, and Percolation Threshold as a Function of Metal Filler Concentration, *Polym. Comp.*, p. 328-335, 2009.
- [Pod2009] S. Podhradska, J. Prokes, M. Omastova, and I. Chodak, Stability of Electrical Properties of Carbon Black-Filled Rubbers, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 112, p. 2918-2924, 2009.
- [Pra2003] T. Prasse, J.-Y. Cavaille, and W. Bauhofer, *Comp. Sci. & Tech.*, vol. 63, p. 1835-1841, 2003.
- [Pri2009] C. Prisacariu, E. Scortanu, and V. A. Prisacariu, Optimising Performance of Polyurethane Elastomer Products Via Control of Chemical Structure, *Proceeding of the World Congress on Engineering 2009*, vol. 2, 2009.
- [Pri2011] E. Princi, S. Vicini, P. Stagnaro, and L. Conzatti, The nanostructured morphologie of linear polyurethanes observed by transmission electron microscopy, *Micron*, vol. 42, p. 3-7, 2011.
- [Qi2005] H. J. Qi et M. C. Boyce, Stress-strain behavior of thermoplastic polyurethanes, *Mec. Mat.*, vol. 37, p. 817-839, 2005
- [Ran2008] S. Rana, N. Karak, J. W. Cho, and Y. H. Kim, Enhanced dispersion of carbon nanotubes in hyperbranched polyurethane and properties of nanocomposites, *Nanotechnology*, vol. 19, 8pp., 2008.
- [Ren2001] W. Ren, A. J. Masys, G. Yang, and B. K. Mukherjee, The Variation of Piezoelectric and Electrostrictive Strain as a Function of Frequency and Applied Electric Field Using and Interferometric Technique, *British Crown*, p. 85-88, 2001.
- [Rim2002] Z. Rimska, V. Kresalek, and J. Spacek, AC Conductivity of Carbon Fiber-Polymer Matrix Composites at the Percolation Threshold, *Polym. Comp.*, vol. 23, p. 95-103, 2002.
- [Rol2004] C. M. Roland, J. T. Garrett and S. B. Qadri, Electrostriction and Crystalline Phase Transformations in a Vinylidene Fluoride Terpolymer, *Nonlinear Dielectric Phenomena in Complex Liquids*, p. 319-326, 2004.
- [Rub1999] Z. Rubin, S. A. Sunshine, M. B. Heaney, I. Bloom, I. Balberg, Critical behavior of the electrical transport properties in a tunneling-percolation system, *Phys. Rev. B.*, vol. 59(19), p. 12196-12199, 1999.
- [Sah1994] M. Sahimi, *Applications of percolation theory*, London: Taylor & Francis; 1994.
- [Sah2006] N. G. Sahoo, Y. C. Jung, H. J. Yoo, and J. W. Cho, Effect of Functionalized Carbon Nanotubes on Molecular Interaction and Properties of Polyurethane Composites, *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 207, p. 1773-1780, 2006.
- [Sai2001] A. Saiani, W. A. Daunch, H. Verbeke, J.-W. Leenslag, and J. S. Higgins, Origin of Multiple

- Melting Endotherms in a High Hard Block Content Polyurethane. 1. Thermodynamic Investigation, *Macromolecules*, vol. 34, p. 9059-9068, 2001.
- [Sai2004] A. Saiani, C. Rochas, G. Eeckhaut, W. A. Daunch, J.-W. Leenslag, and J. S. Higgins, Origin of Multiple Melting Endotherms in a High Hard Block Content Polyurethane. 2. Structure Investigation, *Macromolecules*, vol. 37, p. 1411-1421, 2004.
- [Sak1999] W. K. Sakamoto, S. Shibatta-Kagesawa, D. H. F. Handa, S. H. Fernandes, E. Longo, and G. O. Chierice, Piezoelectric Effect in Composite Polyurethane-Ferroelectric Ceramics, *Phys. Stat. Sol.*, vol. 172, 265-272, 1999.
- [San1999] J. Sandler, M. S. P. Shaffer, T. Prasse, W. Bauhofer, K. Schulte, and A. H. Windle, *Polymer*, vol. 40, p. 5967-5971, 1999.
- [San2003] J. K. W. Sandler, J. E. Kirk, I. A. Kinloch, M. S. P. Shaffer, and A. H. Windle, *Polymer*, vol. 44, p. 5893-5899, 2003.
- [Sch1960] H. G. Scholten, J. G. Schuhmann, and R. E. Tenhoor, Urethane Polyether Prepolymers and Foams: Influence of Chemical and Physical Variables on Reaction Behavior, *J. Chem. & Eng. Data*, vol. 5(3), p. 395-400, 1960.
- [Sch1992] J. I. Scheinbeim, J. W. Lee, and B. A. Newman, Ferroelectric Polarization Mechanisms in Nylon 11, *Macromolecules*, vol. 25, p. 3729-3732, 1992.
- [Sch2002] M.-K. Schwarz, W. Bauhofer, and K. Schulte, Alternating electric field induced agglomeration of carbon black filled resins, *Polymer*, vol. 43, p. 3079-3082, 2002.
- [Sch2004] R. H. Schmidt, K. Mosbach, and K. Haupt, A Simple Method for Spin-Coating Molecularly Imprinted Polymer Films of Controlled Thickness and Porosity, *Adv. Mater.*, vol. 16, p. 719-722, 2004.
- [Seg2002] E. Segal, R. Tchoudakov, and M. Narkis, Thermoplastic Polyurethane-Carbon Black Compounds: Structure, Electrical Conductivity and Sensing of Liquids, *Polym. Eng. & Sci.*, vol. 42, p. 2430-2439, 2002.
- [Sen1984] A. Sen, J. I. Scheinbeim, and B. A. Newman, The effect of plasticizer on the polarization of poly(vinylidene fluoride) films, *J. Appl. Phys.*, vol. 56, p. 2433-2439, 1984.
- [Shi2000] V. V. Shilov, V. V. Shevchenko, P. Pissis, A. Kyritsis, G. Georgoussis, Y. P. Gomza, S. D. Nesin, and N. S. Klimenko, Morphology, dielectric relaxation and conductivity of the novel polyurethanes with acid and ionic groups in the polyether segments, *J. Non-Cry. Sol.*, vol. 275, p. 116-136, 2000.
- [Shk1996] Y. M. Shkel, D. J. Klingenberg, Material parameters for electrostriction, *J. Appl. Phys.*, vol. 80 (8), 1996, p. 4566 – 4572.
- [Sig] Sigma-Aldrich, N,N-Dimethylformamide, Specification Sheet. Disponible sur : <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?N4=319937|SIAL&N5=SEARCH_CONCAT_PNO|BRAND_KEY&F=SPEC> (consulté le 18.10.2011).
- [Sim1962] R. Simha, R. F. Boyer, On a general relation involving the glass temperature and coefficients of expansion of polymers, *J. Chem. Phys.*, vol. 37, p. 1003-1007, 1962.
- [Str2007] J. A. Stratton, "Electromagnetic theory", Wiley-IEEE, 2007
- [Su1997] J. Su, Q. M. Zhang, C. H. Kim, R. Y. Ting, and R. Capps, Effects of transitional phenomena on the electric field induced strain-electrostrictive response of a segmented polyurethane elastomer, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 65, p. 1363-1370, 1997.
- [Su1998] J. Su, Q. Zhang, P.-C. Wang, A. G. MacDiarmid, and K. J. Wynne, Preparation and Characterization of Electrostrictive Polyurethane Films with Conductive Polymer Electrodes, *Polym. Adv. Tech.*, vol. 9, p. 317-321, 1998.
- [Sun1994] V. Sundar, R. E. Newnham, Anisotropy in electrostriction and elasticity, *J. Mater. Sci. Lett*, vol. 13, p. 799-801, 1994.
- [Sun2000] V. Sundar, R. E. Newnham, Electrostriction, *The Electrical Engineering Handbook*, CRC Press LLC, 2000.
- [Tak1985] A. Takahara, J.-I. Tashita, T. Kajiyama, M. Takayanagi, and W. J. MacKnight, Microphase separated structure, surface composition and block compatibility of segmented poly(urethaneureas)

with various soft segment components, *Polymer*, vol. 26, p. 987-996, 1985.

- [Tak1991] Y. Takase, J. W. Lee, J. I. Scheinbeim, and B. A. Newman, "High temperature characteristics of nylon-11 and nylon-7 piezoelectrics," *Macromolecules*, vol. 24, pp. 6644-6652, 1991.
- [Tsu2003] M. Tsuchiya and T. Kojima, Melting behavior of poly(tetrahydrofuran)s and their blends, *J. Therm. Anal. & Calori.*, vol. 72, p. 651-655, 2003.
- [Uda2011] J. Udakhe and V. Goud, Melt Processing of Polyacrylonitrile (PAN) Polymers, *J. Textile Assoc.*, vol. 71, p. 233-241, 2011.
- [Van1967] L. K. H. Van Beek, Dielectric behaviour of heterogeneous systems, In *Progress in Dielectrics*, vol. 7, Eds. Birks, J. B. London Heywood Books, New York, p. 69-114, 1967.
- [Van1972] D. W. Van Krevelen and P. J. Hoftyzer, *Properties of polymers: Correlations with chemical structure*, Elsevier, Amsterdam, p. 135 - 143, 1972.
- [Vel1998] S. Velankar and S. L. Cooper, Microphase Separation and Rheological Properties of Polyurethane Melts. 1. Effect of Block Length, *Macromolecules*, vol. 31(26), p. 9181-9192, 1998.
- [Voi1889] W. Voigt, Ueber die Beziehung zwischen den beiden Elasticitätsconstanten isotroper Körper, *Annalen der Physik*, vol. 274, p. 573-587, 1889.
- [Wag1914] K. W. Wagner, The after effect in dielectrics, *Arch. Elektrotech.*, vol. 2, 378, 1914.
- [Wan2004] Y. Wang, C. Sun, E. Zhou, and J. Su, Deformation mechanisms of electrostrictive graft elastomer, *Smart. Mater. Struct.*, vol. 13, p. 1407-1413, 2004.
- [Wan2006] Y. Wang, Z. Iqbal, and S. Mitra, Rapidly Functionalized, Water-Dispersed Carbon Nanotubes at High Concentration, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, p. 95-99, 2006.
- [Wan2009] D. Wang, S. A. Rocks, and R. A. Dorey, Micromoulding of PST film structures using electrohydrodynamic atomization mould filling, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 29, p. 1147-1155, 2009.
- [Wan2010] D. Wang, S. Fujinami, K. Nakajima and T. Nishi, True Surface Topography and Nanomechanical Mapping Measurements on Block Copolymers with Atomic Force Microscopy, *Macromolecules*, vol. 43(7), p. 3169-3172, 2010.
- [Won2011] K. Wongtimnoi, B. Guiffard, A. Bogner-Van de Moortèle, L. Seveyrat, C. Gauthier, and J.-Y. Cavailé, Improvement of electrostrictive properties of a polyether-based polyurethane elastomer filled with conductive carbon black, *Comp. Sci. & Tech.*, vol. 71, p. 885-892, 2011.
- [Woo2000] J. R. Wood, Q. Zhao, M. D. Frogley, E. R. Meurs, A. D. Prins, T. Peijs, D. J. Dunstan, and H. D. Wagner, Carbon nanotubes: From molecular to macroscopic sensors, *Physical Review B*, vol. 62, p. 7571-7575, 2000.
- [Wun1980] B. Wunderlich, *Macromolecular physics*, Vol. 3: Crystal Melting, Academic Press, 1980.
- [Xia2005] H. Xia, and M. Song, Preparation and characterization of polyurethane-carbon nanotube, *Soft Matter*, vol. 1, p. 386-394, 2005.
- [Xu1983] M. Xu, W. J. MacKnight, C. H. Y. Chen, and E. L. Thomas, Structure and morphology of segmented polyurethanes: 1. Influence of incompatibility on hard-segment sequence length, *Polymer*, vol. 24, p. 1327-1332, 1983.
- [Xu1987] M. Xu, W. J. MacKnight, C. H. Y. Chen, and E. L. Thomas, Structure and morphology of segmented polyurethanes: 4. Domain structures of different scaled and the composition heterogeneity of the polymers, *Polymer*, vol. 28, p. 2183-2189, 1987.
- [Xu2001] H. Xu, Z.-Y. Cheng, D. Olson, T. Mai, and Q. M. Zhang, and G. Kavarnos, Ferroelectric and electromechanical properties of poly(vinylidene-fluoride-trifluoroethylene-chlorotrifluoroethylene) terpolymer, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, p. 2360-2362, 2001.
- [Xu2008a] S. Xu, M. Wen, J. Li, S. Guo, M. Wang, Q. Du, J. Shen, Y. Zhang, and S. Jiang, Structure and properties of electrically conducting composites consisting of alternating layer of pure polypropylene and polypropylene with a carbon black filler, *Polymer*, vol. 49, p. 4861-4870, 2008.
- [Xu2008b] X.-H. Xu and J.-R. Chu, Preparation of a high-quality PZT thick film with performance comparable to those of bulk materials for application in MEMS, *J. Micromech. Microeng.*, vol. 18, 7 pages, 2008.

- [Yac1988] J. Yacubowicz, M. Narkis, and L. Benguigui, Dielectric Properties of Medium Thermal Black-Polyethylene Systems, *Polym. Eng. & Sci.*, vol. 28, 1581-1585, 1988.
- [Yan2008] K. Yang, H. Han, X. Pan, N. Chen, and M. Gu, The effect of chemical treatment on the crystallinity of multi-walled carbon nanotubes, *J. Phys. & Chem. Solid.*, vol. 69, p. 222-229, 2008.
- [Yan2009] C. Yang, Y. Lin, and C. W. Nan, Modified carbon nanotube composites with high dielectric constant, low dielectric loss and large energy density, *Carbon*, vol. 47, p. 1096-1101, 2009.
- [Yi2006] J. Yi, M. C. Boyce, G. F. Lee and E. Balizer, Large deformation rate-dependent stress-strain of polyurea and polyurethanes, *Polymer*, vol. 47, p. 319-329, 2006.
- [Zha1997] Q. M. Zhang, J. Su, C. H. Kim, An experimental investigation of electromechanical responses in a polyurethane elastomer, *J. Appl. Phys.*, vol. 81(6), p. 2770 – 2776, 1997.
- [Zha2000] Q. M. Zhang, Z.-Y. Cheng, and V. Bharti, Relaxor ferroelectric behavior in high-energy electron-irradiated poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymers, *Appl. Phys. A.*, vol. 70, p. 307-312, 2000.
- [Zha2005] X. Zhang, C. Löwe, M. Wissler, B. Jähne, and G. Kovacs, Dielectric Elastomers in Actuator Technology, *Adv. Eng. Mater.*, vol. 7, p. 361-367, 2005.
- [Zha2006a] 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, p. 044113: 1-7, 2006.
- [Zha2006b] S. Zhang, R. J. Klein, K. Ren, B. Chu, X. Zhang, and J. Runt, Normal ferroelectric to ferroelectric relaxor conversion in fluorinated polymers and the relaxor dynamics, *J. Mater. Sci.*, vol. 41, p. 271-280, 2006.
- [Zha2010] C. Zhang, J. Hu, S. Chen, and F. Li, Theoretical study of hydrogen bonding interactions on MDI-based polyurethane, *J. Mol. Model*, vol. 16, p. 1391-1399, 2010.
- [Zoi2001] H. Zois, L. Apekis, M. Omastova, Electrical Properties of Carbon Black-filled Polymer Composites, *Macromol. Symp.*, vol. 170, p. 249-256, 2001.
- [Zoi2003] H. Zois, L. Apekis, Y. P. Mamunya, Dielectric Properties and Morphology of Polymer Composites Filled with Dispersed Iron, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 88, p. 3013-3020, 2003.
- [Zoi2004] H. Zois, A. Kanapitsas, P. Pissis, L. Apekis, E. Lebedev, and Y. P. Mamunya, Dielectric Properties and Molecular Mobility of Organic/Inorganic Polymer Composites, *Macromol. Symp.*, vol. 205, p. 263-272, 2004.

Annexes

Annexe-1 : Montage de mesure électrique et de compression mécanique

Annexe-1.1 : Réalisation du montage

Le but de ce montage est de mesurer *in situ* les propriétés diélectriques et mécaniques, de manière à mettre éventuellement en évidence une évolution de la constante diélectrique du matériau lorsqu'il est sollicité en compression. En effet, les phénomènes d'électrostriction conduisent à des déformations importantes et les quelques modélisation existante ne prennent pas en compte une éventuelle dépendance de ε avec S_z et donc avec le champ appliqué.

Nous avons réalisé un montage constitué de plusieurs pièces importantes, illustrées par les Fig. A-4 à 8, au sein du laboratoire MATEIS avec l'aide très appréciée de *M. José FERREIRA, Électronicien du laboratoire*. Le montage est constitué d'un ensemble de ces pièces, schématisées dans les Fig. A-1(a).

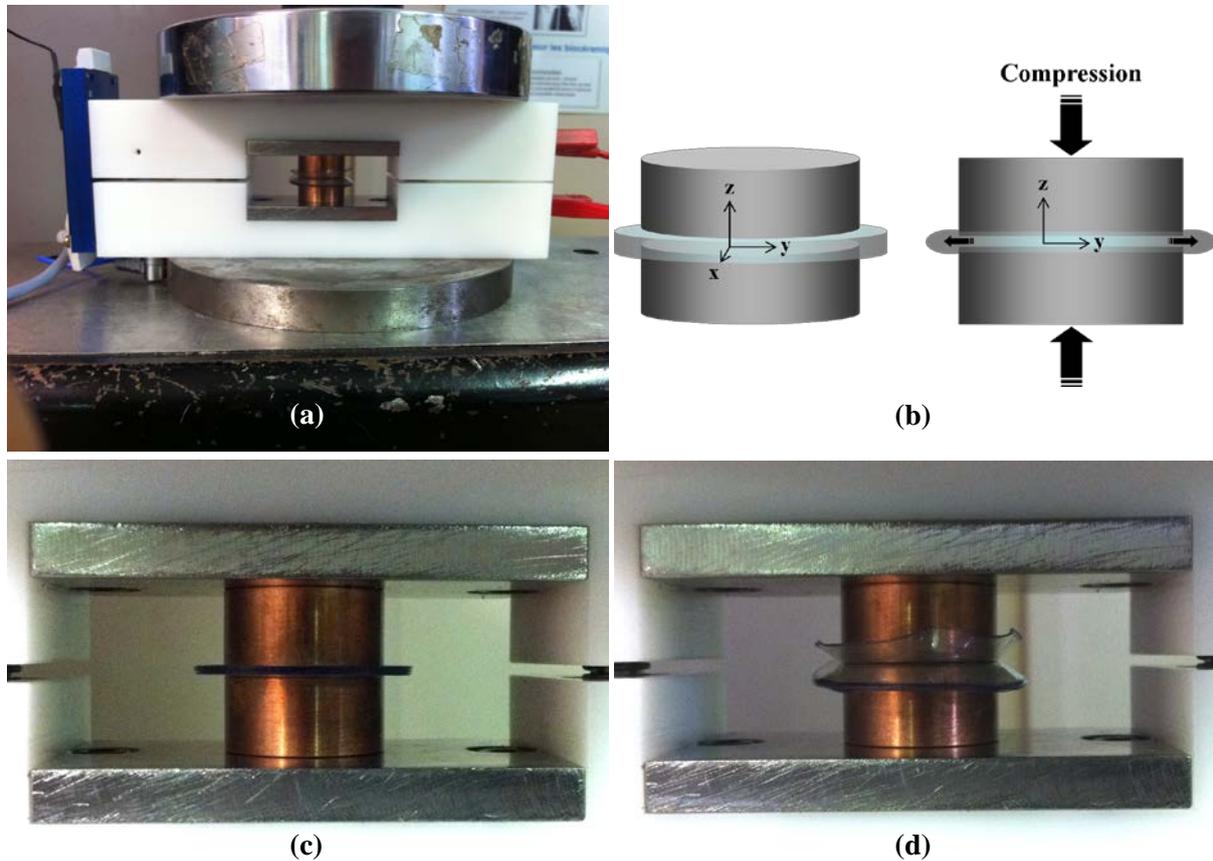


Figure A-1 : (a) l'ensemble du montage de compression et du capteur capacitif installé entre les mors de compression d'un appareil INSTRON 1195, (b) représentation schématique de la compression sur un échantillon mou, un échantillon de films élastomères empilés (c) avant et (d) pendant sous une compression mécanique.

Un capteur capacitif sans contact a été pour mesurer la distance locale approchée celle entre les électrodes lorsque la compression mécanique. Un système capacitif électronique de mesure

monocanal miniaturisé du modèle « CapaNCDT 6019 » et un capteur capacitif du modèle « CS2 » pour une plage de mesure maximum de 2 mm ont été fournis de Micro-epsilon, comme les montre à la Fig. A-2.

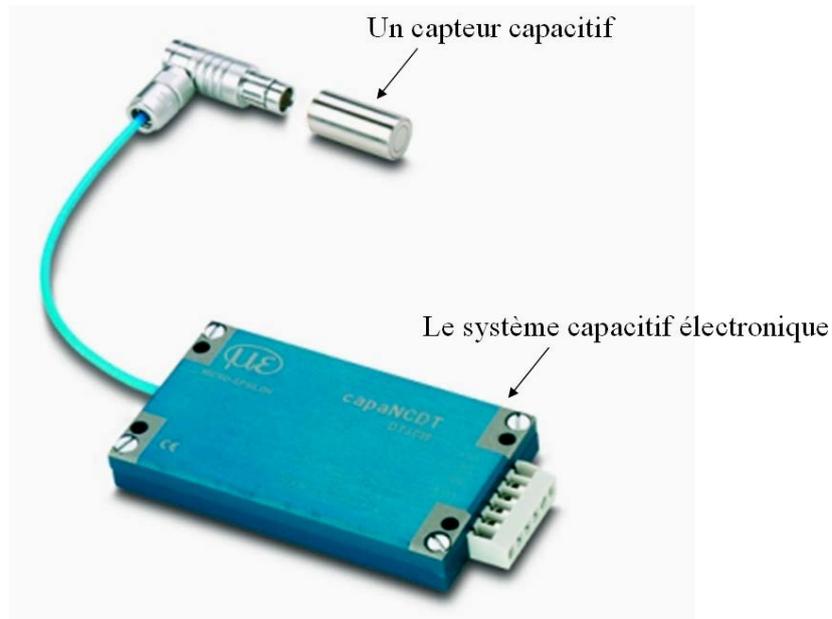


Figure A-2 : Le système capacitif électronique de mesure monocanal miniaturisé et un capteur capacitif, fournis de Micro-epsilon.

Ce montage nous sert la mesure de compression et également la mesure in situ des propriétés électriques et diélectriques sous compression.

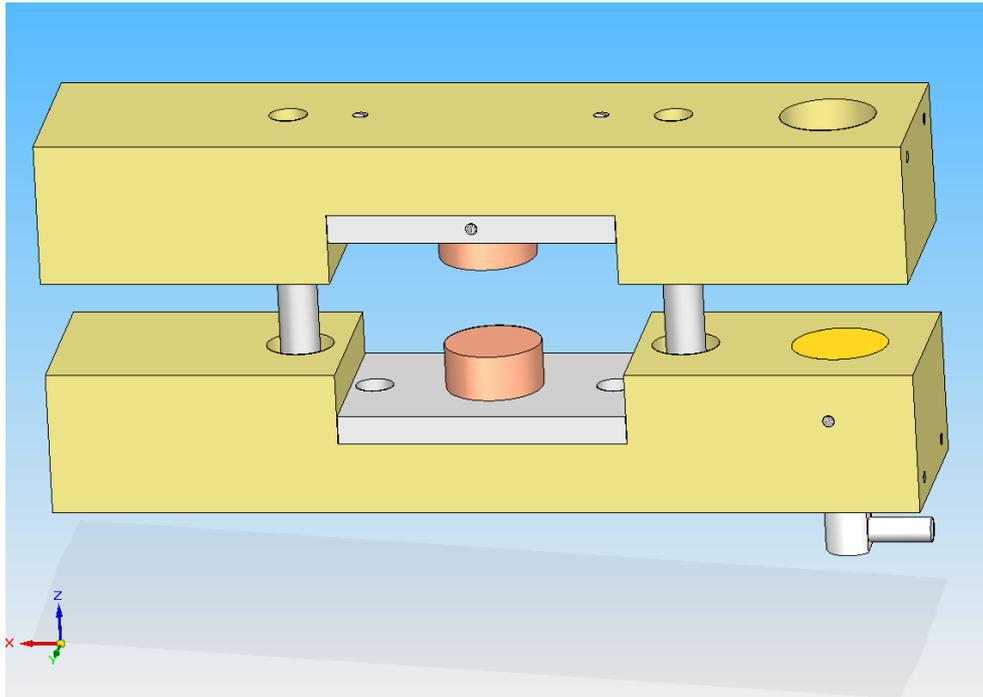


Figure A-3 : L'ensemble des pièces du montage.

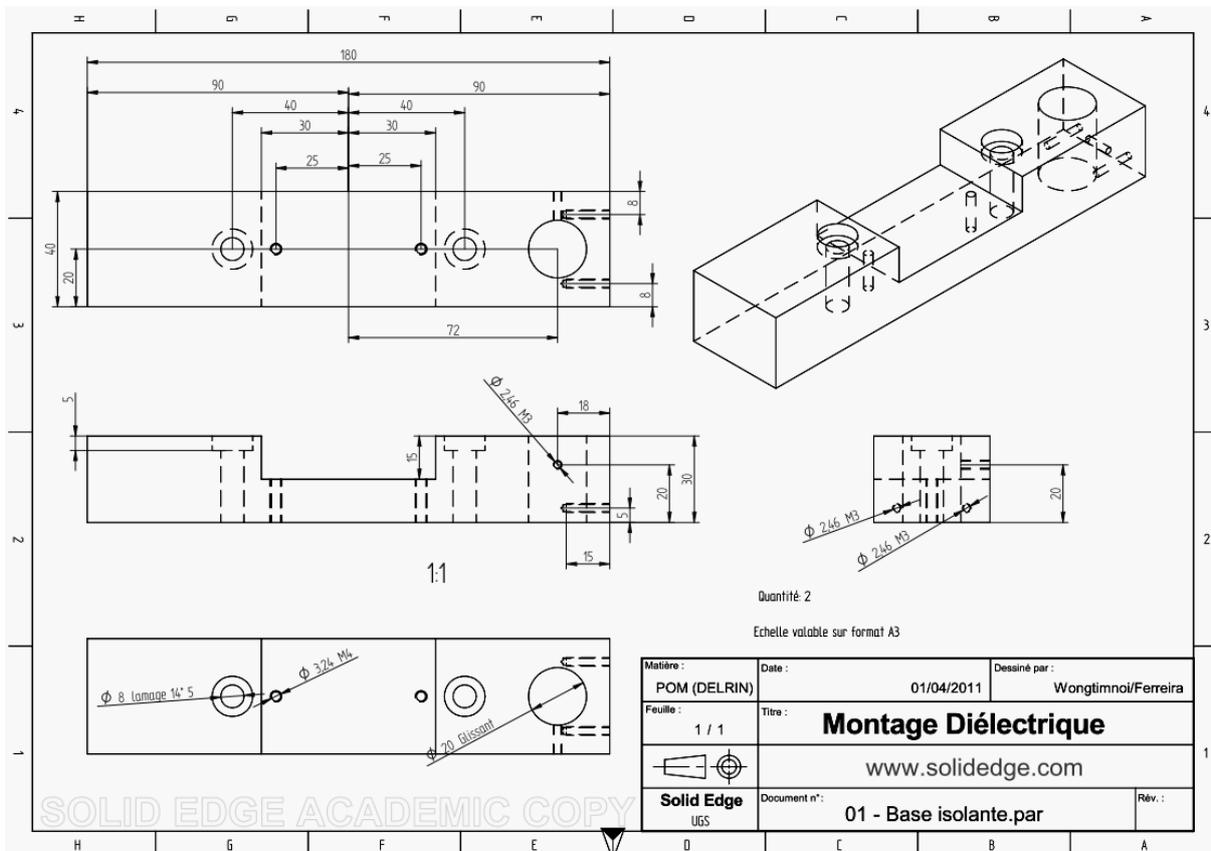


Figure A-4 : La pièce principale en polymère dur isolant de poly(oxyméthylène) (POM).

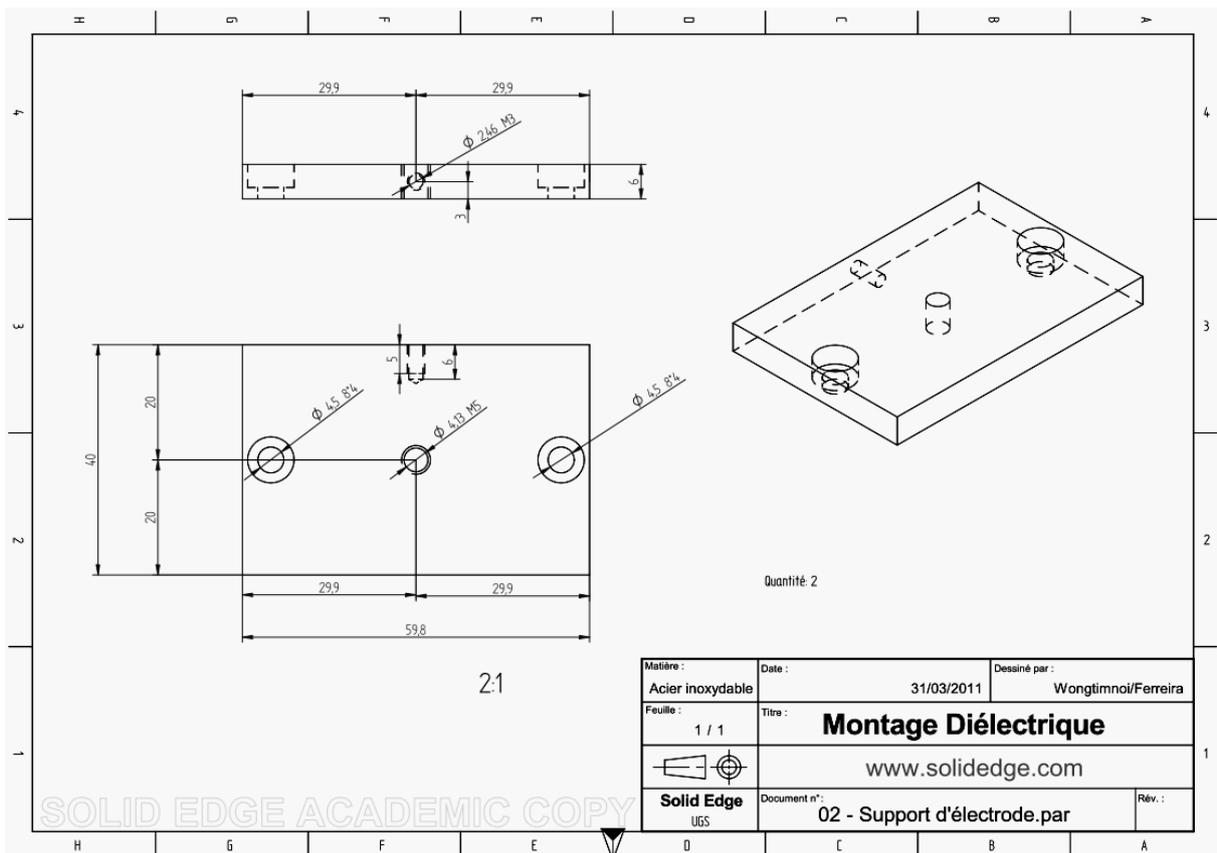


Figure A-5 : Le soutien d'électrode en inox.

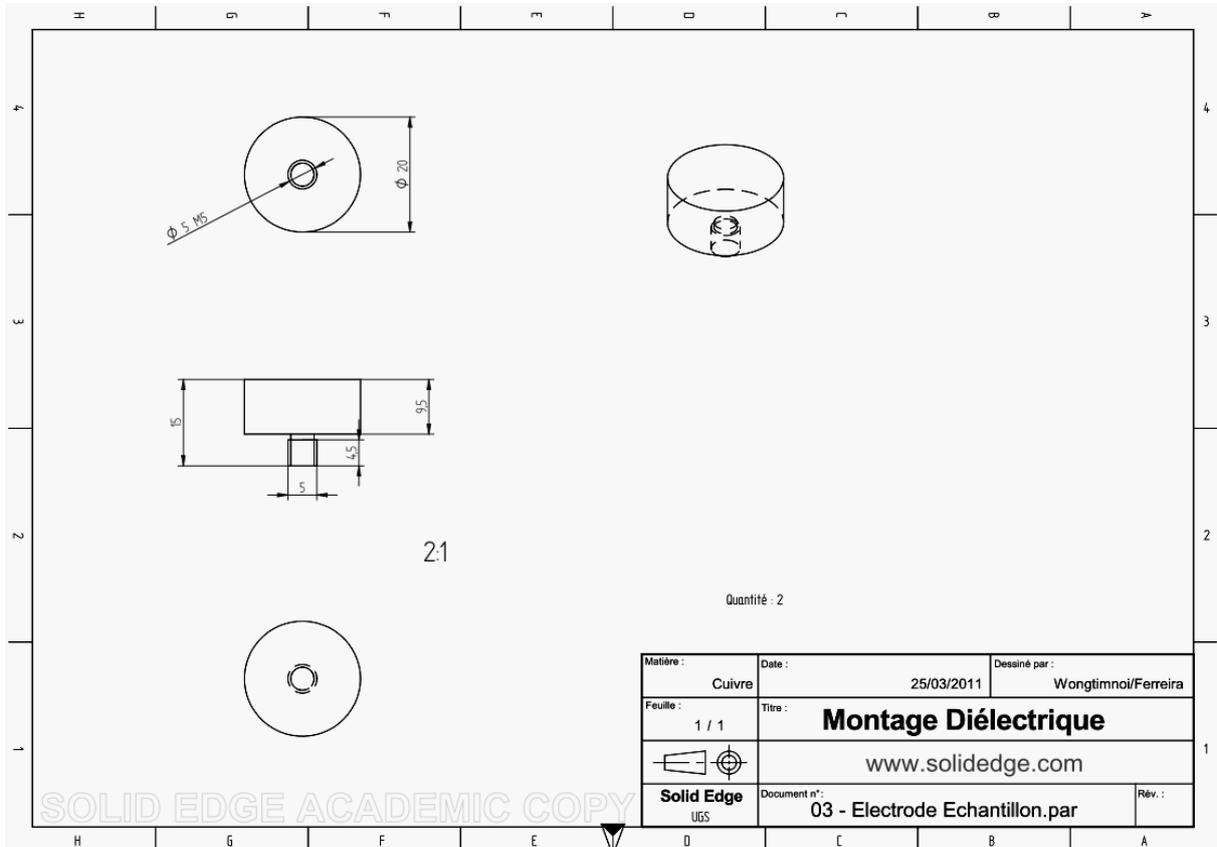


Figure A-6 : L'électrode en cuivre.

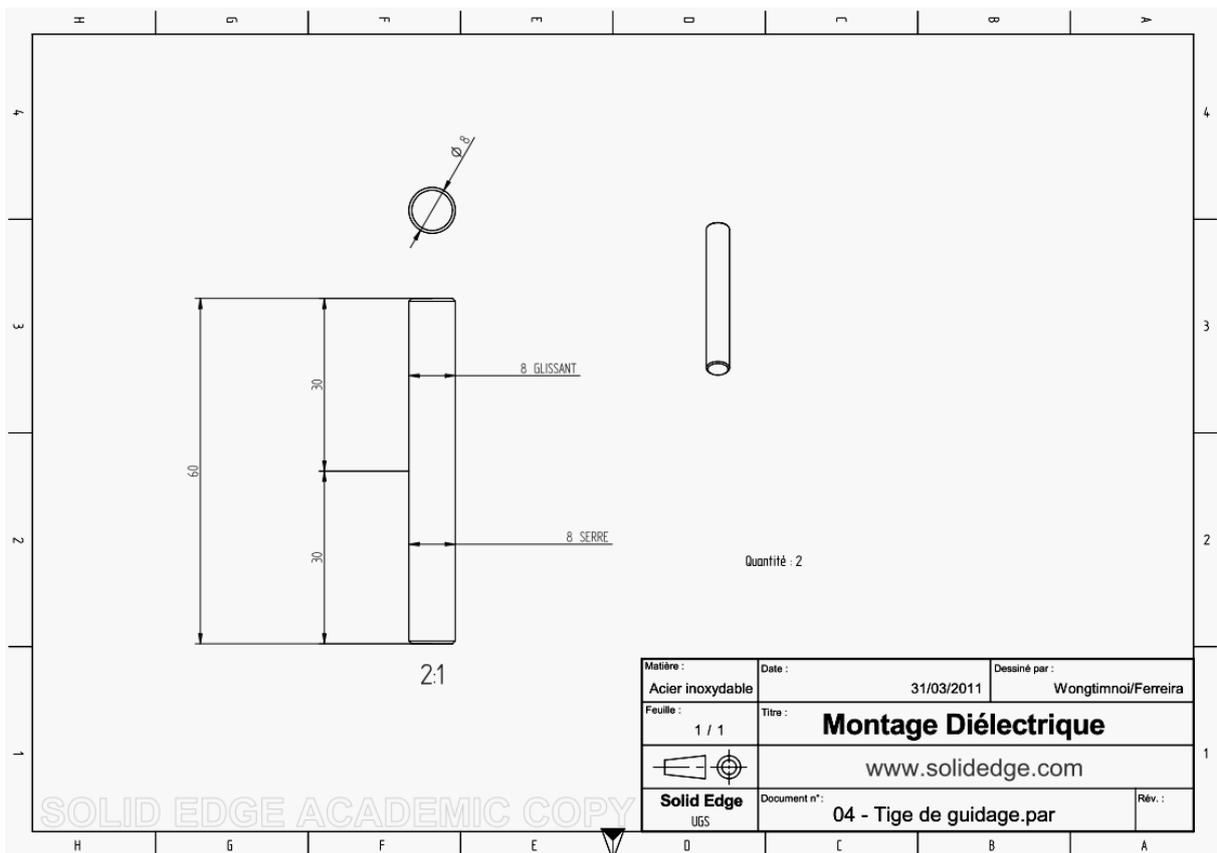


Figure A-7 : La tige de guidage de mouvement en inox.

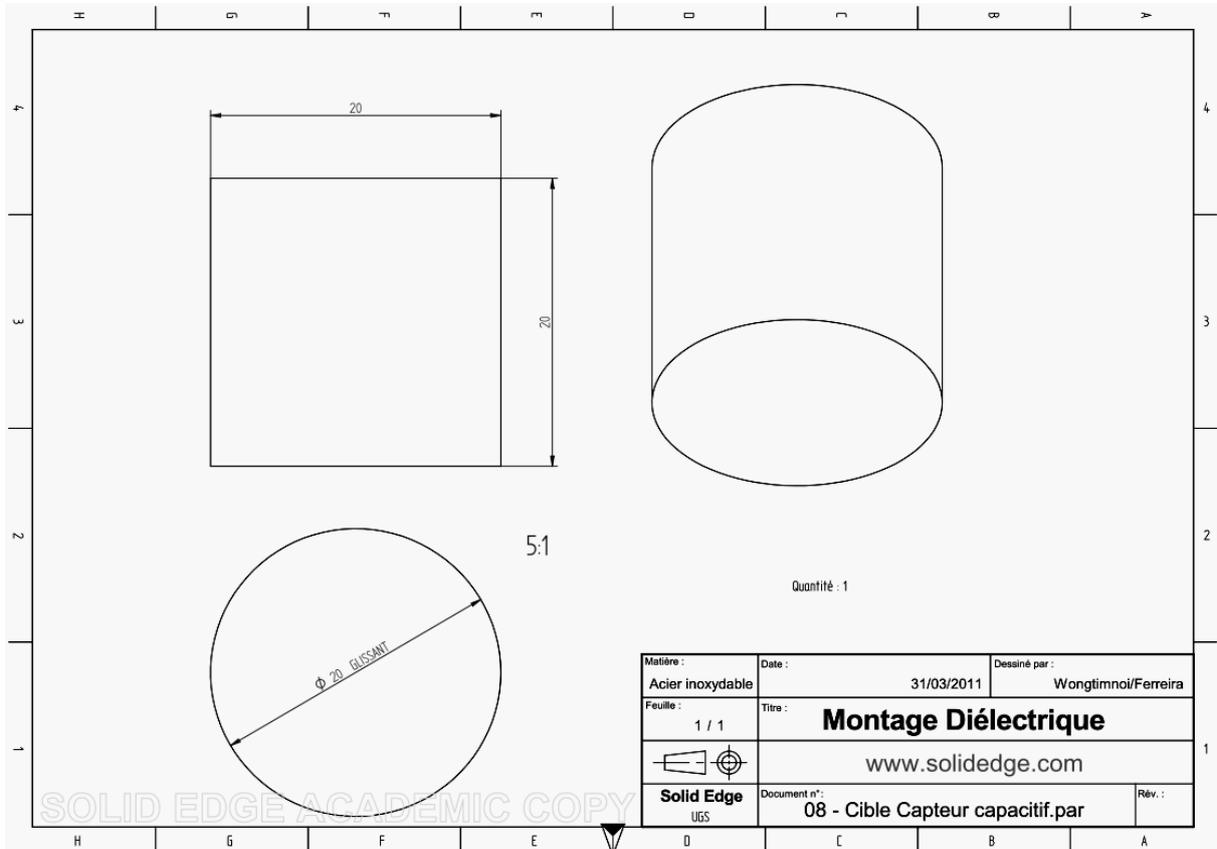


Figure A-8 : La cible du capteur capacitif en inox.

Annexe-1.2 : Mesure de compression

A l'aide du montage réalisé, nous avons mesuré le module de compression de certains échantillons de PU88A (*Chapitre III*) et de ses nanocomposites (*Chapitre V*). Les mesures ont été menées à la vitesse la plus faible possible de $2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Annexe-1.3 : Constante diélectrique sous compression mécanique

Il est également intéressant de pouvoir suivre les propriétés diélectriques sous compression mécanique. Pour cela, nous avons également utilisé le montage précédent. La *Fig. A-9* montre l'ensemble INSTRON 1195 et l'impédance-mètre de SOLARTRON. Les mesures ont été effectuées par pas de 5 % de déformation en compression.



Figure A-9 : La machine de compression INSTRON 1195 et l'impédance-mètre de Solartron se joignent pour la mesure in situ des propriétés électriques et diélectriques sous la compression mécanique.

Certaines manipulations ont été lancées par un premier temps pour vérifier la fonctionnalité totale et le résultat rendu en comparant à celui mesuré par la technique classique avec l'impédance-mètre seul. Par contre, des effets parasites, apparaissant peut-être aux interfaces des films empilés ont rendu les résultats très difficiles à interpréter.

Annexe-2 : Analyse mécanique dynamique (DMA)

L'analyse dynamique mécanique du laboratoire MATEIS, « Dynamic mechanical analysis, DMA », consiste à mesurer le module élastique de cisaillement G en fonction de la température et de la fréquence.

$$G^* = G' + jG'' \quad \text{A-2}$$

avec G' le module conservatif et G'' le module dissipatif et $j^2 = -1$.

Le rapport $G''/G' = \tan\delta$ est le facteur de dissipation qui est l'indice de la mobilité moléculaire.

On peut relier ce module de cisaillement G au module élastique d'Young Y pour des matériaux linéaires élastiques, en utilisant le coefficient de Poisson ν , comme l'indique l'équation ci-dessous.

$$Y = 2G(1 + \nu) \quad \text{A-3}$$

Où ν est donc le coefficient de Poisson : $\nu = 0,5$ environ pour des élastomères isotropes [Jin2004].

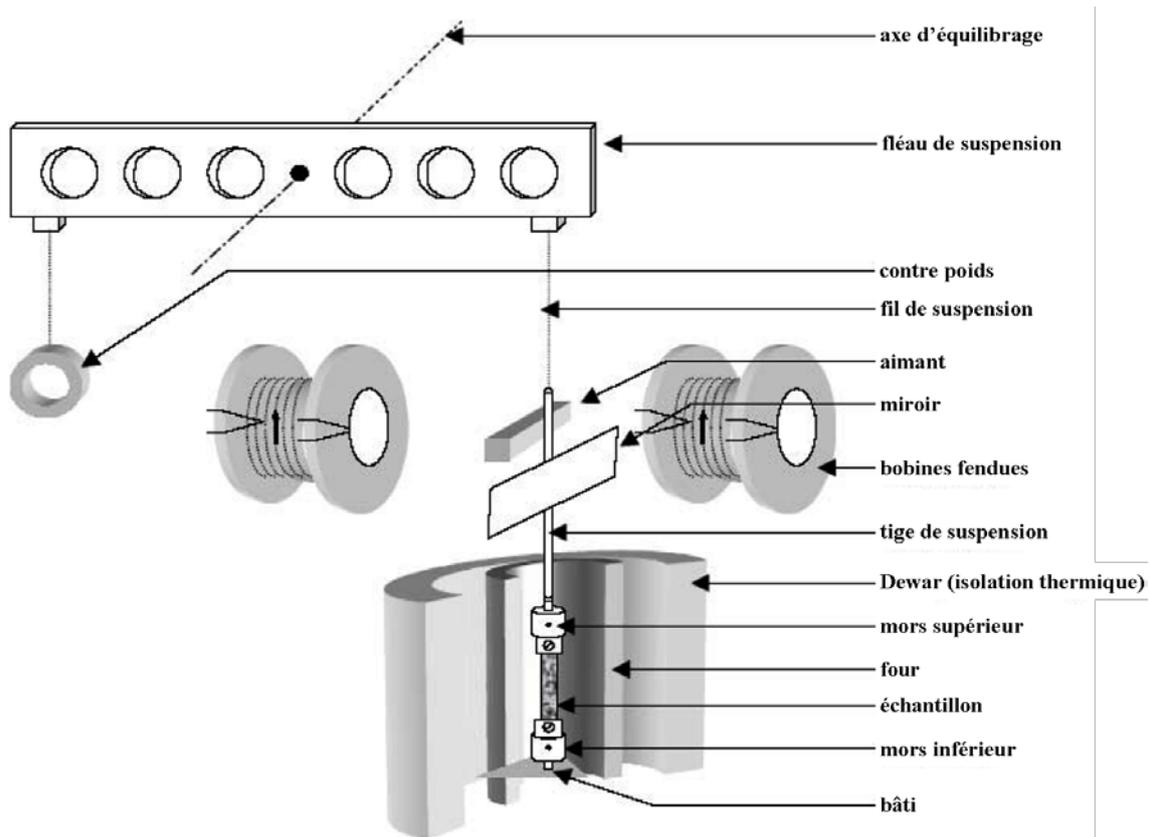


Figure A-10 : Schéma du mini-pendule de torsion inversé conçu au laboratoire MATEIS.

Pour cette technique, la limite de la machine exige des films assez rigides, donc d'épaisseur supérieure à $100 \mu\text{m}$ dans notre cas, coupés sous forme rectangulaire d'une largeur de $\sim 3 \text{ mm}$ et d'une longueur de $\sim 20 \text{ mm}$ (afin de garder une longueur finale de $10 - 12 \text{ mm}$ après fixation dans les mors). Les mesures ont été menées à 1 Hz avec une vitesse de chauffage de $1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ sur une gamme de température de 170 à 400 K sous un flux d'Hélium à 500 mbar . L'enceinte est refroidie à l'azote

liquide. Dans cette gamme de température, on peut déterminer la température de transition vitreuse des DSS de notre matrice PU qui se traduit par une chute brutale de G . Les propriétés mécaniques des échantillons à température ambiante permettent de réaliser une comparaison.

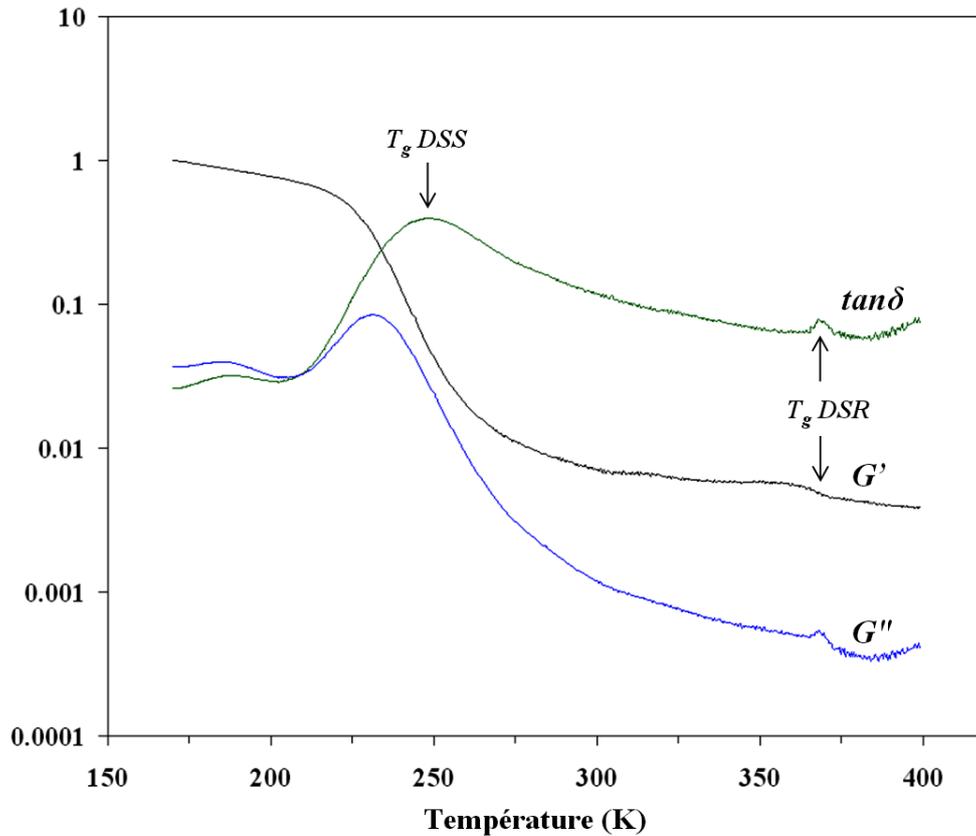


Figure A-11 : Ensemble des modules de cisaillement G' et G'' (GPa) et le facteur dissipatif $\tan\delta$.

La spectrométrie mécanique mesurée en DMA nous indique bien les principaux phénomènes de transition des PU. Il est en revanche plus difficile de faire ces mesures sur des échantillons de 50 μm d'épaisseur. Il faut en effet se rappeler que la rigidité en torsion d'un parallélépipède d'épaisseur e varie comme e^3 .

Annexe-3 : Montage pour l'observation visuelle de l'activité électromécanique des films de PU

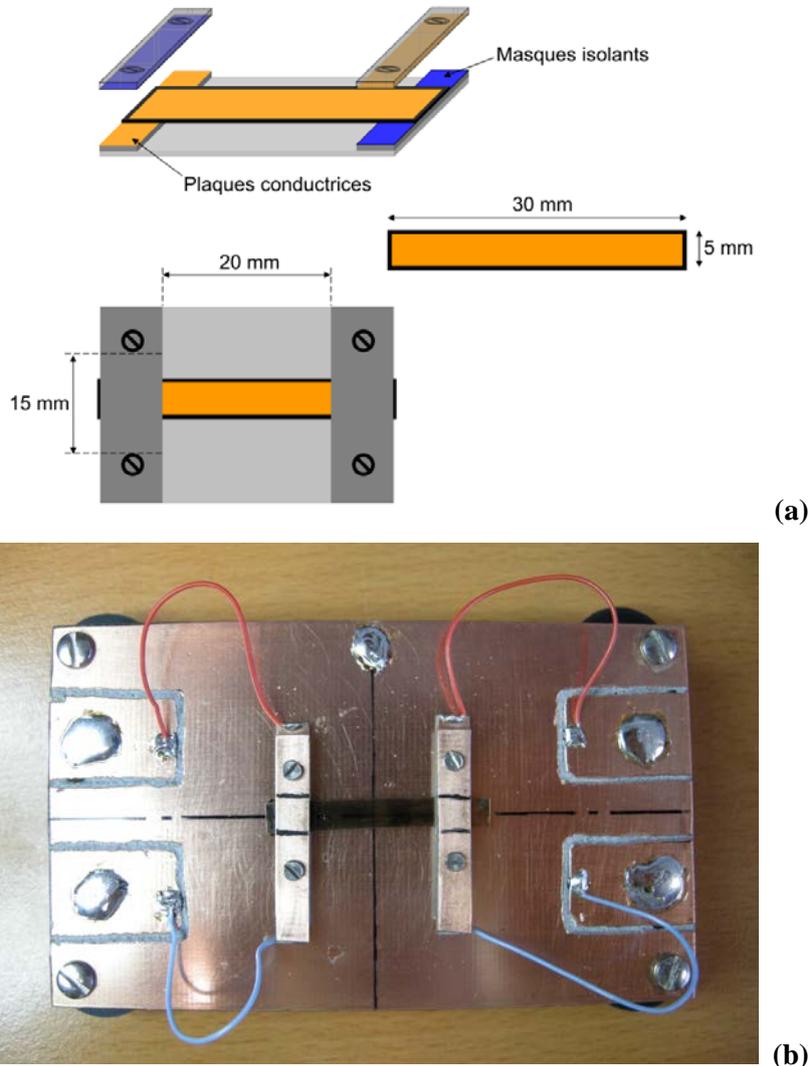


Figure A-12 : Réalisation du montage (a) le schéma dessiné et (b) le montage réalisé.

Sur la base des déformations mesurée en compression par interférométrie, nous avons voulu mettre en évidence la déformation planaire sur des rubans de quelques centimètres de long. Un petit montage a donc été réalisé, comme l'illustre dans la Fig. A-12. Un film légèrement courbé est rendu conducteur sur ses deux faces puis soumis à une DDP. Une déformation de 20% en épaisseur devrait se répercuter sous la forme d'un allongement conduisant au flambage du film. Malheureusement, aucun effet n'a été observée pour des sollicitations de champ électrique de $20 \text{ V}/\mu\text{m}$, (1000 V pour un film d'épaisseur de $50 \mu\text{m}$). La raison en incombe probablement à la couche conductrice (or ou un polymère conducteur (poly(3,4-éthylène dioxythiophène) ou PEDOT), dont la raideur est de l'ordre ou supérieur à celle du films PU testé.

Annexe-4 : Modélisation du phénomène d'électrostriction dans un polyuréthane, résumé du rapport d'un projet de fin d'étude par Thomas LE GALL [LeG2011]

Une modélisation du phénomène d'électrostriction par le moment dipolaire s'inscrit dans la suite d'une thèse soutenue par Gildas DIGUET [Dig2010] qui se base sur la magnétostriction de composites à matrice élastomère contenant une dispersion de particules ferroélectriques.

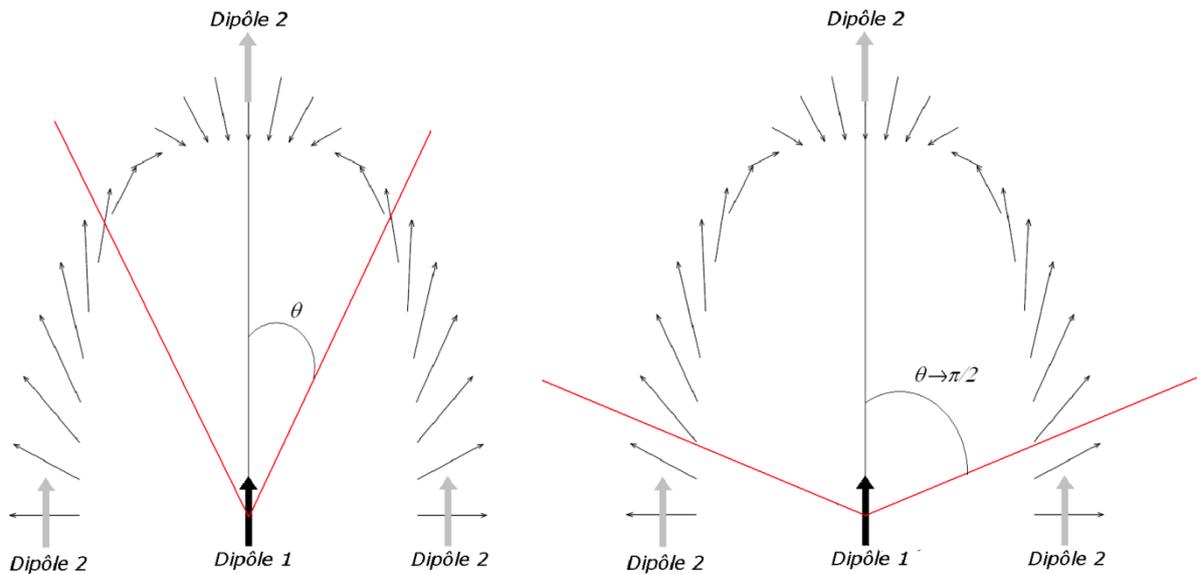


Figure A-13 : Interaction entre deux dipôles électrostatiques selon l'angle relatif avec lequel un dipôle voit les autres dipôles voisins.

Lorsque les 2 dipôles se retrouvent face à face ($\theta = 0$ ou $\theta = \pi/2$), il y a répulsion. En revanche, lorsqu'ils sont en position tête à queue, il y a attraction. Il est possible de tirer une première conclusion de ces observations, si on ordonne les dipôles en les mettant dans des plans ou en colonne, la déformation résultante sera une compression de l'échantillon :

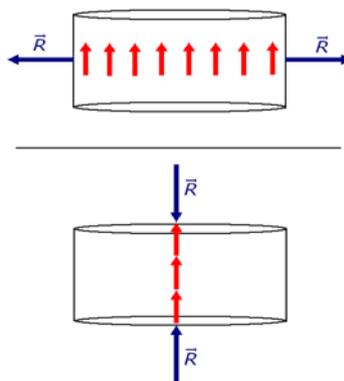


Figure A-14 : Déformation résultante si dipôles ordonnées.

La Fig. A-14 montre deux cas limites de dipôles ordonnés, on peut voir qu'à chaque fois, la résultante des forces entraîne la compression de l'échantillon. Pour calculer le volume d'un dipôle, on considère que celui-ci occupe l'espace d'un ellipsoïde :

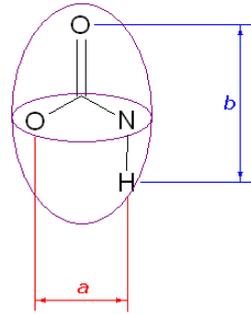


Figure A-15 : Volume d'un dipôle formé par un groupement uréthane

Annexe-4.1 : Modèle

Les formules analytiques permettent d'avoir accès rapidement à la déformation du matériau à partir du champ électrique appliqué. Cependant, elles ne permettent pas d'expliquer certains phénomènes et ne prennent pas en compte la microstructure du matériau. En effet, lors des expériences effectuées sur le PU, il a été observé une déformation axiale mais aucune déformation latérale. Or, le PU est supposé incompressible donc la déformation latérale devrait être observée. D'autre part, les formules analytiques utilisent uniquement la permittivité relative du matériau pour rendre compte de modifications dans la microstructure. Ce n'est pas suffisant car la répartition des domaines polaires n'est pas prise en compte, pourtant elle a une influence. Enfin, à l'heure actuelle, il n'est possible d'accéder à la valeur des coefficients d'électrostriction Q et M qu'expérimentalement.

Annexe-4.2 : Principe de calcul

Le programme utilisé pour concevoir le modèle est un programme écrit en C, il fonctionne de la manière suivante :

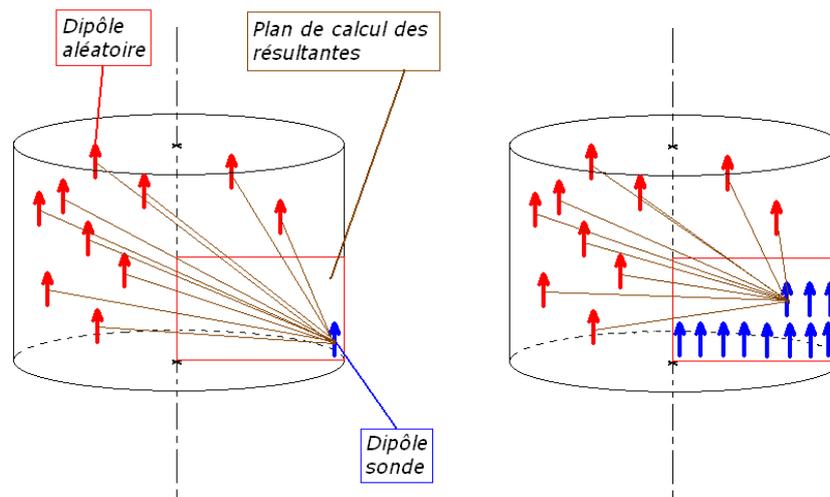


Figure A-16 : Schéma de fonctionnement du modèle.

Annexe-4.3 : Magnétostriction et électrostriction

Bien que l'objectif du projet soit de modéliser l'électrostriction dans le PU, celui-ci se base sur deux études. Une étude faite sur la magnétostriction [Dig2011] et une autre sur l'électrostriction [Won2011]. Le mécanisme à l'origine de ces deux phénomènes (du moins le mécanisme supposé en ce qui concerne l'électrostriction), est identique. Dans le cas de la magnétostriction, il s'agit de l'interaction entre dipôles magnétiques formés par l'application d'un champ magnétique. Dans celui de l'électrostriction, ce sont des dipôles électriques formés (ou orientés) par l'application d'un champ électrique. Les interactions entre dipôles magnétiques et électriques sont exactement les mêmes et les formules donnant la force d'interaction sont rigoureusement identiques.

Cependant, des différences majeures existent entre les deux études. Les échantillons étudiés pour la magnétostriction ont des dipôles et une structure parfaitement connus ; ce sont des sphères de fer doux dispersés dans une matrice d'élastomère. De plus, les échantillons étudiés ont un facteur de forme de l'ordre de l'unité. Enfin, la déformation consécutive à l'application d'un champ magnétique est de traction.

Au contraire, la microstructure des échantillons de polyuréthane est peu connue et, bien que l'on considère que les groupements uréthane de la chaîne carbonée sont à l'origine du phénomène, des dipôles induits ou la présence d'impuretés dans le PU peuvent aussi influencer la déformation. D'autre part, les échantillons ont un facteur de forme de l'ordre de 10^{-3} donc bien plus faible. Enfin, la déformation est compressive ce qui ne peut être négligé.

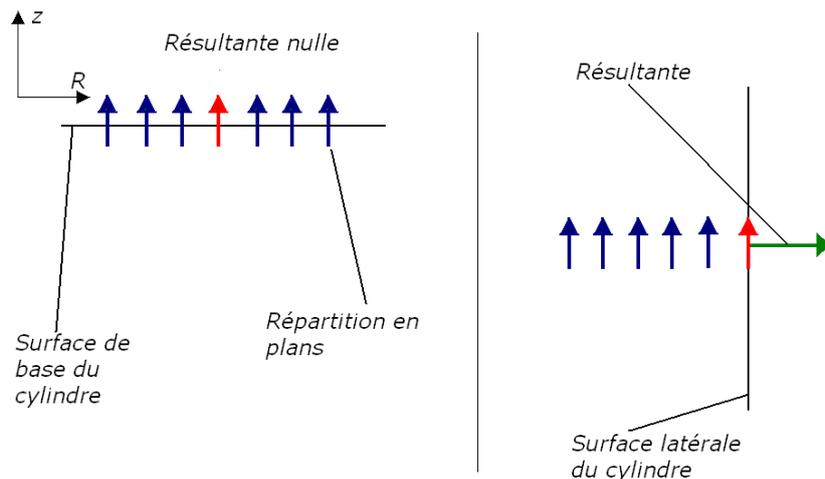


Figure A-17 : Répartition des dipôles en plans

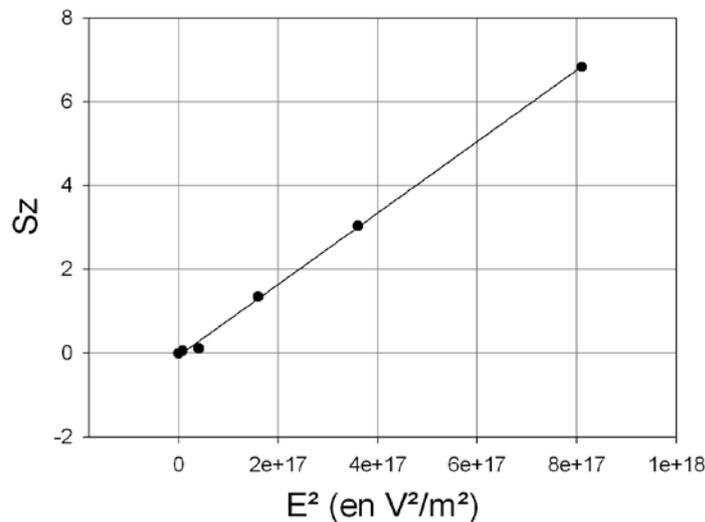


Figure A-18 : Evolution, calculée par le modèle, de la déformation longitudinale en fonction du carré du champ électrique

Premièrement, l'évolution de la déformation en fonction du carré du champ est bien linéaire, par conséquent, les hypothèses sur l'origine de l'électrostriction ne sont sans doute pas trop idiotes.

En revanche, selon, le modèle, il faut des champs électriques beaucoup plus importants que ceux appliqués expérimentalement. De plus le coefficient d'électrostriction M donné par la modélisation est de $8,529 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2/\text{V}^2$, soit 1000 fois moins important que celui mesuré expérimentalement. L'orientation des dipôles permanents (groupements uréthane) n'est sans doute pas le seul mécanisme à l'origine de l'électrostriction, la formation de dipôles induits ou encore l'accumulation de charges au niveau de l'interface avec les impuretés doivent jouer aussi un rôle. L'étude de l'évolution de la déformation en fonction de la fraction volumique a par ailleurs montré qu'une petite variation de cette fraction volumique entraîne de grandes variations de la déformation.

Annexe-4.4 : Conclusions

Les résultats de cette étude ne permettent pas de conclure définitivement sur les mécanismes à l'origine de l'électrostriction du PU, loin de là d'ailleurs. Tout d'abord, faire des essais sur des échantillons de PU ayant un facteur de forme plus grand permettrait de savoir si c'est le facteur de forme qui joue un rôle dans l'inversion des forces (par rapport à la magnétostriction) ou s'il n'a pas d'influence. De plus une connaissance plus approfondie de la microstructure du PU permettrait de déterminer plusieurs choses. Premièrement, si le PU a une structure hétérogène, et notamment s'il existe une ségrégation entre les domaines polaires et non polaires de la chaîne. Les groupes uréthanes peuvent former des liaisons hydrogènes et s'organiser en domaines cristallins. Deuxièmement, savoir si des impuretés sont présentes au sein du PU pourrait permettre de modifier le modèle pour avoir une valeur du coefficient d'électrostriction plus proche de la réalité.

Annexe-5 : Observation microscopique sur l'échantillon 1 %v CB-PU88A marqué à la vapeur de RuO₄, STEM à l'ESEM par A. Bogner

Le marquage aux vapeurs de certains oxydes de métaux lourds est une technique qui permet d'observer l'image microscopique de la morphologie de PUs [Pet1991]. Par exemple, le tétraoxyde de ruthénium (RuO₄) [Li1990] [Pri2011] est utilisé typiquement pour marquer les groupements d'éther ou d'ester tandis que le tétraoxyde d'osmium (OsO₄) [Sai2004] [Che1986] est pour marquer les liaisons doubles de chaîne hydrocarbure.

Pour notre cas du PU88A constitué aux segments souples en polyéther, un premier essai de l'observation microscopique directe sur les coupes à froid de l'échantillon de 1 %v CB-PU88A après marquage (10 – 15 minutes) aux vapeurs de RuO₄ a été fait par le STEM (Scanning transition electron microscopy) en mode champ sombre annulaire. Les zones plus claires des images devraient correspondre aux zones marquées. La tension d'accélération utilisée est de 30 kV, et le diaphragme et la taille de sonde ont été choisis pour avoir un bon compromis signal/bruit-résolution.

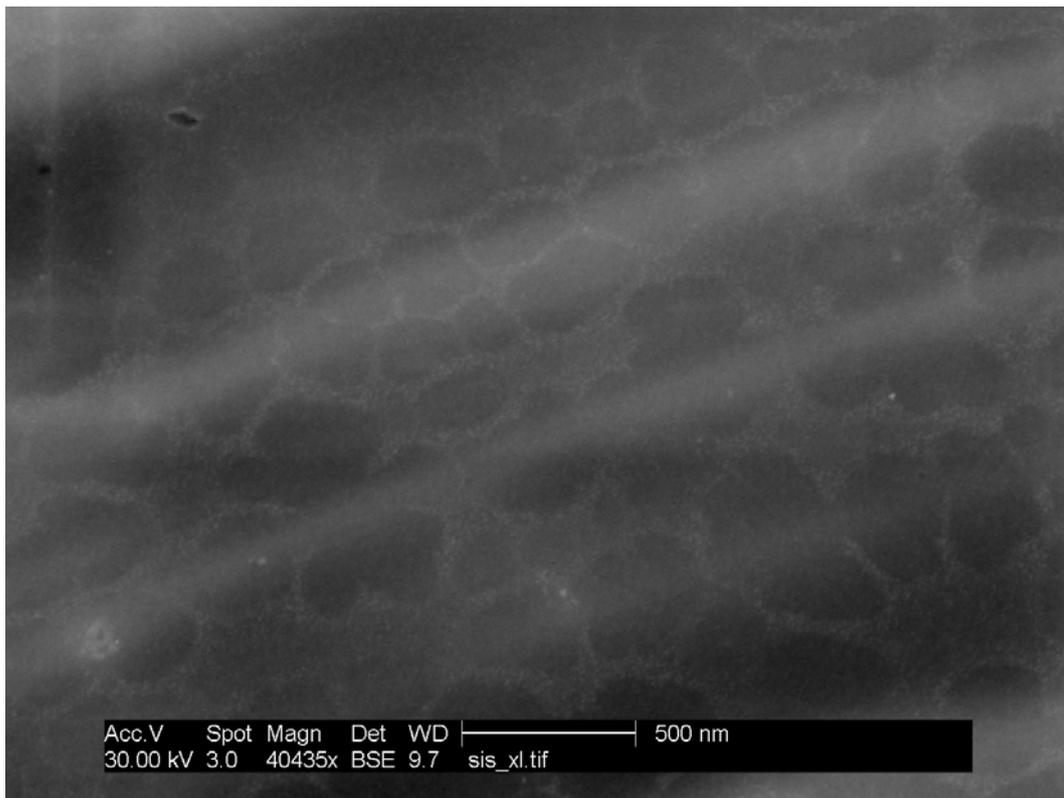


Figure A-19 : Image observée sur une zone contenant peu de CB.

La Fig. A-19 montre les lignes en diagonales du bas à gauche vers le haut à droite sont des traces de coupes. Car les coupes sont très étroites et présentent des traces en dentelles de couteau très marquées car le couteau du CT_u n'était pas en bon état. Les contrastes importants sont les domaines

sombres grossièrement circulaires de dimension 100 à 350 nm environ, au sein d'une matrice plus claire (ponctuées de petits points clairs).

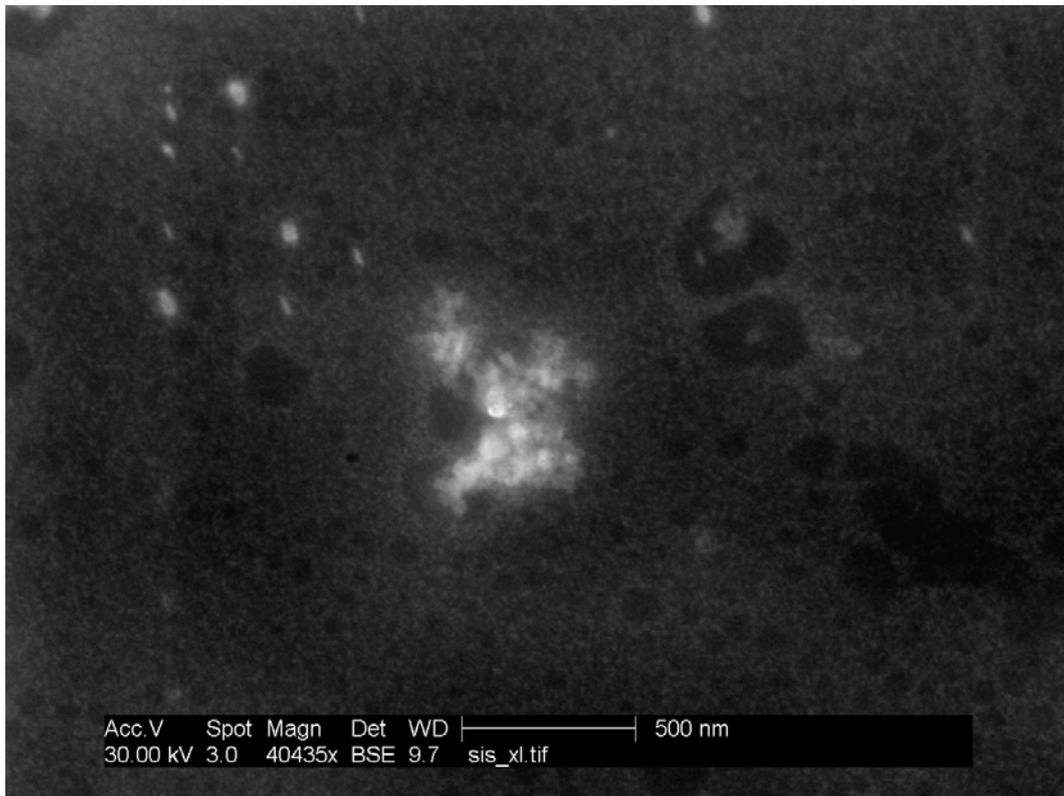


Figure A-20 : Image observée sur une zone contenant des agrégats de CB.

Dans la Fig. A-20, on observe bien les domaines sombres quasi-circulaires, on voit qu'ils sont parfois assez petits, de l'ordre de 50 nm, et un gros agrégat central de CB (environ 400 nm). Cependant, les images observées montrent les domaines séparés de taille trop élevée par rapport aux résultats de SAXS.

NOM : **WONGTIMNOI**

DATE de SOUTENANCE : **19 décembre 2011**

Prénoms : Komkrisd

TITRE :

**Polyuréthanes électrostrictifs et Nanocomposites :
Caractérisation et Analyse des mécanismes de couplages électromécaniques**

NATURE : **Doctorat**

Numéro d'ordre : 2011-ISAL-0152

Ecole doctorale : Matériaux de Lyon

Spécialité : **Matériaux Polymères et Composites**

RESUME :

Les matériaux classiquement utilisés comme actionneurs sont des céramiques piézoélectriques, qui présentent plusieurs inconvénients : faibles déformations et difficultés de mise en œuvre notamment lorsqu'on veut les intégrer dans des microsystèmes électromécaniques (ou MEMS). Depuis quelques années on s'intéresse aux actionneurs base polymères, souvent appelés polymères électroactifs électroniques (ou EAPS). Trois types de mécanismes sont à l'origine du couplage électromécanique : (i) la piézoélectricité qui apparaît dans certaines phases cristallines de polymères semicristallins, (ii) l'apparition de forces dites "de Maxwell" lorsqu'on applique un champ électrique aux bornes du condensateur constitué d'un polymère souple placé entre deux électrodes et (iii) l'électrostriction, phénomène intrinsèque aux matériaux polaires, encore mal connu. Les deux derniers mécanismes se traduisent par une dépendance quadratique de la déformation macroscopique avec le champ électrique appliqué.

Parmi les polymères présentant une forte électrostriction, on cite souvent certains polyuréthanes (PU), et c'est ce qui a conduit à ce choix pour ce travail de thèse. Une première partie du travail a consisté à analyser en détail l'électrostriction de 3 polyuréthanes, en fait copolymères à bloc de deux types d'unités de répétition, les uns conduisant à des segments rigides très polaires, les autres à des segments souples peu polaires. La séparation de phase qui apparaît lors de la mise en œuvre de ces polyuréthanes (contenant des fractions différentes de segments souples et rigides) semble propice à l'apparition de leur forte électrostriction. C'est ce qu'indique une modélisation récemment proposée qui prédit un facteur de près de 1000 entre forces de Maxwell (ici négligeables) et électrostriction. Le comportement des matériaux résultent clairement de la compétition entre contraintes d'origine électrostatique (dipôles des phases polaires dans un gradient de champ électrique) et contraintes mécaniques liées à la rigidité des phases.

Nous nous sommes rendu compte que l'épaisseur des films avait une influence systématique sur leur activité électromagnétique : les films minces présentent une plus faible déformation à champ électrique donné que les films plus épais. Les films obtenus par évaporation du solvant utilisé pour dissoudre les PU présentent probablement un gradient de microstructure : en surface, l'évaporation rapide limite la séparation de phase, alors qu'elle est plus avancée à cœur. Cette observation est cohérente avec la modélisation reposant sur la présence de gradient de constante diélectrique au sein des films.

Dans une dernière partie, on a cherché à augmenter encore l'électrostriction de ces matériaux en dispersant des particules conductrices à conduction électronique, de taille nanométrique (noir de carbone et nanotubes de carbone). On observe trois effets, l'un correspondant à l'augmentation de la constante diélectrique apparente (on sait qu'elle diverge au seuil de percolation des particules), et un deuxième effet à une augmentation des forces d'attraction locales (qui se conduisent comme des contraintes internes). En revanche, le troisième effet qui contrecarre les forces d'origine électrostatique puisqu'il résulte de l'augmentation de la rigidité dû à la présence des particules rigides. Là encore, la compétition entre contraintes électrostatique et mécanique conduit à un optimum en termes de fraction volumique de particules renforçantes.

MOTS-CLES : Polyuréthane, Polymère électroactif, Electrostriction, Couplage électromécanique, Nanocomposite, Diélectrique

Laboratoire (s) de recherche : **MATEIS, CNRS, INSA de Lyon
LGEF, INSA de Lyon**

Directeurs de thèse: **Pr. Benoît GUIFFARD
Dr. Agnès BOGNER-VAN DE MOORTÈLE**

Président de jury : **Pr. Lionel FLANDIN**

Composition du jury : **Pr. Lionel FLANDIN
Dr. Eric DANTRAS
Pr. Eric BEAUGNON
Pr. Benoît GUIFFARD
Dr. Agnès BOGNER-VAN DE MOORTÈLE
Dr. Laurence SEVEYRAT
Pr. Jean-Yves CAVAILLÉ**