



HAL
open science

Élaboration de membranes polymères piézoélectriques souples en vue d'applications biomédicales

Camille Thevenot

► **To cite this version:**

Camille Thevenot. Élaboration de membranes polymères piézoélectriques souples en vue d'applications biomédicales. Polymères. Université de Lorraine, 2017. Français. NNT : 2017LORR0197 . tel-01807762

HAL Id: tel-01807762

<https://theses.hal.science/tel-01807762>

Submitted on 5 Jun 2018

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

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



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Thèse

présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université de Lorraine

en Physique, Nanosciences

Elaboration de membranes polymères piézoélectriques souples en vue d'applications biomédicales

par **Camille THEVENOT**

Soutenance le 6 Décembre 2017

Membres du jury :

Rapporteurs :	M. Bruno AMEDURI	Directeur de recherche CNRS, ENSCM Montpellier
	M. Éric DANTRAS	Maître de Conférences HDR, Université Paul Sabatier
Examineurs :	Mme Christine GALEZ	Professeur, Université Savoie Mont Blanc
	Mme Isabelle ROYAUD	Professeur, Université de Lorraine
	M. Manuel HIDALGO	Docteur, Chercheur Expert Senior à Piezotech Arkema
	M. Didier ROUXEL	Professeur, Université de Lorraine (Directeur de thèse)
	M. Brice VINCENT	Professeur, Université de Lorraine (Co-directeur de thèse)

A Papa et Maman,

A Thomas, Cécile et Vincent,

Aux filles,

A Sami,

Table des matières

Remerciements.....	9
Liste des abréviations.....	11
Introduction générale.....	15
1. Matériaux piézoélectriques et leurs applications médicales pour le système cardiovasculaire : état de l'art	21
1.1. Introduction	21
1.2. Dispositifs piézoélectriques pour le système cardiovasculaire : état de l'art et cahier des charges	23
1.2.1. Dispositifs non-invasifs	23
1.2.2. Dispositifs invasifs	25
1.2.3. Quel cahier des charges pour notre capteur de déformation ?.....	29
1.3. Les matériaux piézoélectriques	30
1.3.1. La piézoélectricité	30
1.3.1.1. Définition et généralités	30
1.3.1.2. Les coefficients piézoélectriques	31
1.3.1.3. Polarisation électrique	33
1.3.2. Les familles de matériaux piézoélectriques.....	35
1.3.2.1. Inorganiques	35
1.3.2.2. Organiques.....	37
1.4. Modulation des propriétés mécaniques d'un polymère	41
1.4.1. Renforcement de la matrice polymère.....	41
1.4.1.1. Les particules.....	42
1.4.1.2. Les fibres	43
1.4.1.3. Les plaquettes	44
1.4.2. Assouplissement de la matrice polymère	45
1.4.2.1. Les plastifiants.....	45
1.4.2.1.1. Définitions et théories.....	45
1.4.2.1.2. Comment choisir le plastifiant adéquat ?	47
1.4.2.2. Structures dendritiques : dendrimères et polymères hyperbranchés.....	50
1.4.2.3. Les POSS.....	52
1.4.3. Conclusion.....	54
1.5. Influence des plastifiants introduits dans les polymères piézoélectriques.....	54
1.5.1. ...Sur le procédé de fabrication de films	54
1.5.2. ...Sur les propriétés mécaniques	54

1.5.3.	... Sur les propriétés piézoélectriques	55
1.6.	Conclusion.....	56
2.	Elaboration et caractérisation de films piézoélectriques plastifiés	57
2.1.	Introduction	57
2.2.	Préparation de films piézoélectriques fonctionnels	57
2.2.1.	Préparation des solutions et mise en forme	57
2.2.2.	Polarisation des films	59
2.2.2.1.	Méthode sans contact	60
2.2.2.2.	Méthode par contact	61
2.3.	Méthodes de caractérisation utilisées	62
2.3.1.	Propriétés cristallines.....	62
2.3.2.	Propriétés thermiques	63
2.3.3.	Propriétés piézoélectriques.....	63
2.3.4.	Propriétés ferroélectriques.....	63
2.3.5.	Propriétés mécaniques.....	64
2.3.5.1.	Essai de traction.....	64
2.3.5.2.	Spectroscopie Brillouin	67
2.3.6.	Morphologie	70
2.3.7.	Caractérisation électrique	70
2.4.	Plastification du P(VDF-TrFE) : assouplissement, meilleure polarisation et nouvelle structure	71
2.4.1.	Conservation de la phase piézoélectrique β	71
2.4.2.	Taille des cristallites et température de Curie	73
2.4.3.	Impact du recuit et du plastifiant sur la polarisabilité et la réponse piézoélectrique du matériau 75	
2.4.3.1.	Polarisation sans contact : les limites de polarisation.....	75
2.4.3.2.	Polarisation par contact : mise en évidence d'une polarisation précoce et facilitée 76	
2.4.3.2.1.	Plastifiant, facilitateur de l'orientation des domaines ferroélectriques.....	76
2.4.3.2.2.	Variation du champ coercitif.....	78
2.4.3.2.3.	Plastifiant et recuit à 138°C : une polarisation précoce.....	79
2.4.3.2.4.	Plastifiant et recuit à 80°C : une polarisation inchangée	81
2.4.3.2.5.	Discussion : changement de structure par le recuit	83
2.4.3.3.	Conclusion.....	84
2.4.4.	Assouplissement du P(VDF-TrFE)	84
2.4.4.1.	Essais de traction : conditions quasi-statiques.....	85
2.4.4.1.1.	Influence du recuit.....	85
2.4.4.1.2.	Influence de la concentration en plastifiant.....	85
2.4.4.2.	Spectroscopie Brillouin : conditions hautes fréquences	88

2.4.4.3. Conclusion.....	89
2.4.5. Nouvelle structuration du P(VDF-TrFE) plastifié.....	90
2.4.5.1. Images FIB	90
2.4.5.2. Images MET haute résolution.....	91
2.4.5.3. Images STEM.....	92
2.4.6. P(VDF-TrFE) plastifié : un futur capteur piézoélectrique ?.....	92
2.5. Conclusion du chapitre	93
3. Réalisation d'un capteur souple et validation de son fonctionnement <i>in vitro</i> et <i>in vivo</i>	95
3.1. Introduction	95
3.2. Un exemple de pathologie cardiovasculaire : l'athérome	96
3.3. Elaboration des capteurs	98
3.4. Expériences <i>in vitro</i> : Fonctionnement en conditions physiologiques et sélection du capteur le plus performant	100
3.4.1. Description de l'expérience.....	100
3.4.2. Acquisition des courbes et méthode d'exploitation.....	103
3.4.3. Comportement du capteur en conditions physiologiques et influence de la flexibilité sur la sensibilité.....	104
3.4.3.1. Simulation d'une variation de rythme cardiaque.....	104
3.4.3.2. Simulation d'une variation de déformation d'une artère.....	107
3.5. Expérience <i>in vivo</i> : Comportement du capteur lors d'une cardiostimulation	108
3.5.1. Description de l'expérience.....	108
3.5.2. Détection d'une vasoconstriction	110
3.6. Migration du plastifiant : mesure et discussion.....	112
3.6.1. Evaluation de la migration du DEP par extraction	112
3.6.2. Influence du recuit sur la migration.....	113
3.6.3. Recherches actuelles sur les barrières de diffusion	113
3.6.4. Discussion	114
3.7. Conclusion du chapitre	115
Conclusion générale et perspectives.....	117
Références	125
Annexes	139
Publications et communications réalisées durant la thèse	143

Remerciements

Je tiens d'abord à remercier mes directeurs de thèse, Didier Rouxel et Brice Vincent, de m'avoir encadrée, encouragée, épaulée et donné beaucoup de liberté en toute confiance tout au long de ces 3 années. De l'équilibre parfait entre le calme et le zen de l'un et le dynamisme et la franchise de l'autre a résulté un encadrement atypique mais constructif. Je les remercie également pour leur implication dans la rédaction de ce manuscrit qui m'a permis, je pense, de présenter au mieux le travail effectué. Au-delà de leurs qualités et compétences scientifiques, leur humanité a certainement été une des clés pour mener à bien ce travail.

J'exprime ma gratitude envers M. Bruno Améduri et M. Eric Dantras d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce manuscrit.

Une énorme merci à Grégory Pourié, du département de Neurosciences et Biologie Animale à l'IUT Nancy-Brabois, sans qui les expériences *in vivo* n'auraient pas vu le jour, pour sa disponibilité, sa sympathie et tout son aide apportée. La qualité des travaux présentés ont pris un tournant grâce à sa collaboration, je lui en suis très reconnaissante.

Je tiens également à remercier l'ensemble des centres de compétences (CC) de l'IJL :

- Le CC Microscopies Electroniques et Microsondes : Sylvie Migot-Choux pour la formation MET et son temps consacré à tailler les échantillons au FIB, Jaafar Ghanbaja pour les images hautes résolutions et Sandrine Mathieu pour tous les flashes carbone.
- Le CC X-Gamma : Ghouti Medjahdi pour toutes les caractérisations DRX et Sylvie Robert pour sa sympathie et ses réponses à certaines de mes interrogations.
- Le CC MiNaLor : Laurent Badie et Gladys Lengaigne les divers dépôts effectués sur mes échantillons.
- Le CC ERMIONE : Christian Senet pour tous ses dépannages informatiques et Jean-François Larue (même s'il ne fait pas partie du service...) pour sa sympathie, son partage et bien sûr, sa pâtisserie à la mirabelle !

Un grand merci à Jean-Gorges et Manu pour leur travail à l'atelier, leur disponibilité, leur rapidité à mes nombreuses requêtes, leur sympathie et les petites conversations entre deux portes !

Un grand merci à Son pour sa transmission de savoir à propos du P(VDF-TrFE), son aide, ses conseils et sa disponibilité.

Je remercie le Pr. Sabu Thomas de m'avoir accueillie dans son laboratoire à l'université de Mahatma Gandhi durant 4 mois et à tous les collègues Indiens qui ont pu m'aider d'une façon ou d'une autre.

Je remercie Sawsen pour toutes les caractérisations par Spectroscopie Brillouin.

Je remercie également Olivier Godard et Marc Ponçot pour leur aide sur la DSC.

Un grand merci à Cédric Laurent, du LEMTA, pour la formation sur la machine de traction et son temps consacré à mes questions diverses.

Je remercie vivement Patrick Menu, du Biopôle, pour le don de matériel nécessaire aux tests *in vitro*.

Merci Sami pour les dépôts aluminium et ses cours particuliers de traitements du signal.

Je remercie également Anne-Sophie Latreille, notre secrétaire dynamique !, pour sa disponibilité et son efficacité.

J'exprime également une pensée particulière pour Sébastien Cahen qui fut mon enseignant en Master et directeur de stage de M1, car c'est sûrement en partie grâce à lui que j'ai commencé l'aventure de la recherche.

Un grand merci à l'ensemble de l'équipe 405 : Mourad, colocataire de bureau Ô combien patient et d'une gentillesse rare, Denis et Fred pour leur duo plein de malice, Hanna et Stefan pour les pauses thés et leur bonne humeur. Je n'oublie pas non plus Omar, Jérémy, Cécile, Harshad, Shuibao, Florian et Mohamed.

Merci également à l'ensemble des doctorants que j'ai pu croiser avec qui j'ai débriefé, râlé, partagé mes déboires ou, tout simplement, discuté autour d'un verre.

Enfin, merci à l'ensemble de ma famille pour leur soutien et leurs encouragements. A mes amis les plus proches pour leurs moments de détente partagés, à Nancy...ou à distance ! Et, évidemment, un immmense merci à Sami pour son épaule confortable sur laquelle j'ai pu m'appuyer, pour son soutien, ses petits soins et son dévouement pour me changer les idées.

Liste des abréviations

ADF : Annular Dark Field

CMR : Cancérogènes, Mutagènes, Reprotoxiques

DEP : Phtalate de diéthyle

DEHP ou DOP : Phtalate de dioctyle

DSC : Calorimétrie différentielle à balayage

DRX : Diffraction des rayons X

EMEM : Milieu minimum essentiel d'Eagle

FFT : Transformée de Fourier

FIB : Microscopie électronique à balayage avec faisceau d'ions

GBF : Générateur basse fréquence

LCD : Ecran à cristaux liquides

MEK : Méthyle éthyle cétone

MET : Microscopie électronique à transmission

MOSFET : Transistors à effet de champ à structure métal oxyde-semi-conducteur

NTC : Nanotubes de carbone

PDMS : Polydiméthylsiloxane

PEDOT : Poly(3,4-éthylènedioxythiophène)

PMMA : Polyméthacrylate de méthyle

PLLA : Acide polylactique

POSS : Silsesquioxanes oligomères polyèdres

PSS : Poly(styrène sulfonate) de sodium

PVC : Poly(chlorure de vinyle)

PVDF : Poly(fluorure de vinylidène)

P(VDF-HFP) : Poly(fluorure de vinylidène-co-hexafluoropropylène)

P(VDF-TrFE) : Poly(fluorure de vinylidène et trifluoroéthylène)

P(VDF-TrFE-CFE) : Poly(fluorure de vinylidène-trifluoroéthylène-chlorofluoroéthylène)

PZT : Titano-zirconate de plomb

STEM : Microscopie électronique à balayage par transmission

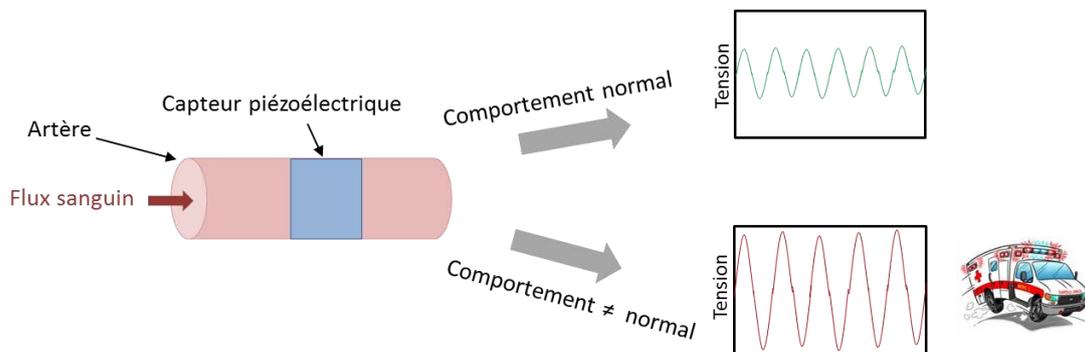
VOP : Vitesse de l'onde de pouls

Introduction générale

Il y a tout juste cinquante ans, Christiaan Barnard réalisait la première transplantation cardiaque avec un cœur humain. Le succès de l'opération aboutit quelques années plus tard au développement de greffes d'autres organes tels que le foie, le pancréas ou encore les poumons. Il s'en suivit une petite révolution dans le domaine de la chirurgie cardiovasculaire avec le développement du pontage coronarien, de la prothèse valvulaire et un peu plus tard de l'angioplastie, opération qui consiste à rétablir la circulation sanguine en dilatant la partie rétrécie de l'artère concernée par l'introduction d'une sonde, avec ou sans pose d'un stent.

Aujourd'hui, ces opérations font parties des actes chirurgicaux « classiques ». En France, chaque année, 20 000 pontages sont effectués, près de 10 000 prothèses valvulaires sont implantées et plus de 150 000 angioplasties sont réalisées. Ces actes chirurgicaux permettent d'augmenter l'espérance de vie d'un patient mais ne constituent pas un traitement contre les causes de la maladie. Malheureusement en effet, le patient peut connaître une nouvelle occlusion ou une dégradation prématurée de la prothèse implantée elle-même. Le suivi continu des patients après opération est donc devenu l'un des besoins prioritaires pour le corps médical afin de prévenir un maximum d'accidents.

Un des dispositifs imaginés pour répondre à ce besoin serait un capteur fixé sur l'artère qui pourrait fournir des informations en continu sur son comportement et préviendrait ainsi de la présence d'anomalies dangereuses pour l'individu.



L'objectif général de cette thèse est la réalisation d'un matériau polymère piézoélectrique qui sera l'élément sensible d'un capteur de déformation de tissus biologiques. Ce capteur sera destiné à être enroulé autour de l'artère pour contrôler son activité.

Une des propriétés majeures du matériau constituant le capteur devra être la flexibilité, et ce pour plusieurs raisons. Premièrement, afin de ne pas endommager les tissus biologiques qui seront directement à son contact. Deuxièmement, afin que les déformations de l'artère, qui est un tissu très

mou et très souple, soient idéalement transmises au capteur afin de maximiser son effet piézoélectrique.

L'étude de la modulation des propriétés mécaniques d'une matrice polymère, de même que l'élaboration de films piézoélectriques destinés à être intégrés dans des capteurs biomédicaux ou des dispositifs à ondes acoustiques, ne sont pas des thématiques nouvelles au sein de notre équipe de recherche « Micro- et Nanosystèmes » de l'Institut Jean Lamour à Nancy.

Ces études ont commencé avec la thèse de Julien Eschbach soutenue en 2009 dont l'un des principaux objectifs était d'étudier le durcissement de différentes matrices (polymère époxyde ou PMMA) par l'introduction de nanocharges telles que des nanoparticules d'alumine, de silice ou encore des nanotubes de carbone selon leur dispersion et leur fonctionnalisation [1].

Van Son Nguyen pour sa part a développé au cours de son doctorat soutenu en 2012 des films nanocomposites piézoélectriques à base de copolymère de fluorure de vinylidène et trifluoroéthylène P(VDF-TrFE) et divers nanoparticules d'oxydes de métal [2]. Les paramètres de l'ultrasonification de nanoparticules ont été étudiés dans des solvants aqueux et organiques puis dans le P(VDF-TrFE) dissous afin de les disperser de manière homogène dans la matrice polymère. J'ai moi-même travaillé sur cette technique de dispersion durant mon stage de Master 2, effectué dans cette même équipe de recherche, en étudiant l'influence des ultrasons non pas sur les nanoparticules, mais sur le P(VDF-TrFE) dissous, travail qui a été publié pendant la thèse [3]. Puis des films nanocomposites piézoélectriques à base de P(VDF-TrFE) ont été réalisés en développant au sein du laboratoire des techniques de mise en forme (par spin-coating et enduction) et de polarisation électrique par décharge Corona. Un des résultats les plus notables de ce travail est l'augmentation jusqu'à 30% de la constante élastique du matériau pour seulement 10% en masse de nanoparticules d'alumine, tout en conservant ses propriétés piézoélectriques.

De ces études de films nanocomposites piézoélectriques à base de P(VDF-TrFE) a résulté une application développée lors du projet Maturation DAMCOM (Dispositif d'Aide au Monitoring peropératoire dans la Chirurgie de l'Oreille Moyenne), visant à concevoir un capteur de vibration pour l'assistance à la chirurgie de l'oreille moyenne, et pour lequel j'ai participé ponctuellement durant mon doctorat. Un brevet a été déposé en France en 2015, puis étendu à l'international en 2017 [4].

Ce projet s'est déroulé en plusieurs étapes comprenant :

- La réalisation de l'élément sensible du capteur, constitué d'une membrane à base de copolymère piézoélectrique P(VDF-TrFE).
- L'intégration de la membrane sensible dans un dispositif se présentant sous forme de stylet.

- Des tests *in vitro* sur tête humaine afin de valider la détection de la vibration des osselets à des fréquences couvrant le domaine audible (20Hz – 20kHz) et s’assurer que les dimensions du dispositif soient adaptées à la manipulation.

L’élaboration de l’élément sensible a été réalisée de manière à obtenir la meilleure réponse piézoélectrique possible, ce qui signifiait moduler l’impédance acoustique du P(VDF-TrFE). En effet, lorsqu’une onde acoustique est transmise d’un matériau à un autre, ils doivent avoir une impédance similaire pour que le facteur de transmission soit optimal. Si elles sont trop éloignées, l’onde est réfléchiée à l’interface et le signal est atténué. Le matériau a alors été conçu avec les objectifs suivants :

- Moduler l’impédance acoustique du P(VDF-TrFE) par l’introduction de nanoparticules dans la matrice
- Conserver un coefficient piézoélectrique suffisant pour l’application

A l’heure actuelle, un prototype a été réalisé et les tests *in vitro* ont été effectués avec succès. La suite des travaux consistera à intégrer un capteur de force dans le dispositif afin de contrôler la force à exercer sur les osselets, puis à calibrer la réponse en amplitude afin de quantifier le déplacement des osselets.

Les compétences acquises précédemment sur l’élaboration et la caractérisation de films nanocomposites piézoélectriques à base de P(VDF-TrFE) nous ont également permis de développer de riches collaborations, notamment avec le groupe du Pr Sabu THOMAS de l’Université de Mahatma Gandhi (Kottayam, Kerala, Inde). En associant leurs compétences dans la synthèse de nanoparticules et notre expertise dans l’élaboration de films nanocomposites, nous avons étudié le couplage magnéto-électrique du P(VDF-TrFE) avec des nanoparticules multiferroïques de $(0.9)\text{BiFeO}_3-(0.1)\text{NaNbO}_3$ [5,6]. Un matériau multiferroïque est un matériau multifonctionnel qui possède au moins deux des propriétés suivantes : ferroélectricité, ferroélasticité et ferromagnétisme. Dans cette étude, il s’agissait d’un matériau dont la matrice polymère est ferroélectrique et les nanocharges sont ferroélectriques et/ou ferromagnétiques. Ainsi, les deux propriétés peuvent être couplées : la polarisation électrique est contrôlable par un champ magnétique et l’aimantation contrôlable par un champ électrique. Ce type de matériau, capable à la fois de stocker et de traiter l’information, permettrait le développement de nouvelles technologies plus légères, plus petites et à plus basse consommation d’énergie.

J’ai participé mais de façon secondaire à ces études sur les nanocomposites de P(VDF-TrFE) et j’ai choisi de ne développer dans ce manuscrit que le cœur de mon travail décrit plus haut. Ce travail de thèse, de ce fait, a débuté dans un contexte de compétences et de connaissances approfondies en

terme d'élaboration et de caractérisation de matériaux nanocomposites piézoélectriques à base de P(VDF-TrFE). Nous avons donc tiré profit de cette expérience pour le mettre au service du développement de la nouvelle application visée : un capteur de déformation de tissus biologiques pour surveiller le système cardiovasculaire d'un patient. Cette étude comprend :

- L'introduction d'un additif dans le P(VDF-TrFE) afin de le rendre plus flexible, à l'inverse de nos précédents travaux, afin de se rapprocher des propriétés mécaniques d'une artère.
- Le maintien, *a minima*, des propriétés piézoélectriques du matériau nécessaires pour prétendre à une application.
- La démonstration de la capacité du matériau à être sensible à une déformation d'un tissu biologique dans le domaine de fréquence concerné.

Ce manuscrit est divisé en trois parties :

Dans un premier chapitre, nous dresserons l'état de l'art des différents types de dispositifs biomédicaux en développement pour le suivi du système cardiovasculaire et nous discuterons des propriétés essentielles à posséder pour un tel capteur de déformation. Nous décrirons alors le cahier des charges à suivre tout au long de ce travail afin de réaliser l'élément sensible. Après une description générale de la piézoélectricité, nous présenterons ensuite les différents moyens de moduler les propriétés mécaniques d'un polymère. Nous expliquerons enfin les raisons de notre choix d'introduire un plastifiant, le phtalate de diéthyle, pour rendre le P(VDF-TrFE) plus flexible.

Le chapitre suivant concernera l'élaboration et la caractérisation de l'élément sensible sous forme de film, en respectant le cahier des charges décrit dans le premier chapitre. D'abord, nous détaillerons les différents procédés de préparation du matériau (mise en forme et polarisation électrique) ainsi que toutes les méthodes de caractérisation utilisées. L'influence de la concentration en plastifiant et de la température de recuit sera étudiée sur l'ensemble des propriétés du matériau. Nous validerons également l'aptitude du matériau à devenir un capteur grâce à un banc de test et l'étude de linéarité déformation-tension générée.

Le troisième et dernier chapitre démontrera la capacité du dispositif à être sensible à une variation de déformation d'une artère. Nous décrirons les différentes expériences *in vitro* et *in vivo* développées spécialement pour ce travail et nous présenterons les résultats obtenus. La migration du

plastifiant dans le P(VDF-TrFE) sera également étudiée afin de proposer des axes de travail pour la suite du projet.

Lors de ce travail de thèse, nous avons mis en évidence que les effets de structuration du système polymère/plastifiant sont plus impactant que la concentration seule du plastifiant introduit. En d'autres termes, la modulation de ses propriétés ne peut être réduite à de simples lois de mélange. Bien que cela n'était pas un objectif visé, car il était difficilement prévisible que des résultats aussi significatifs puissent être obtenus, la compréhension des effets de structuration a ouvert de nombreuses perspectives, notamment sur l'amélioration des procédés d'élaboration de matériaux piézoélectriques.

1. Matériaux piézoélectriques et leurs applications médicales **pour le système cardiovasculaire : état de l'art**

1.1. Introduction

Ces dernières années, de nombreux dispositifs associés à l'activité du corps humain ont été développés pour répondre à des besoins de suivi continu de la santé d'un patient, diagnostiquer différentes pathologies ou encore récupérer de l'énergie pour alimenter un pacemaker par exemple. Ces dispositifs peuvent relever de différentes catégories, comme des capteurs, des générateurs ou encore des interfaces entre le patient et le médecin, par exemple pour l'enregistrement de l'activité neurologique [7,8]. Fixés sur un organe, sur la peau ou à l'intérieur d'une prothèse, des capteurs de pression, de déformation, de force et de température ont été mis au point [9]. La quantification de ces grandeurs donne de nombreuses informations sur le système cardiovasculaire, l'état d'une prothèse, d'une articulation ou d'un organe [10], ou encore sur des pathologies pulmonaires [11,12].

Ces dispositifs peuvent être classés selon leur principe de fonctionnement. Parmi eux, on distingue trois grandes familles : les dispositifs piézorésistifs, capacitifs et piézoélectriques.

La piézorésistivité est la variation de la résistance d'un matériau lorsque celui-ci est soumis à une contrainte mécanique. En mesurant le courant électrique traversant le dispositif, la variation de résistance peut être déterminée et la contrainte appliquée quantifiée. La majorité des capteurs piézorésistifs développés sont constitués d'une matrice polymère flexible (en PDMS, PMMA ou encore PLLA) remplie de charges conductrices telles que les nanotubes de carbone (NTCs) ou le noir de carbone. Ces matériaux composites et souvent nanocomposites, de par leur élasticité et leur sensibilité à de très faibles variations de pression (< 10Pa) [13] ou à la déformation (jusqu'à 40% en traction) [14,15], sont prometteurs dans le domaine médical pour de futurs capteurs de pression sanguine [16–19] ou des capteurs de déformation de tissus biologiques [20,21]. Un autre exemple est un capteur de force sans fil et directement implantable dans une prothèse de genou qui permettrait de fournir des informations sur le comportement de la prothèse pendant et après opération (vieillessement ou déchirure) [10]. Cependant, l'utilisation de NTCs pose de réels problèmes de biocompatibilité freinant leur développement en dehors du laboratoire et leur commercialisation.

Les dispositifs capacitifs, quant à eux, reposent sur le principe du condensateur constitué de deux électrodes sur lesquelles des charges s'accumulent, et séparées par une couche diélectrique. Le condensateur est caractérisé par sa capacité électrique, exprimée en Farad :

$$(1.1) \quad C = \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot \frac{S}{e}$$

avec C la capacité, ϵ_0 la permittivité électrique du vide, ϵ_r la permittivité relative de la couche isolante, S la surface des électrodes et e l'épaisseur de la couche diélectrique.

En faisant varier la pression appliquée sur le capteur par exemple, la distance e entre les deux électrodes varie, entraînant une modification de la capacité du dispositif. En mesurant la différence de capacité, la variation de pression peut être déterminée. Souvent composés de polydiméthylsiloxane (PDMS) [22,23], les capteurs capacitifs sont sensibles à de faibles variations de pression (0-7kPa) ce qui correspond bien dans le domaine médical à la gamme de variation entre un niveau de tension artérielle normal et une hypertension sévère. Intégrés dans une puce électronique, les capteurs capacitifs peuvent prétendre à une communication sans fil, directement implantés dans l'artère fémorale [24] ou sur un stent [25]. Cependant, la mesure de la différence de capacité est indirecte et nécessite une électronique embarquée.

Enfin, la piézoélectricité, comme nous le verrons plus loin, caractérise la capacité d'un matériau à se polariser électriquement sous la sollicitation d'une contrainte mécanique, et réciproquement l'application d'une tension électrique conduit à la déformation du matériau. Ainsi, des variations de déformation ou de pression peuvent être mesurées de manière directe, par une mesure de tension électrique. Pourtant, de manière générale, la piézoélectricité est majoritairement utilisée pour fabriquer des actionneurs ou des moteurs dans le domaine automobile, l'aéronautique ou encore dans la robotique. Ils sont à la fois rapides (< 1 ms) et possèdent une grande résolution en raison de la conversion directe de l'énergie électrique en énergie mécanique. En tant qu'actionneurs, les céramiques sont préférées aux polymères car ils sont capables de supporter une stimulation électrique bien plus élevée. Concernant les capteurs biomédicaux, ce sont les céramiques qui présentent des limites, une trop grande rigidité par exemple, que nous développerons plus loin. Egalement biocompatibles, certains polymères piézoélectriques comme le P(VDF-TrFE) offrent alors de réelles perspectives pour le développement de dispositifs biomédicaux, capteurs ou générateurs, exploitant l'activité des tissus biologiques. C'est pourquoi nous avons choisi de mettre l'expertise de l'équipe dans ce domaine au service du développement d'un capteur combinant polymère et piézoélectricité.

Dans ce chapitre, nous nous concentrerons donc dans un premier temps sur les dispositifs biomédicaux basés sur la piézoélectricité et relatifs au système cardiovasculaire. Nous donnerons quelques exemples de dispositifs piézoélectriques non-invasifs, puis nous décrirons l'état de l'art sur les dispositifs invasifs de mesures concernant le système cardiovasculaire. Celui-ci nous permettra de définir le cahier des charges qui répond à l'objectif de cette thèse : **développer le matériau piézoélectrique qui sera l'élément sensible d'un futur capteur de déformation de tissus biologiques.**

L'analyse de ce cahier des charges nous permettra de justifier :

- Pourquoi choisir le P(VDF-TrFE) comme matériau piézoélectrique ?
- Comment moduler les propriétés mécaniques d'un polymère et plus spécifiquement, comment rendre plus flexible le P(VDF-TrFE) ?
- Comment sélectionner un additif à la fois compatible avec le P(VDF-TrFE), intégrable dans le procédé de fabrication de films et biocompatible ?

1.2. Dispositifs piézoélectriques pour le système cardiovasculaire : état de l'art et cahier des charges

1.2.1. Dispositifs non-invasifs

Nous allons donner quelques exemples de dispositifs piézoélectriques médicaux non-invasifs, c'est-à-dire ne nécessitant pas d'intervention chirurgicale et d'incision de tissus pour les mettre en place, dans le domaine de la mesure de la pression artérielle et de la fréquence cardiaque.

Aujourd'hui, la pression artérielle et la fréquence cardiaque se mesurent principalement grâce à deux appareils de mesure externe. Le premier, le tensiomètre, se présente sous la forme d'un brassard et détermine la pression systolique (lors de la contraction du cœur) et diastolique (dilatation). Il est adapté pour une mesure ponctuelle mais ne permet pas un suivi continu. Le second dispositif est le tonomètre, un bracelet électronique qui estime à la fois la pression et la fréquence cardiaque. Le système est cependant volumineux (130-150cm³), rigide et peut s'avérer inconfortable voire provoquer des irritations lors d'une utilisation prolongée.

De nombreuses recherches cherchent en conséquence à développer de nouveaux systèmes légers, peu encombrants, notamment sous forme de « patches » qui se collent sur la peau [9]. Dans ce domaine, les dispositifs piézoélectriques ont une place de choix. Ils sont constitués de divers matériaux tels que du Titano-Zirconate de Plomb (PZT) [26], les polymères de la famille du poly(fluorure de vinylidène) PVDF [27,28], ou encore de chitine, un biopolymère extrait notamment des carapaces de crevettes [11]. Tous ont la capacité de détecter la fréquence cardiaque d'un individu lorsque le dispositif est placé sur le poignet.

Voici, à titre d'exemple, un dispositif comptant parmi les plus aboutis de la littérature récente : Dagdeviren *et al.* ont élaboré un capteur piézoélectrique composé d'un film très fin de PZT (400nm) connecté à des transistors à effet de champ à structure métal oxyde-semi-conducteur (MOSFETs) permettant l'amplification du signal piézoélectrique et sa conversion en intensité de courant (Fig.

1.1.a) [26]. L'intégration de l'ensemble dans un substrat biocompatible en silicone et la géométrie des électrodes en serpentines confèrent au dispositif des propriétés élastiques remarquables (Module élastique de 60kPa et 30% de déformation élastique), parfaitement adaptées pour la peau.

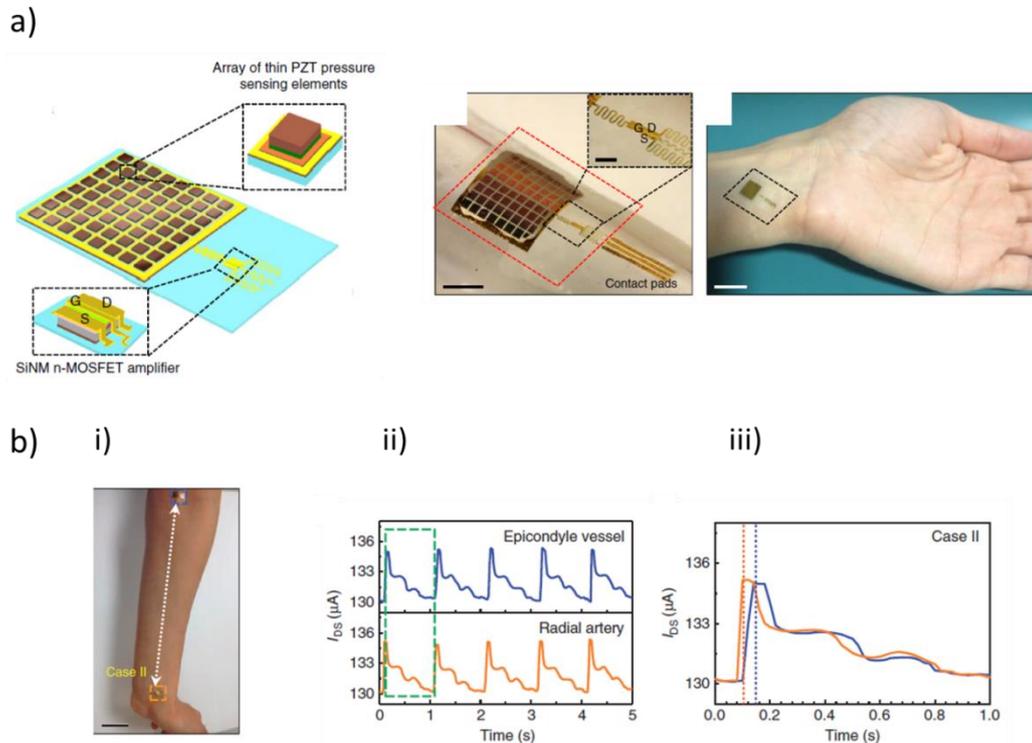


Figure 1.1 : a) Illustration et photographies du dispositif et b) Suivi de la pression artérielle et détermination de la VOP i) Photographie de deux capteurs placés sur le poignet et l'épicondyle latéral, ii) Courbe d'intensité-temps et iii) Courbe d'intensité-temps correspondant au rectangle vert pointillé de ii) [26]

Dans un premier temps, l'étude montre la linéarité du dispositif pour une faible gamme de pression (2-10Pa) et la détection des variations de pression provoquées par le flux sanguin lorsque le capteur est placé sur le poignet. Puis, en disposant deux capteurs à une distance connue, la mesure du temps entre les deux pics de pression systolique a permis de calculer la vitesse de l'onde de pouls (VOP), permettant de remonter à la rigidité de l'artère (Fig. 1.1.b). L'étude avance que la forme complète de l'onde de pression artérielle fournit des informations pour le diagnostic de maladies cardiovasculaires telles que l'artériosclérose ou encore l'hypertension. Les valeurs de VOP mesurées sont proches de celles obtenues par tonométrie.

Dans la section suivante, nous nous intéressons à l'état de l'art des différents dispositifs piézoélectriques invasifs, afin de mettre en évidence les points clés à respecter ou à affiner pour ce présent travail, et d'établir un cahier des charges pour l'élaboration du matériau du capteur de déformation visé.

1.2.2. Dispositifs invasifs

La volonté de développer des dispositifs invasifs s'est accrue ces dernières années. Certes, ils nécessitent par définition une opération chirurgicale, doivent respecter des critères stricts afin d'être intégrables dans le corps humain et présentent un risque plus important pour le patient s'il s'avérait défectueux. Mais, à l'inverse de systèmes comme le patch, ils permettent de cibler un organe en particulier ou une zone à risque précise.

Plusieurs dispositifs invasifs décrits dans les paragraphes suivants exploitent en particulier les variations de déformation provoquées par la pression artérielle sur les canaux sanguins. Entre la contraction (systole) et le relâchement (diastole) du cœur, la pression sanguine varie et les artères se déforment au passage du sang propulsé. On distingue deux types de dispositifs. Les générateurs, qui se nourrissent de ces déformations pour convertir l'énergie mécanique en énergie électrique dans le but d'alimenter un dispositif passif implanté, et les capteurs de pression, destinés à signaler tout comportement anormal du système sanguin.

Un grand nombre de publications ont montré la faisabilité de capteurs de pression [29–32] ou de générateurs à récupération d'énergie biomécanique [33,34], tous constitués de membranes de PVDF ou P(VDF-TrFE) et compatibles avec les paramètres physiologiques : la fréquence (1 – 3.5Hz) [35] et/ou la pression (80-180mmHg). Des simulations numériques de la contrainte exercée par les variations de pression du flux sanguin sur la paroi d'une artère ont montré la linéarité entre les deux paramètres contrainte et déformation. Enroulé autour de l'artère, le capteur est censé délivrer une tension proportionnelle à la pression exercée, aussi bien pour une distribution de contrainte selon la direction axiale ou selon la direction circonférentielle [36]. Enfin, l'excellente stabilité du polymère en termes de réponse électrique suite à une sollicitation de 50 000 cycles de simulation de variation de pression a confirmé le potentiel du matériau pour ce type d'applications.

La géométrie d'un nanogénérateur a été optimisée en simulant la puissance générée en fonction de ses dimensions. Les auteurs ont montré que plus le film de PVDF est fin, meilleure est la performance en raison de la plus grande flexibilité du dispositif [33]. Le point clé de la flexibilité du matériau sensible a également été étudié dans le travail de Zhang *et al.* en élaborant un matériau mésoporeux composite PVDF/PDMS pour une source d'énergie implantable [34]. En ajustant la quantité de PDMS, le module de Young varie entre 0.8 et 30MPa dans le but d'être le plus proche possible de celui d'une artère. Ainsi, les auteurs ont démontré que plus la déformation est élevée, plus la tension générée par le dispositif est importante.

La performance des capteurs de pression développés dans la littérature a été évaluée au travers de leur sensibilité (exprimée en mV/mmHg) (tableau 1.1). Pour cela, une pression est exercée dans la gamme concernée de l'application biomédicale, et le coefficient directeur de la courbe pression-

tension donne la sensibilité. Sharma *et al.* ont montré que les nanofibres de P(VDF-TrFE) obtenues par électrofilage ont une meilleure sensibilité que des films pleins en raison de leur plus grand coefficient de couplage électromécanique [31]. L'ajout du polymère conducteur PEDOT : PSS lors de l'étape d'électrofilage conduit à la structure originale cœur-coquille des nanofibres PEDOT : PSS (cœur) / P(VDF-TrFE) (coquille). Le polymère conducteur joue le rôle d'électrode et augmente ainsi la surface de contact avec le P(VDF-TrFE), démultipliant la sensibilité du capteur [32].

Tableau 1.1 : Sensibilité des capteurs de pression artérielle relevés dans la littérature

Élément sensible du capteur de pression	Expérience	Gamme de pression (mmHg)	Sensibilité (mV/mmHg)	Référence
Film P(VDF-TrFE)	Chambre à pression d'air	0-300	0.099	[29]
Nanofibres P(VDF-TrFE)	Chambre à pression d'air	0-300	0.28	[31]
Nanofibres P(VDF-TrFE)/PEDOT : PSS	Chambre à pression d'air	0-300	4	[32]
Film PVDF	Simulation	0-225	10-200 ^a	[37]
Film P(VDF-TrFE)	Simulation	40-200	0.237-0.373 ^a	[28]
Film P(VDF-TrFE)	Capteur enroulé autour d'un tube en PDMS	40-120	0.35	[28]
Film PVDF	Capteur enroulé autour d'un tube en latex	100-170	173	[36]
Film PVDF	Capteur enroulé autour de l'aorte d'un porc (<i>in vivo</i>)	160-220	14	[36]

^a Selon les dimensions du capteur

Généralement destinés à terme à être intégrés sur un cathéter ou à être enroulés autour d'une artère, les dispositifs n'ont été testés, à l'exception de la dernière étude, que de manière dite « *in vitro* ». Les résultats sont regroupés dans le tableau 1.2, qui présente la tension crête à crête générée. Notons qu'avec une épaisseur de 200µm, un film de PVDF peut générer jusqu'à une tension de 30V lorsqu'il est sollicité à une pression de 180mmHg et une fréquence de 1Hz [36]. Néanmoins, tous ces résultats de la littérature doivent être pris avec précautions. En réalité, les dispositifs testés ont été fixés au mieux sur une artère artificielle simulée par un tube en latex ou en silicone. Or, il est bien plus facile d'enrouler le film piézoélectrique autour d'un tube en polymère qui est sec, épais (entre 1 et 2

cm de diamètre, bien supérieur à la plupart des artères d'intérêt) et avec une certaine rigidité plutôt qu'autour d'une réelle artère qui est molle, humide et de petit diamètre (< 6mm pour les artères coronaires). De ce fait, le contact entre le capteur enroulé et la véritable artère est forcément beaucoup moins optimal qu'avec un tube en polymère. De plus, la surface des dispositifs est 3 à 4 fois supérieure à celle des capteurs qui seraient réalisés pour des artères avec un diamètre réaliste. La taille du capteur et la facilité du contact impliquent nécessairement, dans le cas d'une artère artificielle, une plus grande collecte des charges et donc une tension enregistrée très surévaluée par rapport à un cas réel. Ceci est d'ailleurs très bien illustré dans les travaux de Cheng *et al.* qui montrent une baisse considérable de la sensibilité (de 173 à 14mV/mmHg) du capteur de pression entre les tests « *in vitro* » effectué sur un tube en latex et les expériences *in vivo*, réalisés sur l'aorte d'un porc (tableau 1.1) [36].

Tableau 1.2 : Paramètres des tests dits « *in vitro* » et tension générée des dispositifs de la littérature

Matériau	Dimensions (S×e)	Expériences	Fréquence	Tension crête à crête	Référence
Composite PVDF/PDMS	0.2 cm ² × 1mm	Nanogénérateur intégré à l'intérieur d'un tube en PDMS rempli d'eau, relié à une pompe et fermé à l'autre extrémité.	0.25-2Hz	70- 830mV	[34]
P(VDF-TrFE)	0.2 cm ² × 1µm	Capteur placé sur un cathéter inséré dans une maquette 3D d'un système vasculaire dans lequel circule de l'eau pulsée	0.1 Hz	10- 500mV ^a	[29]
PVDF	2.2 cm ² × 28µm	Capteur enroulé autour d'un tube en latex qui est compressé et relaxé	1.5Hz	1.2V	[33]
PVDF	2.7 cm ² × 200µm	Capteur enroulé autour d'un tube en latex dans lequel circule de l'eau pulsée	1Hz	5-30V ^b	[36]

^a Suivant emplacement du capteur et avec une amplification ×100, ^b Suivant la pression (100-180mmHg)

Enfin, Cheng *et al.* ont expérimenté un capteur de pression *in vivo* en l'enroulant autour de l'artère ascendante d'un porc (Fig. 1.2.c), dont le diamètre est similaire à celle de l'être humain [38]. Les pics en tension positive et négative correspondent à la pression systolique et diastolique respectivement (fig. 1.2.b) et la linéarité entre la pression systolique et la tension générée indique une sensibilité de 14mV/mmHg (fig. 1.2.d). Un écran à cristaux liquides (LCD) permet un affichage en temps réel d'une fourchette de pression (Fig. 1.2.e).

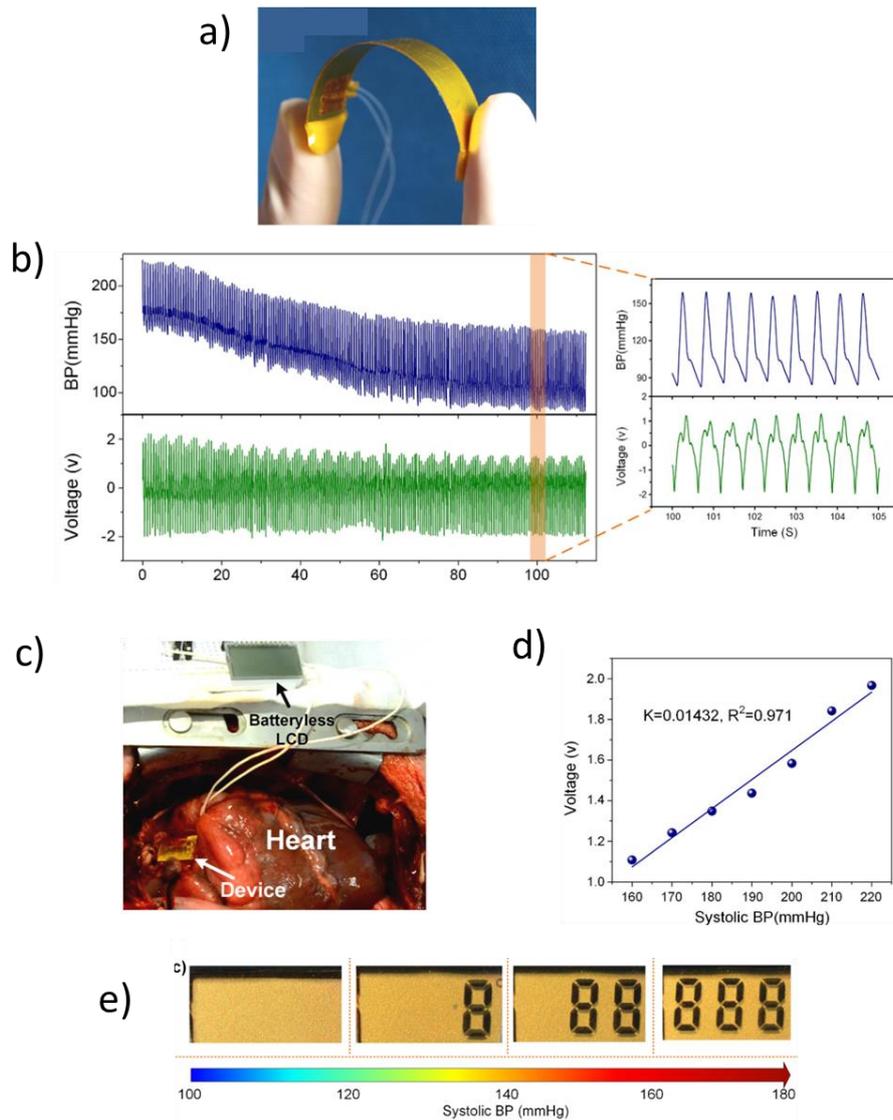


Figure 1.2 : a) Photographie du dispositif, b) Corrélation entre la pression sanguine et la tension générée durant les tests *in vivo*, c) Photographie de l'expérience *in vivo* : le capteur est enroulé autour de l'artère et relié à un écran LCD, d) Variation de la tension crête en fonction de la pression systolique et e) Les différents affichages de l'écran LCD suivant la pression systolique [36].

Dans ce domaine d'application, ces derniers résultats semblent prometteurs pour les polymères de la famille du PVDF comme dispositif implantable dans le corps humain. Néanmoins, la rigidité du dispositif ($E = 3.5\text{GPa}$, voir Figure 1.2.a) par rapport à l'artère reste un facteur compromettant sa viabilité sur le long terme vis-à-vis de l'organe. De plus, les expériences ont été menées sur l'artère ascendante de l'animal dont le diamètre important (2-3 cm) ne peut correspondre qu'à son homologue chez l'être humain. Or, la plupart des greffes sont des pontages coronariens dont le diamètre est inférieur à 6mm, ce qui restreint considérablement le champ d'applications possibles de ce type de capteur.

Dans ce travail de thèse, nous sommes attachés à nous placer dans des conditions proches de celles d'un cas réel. Pour ce faire, nous avons effectué des tests *in vitro* et *in vivo* avec de véritables artères et dont le diamètre est adapté. Mais avant cela, nous avons élaboré le matériau qui constituera le capteur, dont le cahier des charges est décrit dans la section suivante.

1.2.3. Quel cahier des charges pour notre capteur de déformation ?

L'état de l'art nous a permis de faire ressortir un certain nombre de critères à respecter impérativement pour élaborer un matériau qui puisse être l'élément sensible d'un capteur de déformation piézoélectrique destiné à être intégré dans un organisme vivant.

1. Premièrement, ses propriétés mécaniques doivent être le plus proche possible de celles des tissus biologiques afin de ne pas dégrader ou perturber l'organe cible lorsqu'il se déforme. Il s'agit de moduler l'impédance du copolymère par l'ajout d'un additif afin également que les contraintes mécaniques induites par les tissus biologiques soient idéalement transmises au matériau piézoélectrique.
2. Deuxièmement, l'ajout d'un additif ne doit pas perturber les propriétés piézoélectriques du matériau au point de ne plus être fonctionnel pour l'application visée.
3. Troisièmement, les membranes sont au cœur des architectures les plus efficaces pour mesurer des vibrations de faible énergie. L'additif doit donc s'intégrer facilement dans le procédé de fabrication de films destinés à être la membrane sensible du capteur.
4. Enfin, il est évident que l'ensemble du matériau doit être biocompatible afin de ne pas reproduire le cas du Bisphénol A, produit largement utilisé dans l'industrie plastique, dont la réglementation s'est durcie ces dernières années en raison de son absorption par les aliments et de sa potentielle toxicité [39].

Nous allons examiner maintenant ce que sont les matériaux piézoélectriques et comment ils pourraient respecter ces critères.

1.3. Les matériaux piézoélectriques

1.3.1. La piézoélectricité

1.3.1.1. Définition et généralités

Historiquement, c'est en 1880 que les frères Pierre et Jacques Curie mettent en évidence la piézoélectricité lors de leurs travaux sur le quartz. L'effet piézoélectrique direct se traduit par une polarisation électrique du matériau lorsque celui-ci est soumis à une contrainte mécanique. Cet effet ne peut être observé que sur des matériaux non centro-symétriques présentant une polarisation permanente. L'effet sera donc lié à l'angle entre l'orientation de la polarisation et la contrainte. Sa réciproque, une déformation du matériau lorsque qu'un champ électrique lui est appliqué, est nommée piézoélectricité inverse (Fig. 1.3).

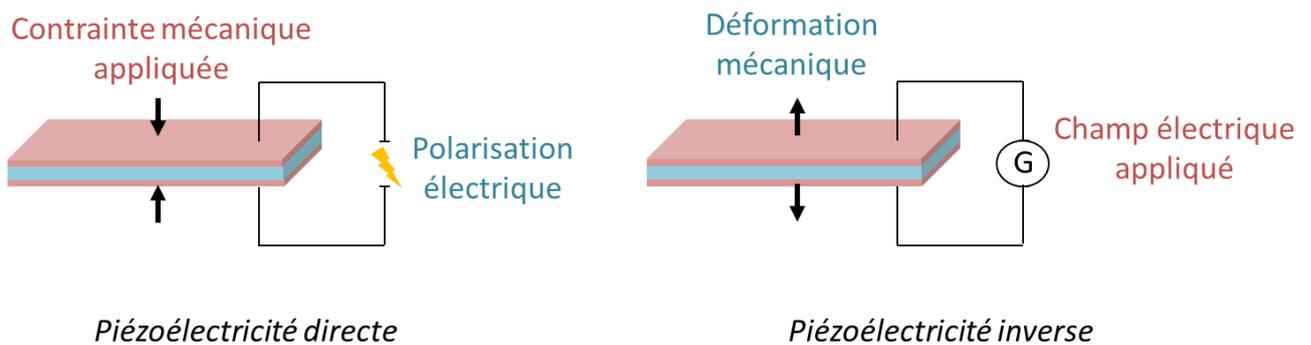


Figure 1.3: Représentation schématique de l'effet piézoélectrique direct et inverse

La première application basée sur cette propriété est le sonar, inventé par le physicien français Paul Langevin lors de la première guerre mondiale. Les microphones et haut-parleurs ont également été mis au point, les matériaux piézoélectriques convertissant une onde acoustique en signal électrique et réciproquement. Cependant, les cristaux naturels possèdent de faibles coefficients piézoélectriques, ce qui limite le développement de nouvelles applications. Les recherches se sont alors orientées vers des céramiques telles que le titanate de baryum (BaTiO_3) ou le Titano-Zirconate de Plomb (PZT), possédant de forts coefficients piézoélectriques permettant l'émergence de nombreuses applications telles que des actionneurs de précision ou divers capteurs (vibration, pression, etc...). Outre la fabrication de capteurs de plus en plus performants, la piézoélectricité suscite aujourd'hui un intérêt particulier dans le domaine des énergies renouvelables, avec l'élaboration de dispositifs pour la récupération d'énergie.

L'effet piézoélectrique est quantifié *via* les coefficients piézoélectriques du matériau, que nous définissons dans la section suivante. C'est au travers de ces coefficients que nous caractériserons par la suite nos membranes sollicitées par une contrainte mécanique.

1.3.1.2. Les coefficients piézoélectriques

La piézoélectricité d'un matériau est caractérisée par des coefficients piézoélectriques, issues d'expressions matricielles qui modélisent les propriétés électromécaniques. Le coefficient piézoélectrique le plus couramment utilisé, d_{ij} , est le rapport de la charge de surface par unité de contrainte mécanique appliquée pour l'effet direct (1.2), et le rapport de la déformation au champ électrique pour l'effet inverse (1.3).

$$(1.2) \quad d_{ij} = \frac{D_i}{T_{ij}} : \text{pour l'effet piézoélectrique direct}$$

$$(1.3) \quad d_{ij} = \frac{S_j}{E_i} : \text{pour l'effet piézoélectrique inverse}$$

Les grandeurs physiques et notations associées aux équations sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

Tableau 1.3 : Définitions des grandeurs physiques

Type	Symbole	Signification	Unités
Electrique	D	Induction ou déplacement électrique	C.m ⁻²
	E	Champ électrique	V.m ⁻¹
	ε	Permittivité électrique	F.m ⁻¹
Mécanique	S	Déformation relative	-
	T	Contrainte	N.m ⁻²
	s	Compliance	m ² .N
Piézoélectrique	d	Coefficients piézoélectriques	C.N ⁻¹ (direct) ou m.V ⁻¹ (inverse)

Ces coefficients sont exprimés dans les formules (1.2) et (1.3) avec la notation de Voigt, qui indique la direction de polarisation et la direction de la contrainte mécanique, selon les axes i et j respectivement. On distingue deux modes principaux de déformation : le mode longitudinal et le mode transversal. Dans le premier cas, les directions de polarisation et de contrainte mécanique sont identiques (Fig. 1.4.a) et le coefficient résultant est noté d_{33} . Dans le second, les directions sont perpendiculaires (Fig. 1.4.b) et le coefficient piézoélectrique s'écrit d_{31} .

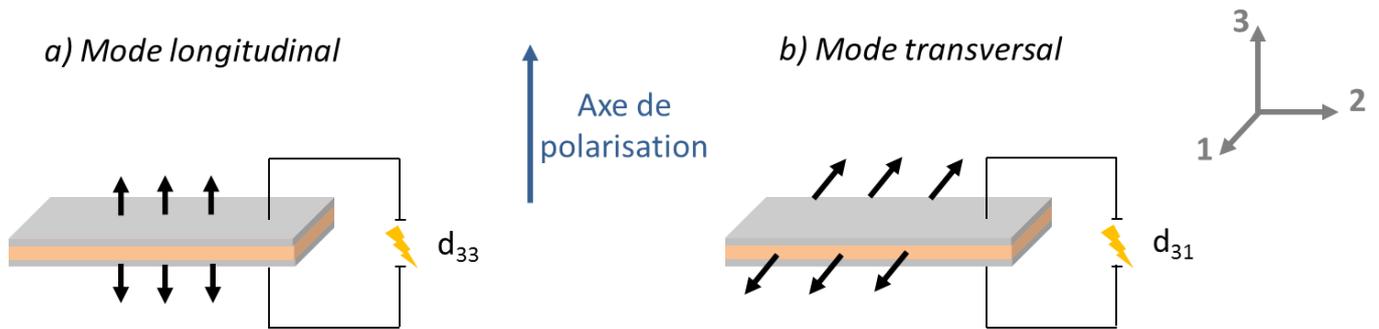


Figure 1.4 : Représentation schématique des modes de déformation d'un matériau piézoélectrique a) longitudinal, b) transversal

Enfin, le coefficient de couplage électromécanique k_{ij} permet d'évaluer la capacité d'un matériau à convertir l'énergie mécanique en énergie électrique, et inversement. Il s'agit plus précisément de la racine carrée du rapport entre l'énergie électrique stockée par le matériau et l'énergie mécanique appliquée, pour l'effet direct. Il est compris entre 0 et 1 et doit être le plus élevé possible. Son expression est donnée ci-dessous, selon le mode de déformation :

$$(1.4) \quad k_{33} = \frac{d_{33}}{\sqrt{s_{33}\epsilon_{33}}} \text{ pour un mode de déformation longitudinale}$$

$$(1.5) \quad k_{31} = \frac{d_{31}}{\sqrt{s_{11}\epsilon_{33}}} \text{ pour un mode de déformation transversale}$$

Dans le contexte de ce travail, ce sont les coefficients d_{ij} dont l'étude est la plus pertinente car nous voulons connaître les propriétés non pas d'un matériau mais d'un système défini géométriquement par ses dimensions et les sollicitations auxquelles il est soumis.

Hormis le quartz et quelques oxydes, la majorité des matériaux piézoélectriques sont également ferroélectriques. Cette propriété est très importante puisque cela signifie que le matériau possède une polarisation rémanente, c'est-à-dire une valeur de polarisation non nulle en l'absence de

champ électrique. La section suivante sera consacrée aux principales grandeurs qui caractérisent la ferroélectricité.

1.3.1.3. Polarisation électrique

Parmi les 32 classes cristallines existantes, 20 sont piézoélectriques et se déclinent en deux sous-sections : les pyro- et non pyroélectriques. La famille des pyroélectriques se divise ensuite en deux nouvelles branches : les matériaux ferro- et non ferroélectriques (Fig. 1.5).

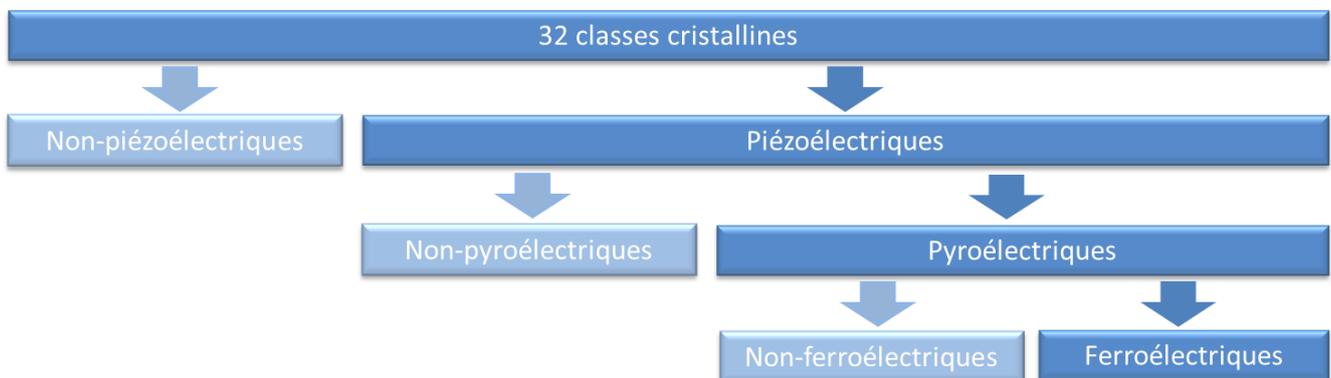


Figure 1.5 : Répartition des classes cristallines

Les matériaux ferroélectriques se distinguent par leur polarisation électrique dont la direction peut être inversée par un champ électrique appliqué, supérieur au champ coercitif.

Les dénominations de classes ci-dessus sont liées à la structure cristalline et aux symétries qui en découlent. Elles sont valables pour des matériaux considérés comme homogènes. Cependant, dans la plupart des cas, ces matériaux sont utilisés sous forme polycristalline. C'est d'ailleurs tout le temps le cas avec les polymères. Les grandeurs liées à la piézoélectricité dans la suite de ce manuscrit seront, sauf mentions inverses, celles résultant de la somme de toutes les cristallites de nos échantillons. Le cycle d'hystérésis (Fig. 1.6) de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué met en évidence les grandeurs caractéristiques qui définissent le matériau :

- Le champ coercitif E_c : valeur du champ électrique pour laquelle la polarisation est nulle, à l'échelle macroscopique.
- La polarisation rémanente P_r : polarisation à champ électrique nul.
- La polarisation de saturation P_s : polarisation maximale.

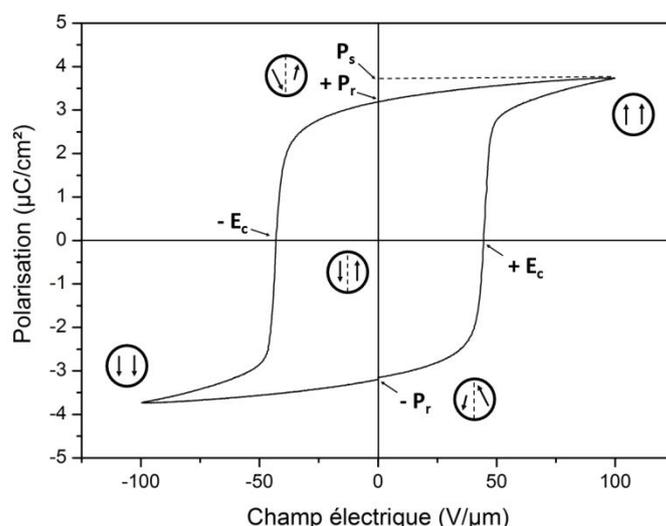


Figure 1.6 : Cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique

Ces grandeurs sont directement liées à la facilité d'orientation des cristallites c'est-à-dire, dans le cas d'un polymère, à l'orientation du dipôle d'un ensemble de chaînes dans la même direction. Par exemple, la polarisation rémanente est d'autant plus élevée que le nombre de dipôles orientés dans une même direction est grand. Le champ coercitif, quant à lui, correspond à l'intensité du champ électrique à partir duquel les cristallites commencent à s'orienter dans la direction de ce champ. Un matériau polycristallin possède un champ coercitif bien plus élevé qu'un matériau monocristallin [40]. En effet, dans le cas de polymères ferroélectriques, il est plus « difficile » de polariser plusieurs cristallites plutôt qu'une seule, en raison de l'encombrement stérique que l'une peut avoir par rapport à l'autre lors de leur orientation. De la même manière, la forme, la taille et l'homogénéité des cristallites influent sur leur capacité à s'orienter. En effet, sur l'ensemble du matériau, si une phase non ferroélectrique – cristalline ou amorphe – est présente, celle-ci étant inerte au champ électrique, elle peut empêcher, de manière partielle ou complète, l'orientation des cristallites ferroélectriques.

Ce cycle d'hystérésis s'apparente à celui des matériaux ferromagnétiques qui décrit l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué. Lorsque ces matériaux dépassent une certaine température, leur aimantation disparaît. De manière analogue, lorsqu'un matériau ferroélectrique franchit la température dite de Curie, les monodomains se désorientent et la polarisation devient nulle : c'est le passage de l'état ferroélectrique à l'état paraélectrique. La température de Curie est propre à chaque matériau et dépend de sa pureté, à l'instar du champ coercitif.

Nous allons maintenant présenter les deux grandes familles de matériaux piézoélectriques, d'abord afin de comprendre pourquoi notre choix s'est porté sur les polymères, puis connaître de manière plus détaillée les propriétés de celui utilisé lors de ce travail, le P(VDF-TrFE).

1.3.2. Les familles de matériaux piézoélectriques

1.3.2.1. Inorganiques

Jusque dans les années 1950, les matériaux piézoélectriques connus et exploités étaient inorganiques. Pour la grande majorité d'entre eux, ces composés cristallisent dans une structure type pérovskite ABO_3 (Fig. 1.7). Dans cette structure, les anions O^{2-} occupent le centre des faces de la maille, les cations A^{X+} sont placés aux sommets et le cation B^{Y+} est au centre celle-ci. Sous l'action d'un champ électrique, la structure se déforme, le cation central est légèrement déplacé de sa position d'équilibre, formant ainsi un dipôle.

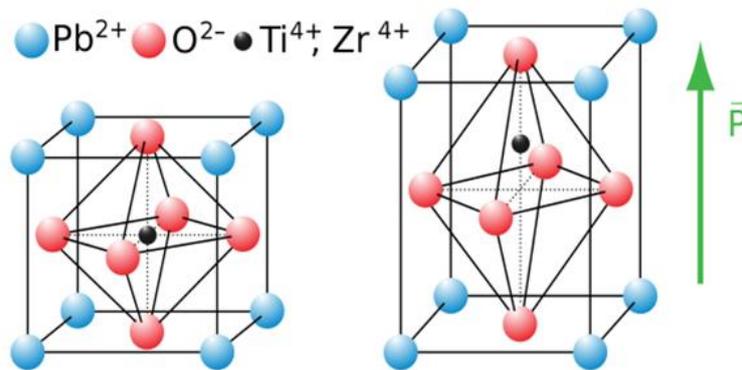


Figure 1.7 : Représentation schématique de la structure pérovskite (ici PZT) avec et sans champ électrique appliqué

Les céramiques piézoélectriques, d'une diversité remarquable, peuvent posséder un coefficient piézoélectrique très élevé, pouvant atteindre parfois plusieurs centaines de pC/N, ainsi qu'un fort coefficient de couplage électromécanique (tableau 1.4). Cependant, leur rigidité n'est pas appréciable pour toutes les applications, notamment dans le domaine biomédical, où des matériaux plus souples, avec une impédance acoustique plus faible, seraient plus adaptés aux tissus biologiques.

L'impédance acoustique qui définit la résistance à la propagation de l'onde dans le milieu peut s'écrire comme suit :

$$(1.6) \quad Z = \rho \cdot v_a$$

où Z est l'impédance acoustique (exprimé en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), ρ la masse volumique et v_a la vitesse acoustique dans le milieu.

Tableau 1.4 : Exemples de matériaux piézoélectriques avec leurs grandeurs caractéristiques

Matériaux	d_{33} (pC/N)	Coefficient de couplage		Constante élastique C_{11} (GPa)	Références
		k_{33}	k_{31}		
Quartz	2.3	-	0.09	87	[41–43]
LiNbO ₃	6	0.03	≈ 0	203	[44]
LiTaO ₃	8	0.03	≈ 0	233	[44]
NaNbO ₃	25-50	0.26-0.31	0.04-0.10	230	[45,46]
PbTiO ₃	65	-	-	238	[43,47]
BaTiO ₃	190	-	0.42	211	[43,48,49]
PZT (3A-5H)	374-593	0.68	0.38	115	[43]
ZnO	12	0.47	0.18	217	[50,51]

Si une onde acoustique traverse deux milieux dont les impédances ont des valeurs trop éloignées, le facteur de transmission T , exprimée par l'équation (1.7), sera alors faible et la majorité de l'onde sera réfléchie.

$$(1.7) \quad T = 4 \cdot \frac{Z_1 \times Z_2}{(Z_1 + Z_2)^2}$$

avec T , le facteur de transmission, Z_1 et Z_2 les impédances acoustiques des milieux 1 et 2.

Si le capteur piézoélectrique placé au contact du matériau étudié ne se déforme pas autant que celui-ci, alors les ondes acoustiques ne seront pas transmises efficacement. Ainsi, dans le cas de céramiques extrêmement rigides, celles-ci ne se déforment que très difficilement au contact de matériaux mous et sont donc loin d'exploiter tout leur potentiel piézoélectrique.

Par ailleurs, le problème de la biocompatibilité se pose pour ce type de matériaux, à l'image du PZT (qui présente de loin le plus fort coefficient piézoélectrique et qui est le plus commercialisé) puisqu'il contient l'élément plomb qui est toxique. Le PZT pourrait donc faire l'objet d'une interdiction pour certaines applications dans les prochaines années. C'est pourquoi les polymères piézoélectriques suscitent un intérêt vigoureux depuis ces dernières années.

1.3.2.2. Organiques

Il existe différents polymères qui présentent de légères propriétés piézoélectriques mais peu dont ces propriétés soient réellement exploitables. Par exemple, le nylon possède un trop faible coefficient piézoélectrique à température ambiante ($d_{31} = 3 \text{ pC/N}$ à 25°C , et 12 pC/N à 107°C [52]) pour espérer obtenir une quelconque application notable. Les polymères piézoélectriques naturels, comme le collagène, la cellulose ou la chitine, n'ont guère de meilleures propriétés [53,54].

C'est après la découverte des matériaux de la famille du poly(fluorure de vinylidène) (PVDF), en 1969, que les polymères piézoélectriques connaissent alors le succès auprès de la recherche et de l'industrie. Leur faible constante élastique, leur flexibilité et leur plus faible impédance acoustique (de l'ordre de 4 MPa.s.m^{-1} pour le PVDF contre 34 MPa.s.m^{-1} pour le PZT [55,56]) confèrent aux polymères un réel avantage par rapport aux céramiques pour nombre d'applications médicales, dans le domaine des « textiles intelligents » [57] ou encore pour des dispositifs souples pour des interfaces homme/machine [58,59]. Leur coefficient piézoélectrique est nettement inférieur à celui du PZT et même du BaTiO_3 mais, de par leur faible constante élastique, leur déformation peut être beaucoup plus importante, ce qui augmente en conséquence l'apparition des charges en surface. Ainsi, leur plus faible coefficient électrique est compensé par leur plus grande déformabilité.

Parmi les polymères permettant la réalisation d'une membrane piézoélectrique, le fluorure de vinylidène et trifluoroéthylène P(VDF-TrFE), cousin du PVDF, est comme nous allons le montrer l'un des plus prometteurs. Ce polymère semi-cristallin est représenté figure 1.8.

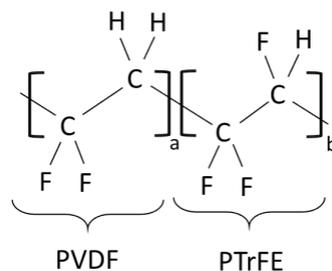


Figure 1.8 : Formule chimique du copolymère P(VDF-TrFE)

Les propriétés du PVDF et de son copolymère sont sensiblement identiques à l'exception de la constante élastique qui est plus faible dans le cas du PVDF (de l'ordre de 1 GPa). Mais leur principale différence réside dans la transition entre la phase ferroélectrique et la phase paraélectrique, ce qui induit de nombreux changements, notamment dans leur procédé de polarisation.

La transition ferroélectrique – paraélectrique du copolymère dépend en grande partie de la concentration en VDF. En effet, la température de Curie varie d'environ 60°C pour 52 mol pourcent de VDF (%VDF) à 140°C pour 80%VDF. Pour des concentrations de VDF très élevées ($> 82\%$), cette

transition de phase disparaît même puisque la température de Curie dépasse la température de fusion [60] (Fig. 1.9).

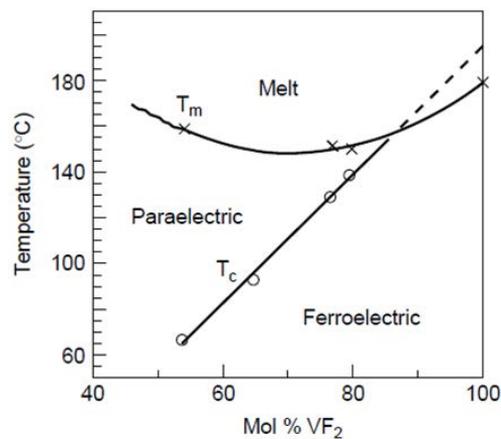


Figure 1.9 : Variation des températures de fusion et de Curie en fonction de la concentration en VDF dans le P(VDF-TrFE) (extrait de [60])

La phase ferroélectrique du P(VDF-TrFE), formée à basse température en dessous de la température de Curie (« Low temperature », LT), s'apparente à celle de la phase β du PVDF. Elle adopte la conformation *all trans* (TTTT) pour laquelle toutes les paires d'atomes de fluor se trouvent du même côté du squelette carboné, formant ainsi un dipôle (Fig. 1.10.a) [52].

La phase paraélectrique, formée à haute température au-dessus de la T_c (« High temperature », HT), est un mélange de configurations *gauche* proche de la phase α du PVDF. Cette dernière possède une conformation trans-gauche-trans-gauche (TGTG') et la somme des dipôles au sein de la molécule s'annule (Fig. 1.10.b).

Une phase intermédiaire apparaît également lors du refroidissement du copolymère (« Cooling phase », CL) entre les phases HT et LT.

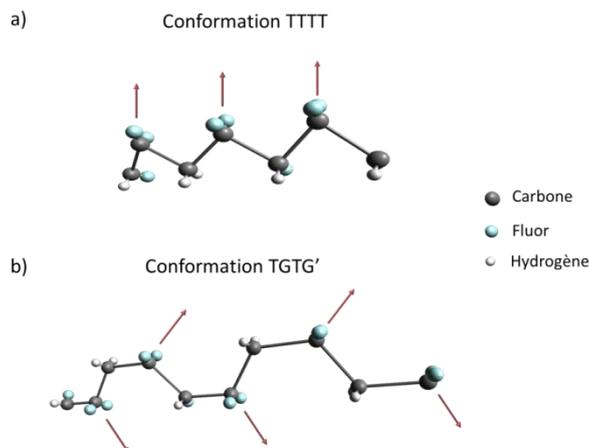


Figure 1.10 : Conformations des phases du P(VDF-TrFE)

La transition d'une phase à une autre peut se résumer par la figure 1.11, dans le cas du copolymère contenant 55%VDF. La transition de CL à HT est réversible par une simple variation de température tandis que la phase LT (donc contenant la phase β) ne sera retrouvée qu'à condition d'étirer le film.

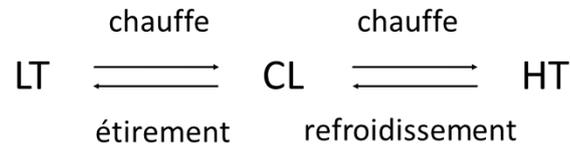


Figure 1.11 : Les transitions de phase du P(VDF-TrFE) 55 : 45.

C'est là toute l'importance de la proportion de VDF dans le copolymère. Si le monomère TrFE a pour but de favoriser la cristallisation et la stabilisation de la phase β [61], plus la concentration augmente en VDF, plus la phase LT (donc β) se stabilise et plus la phase CL tend à disparaître. La figure 1.12 schématise ce processus en fonction de différentes concentrations molaires de VDF. A basse concentration (< 40%), la phase LT n'est stable qu'en présence d'un champ électrique. Autour de 65%VDF, lors du refroidissement depuis la phase HT, il y a une cohabitation entre la phase CL et la phase LT. Enfin, à haute concentration, la phase CL n'est plus présente et il y a une totale réversibilité entre les phases LT et HT par une variation de la température [52].

Ainsi, pour une concentration de VDF comprise entre 70 et 80%, on peut obtenir du P(VDF-TrFE) une proportion de phase β supérieure et plus stable qu'avec le PVDF. De plus, celui-ci n'a plus besoin d'être étiré durant sa polarisation, ce qui simplifie grandement cette étape.

Hormis la proportion VDF/TrFE, la cristallisation de la phase β du copolymère sous forme de film dépend de la polarité du solvant, de sa vitesse d'évaporation ou encore du type de recuit. En effet, une vitesse d'évaporation du solvant lente favorisera davantage la formation de conformation *trans*, en d'autres termes la phase β sera d'autant plus présente. Plus précisément, un refroidissement lent depuis une température légèrement inférieure à la température de fusion jusqu'à température ambiante conduit à la cristallisation de la phase β , sous forme de sphérolites [52]. Un sphérolite a une forme qui tend vers la sphère et est constituée de lamelles cristallines séparées par de la phase amorphe. C'est le résultat de la croissance d'un empilement de cristallites qui s'étend dans la direction radiale jusqu'à ce que ses extrémités se rejoignent (Fig. 1.13).

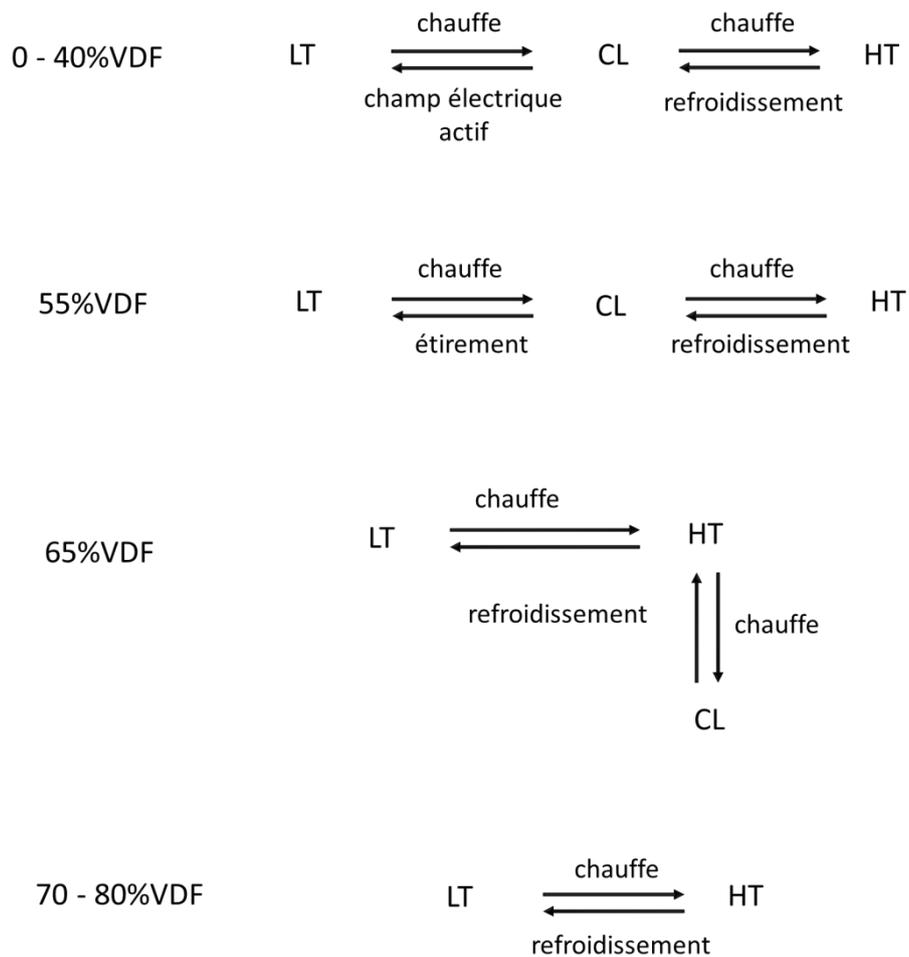


Figure 1.12 : Les transitions de phase du P(VDF-TrFE) selon la concentration molaire en VDF, d'après [52].

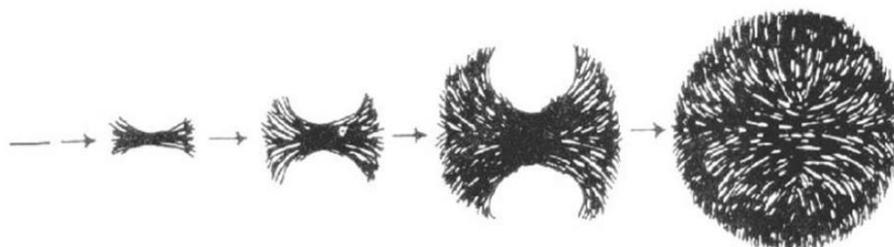


Figure 1.13 : Représentation schématique de la croissance d'un sphérolite [62].

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons donc choisi de travailler avec du P(VDF-TrFE) 70/30, dont le procédé d'élaboration sous forme de film a déjà été optimisé lors de précédents travaux [63–66]. Ses caractéristiques sont rassemblées dans le tableau 1.5.

Tableau 1.5 : Caractéristiques du P(VDF-TrFE)

Matériau	Mise en forme	T _c ^a (°C)	T _f ^b (°C)	Cristallinité (%)		d ₃₃ (pC/N)	P _r (μC/cm ²)	C ₁₁ (GPa)	Références
				DSC ^c	DRX ^d				
P(VDF-TrFE) 70/30 (recuit 140°C)	Spin-coating ^e	106	150	30	43	26	3.65-8 ^g	11-12	[63]
	Solvent casting ^f	101	150	30	43	26	13.5 ^g	11-12	

^a Température de Curie, ^b Température de fusion, ^c Calorimétrie différentielle à balayage, ^d Diffraction des rayons X, ^e Epaisseur 3-15μm, ^f Epaisseur 15-300μm, ^g Références [67,68].

De par ses propriétés piézoélectriques élevées pour un polymère, sa haute flexibilité par rapport aux céramiques et sa biocompatibilité, le P(VDF-TrFE) répond donc très bien à notre cahier des charges. Cependant, ses propriétés mécaniques restent trop éloignées de celles des tissus biologiques et nécessitent de pouvoir être modulées.

1.4. Modulation des propriétés mécaniques d'un polymère

Avant de s'intéresser à rendre les polymères flexibles, notre équipe de recherche a précédemment développé une expertise dans le renforcement de matrices par des nanoparticules, comme évoqué dans l'introduction. D'abord avec le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) lors de la thèse de Julien Eschbach (soutenue en 2009) [1], puis avec le P(VDF-TrFE) lors de la thèse de Van Son Nguyen (2012) [2]. Ces travaux ont donné naissance à une application développée lors du projet maturation DAMCOM décrit en introduction générale. Le renforcement des propriétés mécaniques se traduit par une augmentation de la constante élastique, du module d'Young, de la contrainte à la rupture, la ténacité, ou encore la dureté tandis que l'assouplissement implique une diminution de ces grandeurs mais également une augmentation de l'élongation à la rupture. Les paragraphes suivants donnent l'état de l'art de la modulation des propriétés mécaniques d'une matrice polymère par incorporation d'un additif, d'abord dans le but de le renforcer, puis de l'assouplir.

1.4.1. Renforcement de la matrice polymère

Les premiers renforts utilisés dans la littérature furent de tailles micrométriques, de nature particulières ou fibrillaires. On peut citer parmi eux la fibre de verre, des carbures (de bore,

d'aluminium, de silicium), des oxydes ou encore du noir de carbone. Peu à peu, ils sont remplacés par des charges de tailles nanométriques : pour une concentration identique dans la matrice, les performances mécaniques sont nettement améliorées [69]. On parle alors de matériaux « nanocomposites » lorsque les charges incorporées possèdent au moins une dimension nanométrique. On distingue trois catégories :

- Les particules : dit de type « 3D » car les trois dimensions sont à l'échelle nanoscopique.
- Les fibres : dit de type « 2D » car deux dimensions sont à l'échelle nanoscopique.
- Les plaquettes : dit de type « 1D » car seule une dimension est à l'échelle nanoscopique.

1.4.1.1. Les particules

Par définition, les nanoparticules possèdent un diamètre inférieur à 100 nm. Cependant, que ce soit en suspension dans une solution ou incorporées dans une matrice polymère, le diamètre mesuré des « nano-objets » est toujours supérieur à la taille de la nanoparticule. Ils existent différents types d'interactions entre les nanoparticules qui les conduisent à former des clusters (Fig. 1.14). Les agrégats sont formés à partir de nanoparticules liées avec des liaisons fortes, par réaction chimique solide-solide ou bien par fusion de contact. Il est extrêmement difficile de casser ces liens solides et la taille de cet assemblage sera la taille minimale observable. En revanche, lorsque les nanoparticules possèdent de faibles interactions entre elles (types Van der Waals ou électrostatiques), elles constituent alors des agglomérats qui peuvent être brisés.

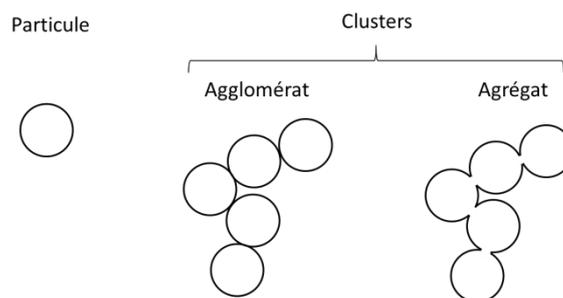


Figure 1.14 : Représentation schématique des différents types de clusters de nanoparticules

L'étape de dispersion permet de casser les agglomérats afin d'obtenir des clusters les plus petits possibles, favoriser une meilleure homogénéité dans la matrice et donc d'obtenir de meilleures propriétés. Cho *et al.* ont montré l'importance de la dispersion en étudiant la résistance à la traction d'une matrice époxy chargée de nanoparticules d'alumine [69]. Avec une dispersion de qualité, la résistance à la traction augmente avec la diminution de la taille des nanoparticules tandis qu'elle reste constante dans le cas contraire.

Dans le cas du P(VDF-TrFE), les constantes élastiques peuvent être augmentées respectivement jusqu'à 20 à 30% par l'addition de 10% en masse de nanoparticules d'oxyde d'aluminium [64] (Fig. 1.15) ou d'oxydes de zinc [65]. Ces résultats sont particulièrement intéressants car les propriétés mécaniques sont renforcées tout en conservant la piézoélectricité du matériau. Un nouveau champ d'application peut être envisagé avec une membrane piézoélectrique plus résistante et dont on peut moduler l'impédance acoustique grâce aux nanocharges incorporées.

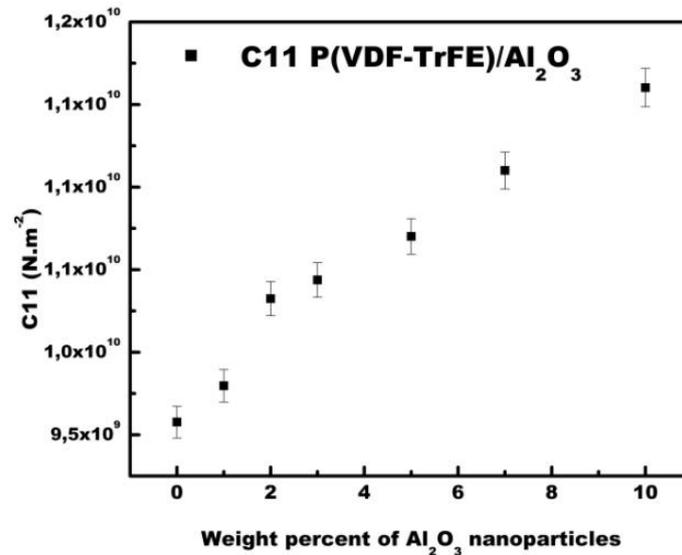


Figure 1.15 : Constante élastique C_{11} en fonction de la concentration de nanoparticules d' Al_2O_3 dans une matrice de P(VDF-TrFE) (Extrait de [64])

1.4.1.2. Les fibres

Les nanofibres ont généralement un diamètre inférieur à 100nm et une longueur comprise entre quelques centaines de nanomètres et quelques micromètres. Le renforcement mécanique est en partie dû à la géométrie de la fibre : si celle-ci est trop courte, son efficacité en sera affectée. On peut évaluer ce phénomène grâce au facteur de forme l_c/d , qui est le rapport de la longueur critique sur le diamètre de la fibre [70], avec :

$$(1.8) \quad l_c = \frac{\sigma_f \cdot d}{2\tau}$$

où σ_f est la résistance en traction de la fibre et τ est la résistance de la matrice en cisaillement.

Les nanofibres que l'on retrouve le plus dans la littérature sont les whiskers de cellulose et les nanotubes de carbone. Un polymère de la famille du PVDF, le poly(fluorure de vinylidène-co-

hexafluoropropylène) ou P(VDF-HFP), a vu son module de Young et sa résistance à la traction augmenter de 30% pour seulement 2% en masse (wt%) de nanotubes de carbone ajoutés [71]. De nombreuses matrices telles que le polyéthylène glycol [72], le latex [73], les résines époxy [74], des caoutchoucs naturels [75] ou encore des polymères biodégradables tels que l'acide polylactique [76] ont été renforcées par ajout de whiskers de cellulose.

1.4.1.3. Les plaquettes

L'épaisseur des renforts plaquettaires ne dépasse généralement pas la dizaine de nanomètre tandis que leur longueur peut atteindre plusieurs microns. Leur structure est un empilement de feuillets que l'on peut séparer individuellement grâce à la dispersion. Ainsi, des réactions d'intercalation entre les plaquettes et la matrice peuvent avoir lieu, ce qui convient parfaitement pour l'élaboration de nanocomposites. De plus, disperser des feuillets unitaires dans le polymère permet d'augmenter la surface de l'interface matrice/renfort, d'obtenir un transfert de charges plus important et donc d'optimiser les propriétés souhaitées.

Layek *et al.* ont fonctionnalisé des feuillets de graphène avec du PMMA afin d'améliorer l'affinité entre les feuillets et la matrice de PVDF [77]. La figure 1.16 montre que le module de Young peut être triplé, pour seulement 5wt% de graphène. Des résultats similaires sont observés avec l'ajout d'argile de montmorillonite dans le PVDF sous forme de nanofibres [78]. La résistance à la traction est également doublée et l'élongation à rupture réduite.

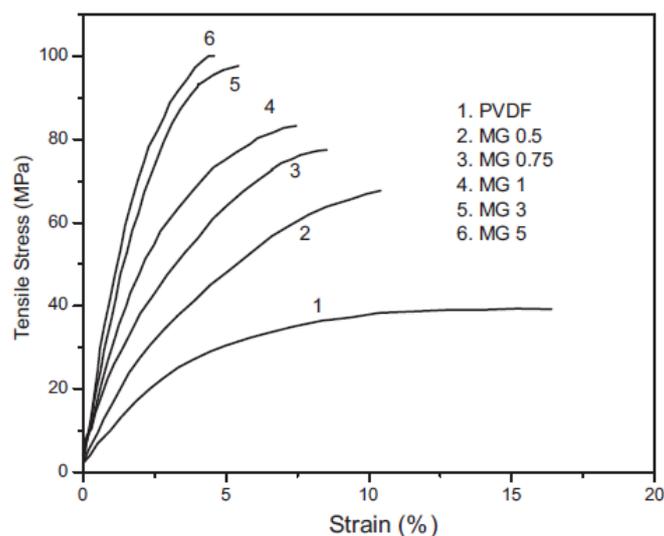


Fig. 7. Stress–strain curves of the pure PVDF and PVDF-MG nanocomposite films with different contents of modified graphene sheets.

Figure 1.16 : Courbes de contraintes-déformation du PVDF pur et des nanocomposites PVDF/graphène fonctionnalisé pour différentes concentration en graphène (extrait de [77])

Comme nous le montre la littérature, les polymères sont dans la plupart des cas renforcés par l'addition de charges solides. A l'inverse, l'assouplissement est souvent obtenu par l'introduction d'un composé à l'état liquide. La section suivante présente l'état de l'art de ces différents composés, des plus traditionnellement utilisés jusqu'à ceux en voie de développement.

1.4.2. Assouplissement de la matrice polymère

1.4.2.1. Les plastifiants

1.4.2.1.1. Définitions et théories

Un plastifiant est un additif ajouté à un polymère pour améliorer sa flexibilité. Le triphényle phosphate fut, en 1912, le premier plastifiant à être introduit avec un effet significatif. Par la suite, les plastifiants se sont diversifiés et servent à augmenter la souplesse d'un polymère pour une plus grande maniabilité et un meilleur usinage. On les retrouve partout : les jouets, les plastiques alimentaires, des matériaux pour l'automobile ou les revêtements, tous les plastiques à usage flexible ou encore les cosmétiques. Aujourd'hui, le polymère qui consomme le plus de plastifiant est le polychlorure de vinyle (PVC) en utilisant près de 80% de la production.

On distingue deux types de plastifiants : les internes et les externes.

Les plastifiants internes réagissent chimiquement avec le polymère, en s'insérant entre les monomères du polymère hôte par copolymérisation. Pour obtenir cette réaction, on introduit un faible ratio molaire du co-monomère plastifiant de manière à obtenir une longue séquence de chlorure de vinyle (dans le cas du PVC par exemple) puis une courte séquence de plastifiant. Cette réaction conduit à la formation d'un polymère dérivé, proche du polymère visé, mais possédant une meilleure flexibilité. Bien souvent, les plastifiants internes sont des vinylesters [79]. La figure 1.17 représente la réaction de plastification interne du PVC avec de l'acétate de vinyle.

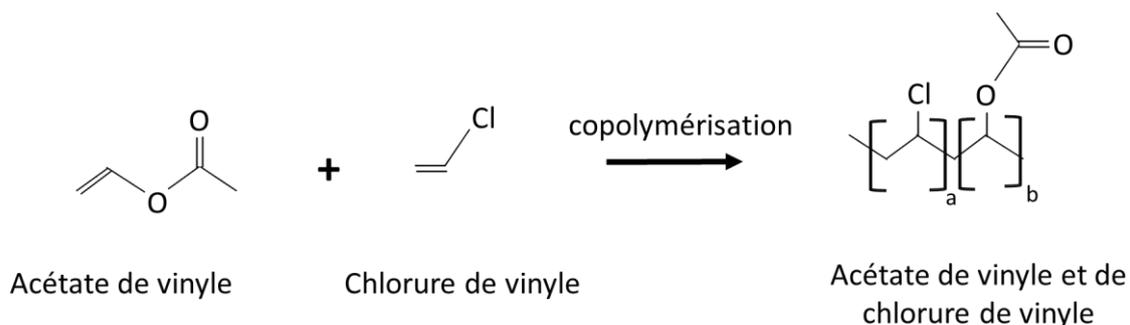


Figure 1.17 : Plastification interne du PVC par copolymérisation

Les plastifiants externes, eux, ne modifient pas le polymère mais interagissent physiquement avec celui-ci (par des liaisons hydrogènes ou de Van de Waals). La plastification la plus couramment utilisée est la plastification externe en raison de son bas coût et de la plus large palette de propriétés offertes par les plastifiants formulés suivant l'application visée [80]. Plusieurs théories sont proposées dans la littérature pour expliquer les modifications apportées par un plastifiant externe [81] :

- La théorie de la lubrification

Le plastifiant externe agit comme un lubrifiant : il s'insère entre les chaînes polymères et favorise le glissement des chaînes les unes sur les autres en réduisant leur résistance au mouvement (Figure 1.18.a.).

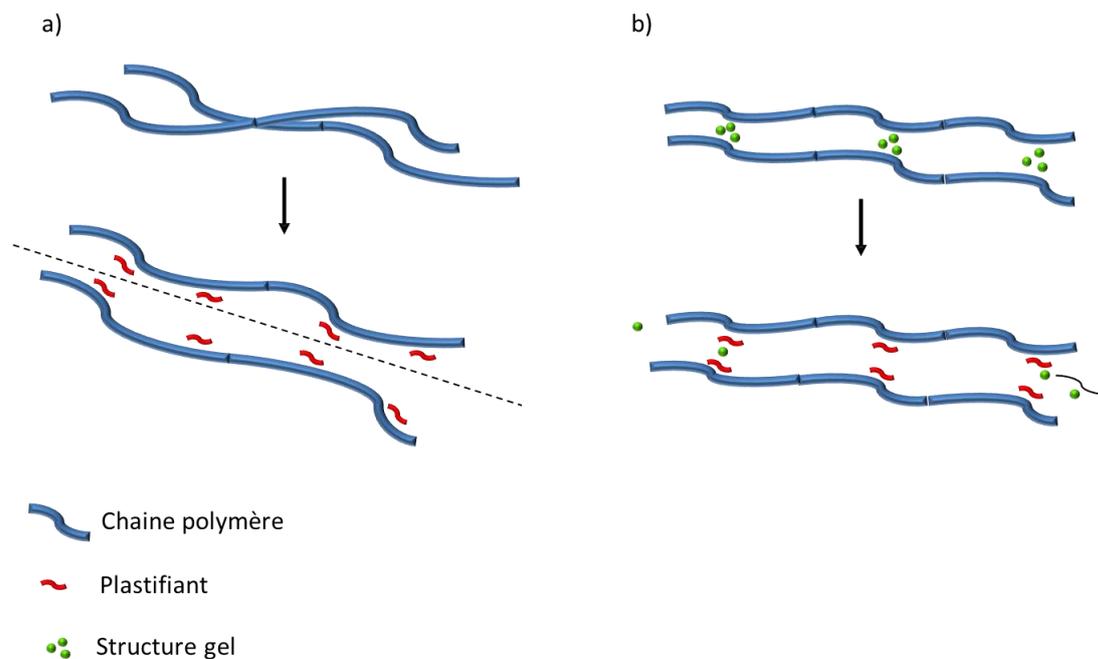


Figure 1.18 : Représentation schématique de différents comportements d'un système polymère/plastifiant avec a) la théorie de lubrification, b) la théorie du gel

- La théorie du gel

Cette théorie se base sur le fait que la rigidité d'un polymère provient de la présence d'une structure gel polymère-polymère qui lie ponctuellement les chaînes entre elles. A cet endroit précis, les chaînes ont un faible degré de liberté de mouvement. Le plastifiant interagit avec le gel et le détache de la chaîne polymère, la délivrant ainsi de toute contrainte (Figure 1.18.b.).

- La théorie du volume libre

La théorie du volume libre provient initialement de l'analyse du comportement d'un polymère en fonction de la température. Lorsque la température chute, une diminution du volume du polymère est observée et expliquée par une diminution de l'espace entre les molécules que l'on appelle « volume libre ». De par sa plus petite taille, le plastifiant s'insère entre les chaînes polymères, les espacent, les rend plus mobiles et donc augmente le volume libre. Cette théorie est largement reprise pour expliquer la diminution de la température de transition vitreuse lors de la plastification d'un polymère.

Il existe plusieurs dizaines de plastifiants différents comme les phosphates, les esters ou encore des huiles [82]. Il est donc primordial de connaître les paramètres qui permettront de sélectionner le plastifiant approprié à un polymère donné. La section suivante décrit les principaux plastifiants utilisés dans l'industrie et comment les choisir par rapport à une matrice ou une application.

1.4.2.1.2. Comment choisir le plastifiant adéquat ?

Chaque famille de plastifiant est utilisée, en plus de rendre le matériau plus souple, pour une propriété précise que l'on veut transmettre au polymère hôte. Par exemple, les plastifiants phosphatés sont principalement utilisés comme retardateurs de flammes dans le nylon, le PVC ou encore les caoutchoucs synthétiques [83]. En revanche, ils ne sont pas adaptés pour le contact alimentaire, ce qui les exclut de toute application médicale également. Les esters, eux, se divisent en trois classes suivant la gamme de température d'utilisation [81,84]. Pour des applications à basses températures (jusqu'à -30°C environ), les diesters aliphatiques sont utilisés pour augmenter la résistance des polymères à la fissuration. A hautes températures (180°C), ce sont les trimellitates, résistants au vieillissement et aux milieux aqueux, qui sont préférés. Entre les deux, ce sont les phtalates (Fig. 1.19) qui sont majoritairement utilisés, représentant 80% du marché.

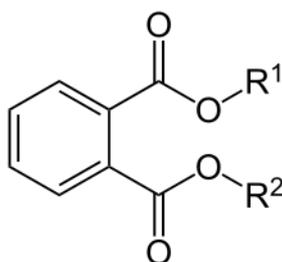


Figure 1.19 : Formule chimique d'un phtalate

Si les phtalates sont récemment apparus dans l'actualité médiatique pour les effets nocifs de certains d'entre eux, c'est qu'ils sont extrêmement utilisés dans de très nombreux domaines de la vie courante. Les phtalates ont le grand avantage d'être peu coûteux et performants. On les retrouve dans les nitriles, les acryliques, les polymères fluorés et, bien sûr, le PVC. Présents dans les objets du quotidien comme les jouets ou les emballages alimentaires, ils sont également utilisés pour de nombreux dispositifs médicaux. On peut citer, par exemple, les poches de sang et de perfusion, les tubulures, les composants des dispositifs de dialyse, les enrobages de médicaments et même les résines dentaires. Les phtalates sont également utilisés comme agents fixateurs dans les cosmétiques et de nombreux savons et shampoings car ils permettent par exemple à un parfum de tenir plus longtemps ou à un vernis de s'écailler moins rapidement.

Le groupement $-R$, un alkyle linéaire ou ramifié, est un facteur essentiel puisqu'il va déterminer les propriétés de l'additif. Plus le nombre d'atomes de carbone est grand, plus la polarité et la volatilité sont faibles, et meilleures sont les performances à basse température. A l'inverse, si le degré de ramification est élevé, la volatilité augmente et la flexibilité à basse température est diminuée malgré une meilleure stabilité face à l'oxydation.

Afin d'obtenir un mélange homogène entre un polymère amorphe ou semi-cristallin et un plastifiant, il faut qu'ils aient une bonne compatibilité, c'est-à-dire une polarité similaire [81,84]. Celle-ci est évaluée grâce aux paramètres de Hansen, qui prévoit la capacité d'une molécule à se dissoudre avec une autre, que ce soit un mélange polymère/solvant ou polymère/plastifiant. Chacun des paramètres, δ_d , δ_p et δ_h , est relatif à un type de d'interaction entre molécules. δ_d est la contribution de dispersion relative aux liaisons de Van der Waals, δ_p est la contribution polaire relative aux dipôles de la molécules (régissant les phénomènes d'attraction/répulsion) et enfin δ_h correspond aux liaisons hydrogènes. Chacun de ces paramètres peut être considéré comme une coordonnée d'un espace 3D nommé « espace de Hansen » [85]. Si deux points relatifs au polymère et au plastifiant sont proches l'un de l'autre, on peut les considérer comme compatibles. Quantitativement, cela peut être évalué par la différence de la polarité résultante δ_t qui ne doit pas être supérieure à environ $3-4 \text{ MPa}^{1/2}$ [84,86] :

$$(1.9) \quad \delta_t^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2$$

Où δ_t est la polarité totale résultante, δ_d est la contribution de dispersion, δ_p est la contribution polaire et δ_h est la contribution des liaisons hydrogènes.

Le tableau 1.6 rassemble les paramètres de Hansen pour le PVDF et son copolymère ainsi que ceux de quelques phtalates. On voit que certains, comme le phtalate de dioctyle, ont une polarité trop éloignée de celle du P(VDF-TrFE) pour prétendre à une miscibilité optimale. Les autres plastifiants cités paraissent adaptés pour plastifier le copolymère sous réserve naturellement, pour notre application, de leur absence de toxicité.

Tableau 1.6 : Paramètres de Hansen de différents plastifiants et polymères

Composés	δ_D (MPa ^{1/2})	δ_P (MPa ^{1/2})	δ_H (MPa ^{1/2})	δ_t (MPa ^{1/2})	Référence
Phtalate de dibutyle	17.8	8.6	4.1	20	[87]
Phtalate de diméthyle	18.6	10.8	4.9	22	
Phtalate de diéthyle	17.6	9.6	4.5	20.5	
Phtalate de dioctyle	16.6	7	3.1	18.3	[85]
Phtalate de benzyle et de butyle	19	11.2	3.1	22.3	
PVDF	17.2	12.5	9.2	23.2	[88]
P(VDF-TrFE)	-	-	-	23.5	[89]

Cette précieuse propriété des phtalates insérés au cœur des polymères a en effet son revers : leur diffusion est si aisée dans le polymère qu'elle va jusqu'à leur extraction du matériau. Certes, la perte de masse en plastifiant est très variable suivant le phtalate utilisé, la température et l'environnement dans lequel est placé le film plastifié (en contact par exemple avec des aliments gras, avec un milieu aqueux ou organique, etc...). Néanmoins, que ce soit pour le PVC ou le papier recyclé, des études montrent que la migration d'un phtalate peut être massive et s'élever jusqu'à 80% en perte de masse [90–92].

Cette diffusion jusqu'à l'extérieur du matériau est préjudiciable au matériau car elle entraîne de ce fait la perte des propriétés élastiques apportées par le plastifiant. Mais surtout certains phtalates sont considérés comme nocifs, avec notamment des effets supposés de perturbateurs endocriniens, et peuvent poser un problème d'ordre environnemental et sanitaire au point d'être peu à peu retirés du marché ou de faire l'objet d'une réglementation stricte par rapport à leur concentration. Par exemple, le phtalate de benzyle et de butyle est banni des jouets mais est autorisé pour les denrées alimentaires tant que sa concentration n'excède pas 30 mg/kg [93]. Les phtalates incriminées sont listés dans la classification des molécules dites « CMR » (Cancérogènes, Mutagènes, Reprotoxiques) qui regroupe les molécules en trois catégories, de celles « suspectées d'être préoccupantes » à celles ayant « une

toxicité avérée pour l'Homme ». Depuis 2010, la directive européenne 2007/47/CE s'est appuyée sur la classification CMR pour formuler de nouvelles exigences dans la fabrication de dispositifs médicaux comprenant notamment l'obligation de justifier l'intérêt de la présence de phtalates classés CMR.

Dans notre étude, le choix d'un phtalate a donc bien sûr pris en compte ces restrictions. Des études ont montré que la toxicité éventuelle concernait principalement les phtalates possédant un groupement alkyle « long » et non les phtalates avec un groupement « court », comme les phtalates de diméthyle ou de diéthyle [94].

Notre choix s'est porté sur le phtalate de diéthyle (DEP), qui ne fait partie d'aucune des trois catégories de la classification CMR et dont des études ont montré au contraire l'absence de toxicité, aussi bien par voie orale que par voie cutanée [95,96]. D'ailleurs, le DEP est aujourd'hui le seul utilisé dans l'industrie cosmétique européenne en raison de sa non-toxicité, la présence de phtalates dans les cosmétiques étant très contrôlée depuis la directive européenne 76/768/CEE.

Bien sûr pour pallier au problème de migration des phtalates, et leur conséquence potentielle sur la santé, des recherches sont menées afin de leur trouver un substitut, comme des liquides ioniques phosphatés [97] ou d'autres composés, plus originaux, qui font l'objet de plus en plus de publications au cours de ces dernières années : les structures dendritiques et les silsesquioxanes oligomères polyédres (POSS). Pour compléter cette vision d'ensemble, nous détaillons leurs structures et leurs propriétés dans les paragraphes suivants.

1.4.2.2. Structures dendritiques : dendrimères et polymères hyperbranchés

Le terme dendrimère est la fusion des mots « dendrite », qui évoque une structure arborescente, et « polymère » qui signifie la répétition d'un motif de base. Ce sont donc des macromolécules nanométriques formées de plusieurs séries de branchements organisés, reliés par un cœur moléculaire (Fig. 1.20). Au sein de la structure, les fonctions chimiques qui permettent la croissance du dendrimère sont nommés « points cascades » et le nombre de couches entre chacun d'entre eux est appelé « génération ». Leur taille (à partir de 2-10 nm) varie selon le degré de génération.

Polymères à structures dendritiques

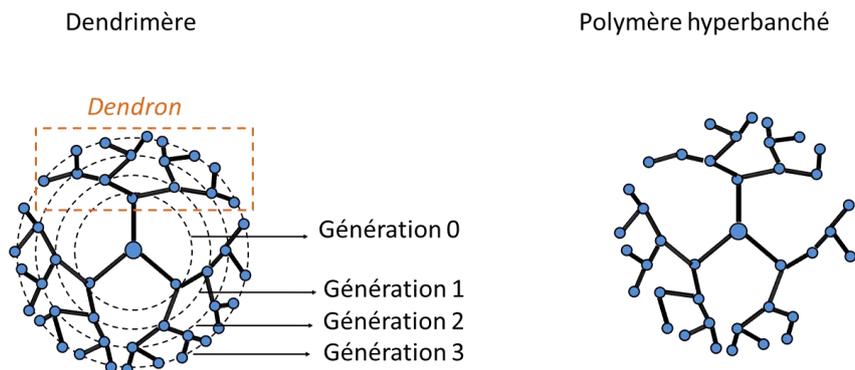


Figure 1.20 : Représentation schématique d'un dendrimère de génération 3 et d'une molécule de polymère hyperbranché

La synthèse de dendrimères s'effectue selon deux stratégies : divergente ou convergente (Fig. 1.21). La première consiste à partir d'un cœur multivalent sur lequel se greffent plusieurs séries de branches jusqu'à la génération souhaitée. La prolifération des branches d'un dendrimère n'est cependant pas infinie à cause d'encombrements stériques. La seconde consiste à synthétiser d'abord les dendrons, puis à les rassembler au niveau du cœur.

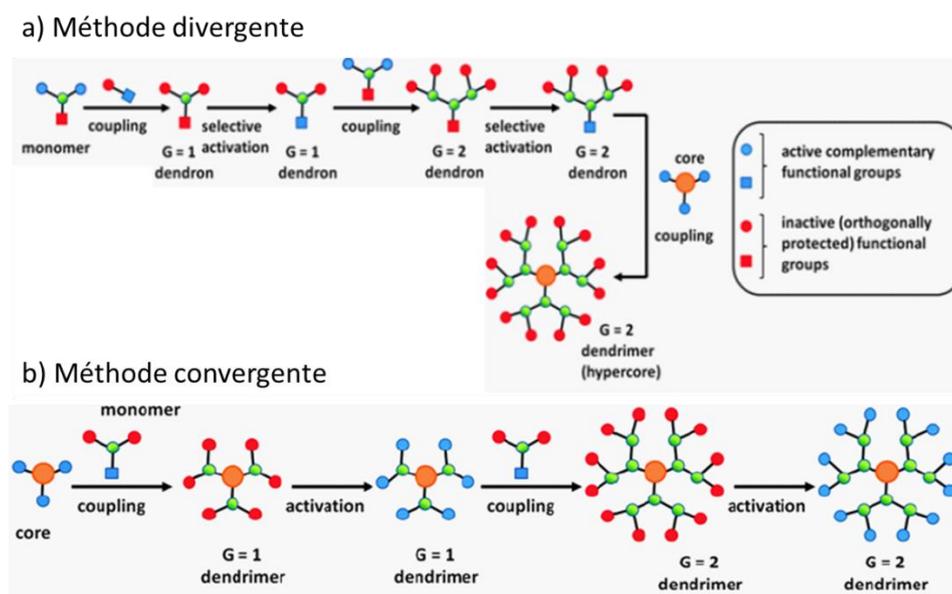


Figure 1.21 : Représentation schématique des méthodes de synthèse des dendrimères par a) voie divergente, b) voie convergente (extrait de [98]).

Les polymères hyperbranchés, quant à eux, sont des dendrimères qui ne présentent pas d'organisation régulière. Ils sont classiquement synthétisés par condensation de monomères de types AB_x [99].

Les principales applications envisagées pour ces composés sont essentiellement dans le domaine pharmaceutique avec l'adressage de principes actifs et la conception des matériaux de demain avec des propriétés optiques, magnétiques, électroniques renforcées et une meilleure biodégradabilité. Néanmoins, de plus en plus de chercheurs étudient également leur impact sur les propriétés mécaniques des polymères. Choi *et al.* ont comparé les propriétés mécaniques d'un polymère hyperbranché de poly(ϵ -caprolactone) avec son équivalent linéaire et un phtalate dans du PVC [90]. Les résultats montrent que la plastification est plus efficace qu'avec le composé linéaire et est équivalente à celle du phtalate. Ils mettent également en évidence que plus le polymère hyperbranché est petit (degré de branchement faible), plus la plastification est efficace, comme cela avait été déjà montré pour les dendrimères [100,101]. Tande *et al.* ont fonctionnalisé les groupements imines d'un dendrimère avec de l'acrylate de méthyle afin d'en améliorer la compatibilité avec le PVC et obtiennent ainsi une diminution du module de Young de 35% [101]. De plus, leur structure branchée leur confère une faible mobilité et diminue ainsi considérablement leur migration dans le polymère [90]. Cette dernière propriété fait de ces structures dendritiques un futur candidat de choix pour le remplacement des phtalates comme plastifiant. Cependant aujourd'hui, leur coût prohibitif (jusqu'à 800€/g) reste un frein majeur à leur développement, face à l'efficacité et la rentabilité des phtalates.

1.4.2.3. Les POSS

Les silsesquioxanes oligomères polyédres (POSS) sont des composés hybrides $(\text{RSiO}_{1,5})_n$ à structure « cage » dont les groupements $-\text{R}$ peuvent être des alkyles, des alcènes, des aryles ou tout simplement des atomes d'hydrogène (Fig. 1.22). Comme les nanoparticules inorganiques, les POSS forment des clusters variant de 10 à 100 nm pour une taille primaire inférieure à 5 nm [102].

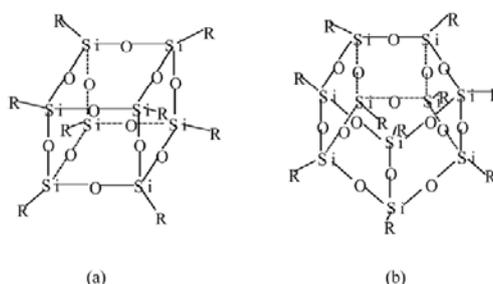


Figure 1.22 : Structure d'un POSS de type a) T₈, b) T₁₀, relatif au nombre de d'atomes de Si et de groupements $-\text{R}$. (Extrait de [103])

Les POSS sont synthétisés *via* trois méthodes [104] :

- L'hydrolyse d'un hydro- ou organosilane trifonctionnel : polycondensation de monomères.
- La réaction « corner-capping » : réaction à partir d'une molécule partiellement condensée (cage « incomplète »)
- La réaction de substitution sur une cage de silsesquioxanes déjà formée : seule le groupement est modifié.

De la même manière que les plastifiants, les groupements –R vont déterminer la qualité de la compatibilité avec la matrice et les propriétés apportées. Zeng *et al.* ont montré, par simulation, que la miscibilité des POSS dans le PVDF dépend du dipôle C-F et des interactions électrostatiques entre les molécules [105]. Ainsi, les POSS avec des groupements alkyle ou cyclique ne sont pas miscibles tandis que des chaînes carbonées fluorées le seront et d'autant plus que leur longueur augmente. Le groupement organique détermine aussi comment vont varier les propriétés mécaniques [106]. Pour la famille du PVDF, par exemple, la matrice peut devenir plus souple [107] ou plus rigide [108,109], selon la nature du groupement. La grande majorité des études portant sur la plastification par des POSS se fait sur des plastiques à grande production industrielle tel que le PVC (Tableau 1.7).

Tableau 1.7 : Propriétés élastiques de polymères chargés avec des POSS

Matrice	Groupement –R du POSS	Pourcentage massique (wt%)	Module de Young (MPa)	Storage modulus (MPa)	Réf
PVC	-	-	-	2700	[110]
	Methacryl	15	-	2100	
	-	-	600	-	[103]
	3-chloropropyl	7	530	-	
Poly(butylene succinate)	-	-	323	-	[111]
	PEG	20	170	-	

Mais, à l'instar des structures dendritiques, leur inconvénient rédhibitoire est leur coût (jusqu'à 160€/g) ainsi que la compatibilité solvant-polymère-POSS parfois difficile à combiner.

1.4.3. Conclusion

Dans le cadre de cette thèse, nous avons fait le choix de travailler avec un plastifiant pour rendre le P(VDF-TrFE) plus flexible. En effet, opter pour un POSS ou une structure dendritique, qu'on ne peut en aucun cas considérer aujourd'hui comme des matériaux industriels, aurait éliminé toute application pratique à court terme de nos travaux.

Le plastifiant phtalate de diéthyle (DEP) a donc été choisi en raison de sa bonne compatibilité polaire avec le P(VDF-TrFE) et de sa non-toxicité avérée, aussi bien par voie orale que cutanée. L'assouplissement du P(VDF-TrFE) doit tendre à rapprocher son impédance acoustique de celles des tissus biologiques. Cet objectif (2 ordres de grandeurs d'écart) semble à l'heure actuelle très ambitieux mais l'assouplissement de la matrice, même modeste, permettra à la membrane de générer un signal électrique significativement plus important et donc plus compatible avec une électronique de base.

La section suivante fait état de l'art des travaux réalisés sur l'influence de plastifiants sur les propriétés de polymères piézoélectriques et leur mise en forme.

1.5. Influence des plastifiants introduits dans les polymères piézoélectriques...

1.5.1. ...Sur le procédé de fabrication de films

L'introduction de plastifiant dans une matrice polymère peut se faire de deux manières différentes, sans modification majeure du procédé de fabrication de films. La première consiste à immerger un film polymère, préparé en amont, dans le plastifiant liquide qui diffuse dans la matrice [112]. Cette méthode est cependant peu précise car il est difficile d'estimer quelle concentration de plastifiant a été ajoutée à la matrice. La seconde méthode est l'incorporation directe du plastifiant dans le polymère dissous dans un solvant avant ou pendant sa mise en forme, grâce aux techniques traditionnelles de spin-coating, extrusion ou hot pressing [67,113].

1.5.2. ...Sur les propriétés mécaniques

Assez paradoxalement, peu d'études se sont concentrées sur l'influence des plastifiants sur les propriétés mécaniques des polymères lorsqu'ils étaient piézoélectriques. Des travaux ont montré que l'eau agissait comme un plastifiant sur le nylon en diminuant son module élastique de 77 à 300% selon la méthode de refroidissement du matériau (lent ou trempe) après recuit [114]. Dans le cas de la

famille du PVDF, différents plastifiants ont prouvé leur efficacité. Des études ont montré que le phtalate de dibuthyle pouvait réduire le module de Young du PVDF de 40% [113], le phtalate de dioctyle (DOP ou DEHP) abaisser le module de Young du terpolymère P(VDF-TrFE-CFE) de 65 à 20MPa (Fig. 1.23) [115] et le tricrésyle phosphate diminuer le module de Young du copolymère P(VDF-TrFE) de 60% [116].

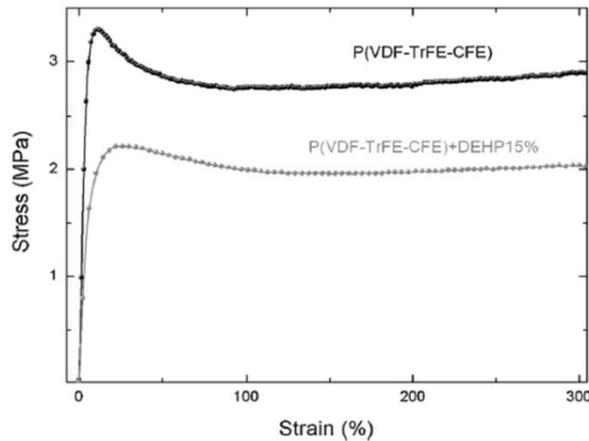


Figure 1.23 : Courbes de traction simple contrainte-déformation du P(VDF-TrFE-CFE) et du P(VDF-TrFE)/15wt%DEHP. Les deux essais ont été stoppés avant rupture. (Extrait de [115])

1.5.3. ...Sur les propriétés piézoélectriques

Dans le cas d'incorporation de nanocharges dures dans le PDVF ou dans son copolymère, les études dans la littérature divergent à propos de leur influence sur les propriétés piézoélectriques. Certains travaux ont montré que le coefficient piézoélectrique d_{31} et la polarisation rémanente peuvent être augmentés par l'ajout de fullerènes [117] ou de nanoparticules de ZnO [118]. D'autres, en revanche, n'ont observé aucune variation du coefficient piézoélectrique avec l'introduction de nanoparticules de LiNbO₃ : l'interaction forte entre la matrice et les nanocharges empêcherait l'orientation de leur domaine ferroélectrique [66].

Par contre, concernant l'ajout de plastifiant, les résultats de la littérature sont assez homogènes et ce pour tous types de polymères piézoélectriques : une augmentation des coefficients piézoélectriques ou de la polarisation rémanente est observée. Par exemple, plusieurs travaux ont étudié le comportement piézoélectrique de différents nylon selon leur recuit [119] et leur concentration en composés agissant comme un plastifiant : l'eau [114] ou encore le 2-éthyl-1,3-hexandiol [120–122]. La décroissance du module élastique permet une plus déformation plus élevée pour une même contrainte et aboutit ainsi à l'augmentation du coefficient piézoélectrique d_{31} de 2 à 2.5pC/N et 7pC/N par l'introduction d'eau et de 2-éthyl-1,3-hexandiol respectivement.

Dans le cas du P(VDF-TrFE), des études ont montré que la polarisation rémanente du copolymère peut augmenter jusqu'à 70% pour 10wt% de DEP pour des films ultrafins (fig. 1.24)

[67,68]. De par ses propriétés lubrifiantes, le plastifiant permet une orientation des dipôles ferroélectriques et augmente ainsi le moment dipolaire global du matériau.

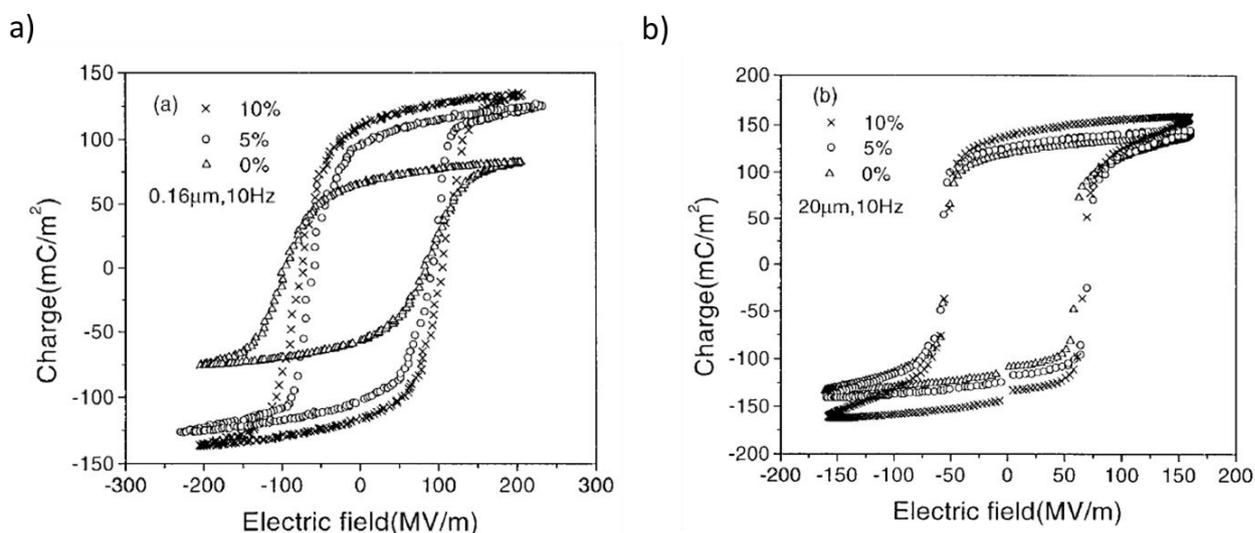


Figure 1.24 : Courbes d’hystérésis polarisation–champ électrique de films de P(VDF-TrFE)/DEP avec une épaisseur de a) 160nm et b) 20μm. (Extrait de [68])

Cette étude bibliographique nous a donc conforté dans le choix d’utiliser un plastifiant pour moduler les propriétés mécaniques du P(VDF-TrFE), puisqu’elle nous laisse espérer parallèlement le maintien voire l’amélioration des propriétés piézoélectriques, malgré la réduction de la part de polymère piézoélectrique dans les films réalisés.

1.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons introduit les différents types de dispositifs piézoélectriques biomédicaux développés au cours de ces dernières années. Un cahier des charges a été établi afin de répondre à la problématique de ce manuscrit : **Comment élaborer un matériau piézoélectrique fonctionnel destiné à être l’élément sensible d’un capteur de déformation de tissus biologiques ?**

Le matériau doit ainsi posséder des propriétés mécaniques proches de celui des tissus biologiques, conserver un coefficient piézoélectrique suffisant pour prétendre à une application, être biocompatible et s’intégrer facilement aux procédés de fabrication existants.

Afin de répondre à ces critères, nous avons choisi le plastifiant phtalate de diéthyle (DEP) comme additif dans le but de moduler les propriétés mécaniques du P(VDF-TrFE). L’objectif du chapitre suivant est de présenter l’étude complète sur l’influence du DEP sur les propriétés mécaniques, piézoélectriques, cristallines, thermiques et morphologiques du P(VDF-TrFE) et sur la capacité du matériau à devenir un capteur.

2. Elaboration et caractérisation de films piézoélectriques plastifiés

2.1. Introduction

Le but du travail décrit dans ce chapitre est d'élaborer et caractériser le matériau qui sera l'élément sensible d'un capteur de déformation de tissus biologiques, à l'image d'une artère par exemple. Pour cela, comme nous l'avons vu au chapitre précédent, il devra respecter le cahier des charges suivant :

- Avoir des propriétés mécaniques se rapprochant de celles d'une artère
- Avoir des propriétés piézoélectriques *a minima* maintenues

Au vu de la littérature décrite au chapitre 1, le plastifiant phtalate de diéthyle (DEP) a été retenu pour assouplir le copolymère piézoélectrique P(VDF-TrFE) en raison, en plus de sa qualité de plastification reconnue, pour son bas coût et pour sa compatibilité avec le copolymère. Dans un premier temps, nous décrirons toutes les étapes de fabrication d'un film polymère plastifié depuis sa forme commerciale (poudre). Puis, nous expliciterons toutes les techniques de caractérisation utilisées pour une étude complète des propriétés physiques du matériau : mécaniques et ferroélectriques, mais aussi thermiques, cristallines et morphologiques. Les résultats présentés montreront l'influence de la concentration en plastifiant C_{DEP} introduit dans la solution de départ et du recuit sur les propriétés du film. Enfin, un premier capteur a été réalisé et ses propriétés électriques ont été caractérisées sur un banc d'essai.

2.2. Préparation de films piézoélectriques fonctionnels

2.2.1. Préparation des solutions et mise en forme

Le P(VDF-TrFE) (70/30, Piezotech Arkema) se présente sous forme de poudre et doit être dissous dans un solvant avant de le mettre en forme. Toutes les solutions sont préparées en dissolvant 14% en masse de copolymère dans du Méthyle Ethyle Cétone (MEK, Sigma Aldrich) à 80°C pendant 2h30, avec un montage à reflux afin d'éviter toute évaporation du solvant [63]. Une fois le polymère dissous, le plastifiant phtalate de diéthyle (DEP, Sigma Aldrich) est ajouté à la solution à différentes

concentrations (notées C_{DEP}) et le mélange est agité jusqu'à obtenir une solution homogène. Dans cette étude, la concentration maximale de DEP dans le plastifiant est de 50wt% car au-delà, nous avons observé une démixtion entre le polymère dissout et le plastifiant et le mélange reste sous une forme de pâte visqueuse. Dans l'ensemble de ce travail, nous avons considéré l'influence de la concentration en plastifiant C_{DEP} introduite dans la solution de départ sur les propriétés du matériau final après le processus complet d'élaboration.

Des films minces ont été mis en forme *via* deux méthodes traditionnelles :

Le spin-coating :

Une goutte de solution est déposée sur un substrat de silicium qui est maintenu sur une tournette par aspiration. Lorsque celle-ci se met à tourner, la solution s'étale sur l'ensemble du substrat grâce à la force centrifuge puis le solvant s'évapore (Fig. 2.1).

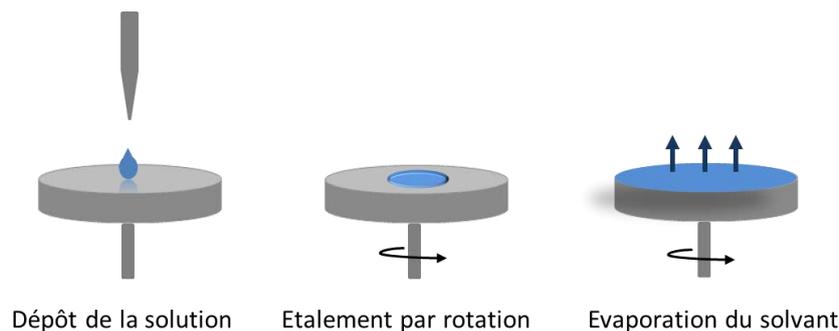


Figure 2.1 : Représentation schématique du fonctionnement du spin-coating

Pour une solution de P(VDF-TrFE) dissout à 14wt% dans le MEK, les paramètres ont été définis de manière à obtenir une épaisseur de film de 3 à 4 μ m :

- Vitesse (en tours par minute) : 2000 RPM
- Durée pour atteindre la vitesse définie : 5 secondes
- Temps de dépôt : 60 secondes

L'enduction :

La solution est déposée le long d'une plaque de verre plane puis étalée à l'aide d'un applicateur de type blade doctor (Fig. 2.2) (1117/200, Sheen Instruments). L'ouverture de l'applicateur peut être réglée avec des vis micrométriques afin de contrôler l'épaisseur du film. Après une nuit, le

solvant est évaporé et le film est retiré de la plaque de verre, qui a été préalablement enduite d'une fine couche de lécithine afin de faciliter le décollement. L'épaisseur finale des films varie entre 20 et 45 μm pour une ouverture de 600 μm .

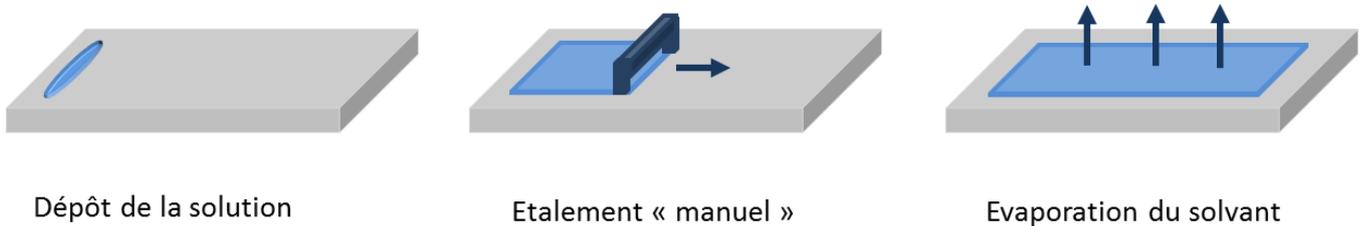


Figure 2.2 : Représentation schématique de la méthode par enduction

Les films ont ensuite subi deux types de recuit :

- Le premier est un recuit de 80°C pendant 1h, qui permet simplement d'évaporer les résidus de solvant.
- Le deuxième est ce même recuit additionné d'un recuit à 138°C pendant 1h. Cette température, placée juste en dessous de la température de fusion du P(VDF-TrFE) mais au-dessus de la température de Curie, a été choisie afin d'obtenir un degré de cristallinité élevé de la phase ferroélectrique β [52].

L'obtention de films homogènes et manipulables a validé la processabilité du copolymère plastifié jusqu'à 50wt% en DEP. L'étape suivante a consisté à les polariser afin d'obtenir les propriétés piézoélectriques indispensables à la réalisation d'un capteur.

2.2.2. Polarisation des films

La polarisation sous haute tension des films est une étape cruciale puisqu'elle permet l'obtention des propriétés piézoélectriques du matériau à l'échelle macroscopique. En effet, chaque cristallite de la phase β constitue un domaine ferroélectrique possédant un dipôle orienté dans une direction donnée (cf. section 1.3.2.2). Sans polarisation, les domaines ferroélectriques sont désordonnés et la somme des dipôles s'annule à l'échelle macroscopique. Sous l'action d'un champ électrique, les domaines s'orientent dans la même direction, formant alors un dipôle total non nul [43] (Figure 2.3).

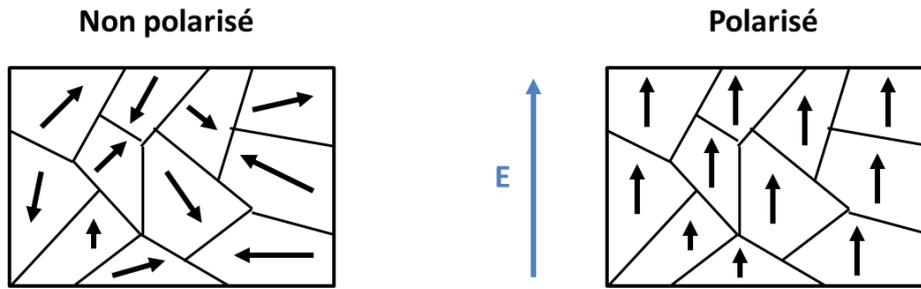


Figure 2.3 : Représentation schématique de l'orientation des domaines ferroélectriques sous l'action d'un champ électrique E.

2.2.2.1. Méthode sans contact

Déjà installée et maîtrisée au sein de l'équipe, la polarisation par décharge Corona devait permettre de déterminer la concentration maximum de DEP incorporé au P(VDF-TrFE) au-delà de laquelle le matériau perdait son caractère piézoélectrique (par difficulté ou impossibilité de polarisation).

Le principe de la polarisation par décharge Corona est le suivant : une haute tension (typiquement 14 kV pendant quelques minutes) est appliquée à une tige métallique distante de 1cm d'une grille conductrice dans le plan perpendiculaire [123,124] (Fig. 2.4). Un plasma se forme entre la pointe et la grille et se répartit sur la grille ce qui permet alors l'application d'un champ électrique uniforme sur l'échantillon placé en dessous, reposant sur un support cuivrée relié à la masse. Dans cette étude, la polarisation sans contact a été effectuée en boîte à gants afin d'avoir un taux d'humidité contrôlé inférieur à 30%hr.

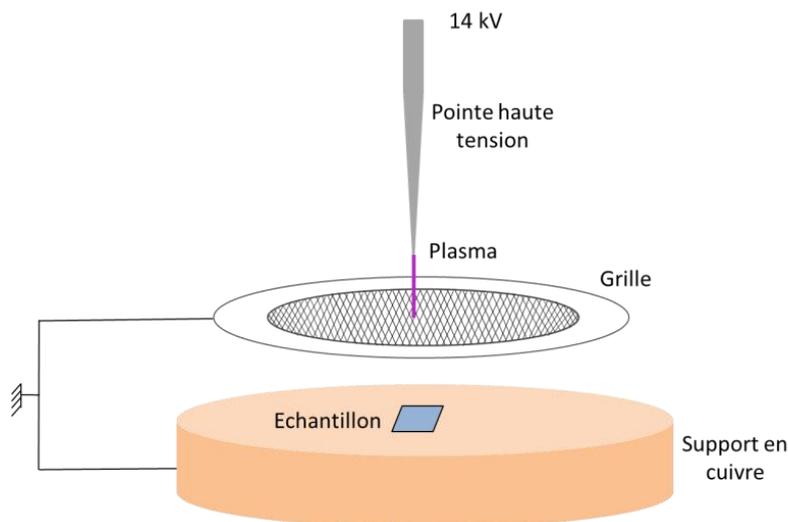


Figure 2.4 : Représentation schématique d'un montage de polarisation électrique par décharge Corona

Les avantages de la décharge par Corona résident dans le fait qu'elle n'implique pas nécessairement la présence d'électrodes sur l'échantillon et que la polarisation est très rapide. Néanmoins, la polarisation est souvent inhomogène [123]. Dans le cas de films autosupportés, nous avons observé que cela entraîne un gondolement de la surface rédhibitoire pour une membrane destinée à être intégrée dans un dispositif. Afin d'éviter ce gondolement, dans cette étude seuls les échantillons préparés par spin-coating ont pu être polarisés par décharge Corona. Cependant, cela ne correspond pas à notre objectif final puisque le dispositif devra être souple et donc privé de tout substrat rigide. Il a alors fallu mettre en place au sein de notre laboratoire une alternative pour polariser de manière homogène des films autosupportés : la méthode dite « par contact », décrite dans la section suivante.

2.2.2.2. *Méthode par contact*

La polarisation « par contact » a été réalisée grâce à un analyseur ferroélectrique *Precision LCII* de *Radiant Technologies*. Cet appareil permet de délivrer une tension, paramétrable au travers d'un logiciel. Afin d'atteindre des hautes tensions (jusqu'à plus de 5 000V), un amplificateur (*Trek Model 20/20C*) est combiné à l'analyseur ferroélectrique. Contrairement à la méthode par décharge Corona pour laquelle on applique une tension élevée et unique, la méthode par contact fonctionne par cycle. La tension appliquée augmente peu à peu jusqu'à une tension définie puis diminue jusqu'à être nulle. Tous les cycles suivants sont incrémentés en tension jusqu'à ce que la tension finale souhaitée soit atteinte. Le protocole classique consiste à régler la tension maximale du premier cycle de manière à obtenir un champ électrique égal au champ coercitif du matériau et la tension du dernier cycle de façon à ce qu'il corresponde au double. A la fin de la polarisation, on obtient une courbe d'hystérésis polarisation-tension, comme décrit au chapitre 1 (cf. section 1.3.1.3). Cette montée progressive du champ électrique permet, contrairement à la méthode par décharge Corona, d'apporter une meilleure homogénéité de polarisation dans le matériau, ainsi qu'une plus grande reproductibilité. De plus, aucun gondolement du film n'est observé : les films autosupportés vont pouvoir être polarisés sans dommages.

Dans ce travail, 25 cycles ont été appliqués en augmentant le champ électrique de 50 à 100V/ μm pour les films recuits à 138°C. Pour les films, recuits à 80°C, nous nous sommes aperçus qu'un champ électrique de 100V/ μm n'était pas suffisant (le coefficient piézoélectrique d_{33} était toujours nul) et nous avons poussé l'expérience jusqu'à 130V/ μm de manière à obtenir un coefficient piézoélectrique non nul. La fréquence utilisée a été de 0.2Hz.

Concernant la préparation des échantillons, des électrodes aluminium-cuivre (2%) de 1cm² ont été déposées par pulvérisation (100nm) sur les deux faces des films autosupportés. Un fil de cuivre est relié à l'électrode inférieure par de la colle conductrice époxy (*CW2400, CircuitWorks*), puis

connectée à la masse. Le champ électrique est délivré par une pointe métallique qui vient au contact de l'électrode supérieure. Afin d'éviter les nombreux claquages, l'échantillon est immergé dans un bain d'huile (*Rhodorsil 47 V 50*) (Fig. 2.5).

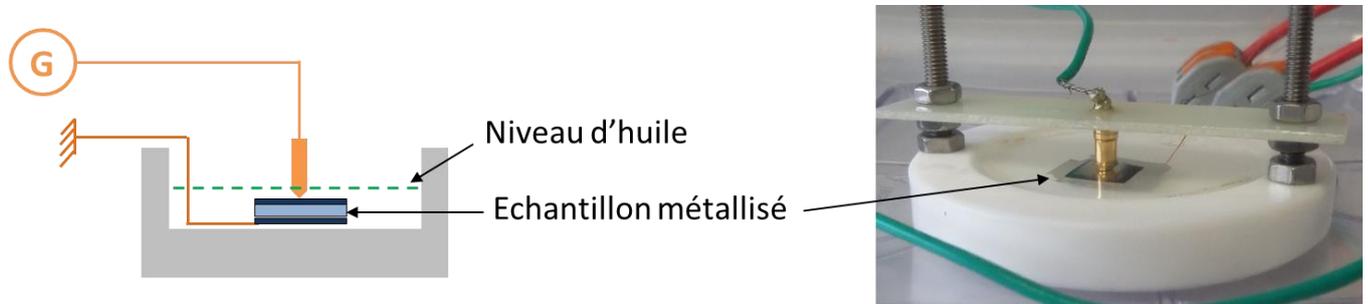


Figure 2.5 : Représentation schématique et photographie d'un échantillon prêt à être polarisé par la méthode par contact

Nous allons maintenant décrire les différentes méthodes de caractérisations employées lors ce travail afin d'étudier les différentes propriétés des films élaborés.

2.3. Méthodes de caractérisation utilisées

2.3.1. Propriétés cristallines

La proportion de phase piézoélectrique β au sein des films a été quantifiée par l'étude de la cristallinité du P(VDF-TrFE), caractérisée par Diffraction des Rayons X (DRX). Les mesures ont été effectuées au sein de l'Institut Jean Lamour, dans le centre de compétences X-Gamma, avec le diffractomètre *X'Pert Pro MRD* de *PANalytical*. Le montage a été réalisé en réflexion, avec les longueurs d'onde $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ et $\text{Cu-K}_{\alpha 2}$ (1,54056 Å et 1,54439 Å respectivement). La figure 2.6 montre un spectre typique du P(VDF-TrFE), avec le pic principal de la phase β centré à 19.7° [125].

Après l'indexation des pics sur le spectre obtenu, le taux de cristallinité de la phase β est obtenu à l'aide la formule suivante [63,126,127] :

$$(2.1) \quad \% \beta = \frac{A_{\beta}}{A_{tot}} \times 100$$

Avec $\% \beta$ le pourcentage de la phase β , A_{β} l'aire sous les pics de la phase cristalline β et A_{tot} l'aire totale.

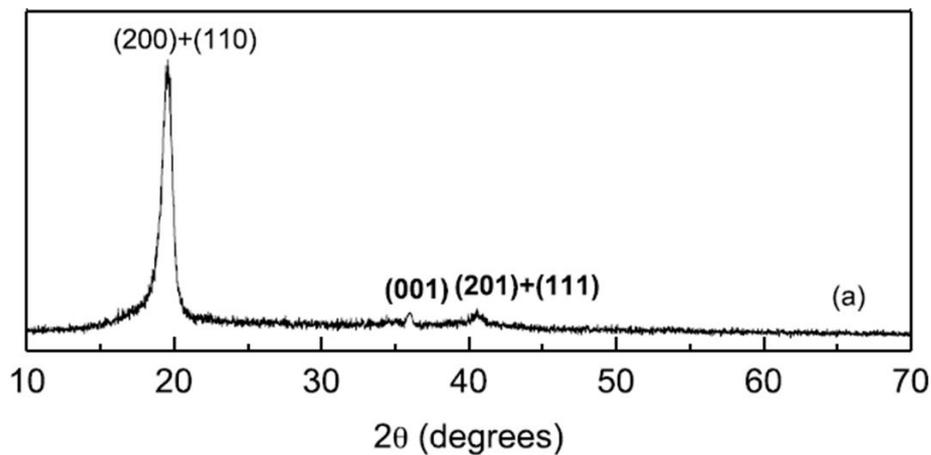


Figure 2.6 : Spectre DRX typique du P(VDF-TrFE) 70/30 (Extrait de [125])

2.3.2. Propriétés thermiques

Les températures de fusion et de Curie des différents films ont été déterminées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) avec une *DSC Q200 (TA Instruments)* et du diazote comme gaz de balayage. Les échantillons ont été pesés (entre 8mg et 10mg), puis placés dans un creuset en aluminium puis chauffé de -80°C à 200°C avec une vitesse de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Il a ensuite été refroidi à -80°C pour subir une deuxième rampe de chauffe.

2.3.3. Propriétés piézoélectriques

Les coefficients piézoélectriques d_{33} des films ont été déterminés à l'aide d'un piézomètre de Berlincourt *SS01 Piezo-d meter (Channel Products)*. L'échantillon a été placé sur une enclume vibrante à 190Hz et une force F de 2N a été appliquée sur la surface supérieure selon l'axe de vibration. La charge électrique Q générée par le matériau piézoélectrique est récupérée à sa surface et le coefficient piézoélectrique est calculé grâce à l'équation suivante :

$$(2.2) \quad d_{33} = \frac{Q}{F}$$

2.3.4. Propriétés ferroélectriques

Les propriétés ferroélectriques ont été caractérisées par la polarisation rémanente P_r et le champ coercitif E_c (cf. Chapitre 1, section 1.3.1.3). Ces grandeurs ont été déterminées à partir des cycles d'hystérésis polarisation-tension après la polarisation par contact (cf. section 2.2.2.2). La polarisation permanente correspond, par définition, à la valeur de polarisation lorsque le matériau est polarisé de manière permanente, c'est-à-dire lorsqu'il peut être caractérisé par un coefficient piézoélectrique non nul. Ainsi, les valeurs de P_r et E_c ont été obtenues graphiquement pour les cycles de tension maximale de $100\text{V}/\mu\text{m}$ et $130\text{V}/\mu\text{m}$ pour les films recuits à 138°C et 80°C respectivement, après s'être assuré que les films présentaient bien un d_{33} non nul.

2.3.5. Propriétés mécaniques

2.3.5.1. Essai de traction

Les essais de traction simple (réalisés au sein du laboratoire LEMTA, UMR n°7563) ont été effectués grâce à une machine *Zwick/Roell*, dont les mors sont parfaitement adaptés pour les films minces (Fig. 2.7). Une pré-charge de 0.1N a été appliquée et la vitesse de traction a été fixée à 0.1mm/s . Concernant les films recuits à 138°C , tous les essais ont été poursuivis jusqu'à rupture. En revanche, pour les recuits à 80°C , la déformation étant trop élevée, les essais ont été stoppés avant rupture. (Nous avons choisi, à la différence des autres méthodes qui sont déjà bien décrites dans de précédentes thèses soutenues au laboratoire, d'illustrer cette méthode par les photographies ci-dessous.)

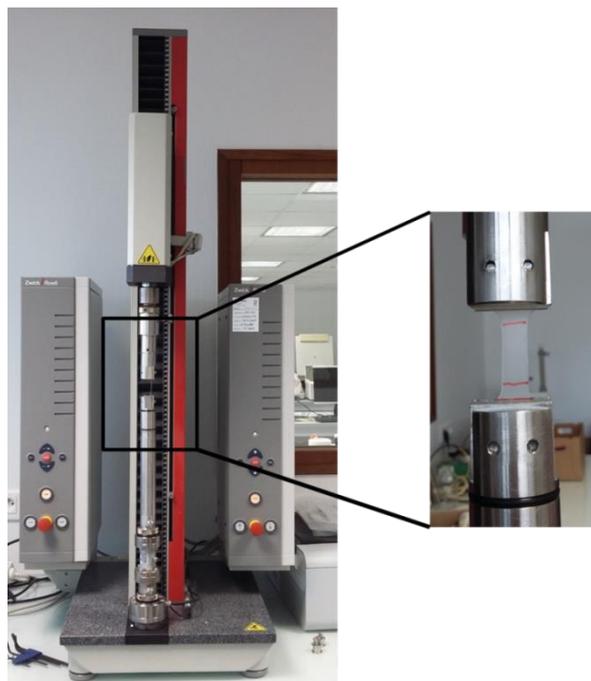


Figure 2.7 : Machine de traction *Zoock/Roell*

A l'issue de l'essai de traction, la courbe obtenue est la force appliquée en fonction du déplacement. Pour avoir un résultat plus parlant, ces grandeurs doivent être converties en contrainte et en déformation, respectivement, en utilisant les formules de Green-Lagrange (2.3) et de Piola-Kirchhoff 2 (2.4) :

$$(2.3) \quad \varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} + \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)^2$$

$$(2.4) \quad \sigma^{PK2} = \frac{F}{S_0 \left(1 + \frac{\Delta L}{L_0} \right)}$$

Avec ε la déformation, ΔL le déplacement, L_0 la longueur initiale de l'éprouvette, σ^{PK2} la contrainte, F la force appliquée et S_0 la section de l'éprouvette.

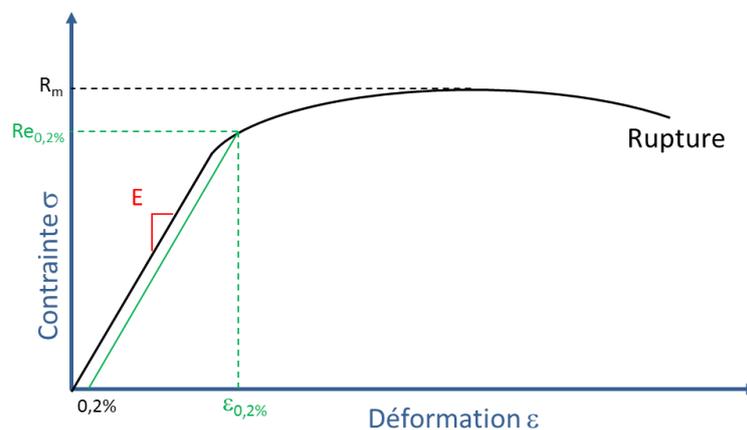


Figure 2.8 : Courbe de traction contrainte-déformation d'un matériau ductile et ses grandeurs caractéristiques.

La figure 2.8 montre une courbe contrainte-déformation classique obtenue par un essai de traction. Les différentes grandeurs qui nous intéressent sont les suivantes :

- Le module de Young E : c'est le coefficient directeur de la partie linéaire de la courbe.
- La résistance à la traction R_m , ce qui correspond à la limite avant rupture.
- La déformation élastique $\varepsilon_{0,2\%}$: valeur de la déformation de l'intersection entre la courbe et la tangente à 0.2%. Cela correspond à la déformation maximale que le matériau peut subir de manière élastique, donc de manière réversible.

- La limite d'élasticité $Re_{0,2\%}$: valeur de la contrainte de l'intersection entre la courbe et la tangente à 0.2%. Cela correspond à la contrainte maximale que le matériau peut subir de manière élastique.

Les incertitudes de mesures correspondent à l'erreur standard de la moyenne :

$$(2.5) \quad es = \sqrt{(s^2/n)}$$

Avec n le nombre de mesure et s l'écart type de la population :

$$(2.6) \quad s = \sqrt{\frac{\sum_1^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

Avec x_i la valeur de la $i^{\text{ème}}$ mesure et \bar{x} la moyenne sur n mesures.

Par soucis de reproductibilité, les essais ont été faits au minimum 3 fois sur chaque échantillon et les éprouvettes ont été réalisées par découpe laser (Fig. 2.9). En plus d'obtenir des éprouvettes parfaitement identiques, cette technique permet également de limiter les défauts, notamment au niveau des courbures.

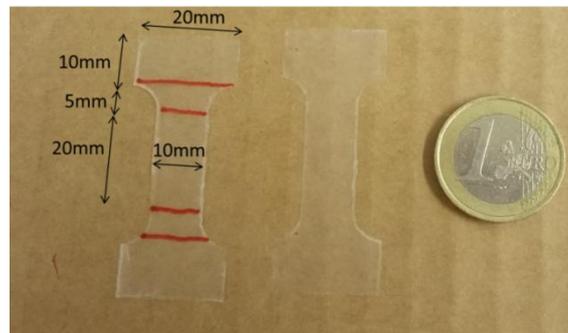


Figure 2.9 : Éprouvettes de P(VDF-TrFE) réalisées par découpe laser pour des essais de traction simple.

La découpe laser a été effectuée à l'aide d'une machine *Epilog Zing Laser Series*. Les paramètres ci-dessous sont donnés à titre indicatif, les valeurs absolues n'étant pas communiquées par le constructeur elles ne sont valides que pour cet appareil. Ils sont définis empiriquement pour que la découpe n'entraîne pas de dégradation du film.

- Pourcentage de la vitesse maximale de déplacement du laser : 90%
- Pourcentage de la puissance maximale délivrée par l'appareil : 5%
- Fréquence : 5000 Hz

2.3.5.2. Spectroscopie Brillouin

La spectroscopie Brillouin est, à l'instar de la spectroscopie Raman, une technique basée sur la diffusion inélastique de la lumière [128]. Tandis que la spectroscopie Raman donne accès aux énergies caractéristiques des liaisons chimiques en détectant les phonons optiques, la spectroscopie Brillouin, quant à elle, permet de déterminer les propriétés mécaniques en mesurant les phonons acoustiques. Cette technique est un outil puissant car il permet avec peu de matière et sans contact avec celle-ci des mesures non-destructives (l'erreur sur les mesures de vitesse est généralement inférieure à 1%). En revanche, pour les mesures d'ondes acoustiques de volume telles que celles réalisées dans cette étude, les matériaux doivent être transparent. Notre banc de spectrométrie Brillouin peut se décomposer en deux parties. Le chemin optique externe où le faisceau laser est focalisé sur l'échantillon et qui collecte la lumière diffusée par celui-ci pour le transporter jusqu'à l'entrée du système qui en discrimine les différentes longueurs d'ondes. Ce système élaboré par le Pr Sandercock est basé sur deux Fabry-Pérot dont l'un des miroirs est mobile et réalise ainsi le scan en fréquence (Fig. 2.10). Les faibles variations de fréquences mesurées (de l'ordre du GHz) nécessitent un faisceau incident de largeur de bande très étroite (quelques MHz).

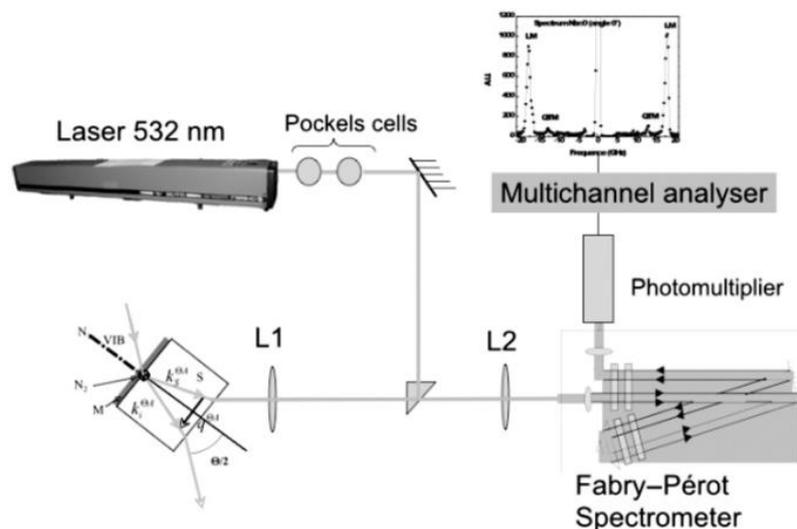


Figure 2.10 : Représentation schématique d'un spectromètre Brillouin (Extrait de [128]).

La figure 2.11 représente un spectre Brillouin typique du P(VDF-TrFE). On peut y observer les modes longitudinaux QL et transverses QT Stokes (-f) et anti-Stokes (+f) des phonons acoustiques. Le pic central correspond à la diffusion élastique de la lumière, également appelée diffusion Rayleigh (R). Le mode longitudinal permet de remonter à la constante élastique C_{11} , tandis que le mode transverse permet d'accéder au module de cisaillement C_{44} .

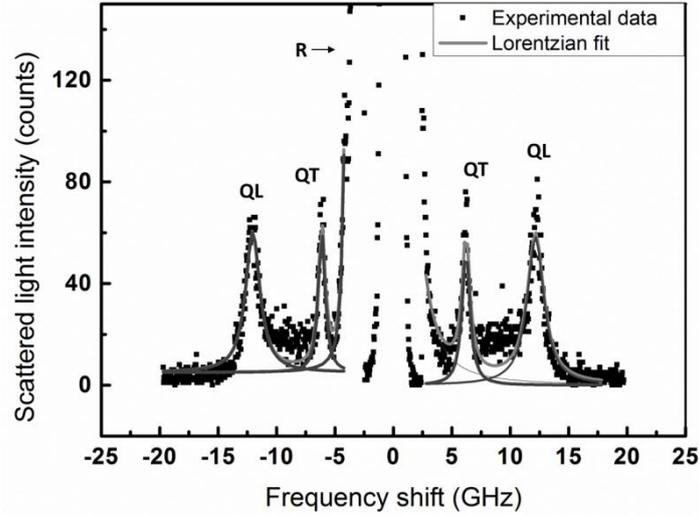


Figure 2.11 : Spectre Brillouin d'un film nanocomposite P(VDF-TrFE)/Al₂O₃ (Extrait de [128]).

La fréquence du phonon acoustique permet de déterminer la vitesse de l'onde acoustique se propageant dans le matériau. Les différentes équations permettant ce calcul sont écrites ci-dessous, selon la géométrie du dispositif utilisée pour récupérer la lumière diffusée (Fig. 2.12) :

$$(a) \quad v^{90N} = \frac{f^{90N} \cdot \lambda}{2n \cdot \sin(\frac{\theta_i}{2})}$$

$$(b) \quad v^{180} = \frac{f^{180} \cdot \lambda}{2n}$$

$$(c) \quad v^{90A} = \frac{f^{90A} \cdot \lambda}{2 \sin(\frac{\theta_i}{2})}$$

$$(d) \quad v^{90R} = \frac{f^{90R} \cdot \lambda}{2n \cdot \sin(\frac{\theta_i}{2})}$$

Avec v la vitesse de l'onde acoustique, f la différence de fréquence, λ la longueur d'onde, n l'indice de réfraction et θ_i l'angle d'incidence.

La constante élastique C_{11} est déterminée avec l'équation suivante :

$$(2.7) \quad C_{11} = \rho \cdot v_l^2$$

Avec ρ la masse volumique du matériau et v_l la vitesse longitudinale de l'onde acoustique.

Les mesures présentées dans cette thèse ont été réalisées avec une géométrie 180° (rétrodiffusion) et une longueur d'onde de 532 nm. L'indice de réfraction de chaque échantillon a été mesuré à l'aide d'un réfractomètre (*Abbat WR, Anton Paar, $\lambda = 589\text{nm}$*).

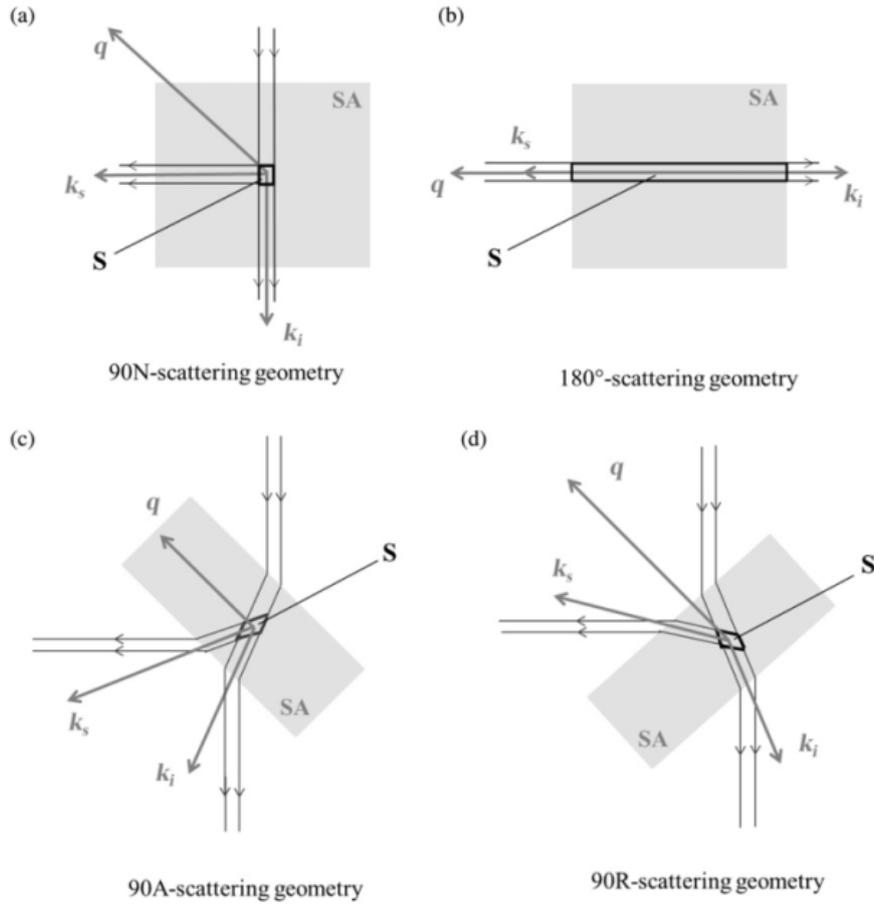


Figure 2.12 : Représentation schématique des différentes géométries d'un spectromètre Brillouin (Extrait de [128]).

La masse volumique de chaque film a été déterminée grâce à la loi de mélange (2.8) :

$$(2.8) \quad \rho_m = \frac{\rho_{copo} \cdot V_{copo} + \rho_{DEP} \cdot V_{DEP}}{V_{copo} + V_{DEP}}$$

Avec ρ_m la masse volumique du mélange, ρ_{copo} la masse volumique du P(VDF-TrFE), ρ_{DEP} la masse volumique du DEP, V_{copo} le volume du P(VDF-TrFE) et V_{DEP} le volume du DEP.

Les mesures d'indice de réfraction et de masse volumique pour les différents échantillons présentés sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 2.7 : Indices de réfraction n et masse volumique ρ_m des échantillons. $n_{80^\circ\text{C}}$ et $n_{138^\circ\text{C}}$ correspondent aux échantillons recuits à 80°C et 138°C , respectivement.

Echantillons	$n_{80^\circ\text{C}}$	$n_{138^\circ\text{C}}$	ρ_m
P(VDF-TrFE)	1.4036	1.3918	1.88
P(VDF-TrFE) + 1wt% DEP	1.3822	1.4120	1.867
P(VDF-TrFE) + 5wt% DEP	1.4053	-	1.818
P(VDF-TrFE) + 10wt% DEP	1.4069	1.4140	1.761
P(VDF-TrFE) + 20wt% DEP	1.4181	1.4127	1.655
P(VDF-TrFE) + 30wt% DEP	1.4213	1.4091	1.562

2.3.6. Morphologie

La structure des films plastifiés a été étudiée par microscopie électronique à transmission (MET) et microscopie électronique à balayage avec faisceau d'ions focalisé (FIB). Cette étude a été réalisée à l'Institut Jean Lamour grâce au centre de compétences « Microscopies électroniques et microsondes » avec les appareils *Helios Nanolab 600i (FEI)* et *Jeol ARM 200F*. La plus grande difficulté a concerné la préparation d'échantillon pour l'analyse au MET, dont l'épaisseur ne devait pas excéder la centaine de nanomètres. Pour cela, des films ont été préparés par spin-coating sur silicium, puis ont été « taillés » à l'aide du FIB pour obtenir des films de $1.5 \times 8 \mu\text{m}^2$ pour une épaisseur de 60nm. Enfin, les films ont été analysés par microscopie électronique à balayage par transmission (STEM, également sur l'appareil *Jeol ARM 200F*) pour obtenir des images en mode « Annular Dark Field » (ADF) dont le contraste est directement relié au nombre atomique moyen.

2.3.7. Caractérisation électrique

Les films ont ensuite été caractérisés électriquement grâce à un banc d'essai. Les films métallisés ont été fixés sur une plaque époxy trouée afin que la membrane puisse vibrer librement (Fig. 2.13.a et b). Un pot vibrant surmonté d'un picot est relié à un générateur basse fréquence (GBF) qui lui délivre une fréquence et une tension. Le picot vient en contact avec l'échantillon, le déforme en lui transmettant ses vibrations et la tension générée par le film piézoélectrique est enregistrée par un oscilloscope (*DSO1012A Oscilloscope, Keysight Technologies*) (Fig. 2.13.c). Il est important de noter que la tension fournie par le générateur est directement reliée à l'amplitude de déformation du picot et

donc de la membrane piézoélectrique. Ainsi, plus la tension délivrée est importante, plus l'amplitude de déformation du capteur est élevée.

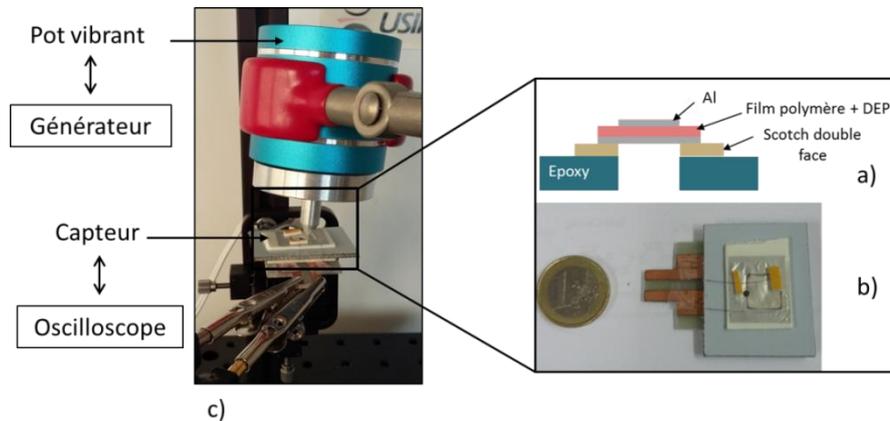


Figure 2.13 : Représentation schématique a) et photographie b) du dispositif, c) Représentation schématique du banc d'essai.

Nous allons maintenant présenter l'ensemble des résultats suite aux caractérisations décrites ci-dessus. Ceux-ci seront toujours donnés en fonction de 1) la température de recuit des films et 2) la concentration en plastifiant C_{DEP} introduit dans la solution de départ.

2.4. Plastification du P(VDF-TrFE) : assouplissement, meilleure polarisation et nouvelle structure

2.4.1. Conservation de la phase piézoélectrique β

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, la présence de la phase polaire β est indispensable puisque c'est elle qui est piézoélectrique. Il est donc primordial de s'assurer qu'elle soit bien préservée en présence de plastifiant pour espérer polariser le matériau et obtenir une réponse électrique satisfaisante. La figure 2.14 représente les spectres de diffraction du P(VDF-TrFE) pour les recuits à 80°C et 138°C (l'indexation est donnée tableau 2.2).

Tableau 2.8 : Table d'indexation du P(VDF-TrFE)

2θ (°)	Phase	Réflexion	Références
19.7	β	110 et 200	[65]
35	β	001	[125,129]
41	β	201 et 111	[125,129]

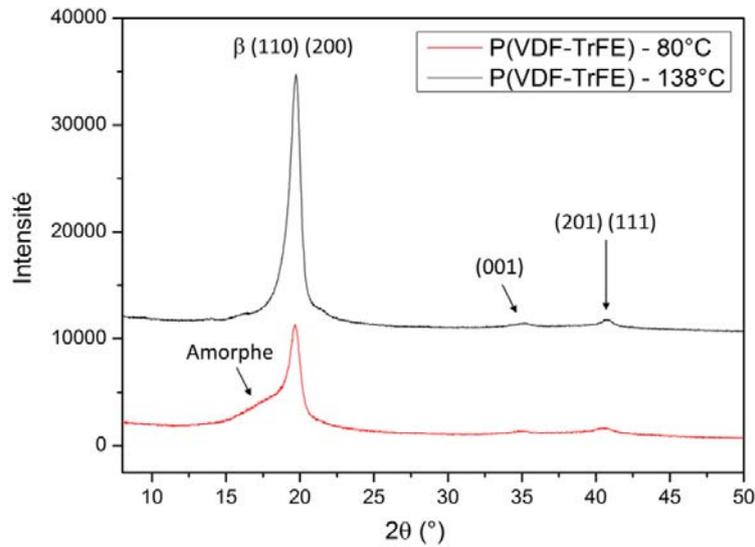


Figure 2.14 : Spectres de diffraction de films de P(VDF-TrFE) selon les deux recuits

L'épaulement du pic principal de la phase β (à 19.7°) traduit la présence de la phase amorphe. Après le recuit à 138°C , le pic principal de la phase β s'affine tandis que la surface du pic associé à la phase amorphe se réduit. Ce changement d'allure des spectres traduit une transition de la phase amorphe en phase β .

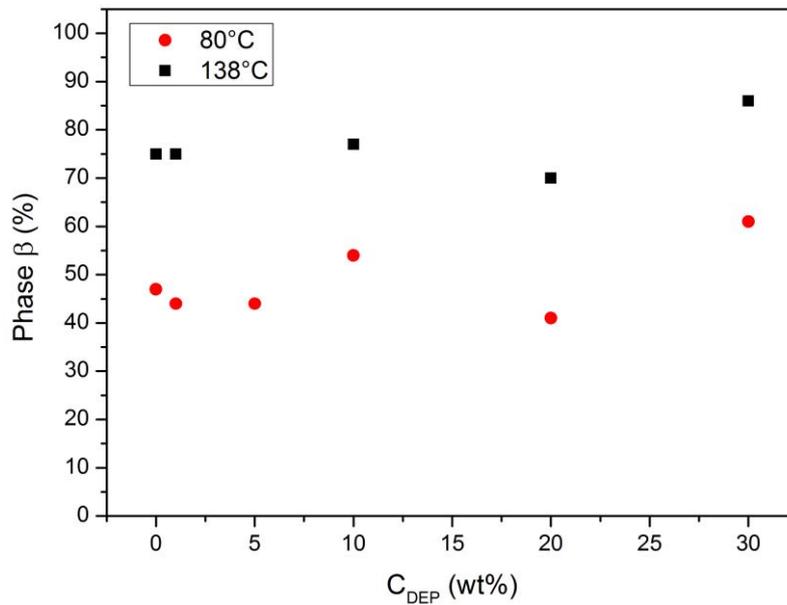


Figure 2.15 : Variation de la proportion de la phase β d'un film de P(VDF-TrFE)/DEP en fonction de C_{DEP} , selon les deux recuits.

La figure 2.15 montre qu'après un recuit à 80°C , la proportion de la phase β est d'environ 50% contre 77% après celui à 138°C (le calcul de la proportion de phase β est issu des spectres de diffraction présentés en Annexe 1). Il est important de noter que la proportion de la phase β reste

constante avec la concentration C_{DEP} : le plastifiant ne perturbe pas la transition de la phase amorphe en β .

La présence de la phase β étant attestée, le matériau est donc polarisable pour obtenir les propriétés piézoélectriques. Les propriétés thermiques des films élaborés qui relèvent de la microstructuration sont ensuite analysées par DSC.

2.4.2. Taille des cristallites et température de Curie

La modification de structure des cristallites du copolymère par l'ajout de plastifiant et la cristallisation ont été étudiées *via* les propriétés thermiques du matériau. En effet, la variation de la température de fusion T_f met en évidence le changement de taille des cristallites alors que la température de Curie T_c apporte des informations sur la phase ferroélectrique du matériau.

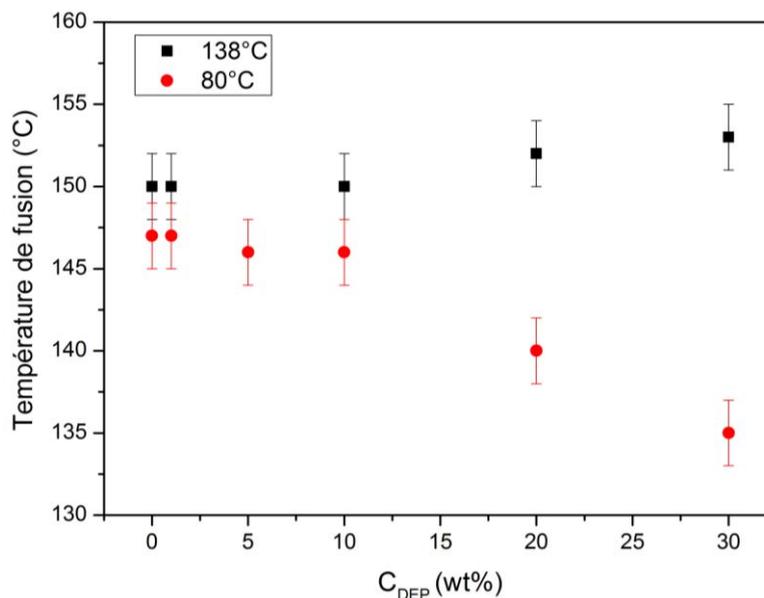


Figure 2.16 : Températures de fusion d'un film de P(VDF-TrFE)/DEP en fonction de C_{DEP} pour les deux recuits. L'incertitude de mesure liée à la précision de l'appareil est de 2°C .

La figure 2.16 montre la variation de la température de fusion en fonction de la concentration C_{DEP} (les thermogrammes sont présentés en Annexe 2). Sans plastifiant, la température de fusion est la même pour les deux recuits, dans la marge d'erreur des mesures. Selon la littérature, les cristallites adoptent une forme connue, de type sphérolite (cf. section 1.3.2.2) [52,130,131]. Nous avons vu que lors du recuit à 138°C , la phase amorphe se transforme en phase β . Cette cristallisation peut se traduire par la naissance de nouveaux sphérolites mais aussi par une croissance de sphérolites déjà présents

dans le matériau mais partiellement formés (cf. fig. 1.13, page 40). Cette croissance dans la direction radiale du sphérolite n'augmente alors pas l'épaisseur des cristallites mais permet simplement la formation d'un sphérolite complète. La température de fusion étant liée à l'épaisseur, elle n'est pas affectée d'un recuit à l'autre en l'absence de plastifiant.

Après un recuit à 80°C la température de fusion commence à diminuer significativement à partir 10wt%DEP, ce qui indique une réduction de la taille des cristallites [132,133]. Alors qu'après un recuit à 138°C la variation est dans la marge d'erreur et n'est donc pas significative. La modification de la taille des cristallites jouant un rôle majeur dans la structure et les propriétés ferroélectriques du matériau, elle sera plus largement discutée dans les sections suivantes.

Si la température de fusion varie avec C_{DEP} , ce n'est pas le cas pour la température de Curie T_c qui reste constante. Celle-ci diffère en revanche selon la température de recuit avec $T_c = 98^\circ\text{C}$ et $T_c = 105^\circ\text{C}$ pour un recuit à 80°C et 138°C respectivement. Ces variations de températures peuvent s'expliquer par la variation des proportions VDF/TrFE (ici 70/30 dans l'ensemble du matériau) au sein de la phase cristalline. En effet, il est difficile de cristalliser le PVDF dans la phase β , c'est pourquoi le co-monomère TrFE est introduit car il favorise cette transition de phase [61]. Mais à 80°C, contrairement à 138°C, l'énergie n'est pas suffisante pour une cristallisation parfaite du VDF, ce qui entraîne une légère variation du rapport VDF/TrFE entre la phase amorphe et la phase cristalline, provoquant le décalage de la température de Curie. La valeur de $T_c = 105^\circ\text{C}$ est caractéristique du P(VDF-TrFE) 70/30, tandis que $T_c = 98^\circ\text{C}$ se réfère à la composition 65/35 [60]. Le recuit à 80°C ne permet de cristalliser que prioritairement les zones où la proportion de TrFE est la plus importante, d'où une température de Curie proche de la proportion 65/35. En revanche, le recuit à 138°C permet la cristallisation de zones déficitaires en TrFE pour atteindre la cristallisation optimale et donc une température de Curie relative à un P(VDF-TrFE) 70/30 qui est la proportion réelle de notre matériau. Cette interprétation n'est pas en opposition avec les mesures de la température de fusion car celle-ci ne varie pas ou très peu avec le pourcentage de VDF dans cette gamme de concentration.

Les films de P(VDF-TrFE) plastifiés étant obtenus et caractérisés, intéressons-nous maintenant à leur polarisation, avec ou sans contact et de leurs propriétés piézoélectriques qui en résultent.

2.4.3. Impact du recuit et du plastifiant sur la polarisabilité et la réponse piézoélectrique du matériau

2.4.3.1. Polarisation sans contact : les limites de polarisation

Pour renforcer les propriétés élastiques du P(VDF-TrFE), Hadji *et al.* et Nguyen *et al.*, par exemple, ont ajouté différentes nanoparticules d'oxydes de métal, piézoélectriques ou non [64–66]. Ces études ont cependant montré que les nanocharges peuvent au-delà d'une certaine teneur (10wt% dans certains cas) empêcher la polarisation du film nanocomposite. La polarisation par Corona effectuée dans ce travail permettra d'étudier et de quantifier, sur substrat, cette éventuelle limite de polarisation en fonction de C_{DEP} et selon les différents recuits.

La figure 2.17 montre la variation du coefficient piézoélectrique en fonction de la concentration C_{DEP} lorsque les films (sur substrat de silicium) ont été polarisés par décharge Corona. Après le recuit à 138°C, malgré une diminution progressive du coefficient piézoélectrique d_{33} de 26 à 17pC/N, celui-ci reste suffisamment élevé pour prétendre à une application. En revanche, après le recuit à 80°C, on observe une chute brutale du coefficient piézoélectrique, celui-ci devient nul, lorsque la concentration C_{DEP} passe de 17 à 20wt%. Cela marque une limite de polarisation du P(VDF-TrFE) plastifié, du moins dans ces conditions, par la méthode sans contact.

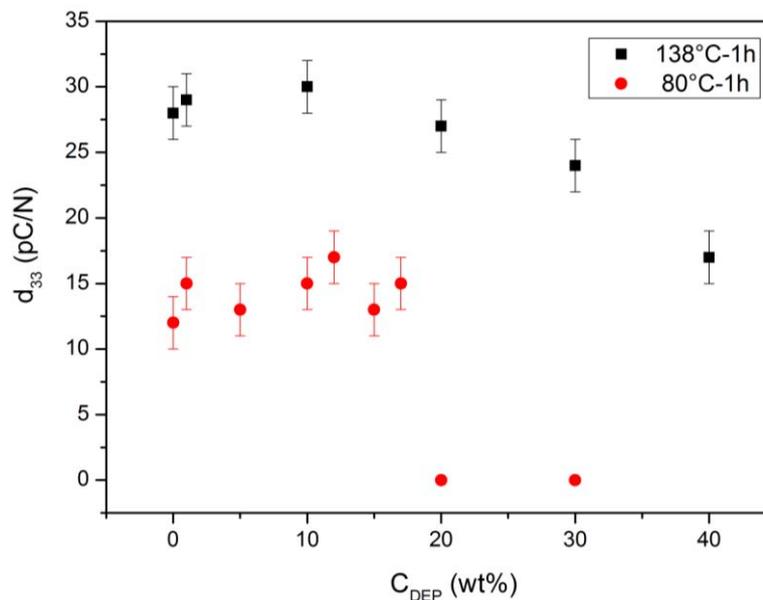


Figure 2.17 : Coefficient piézoélectrique d_{33} de films P(VDF-TrFE)/DEP en fonction de C_{DEP} et selon deux recuits. L'incertitude de mesure liée à la précision du piézomètre est de 2 pC/N.

Cette rupture de polarisation peut être expliquée par le principe même de fonctionnement de la décharge Corona. Lors de cette décharge, c'est l'air ionisé qui fournit les charges déposées en surface de l'échantillon, lesquelles vont créer la différence de potentiel nécessaire à l'orientation des domaines ferroélectriques. Des études ont montré qu'avec l'humidité de l'air, des charges (les ions H^+) pouvaient pénétrer dans le polymère et créer une inhomogénéité de polarisation [123]. Avec l'ajout du plastifiant, le matériau devient de plus en plus mou et les charges diffusent plus profondément. A mesure que la concentration en plastifiant augmente, il devient de plus en plus difficile de fixer les charges sur la surface. A partir d'une concentration limite en plastifiant (ici $C_{DEP} = 20wt\%$), le champ électrique devient donc insuffisant pour polariser le matériau.

Afin de polariser les films (autosupportés cette fois-ci) qui seront utilisés comme élément sensible d'un capteur, la méthode de polarisation par contact a été développée. Les résultats, comprenant à la fois des informations sur la piézoélectricité (coefficient piézoélectrique d_{33}) et sur la ferroélectricité (polarisation rémanente et champ coercitif) du matériau, sont présentés dans la section suivante.

2.4.3.2. Polarisation par contact : mise en évidence d'une polarisation précoce et facilitée

Il est à noter que dans cette section la gamme de concentration C_{DEP} considérée est différente selon les recuits à $80^\circ C$ et $138^\circ C$, avec des valeurs respectives de C_{DEP} maximales de $30wt\%$ et $50wt\%$. En effet, suite à la métallisation aluminium des films effectuée sous vide, nous avons constaté l'apparition d'un film gras entre le porte échantillon et les films recuits à $80^\circ C$ contenant une concentration C_{DEP} supérieure à $30wt\%$, interprété comme résultant de la diffusion du DEP hors du film. Dans ces conditions, la migration du plastifiant pour ce type d'échantillon nous a obligés à restreindre la plage de concentration en DEP pour l'étude.

2.4.3.2.1. Plastifiant, facilitateur de l'orientation des domaines ferroélectriques

La figure 2.18 représente les variations du coefficient piézoélectrique d_{33} et de la polarisation rémanente P_r pour des films de P(VDF-TrFE) plastifiés et polarisés par contact. On constate que, cette fois-ci, la polarisation ne s'arrête pas à $C_{DEP} = 20wt\%$ après le recuit à $80^\circ C$ (Fig. 2.18.b.). Ici, les charges qui créent le champ électrique sont les électrons délivrés par le dispositif et qui viennent sur l'électrode supérieure du film. Aucun ion ne diffuse à l'intérieur du matériau, c'est pourquoi il n'y a pas un arrêt brutal de la polarisation en fonction de la concentration C_{DEP} .

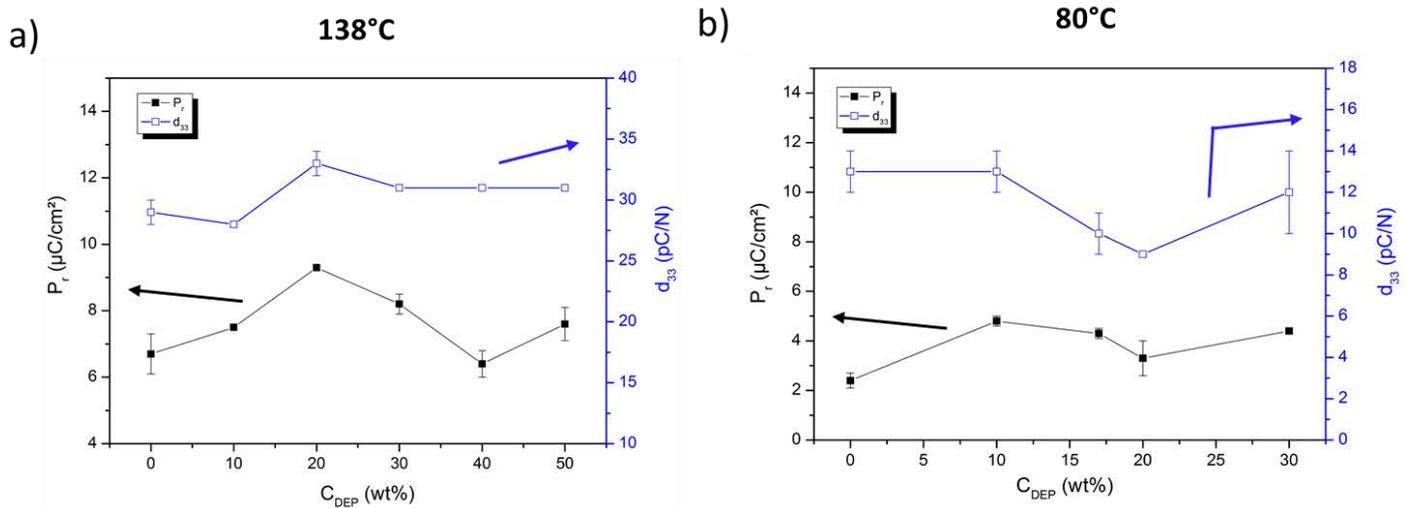


Figure 2.18 : Variation du coefficient piézoélectrique d_{33} et de la polarisation rémanente P_r de films de P(VDF-TrFE)/DEP en fonction de C_{DEP} pour un recuit à a) 138°C and b) 80°C. Les incertitudes de mesures correspondent à l'erreur standard de la moyenne d'au minimum 3 échantillons.

Comme le montre l'observation des propriétés cristallines, la proportion de la phase β est nettement plus importante après le recuit à 138°C. Ceci explique pourquoi le coefficient piézoélectrique d_{33} et la polarisation rémanente P_r des films recuits à 138°C sont toujours supérieurs à celui des films recuits à 80°C. Toutefois, on remarque une augmentation des valeurs de polarisation rémanente et du coefficient piézoélectrique avec la concentration C_{DEP} , malgré que la proportion de phase β reste constante avec C_{DEP} , et ce pour les deux recuits. Pour un recuit à 138°C (Fig. 2.18.a.), P_r augmente de 6.7 à 9.3 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ pour 20wt%DEP. Le plastifiant possède des propriétés lubrifiantes permettant aux cristallites de s'orienter plus facilement et en plus grand nombre [67,68]. Ainsi, les valeurs de la polarisation rémanente et par conséquent du d_{33} deviennent plus élevées. Cependant, à partir d'une concentration seuil $C_s = 20\text{wt}\% \text{DEP}$, les cristallites sont noyées dans le plastifiant qui écranterait alors le champ électrique appliqué. La polarisation est alors moins efficace et les grandeurs mesurées diminuent. La même tendance est observée pour un recuit à 80°C (Fig. 2.18.b.) avec une polarisation rémanente augmentant de 2.4 à 4.8 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ pour 10wt%DEP. Au-delà de $C_s = 10\text{wt}\% \text{DEP}$, les valeurs de d_{33} et de P_r chutent, marquant une limite à plus basse concentration en plastifiant par rapport au recuit à 138°C. Comme nous l'avons vu grâce aux propriétés thermiques, les cristallites deviennent plus petites à partir d'une concentration de 10wt%DEP pour un film recuit à 80°C. Ce changement de taille favorise d'avantage l'écranterage du champ électrique par le plastifiant et la valeur de C_s diminue.

2.4.3.2.2. Variation du champ coercitif

La figure 2.19 montre l'évolution du champ coercitif E_c en fonction de la concentration C_{DEP} et du recuit. Alors que la valeur de E_c diminue de $43\text{V}/\mu\text{m}$ sans plastifiant à $32\text{V}/\mu\text{m}$ pour $30\text{wt}\%$ DEP pour un recuit à 138°C , celle-ci varie peu autour $65\text{V}/\mu\text{m}$ pour un recuit à 80°C . On peut noter la différence significative du champ coercitif entre les deux recuits, expliquant pourquoi le champ électrique maximal appliqué aux films recuits à 138°C est de $100\text{V}/\mu\text{m}$ contre $130\text{V}/\mu\text{m}$ pour ceux recuits à 80°C .

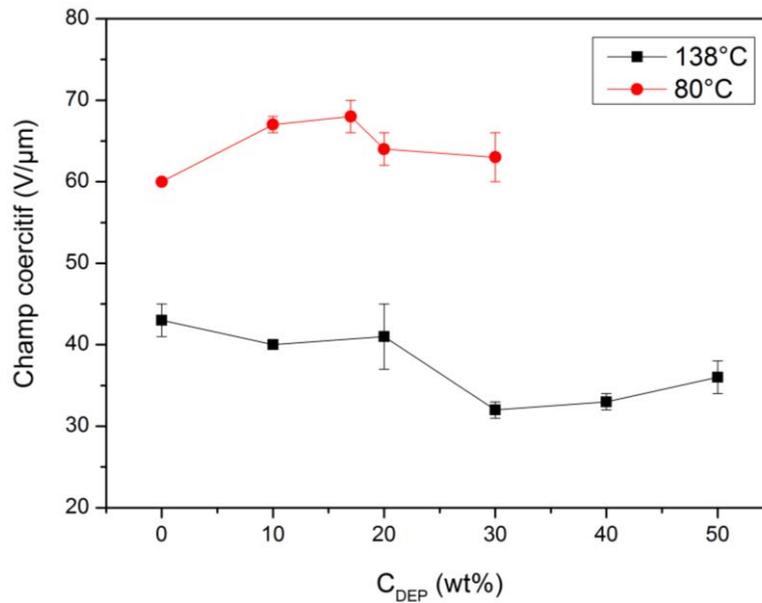


Figure 2.19 : Variation du champ coercitif en fonction de C_{DEP} pour les deux recuits. Les incertitudes de mesures correspondent à l'erreur standard de la moyenne d'au minimum 3 échantillons.

Après le recuit à 80°C , le fort champ coercitif mesuré, 20% supérieur à celui de la valeur caractéristique ($50\text{V}/\mu\text{m}$), s'explique d'une part par la faible cristallisation de la phase β . Avec le recuit à 138°C et l'expansion radiale des sphérolites, le matériau tend à devenir monocristallin, diminuant ainsi le champ coercitif.

D'autre part, la proportion des co-monomères VDF/TrFE légèrement modifiée dans la phase cristalline (cf. la section 2.4.2) entraîne elle aussi une modification du champ coercitif [60]. Pour $30\text{mol}\%$ TrFE, la valeur de E_c est inférieure à $60\text{V}/\mu\text{m}$ alors que pour $35\text{mol}\%$ TrFE, celle-ci est de $65\text{V}/\mu\text{m}$, ce qui correspond aux valeurs retrouvées expérimentalement.

2.4.3.2.3. Plastifiant et recuit à 138°C : une polarisation précoce

La figure 2.20.a. montre les courbes d'hystérésis polarisation-tension pour des films plastifiés à plusieurs concentrations et recuits à 138°C. En abscisse, la tension donnée est la tension appliquée à l'échantillon. En ordonnée, la polarisation correspond à la charge des dipôles créée au sein du P(VDF-TrFE) par unité de surface. Chacune des hystérésis est issue d'un cycle de polarisation par contact (cf. section 2.2.2.2.) et correspond à un champ électrique donné (en pratique le rapport de la tension maximale appliquée du cycle et l'épaisseur du film).

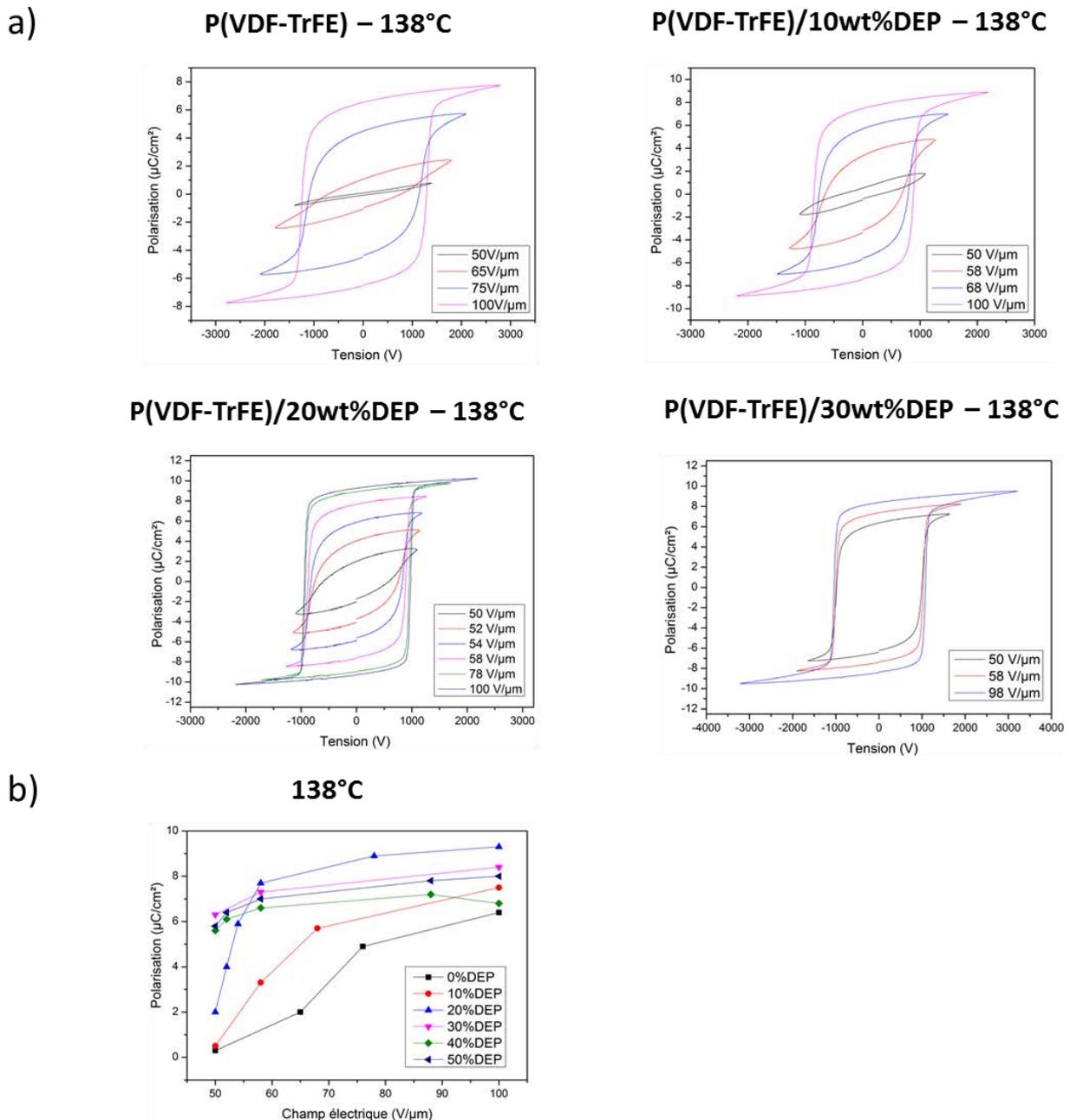


Figure 2.20 : a) Cycles d'hystérésis de films de P(VDF-TrFE)/DEP recuits à 138°C pendant la polarisation pour différentes C_{DEP} et b) Variation de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué pour des films recuits à 138°C.

On observe de manière évidente la formation de l'hystérésis à plus basse tension lorsque le film est plastifié. Pour un champ électrique de $50\text{V}/\mu\text{m}$, la courbe relative à un film sans plastifiant n'est qu'une ellipse qui s'ouvre au fur et à mesure que l'on ajoute du DEP jusqu'à être déjà totalement formée pour $30\text{wt}\%\text{DEP}$. Pour mettre en avant ce phénomène, la courbe de polarisation en fonction du champ électrique est tracée pour différentes concentrations en plastifiant (Fig. 2.20.b.). D'abord, on retrouve l'augmentation de la polarisation avec C_{DEP} grâce aux propriétés lubrifiantes du plastifiant et l'écrantage après $C_s = 20\text{wt}\%\text{DEP}$. On note également un changement de forme de la courbe avec l'ajout de plastifiant. Sans DEP, la polarisation augmente linéairement avec le champ électrique appliquée jusqu'à une saturation à $100\text{V}/\mu\text{m}$. Avec l'ajout de plastifiant, la pente de la courbe devient de plus en plus forte et la saturation apparaît aux alentours de $60\text{V}/\mu\text{m}$ à $20\text{wt}\%\text{DEP}$.

Au-delà de $20\text{wt}\%\text{DEP}$, les valeurs de polarisation sont déjà très élevées (autour de $5.9\mu\text{C}/\text{cm}^2$) pour seulement $50\text{V}/\mu\text{m}$ et la courbe semble être tronquée, ne dévoilant que le régime de saturation. Cette facilité de polarisation du P(VDF-TrFE) grâce au plastifiant est expliquée par la modification du champ coercitif du matériau en présence de DEP. Le champ coercitif est la valeur du champ électrique à partir duquel les domaines ferroélectriques commencent à s'orienter selon la direction d'application. Sa diminution significative avec la concentration en plastifiant pour ce recuit (Fig. 2.19) permet d'atteindre la saturation de polarisation à plus bas champ électrique. On peut alors s'attendre à ce qu'un film de P(VDF-TrFE) plastifié au-delà de $20\text{wt}\%\text{DEP}$ puisse être polarisé de manière permanente à plus bas champ électrique, entraînant un gain non négligeable pour le procédé industriel du film.

Afin de quantifier réellement la réduction de tension délivrée lors de la polarisation par contact, la variation du coefficient piézoélectrique en fonction du champ électrique appliqué est présentée figure 2.21. En effet, la valeur de polarisation n'indique pas à quel champ électrique la polarisation est permanente, contrairement au coefficient piézoélectrique. Dès que celui-ci est non nul, le matériau est polarisé de façon permanente.

Sans plastifiant, le polymère se polarise à partir de $70\text{V}/\mu\text{m}$ mais le coefficient piézoélectrique continue d'augmenter jusqu'à $100\text{V}/\mu\text{m}$. Pour $20\text{wt}\%\text{DEP}$, et ce jusqu'à $50\text{wt}\%\text{DEP}$, le P(VDF-TrFE) se polarise dès $50\text{V}/\mu\text{m}$ et atteint une saturation à $60\text{V}/\mu\text{m}$. Ainsi, pour moins de copolymère – de 20 à $50\text{wt}\%$ – un meilleur coefficient piézoélectrique peut être obtenu, en un temps plus rapide et pour un champ électrique appliqué réduit de 40%.

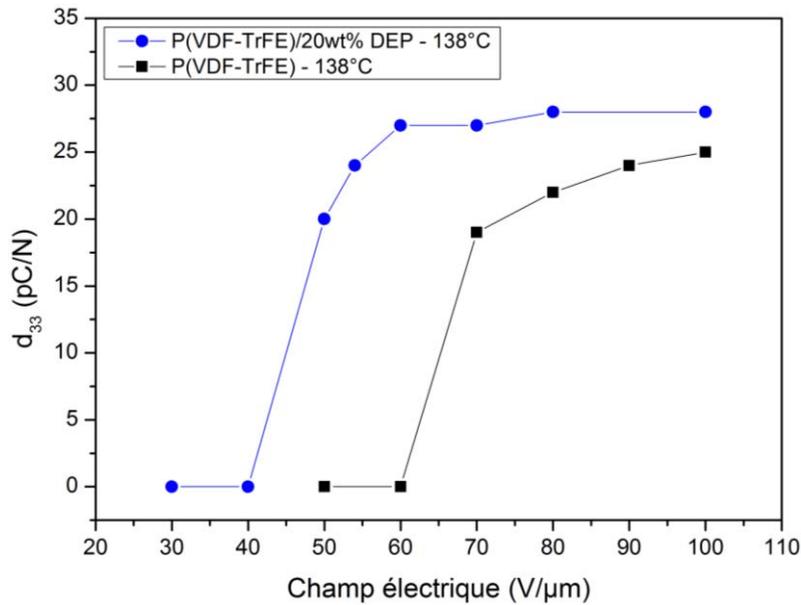


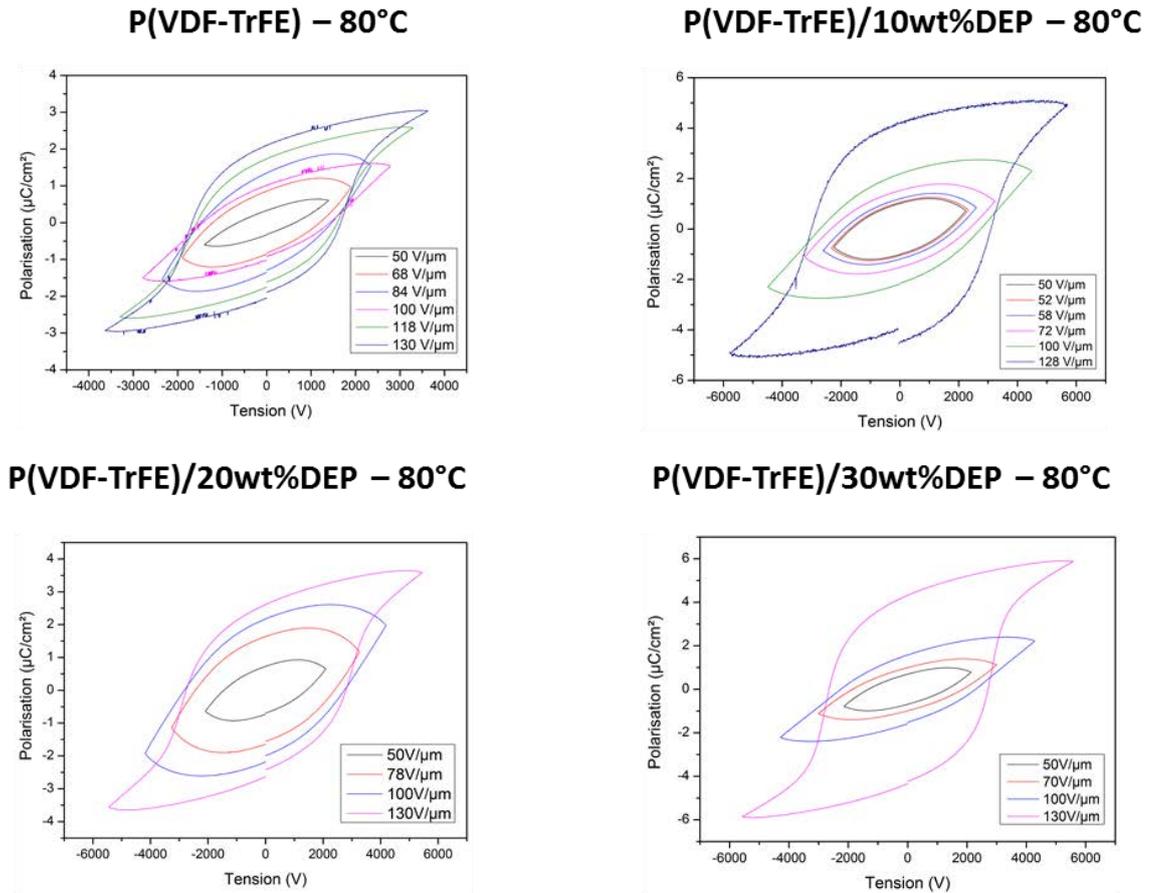
Figure 2.21 : Variation du coefficient piézoélectrique en fonction du champ électrique appliqué pour différents films de P(VDF-TrFE) plastifiés et recuit à 138°C.

2.4.3.2.4. Plastifiant et recuit à 80°C : une polarisation inchangée

La figure 2.22.a. montre les courbes d'hystérésis polarisation-tension pour des films plastifiés à plusieurs concentrations en DEP et recuits à 80°C. Ici, un film polarisé de manière permanente (et donc possédant un coefficient piézoélectrique non nul) n'est obtenu qu'à partir de 130V/μm. On observe sur le cycle d'hystérésis que la polarisation se déroule sur une plage champ électrique beaucoup plus grande qu'avec le recuit à 138°C pour lequel la polarisation se fait brutalement à l'image de ce qui serait obtenu pour la polarisation d'un matériau monocristallin [134]. On peut d'ailleurs remarquer, pour le recuit à 80°C, que la forme de la courbe est toujours de type ellipsoïdal à 100V/μm alors qu'elle était déjà sous sa forme définitive pour un recuit à 138°C à cette valeur de champ électrique. Cette fois-ci, comme le champ coercitif ne diminue pas avec C_{DEP} , il n'y a pas formation de l'hystérésis à plus basse tension.

La figure 2.22.b. montre la polarisation en fonction du champ électrique pour des films avec différentes concentrations C_{DEP} et recuits à 80°C. A l'instar du recuit à 138°C, on retrouve l'augmentation de la polarisation avec C_{DEP} grâce aux propriétés lubrifiantes du plastifiant, jusqu'à une concentration seuil $C_S = 10wt\%DEP$ dans ce cas. En revanche, il n'y a pas de changement d'allure de la courbe : le coefficient directeur de la partie linéaire est sensiblement identique selon la concentration en plastifiant. Le champ coercitif du matériau étant constant, la polarisation ne s'effectue pas plus facilement, c'est-à-dire à plus bas champ électrique.

a)



b)

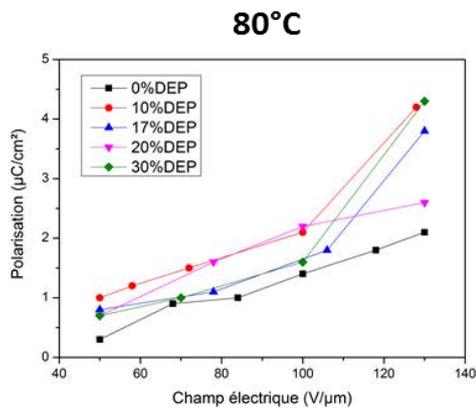


Figure 2.22 : a) Cycles d’hystérésis de films de P(VDF-TrFE)/DEP recuits à 80°C pendant la polarisation pour différents C_{DEP} et b) Variation de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué pour des films recuits à 80°C.

Dans la section suivante, nous discutons de l’ensemble des résultats issus de la polarisation électrique des films de P(VDF-TrFE) plastifiés et proposons un modèle de « structuration » permettant de les expliquer.

2.4.3.2.5. Discussion : changement de structure par le recuit

La polarisation par contact nous a permis de mettre en évidence qu'après un recuit à 138°C, le champ coercitif du matériau diminue avec C_{DEP} , ce qui permet de réduire alors le champ électrique à appliquer pour polariser l'échantillon. Dans cette étude, la cristallisation du polymère et donc le changement de structure du matériau est le point clé des résultats observés. Après un recuit à 80°C, le taux de cristallisation du polymère est faible et le plastifiant peut alors s'insérer entre les cristallites, formant un mélange homogène (Fig. 2.23.b.). Les propriétés lubrifiantes du plastifiant permettent aux domaines ferroélectriques de s'orienter plus facilement, augmentant ainsi la polarisation rémanente.

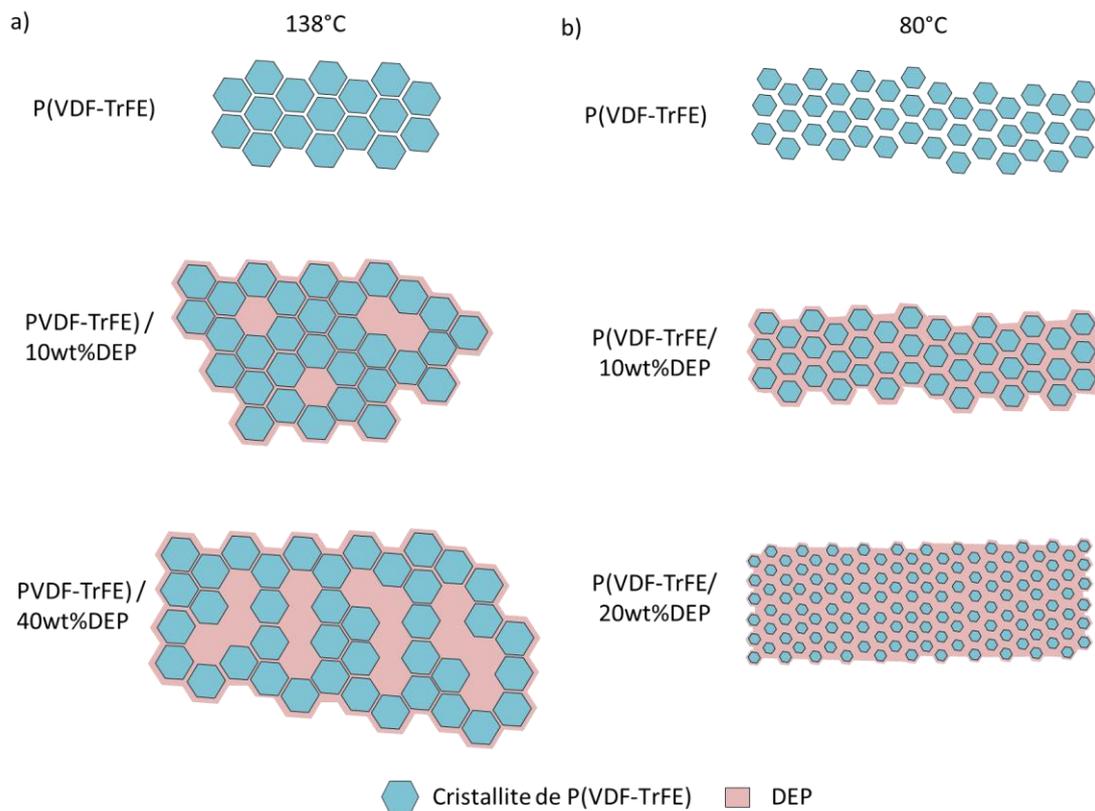


Figure 2.23 : Représentation schématique de la structure des films P(VDF-TrFE)/DEP pour différents C_{DEP} et un recuit à a) 138°C et b) 80°C

Au-delà de $C_S = 10\text{wt}\% \text{DEP}$, la taille des cristallites se réduit rendant le champ électrique appliqué moins efficace mais le mélange polymère/plastifiant homogène est conservé. Par contre, lors d'une cristallisation à 138°C (Fig. 2.23.a.), la transition de la phase amorphe en phase β permet un réarrangement des cristallites et la formation d'agrégats de DEP. Avec l'ajout de plastifiant, ces agrégats s'agrandissent pour former une structure que l'on suppose être de type alvéolaire, modifiant ainsi le champ coercitif du matériau et améliorant sa capacité de polarisation.

C'est également grâce à cette nouvelle architecture que les films recuits à 138°C sont polarisables par décharge Corona, contrairement à ceux recuits à 80°C : concentré dans les agrégats, le plastifiant est moins réparti en surface, diminuant la pénétration des charges et empêchant ainsi la rupture de polarisation.

2.4.3.3. Conclusion

Les films de P(VDF-TrFE) plastifié ont été polarisés selon deux méthodes : sans contact, par décharge Corona, et avec contact. La première, malgré sa rapidité, marque une limite de polarisation dans certaines conditions de recuit et de concentration et n'est adaptée que pour les films sur substrat. La deuxième méthode, avec contact, assure une polarisation de films autosupportés plus homogène et oriente les cristallites sur toute la gamme de concentrations C_{DEP} considérée.

L'ajout de plastifiant permet d'obtenir de meilleures propriétés ferroélectriques grâce à ses propriétés lubrifiantes. De plus, si l'on réalise un recuit à 138°C, le matériau se réorganise et son champ coercitif diminue fortement avec l'ajout de plastifiant, réduisant la tension nécessaire à la polarisation. Pour un pourcentage de plastifiant compris entre 20 et 50wt% et un recuit à 138°C, on obtient de meilleures propriétés ferroélectriques tout en polarisant avec un champ électrique 40% inférieur à celui appliqué sur le copolymère pur. Le procédé est ainsi grandement facilité en termes d'équipement, de temps et de reproductibilité (moins de claquages). Enfin, une économie sur la quantité de P(VDF-TrFE) très onéreux, 5000€/kg, est donc possible de 20 à 50wt% selon les propriétés mécaniques souhaitées. Ces dernières font d'ailleurs l'objet de la section suivante, à travers les essais de traction dans un premiers temps, puis de la spectroscopie Brillouin dans un deuxième temps.

2.4.4. Assouplissement du P(VDF-TrFE)

Malgré la possibilité de polariser l'échantillon jusqu'à une concentration $C_{DEP} = 50wt\%DEP$, nous avons préféré nous limiter à un C_{DEP} maximal de 30wt% pour l'étude des propriétés mécaniques en raison de la maniabilité des échantillons. En effet, au-delà de cette concentration pour un recuit de 80°C, si le film se replie sur lui-même, il est difficile de le déplier sans dommages. C'est pourquoi nous avons choisi d'étudier les propriétés mécaniques du P(VDF-TrFE) plastifié sur une gamme de concentration C_{DEP} plus étroite mais plus adaptée aux applications.

2.4.4.1. Essais de traction : conditions quasi-statiques

2.4.4.1.1. Influence du recuit

D'abord, nous comparons l'influence du recuit sur les propriétés mécaniques du copolymère. La figure 2.24 représente les courbes de traction contrainte-déformation de films de P(VDF-TrFE) recuits à 80°C et 138°C.

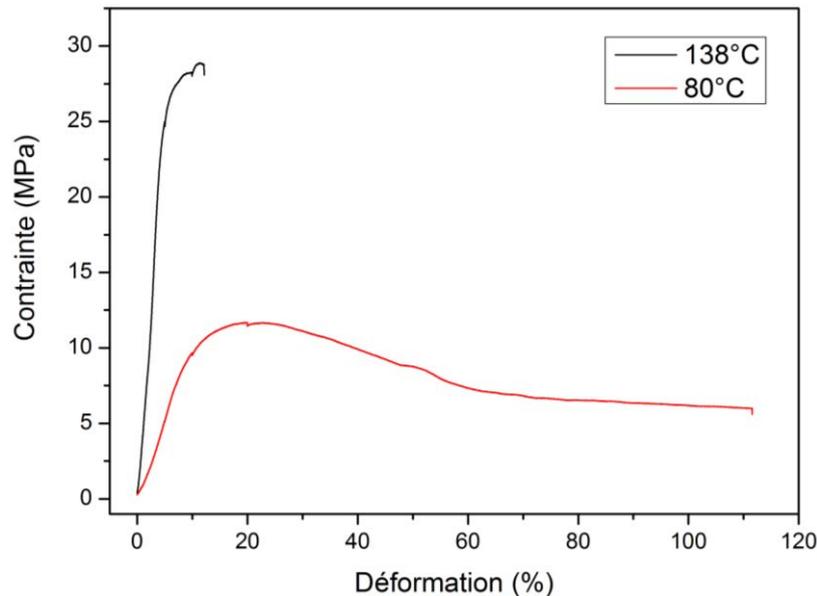


Figure 2.24 : Courbe de traction d'un film de P(VDF-TrFE) seul avec deux recuits différents : 80°C et 138°C

La rigidification du copolymère par le recuit est nette : la résistance à la traction R_m est triplée, l'allongement à la rupture est considérablement réduit (12% contre plus de 110%) et le module de Young augmente de 120MPa à 760MPa. Après le recuit à 138°C, le matériau ductile devient fragile. Ceci est facilement expliqué par la transition de la phase amorphe en phase cristalline β , cette dernière étant beaucoup plus rigide.

2.4.4.1.2. Influence de la concentration en plastifiant

Nous nous intéressons à présent à l'influence de la concentration C_{DEP} sur les propriétés mécaniques des films. La figure 2.25 représente les courbes de traction contrainte-déformation de films de P(VDF-TrFE) pour plusieurs concentrations C_{DEP} . Pour les deux recuits, on observe un comportement de plus en plus ductile avec l'augmentation de C_{DEP} . La résistance à la traction R_m

diminue significativement, jusqu'à 70% pour un film 30wt%DEP - 80°C, et l'allongement à rupture est triplé pour un film 20wt%DEP - 138°C.

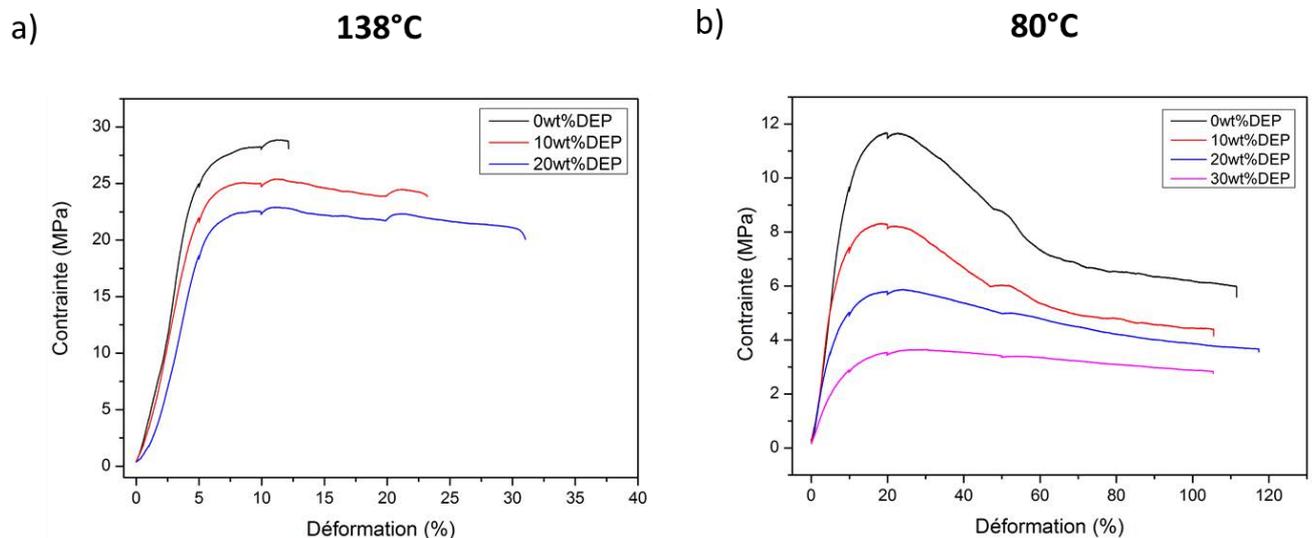


Figure 2.25 : Courbes de traction contrainte-déformation d'un film de P(VDF-TrFE) avec différents C_{DEP} après un recuit à a) 138°C et b) 80°C

Afin de mieux apprécier l'évolution du module de Young E , celui-ci est tracé en fonction de C_{DEP} (Fig. 2.26). Après un recuit à 80°C, le module de Young augmente d'abord de 120MPa à 190MPa entre 0 et 1wt%DEP : il s'agit du phénomène connu sous le nom d'anti-plastification. Souvent observé pour des polymères amorphes [135–137], l'ajout d'une petite concentration de plastifiant (< 15wt%) peut rigidifier le matériau en perturbant la mobilité des chaînes polymères (relaxation β). Dans la littérature, des études ont montré, en mesurant les températures de relaxation d'un polymère, l'existence de deux effets compétitifs par ajout de plastifiants qui peuvent conduire soit à la diminution soit à l'augmentation de la mobilité des chaînes. A faible concentration, c'est le premier effet qui prédomine, entraînant l'effet d'anti-plastification. Puis, le rapport de force s'inverse et c'est la plastification qui l'emporte [138].

Au-delà de 1wt%, le module de Young diminue de façon monotone avec C_{DEP} et rend le copolymère plus souple après 10wt%DEP par simple effet de loi de mélange : c'est la plastification classique. Pour 30wt% de DEP, le module de Young est de 40MPa et est proche de celui d'une arête ($E = 1-4\text{MPa}$) [139].

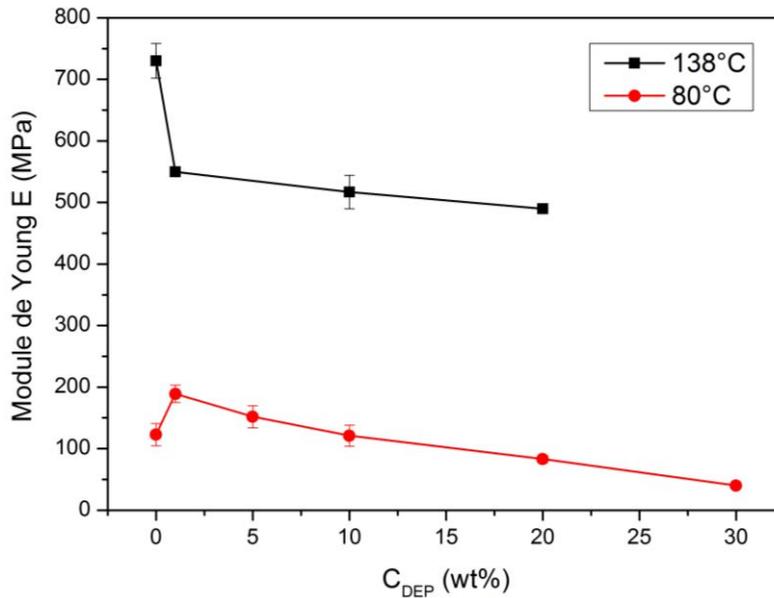


Figure 2.26 : Module de Young E de films de P(VDF-TrFE) en fonction de C_{DEP} et pour deux recuits. Les incertitudes de mesures correspondent à l'erreur standard de la moyenne sur 3 échantillons.

De la même manière, après un recuit à 138°C, le module de Young décroît de façon monotone après 1wt%DEP. Cependant, aucune anti-plastification n'est observée entre 0 et 1wt% : ceci s'explique par la réduction de la proportion de la phase amorphe grâce au recuit, qui fait que la perturbation de la relaxation β (associée à la phase amorphe) est moindre et négligeable pour rigidifier le polymère. Au contraire, le module de Young chute fortement entre 0 et 1wt% par rapport au reste de la courbe. Notre interprétation est qu'après cristallisation (phase β), les cristallites de P(VDF-TrFE) adoptent une forme de type sphérolite [52,130,131], compatible avec un haut taux de remplissage, et que cela implique qu'une faible quantité de DEP suffit à remplir les interstices entre celles-ci. Ainsi, une faible quantité de plastifiant induit une forte variation du module de Young du matériau. De plus, notre hypothèse est qu'un recuit à cette température engendre l'existence de continuités entre les deux faces du film, délimitant des agrégats contenant le plastifiant (voir figure 2.23). Dans ce cas, on s'attend effectivement à ce que ces agrégats de plastifiant provoquent une baisse de la rigidité dans la direction parallèle au film. Conformément à cette hypothèse, la variation du module de Young E est brutale lors de l'apparition de cette structure c'est-à-dire dès l'ajout d'une faible quantité de DEP, puis faible au-delà de 1wt%.

Enfin, la figure 2.27 représente la déformation élastique $\epsilon_{0.2\%}$ en fonction de la concentration C_{DEP} . Alors que $\epsilon_{0.2\%}$ diminue de 7.3 à 3.8% pour 30wt%DEP après un recuit à 80°C, $\epsilon_{0.2\%}$ augmente de 4.1 à 6.1% pour 20wt%DEP après un recuit à 138°C. Si, dans le premier cas, la plastification

dégrade l'élasticité du matériau devenu trop mou, la structuration alvéolaire après le recuit à 138°C permet d'assurer une réversibilité et d'augmenter la déformation élastique.

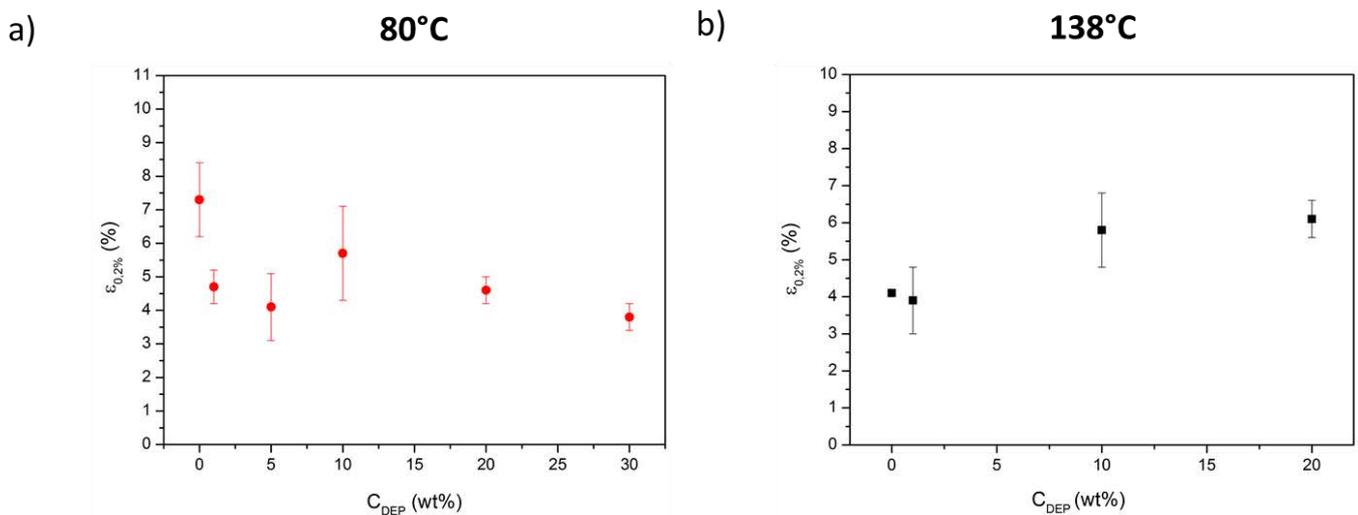


Figure 2.27 : Déformation élastique $\epsilon_{0.2\%}$ en fonction de C_{DEP} après un recuit à a) 80°C et b) 138°C. Les incertitudes de mesures correspondent à l'erreur standard de la moyenne sur 3 échantillons.

Etudions à présent les propriétés mécaniques des films de P(VDF-TrFE) plastifiés mais cette fois-ci à très hautes fréquences, grâce à la spectroscopie Brillouin.

2.4.4.2. Spectroscopie Brillouin : conditions hautes fréquences

La figure 2.28 représente la constante élastique C_{11} de films de P(VDF-TrFE) en fonction de la concentration C_{DEP} . Pour rappel, la constante élastique est calculée en fonction de la fréquence des phonons acoustiques mesurée en rétrodiffusion. Il est important de noter que les phonons acoustiques détectés dans cette étude sont caractéristiques du P(VDF-TrFE) ($\lambda = 180\text{nm}$) [128]. Ils ne caractérisent donc que les propriétés du polymère dans la structure considérée.

Premier élément, contrairement aux essais de traction, aucune anti-plastification n'est observée après le recuit à 80°C. Analysant des phonons acoustiques de très haute fréquence (de l'ordre du GHz), les expériences de spectroscopie Brillouin ne permettent pas de détecter l'anti-plastification, à l'instar d'une trop grande vitesse de déformation lors des essais de traction [140].

Deuxième élément, après le recuit à 138°C, la variation de la constante élastique C_{11} est plus faible que pour le recuit à 80°C : les valeurs diminuent de 30% pour un recuit à 80°C contre 18% pour un recuit à 138°C. A 80°C, sans recuit de cristallisation, la variation de la constante élastique C_{11} doit suivre une simple loi des mélanges. Après un recuit à 138°C, en revanche, le matériau est structuré et la constante élastique d'une structure alvéolaire est plus faiblement impactée par la concentration en DEP.

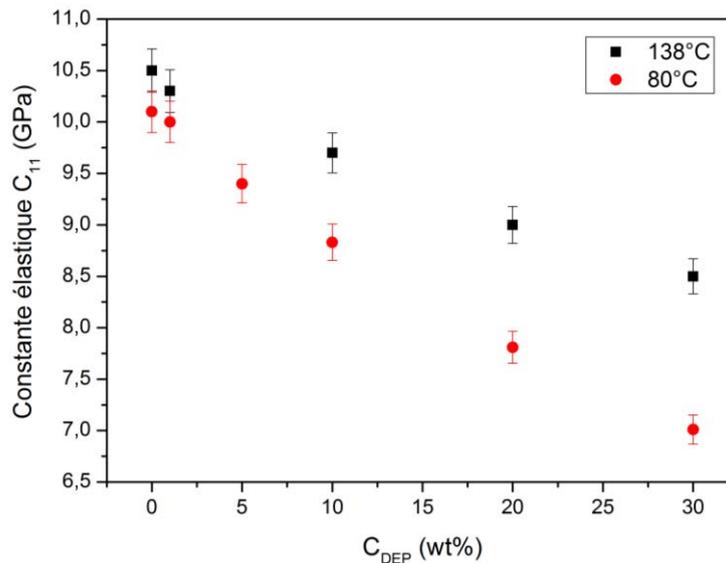


Figure 2.28 : Courbes représentant la constante élastique C_{11} d'un film de P(VDF-TrFE) en fonction de C_{DEP} pour des recuits à 80°C et 138°C. L'incertitude de mesure provient de la précision du dispositif et est de 2%.

Il est également intéressant de noter que la constante élastique décroît de façon monotone, sur toute la plage de concentration considérée. Cette linéarité remarquable permet d'affirmer que s'il y a une perte de pourcentage de plastifiant durant le processus de fabrication des films (sans passage sous vide), cela se produit de manière proportionnelle à la quantité introduite au départ.

Par ailleurs, nous avons également étudié la stabilité des propriétés mécaniques des films de P(VDF-TrFE) plastifiés au cours du temps. En effet, le matériau perdrait sa flexibilité si le plastifiant migrait en dehors du film. Nous avons donc mesuré à nouveau la constante élastique C_{11} des films après 6 mois de stockage à atmosphère ambiante. Les résultats montrent qu'il n'y a aucune variation de la constante élastique, suggérant un maintien du DEP à l'intérieur du film dans ces conditions.

2.4.4.3. Conclusion

Les deux méthodes de caractérisation ont mis en évidence l'influence du recuit et l'ajout du plastifiant sur les propriétés mécaniques du P(VDF-TrFE), à haute fréquence d'une part et dans des conditions quasi-statiques d'autre part. Comme attendu, le DEP rend le matériau plus souple. Les grandeurs telles que la constante élastique C_{11} , la résistance à la traction R_m et le module de Young E diminuent significativement avec la concentration C_{DEP} , se rapprochant des propriétés mécaniques d'une artère dont le module de Young est compris entre 1 et 4MPa.

2.4.5. Nouvelle structuration du P(VDF-TrFE) plastifié

Afin de confirmer la restructuration présumée *via* les propriétés ferroélectriques et mécaniques, les films ont été analysés par différentes techniques de microscopies. D'abord par microscopie électronique à balayage avec faisceau d'ions focalisé (FIB), lors de la réalisation de films très minces, puis par microscopie électronique à transmission haute résolution (MET) et enfin par microscopie électronique à balayage par transmission (STEM).

2.4.5.1. Images FIB

La préparation de films très minces par FIB ont permis d'obtenir une première vue d'ensemble du matériau (Fig. 2.29). Les images montrent que pour un recuit à 80°C, la structure du film ne change pas avec la concentration C_{DEP} : plastifiant et cristallites forment un matériau homogène, comme la figure 2.23.b le représentait schématiquement. Après un recuit à 138°C par contre, une structure apparaît avec, comme attendu, une démixtion du plastifiant dans la matrice polymère, illustrant la réorganisation du P(VDF-TrFE) et du DEP durant la transition de la phase amorphe en phase β .

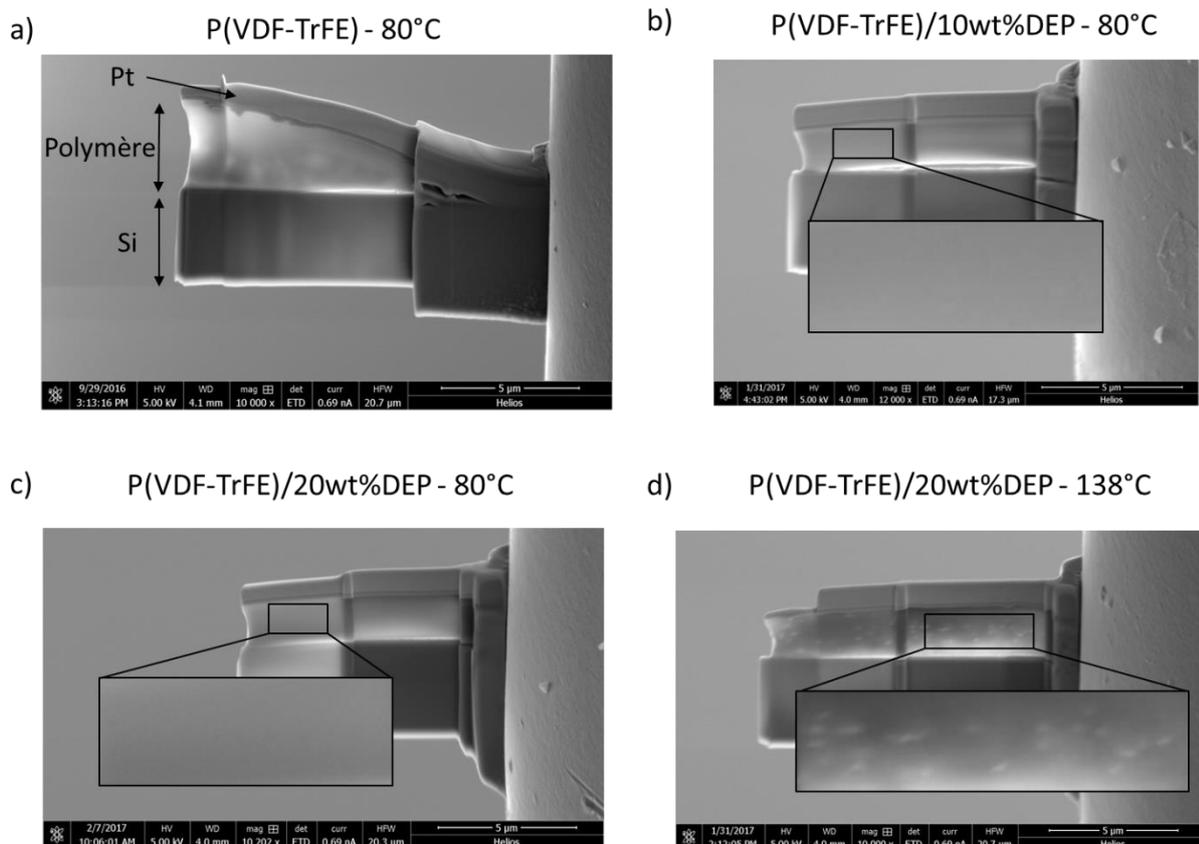


Figure 2.29 : Images FIB des films fins d'épaisseur 60nm pour a) P(VDF-TrFE) 80°C, b) P(VDF-TrFE)/10wt%DEP 80°C, c) P(VDF-TrFE)/20wt%DEP 80°C et d) P(VDF-TrFE)/20wt%DEP 138°C.

2.4.5.2. Images MET haute résolution

La figure 2.30.a. montre les images obtenues avec les analyses MET haute résolution d'un film plastifié et recuit à 138°C. Elle met à nouveau en évidence la formation d'agrégats de plastifiant de formes ellipsoïdales et dont les dimensions moyennes sont de 170nm pour le grand axe sur 80nm pour le petit axe. Les analyses MET d'un film recuit à 80°C (Fig. 2.30.b.) montrent, à l'inverse des images FIB, qu'il y a tout de même une légère démixtion du plastifiant. La taille de ces agrégats est cependant plus petite (100nm sur 15nm) et leur dispersion est plus élevée, suggérant une organisation polymère/plastifiant très faible. Même si la transition de la phase amorphe en β n'a pas eu lieu, la phase β est tout de même présente et une organisation, même minime, peut se produire lors du recuit à 80°C. Celle-ci reste néanmoins négligeable et ne peut être considérée comme prépondérante dans l'ensemble du matériau.

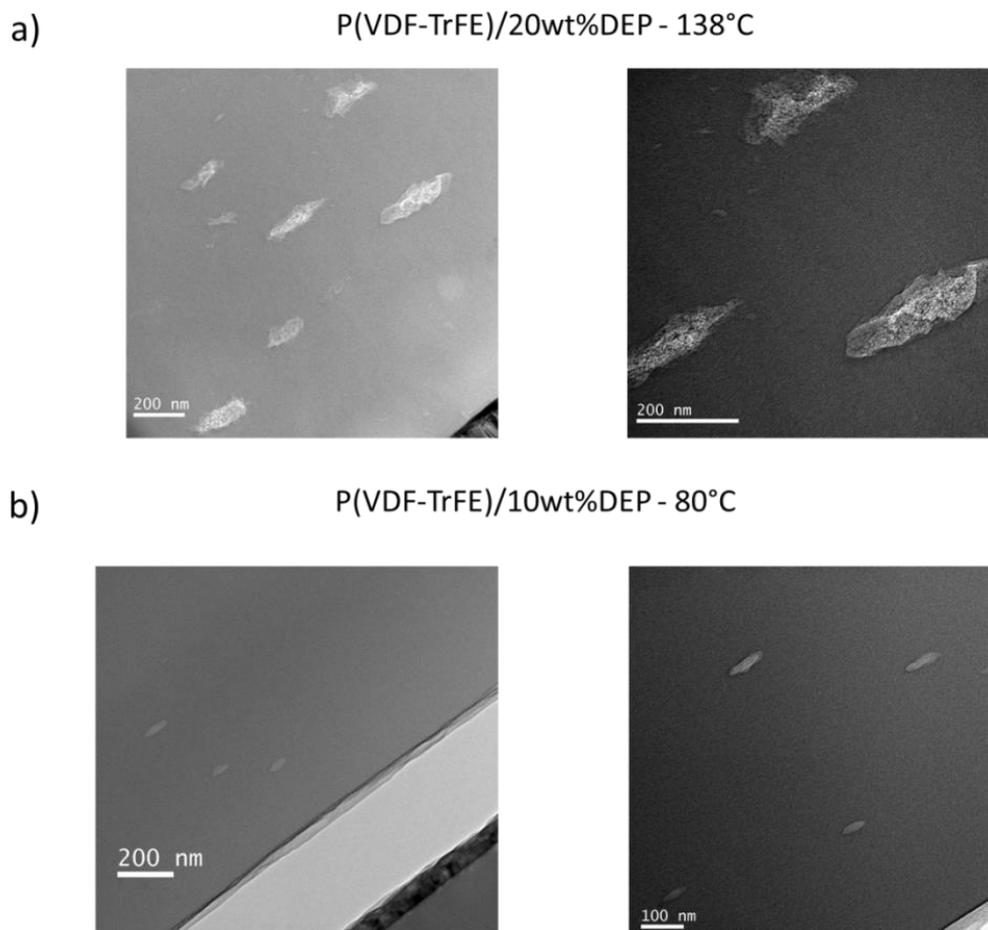


Figure 2.30 : Images MET haute résolution de films de a) P(VDF-TrFE)/20wt%DEP – 138°C et b) P(VDF-TrFE)/10wt%DEP – 80°C

2.4.5.3. Images STEM

Enfin, la figure 2.31 montre une image du film de P(VDF-TrFE)/20wt%DEP recuit à 138°C réalisée par STEM dans le mode ADF (voir section 2.3.6). Dans cette configuration, le contraste est directement relié au nombre atomique moyen (Z-moyen). Plus la zone est claire, plus le Z-moyen de cette zone est élevé. Ici, les zones de démixtion sont plus sombres que la matrice. Comme le Z-moyen du DEP est plus faible que celui du P(VDF-TrFE), on peut affirmer que les agrégats observés renferment bien le plastifiant et que la matrice autour est principalement composée de copolymère.

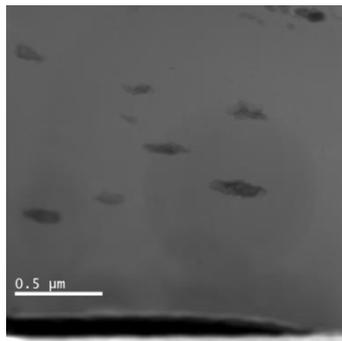


Figure 2.31 : Image STEM en mode ADF d'un film de P(VDF-TrFE)/20wt%DEP - 138°C

2.4.6. P(VDF-TrFE) plastifié : un futur capteur piézoélectrique ?

Les différentes caractérisations des films ont montré que le plastifiant permettait de conférer au polymère les propriétés recherchées pour un futur capteur de déformation intégrable sur des tissus biologiques : une grande flexibilité et des propriétés piézoélectriques maintenues, voire améliorées. Cependant, il reste un critère essentiel à valider concernant le capteur piézoélectrique en lui-même : la linéarité du signal électrique généré par rapport à sa déformation. Pour affirmer que le plastifiant est un véritable bénéfice pour le capteur, il faut que cette linéarité soit préservée dans la gamme de déformation concernée. Ici, les valeurs de tension générée ne sont pas comparées entre les trois capteurs car elles dépendent de la force appliquée par le picot (voir section 2.3.7) lors de sa mise en contact avec le film (non mesurable).

La figure 2.32 montre la variation de la tension générée par différents films de P(VDF-TrFE) plastifiés en fonction de leur amplitude de déformation (exprimée en unité arbitraire, u.a.). Avec une limite de déformation élastique $\epsilon_{0,2\%}$ égale à 4.1%, un film sans plastifiant et recuit à 138°C génère une tension linéaire jusqu'à une amplitude de déformation de 500 u.a. (Fig. 2.32.a.). Au-delà, la déformation appliquée au film est supérieure à la limite élastique et se traduit par une perte en linéarité. Lorsque l'on plastifie le P(VDF-TrFE), avec ou sans recuit de cristallisation, de manière à ce

que les films soient plus élastiques (limite de déformation élastique $\epsilon_{0,2\%}$ égale à 6.1% et 5.7% respectivement), la linéarité s'étend sur une plus grande plage d'amplitude de déformation, jusqu'à 1000 u.a. (Fig. 2.32.b et c). En plus de conserver une linéarité tension-déformation, l'augmentation du domaine élastique par la plastification permet donc d'élargir la gamme d'amplitude de déformation exploitable.

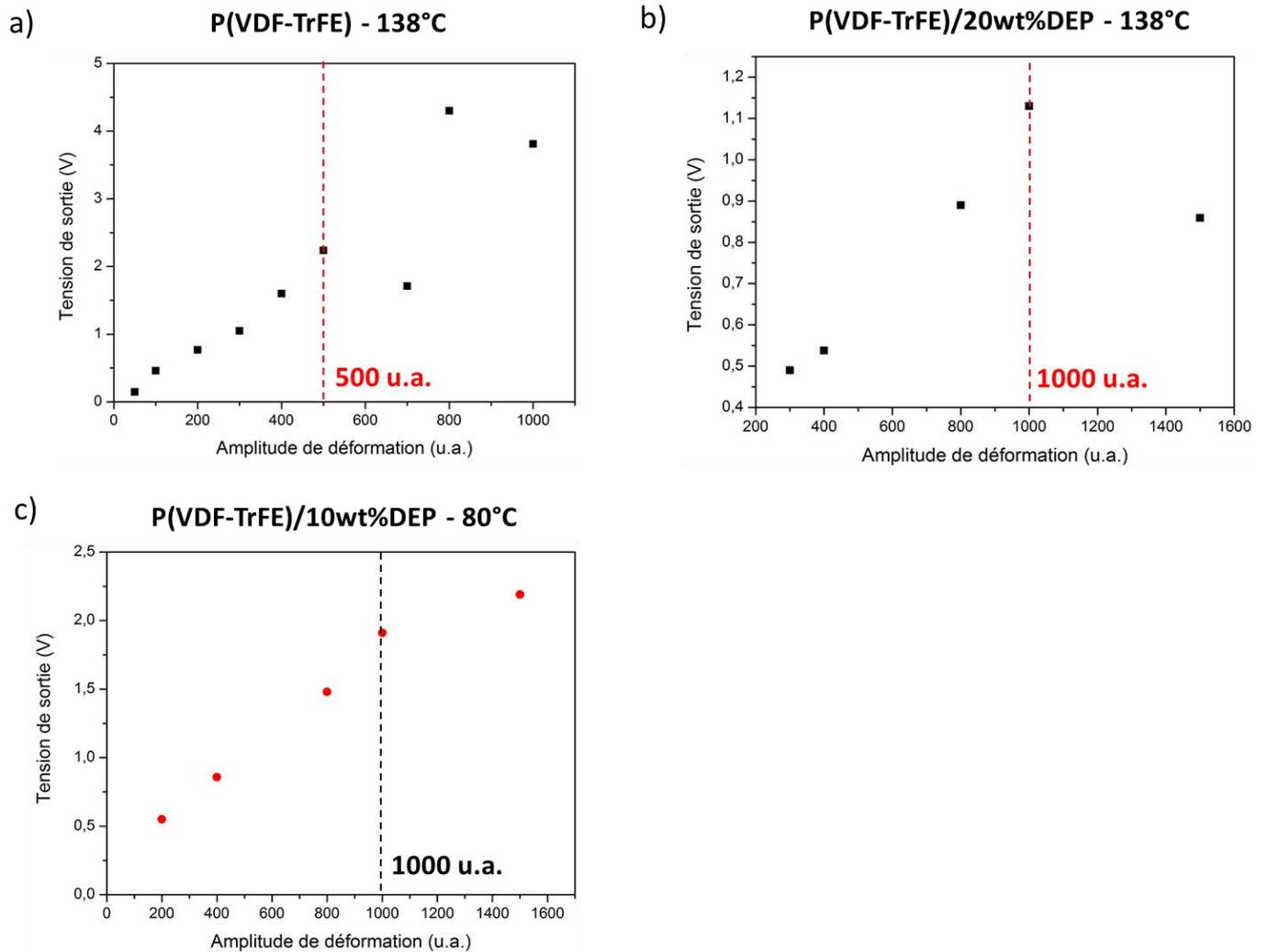


Figure 2.32 : Variation de la tension générée par les films piézoélectriques en fonction de leur amplitude de vibration à 400Hz pour a) P(VDF-TrFE) – 138°C, b) P(VDF-TrFE)/20wt%DEP – 138°C et c) P(VDF-TrFE)/10wt%DEP – 80°C.

2.5. Conclusion du chapitre

L'objectif de ce chapitre était d'élaborer et caractériser le matériau piézoélectrique qui sera l'élément sensible d'un capteur de déformation de tissus biologiques. Pour cela, la constante élastique

du polymère P(VDF-TrFE) a été modulée avec un plastifiant, le DEP, afin d'être le plus proche possible de celle des tissus biologiques, tout en conservant ses propriétés piézoélectriques indispensables au fonctionnement du capteur. L'ensemble des propriétés du matériau a été étudié en fonction de la concentration en plastifiant introduit C_{DEP} et de la température de recuit.

Les essais de traction et la spectroscopie Brillouin ont montré que les constantes élastiques des films diminuent avec l'augmentation de la concentration C_{DEP} (jusqu'à un module de Young $E = 40\text{MPa}$), se rapprochant de celle d'une artère (Module de Young $E = 1\text{-}4\text{MPa}$). Alors que la diffraction des rayons X a montré que la proportion de phase β est constante avec C_{DEP} , la polarisation rémanente, elle, augmente grâce aux propriétés lubrifiantes du plastifiant qui facilite l'orientation des cristallites.

Les techniques de microscopie électronique ont mis en évidence la réorganisation du polymère avec le plastifiant lorsque le film est recuit à 138°C . La transition de la phase amorphe en phase β conduit à la formation d'agrégats de plastifiant, traduisant une démixtion du DEP dans la matrice polymère. Cette réorganisation a pour principal effet une diminution du champ coercitif jusqu'à $32\text{V}/\mu\text{m}$ pour $30\text{wt}\%\text{DEP}$ contre environ $43\text{V}/\mu\text{m}$ pour du P(VDF-TrFE) seul. La tension appliquée nécessaire à l'obtention d'un matériau piézoélectrique fonctionnel a été réduite de 40%. Le procédé a été ainsi grandement facilité en termes de temps et de reproductibilité (moins de claquages). De plus, l'ajout de plastifiant diminue nécessairement la concentration en P(VDF-TrFE) offrant une économie non négligeable, le copolymère étant très onéreux.

La caractérisation électrique du film piézoélectrique a montré que l'ajout de plastifiant permet d'augmenter la linéarité du signal électrique généré sur une plus grande plage de déformation et valide la possibilité de réaliser un capteur avec ce matériau.

Nous avons montré dans ce chapitre la possibilité de moduler les propriétés mécaniques du P(VDF-TrFE) afin de se rapprocher de celles d'une artères sans perdre son caractère piézoélectrique, ainsi que la capacité du film P(VDF-TrFE)/DEP à devenir un capteur. Le chapitre suivant concerne l'élaboration de capteurs à base de P(VDF-TrFE) plastifié et l'étude de leur faculté à détecter les déformations de tissus biologiques.

3. Réalisation d'un capteur souple et validation de son fonctionnement *in vitro* et *in vivo*

3.1. Introduction

L'objectif de cette thèse, défini au premier chapitre, est d'étudier la faisabilité de la réalisation d'un capteur de déformation destiné à être intégré dans un organisme vivant, en particulier dans le système cardiovasculaire. La mesure de la déformation d'un tissu biologique apporte des informations cruciales sur son état et sur la santé d'un patient. Par exemple, un capteur placé sur une artère naturelle ou prothétique permettrait de surveiller son usure ou détecter un éventuel déchirement. Dans ce chapitre, nous prenons le cas particulier de déformations de vaisseaux sanguins causées par des adaptations physiologiques du système cardiovasculaire. Un capteur de déformation implanté sur une artère devrait permettre un suivi de son comportement physiologique (vasoconstriction, vasodilatation, rigidité/souplesse) suite à une stimulation du système ou au vieillissement. L'objet de ce travail n'est pas de proposer un dispositif complet opérationnel mais de réaliser l'élément sensible : le film fonctionnel et ses couches d'électrodes. Cet élément doit convertir l'information mécanique utile (déformation ou variation de la rigidité des tissus instrumentés) en signal électrique interprétable par une chaîne électronique de traitement de signal standard.

Au chapitre précédent, nous avons élaboré et caractérisé le matériau piézoélectrique qui sera l'élément sensible du capteur de déformation. Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'intégration de ce dispositif dans un système vivant. Pour cela, nous avons procédé en deux étapes :

- Des expériences *in vitro*, dans le but de simuler les fréquences physiologiques (dans la gamme 1-7Hz) ainsi que les variations de déformations d'une artère. Ces essais ont également permis de sélectionner le capteur le plus performant en fonction de deux critères clés : ses propriétés mécaniques et piézoélectriques.
- Des expériences *in vivo*, dans le but de se rapprocher le plus possible d'un cas clinique. Il s'agissait d'évaluer le comportement du dispositif vis-à-vis d'un système vivant présentant des réactions plus complexes, et dans des conditions d'instrumentation réelles.

Avant de présenter les différents tests que nous avons effectués *in vitro* et *in vivo*, nous allons d'abord nous intéresser à une pathologie particulière : l'athérome. Décrit dans la section suivante, cela nous permettra de comprendre les différents comportements d'une artère à reproduire lors de nos expériences.

3.2. Un exemple de pathologie cardiovasculaire : l'athérome

Le fonctionnement du système cardiovasculaire en général et le comportement d'une artère en particulier dépendent de l'état de forme général de l'individu et de la présence ou non d'une pathologie. Afin de cerner les différents paramètres susceptibles de varier suite à une maladie, nous prenons l'exemple d'un phénomène, l'athérome, qui engendre des maladies coronariennes, c'est-à-dire ciblant les artères coronaires qui vascularisent le cœur, conduisant parfois jusqu'au décès.

L'athérome (ou athérosclérose) est un processus qui provoque l'épaississement et le durcissement des artères par l'accumulation interne de lipides, mais aussi de glucides complexes, de sang et de dépôts calcaires (Fig. 3.1) [141].

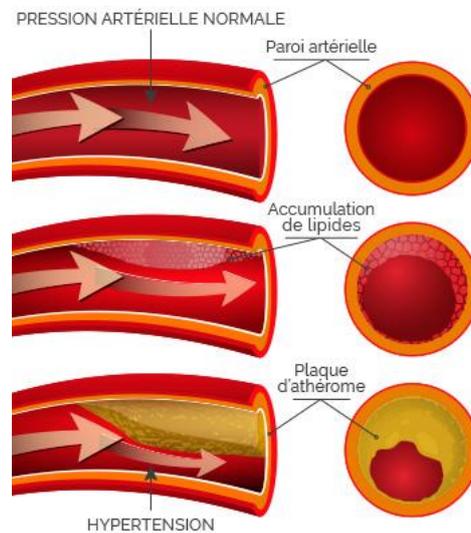


Figure 3.1 : Représentation schématique de la formation progressive d'une plaque d'athérome [142]

C'est un processus de vieillissement qui débute dès l'enfance et dont l'évolution est accélérée par les facteurs identifiés de risques cardiovasculaires (tabagisme, hypertension artérielle, diabète...). Deux grandes conséquences potentiellement dramatiques peuvent en découler :

- Une fissure de la plaque athéromateuse

Une fissure de la plaque se traduit par la formation d'un caillot de sang (thrombose) à l'intérieur de l'artère. De ce fait, on peut assimiler l'artère à un tuyau d'arrosage bouché : la pression augmente dans la partie où le sang s'accumule (avant l'occlusion) et diminue là où le débit sanguin est réduit (après l'occlusion).

- Une hémorragie intra-plaque

Une plaque athéromateuse possède son propre système de vascularisation et peut parfois être sujette à une hémorragie. Dans ce cas, il y a alors une augmentation brutale du volume de la plaque qui conduit également à une obstruction de l'artère, comme dans lors de la fissure de la plaque, décrite ci-dessus.

Une thrombose de l'artère peut provoquer par la suite un anévrisme, c'est-à-dire une dilatation importante de la paroi artérielle jusqu'à sa lésion. Une lésion de l'artère provoque une perte du volume total de sang à l'intérieur du système cardio-vasculaire. Immédiatement, l'artère réagit et subit une vasoconstriction pour stopper l'hémorragie. Cela entraîne alors une augmentation de la pression artérielle et de la fréquence cardiaque.

Dans chacun des cas, il y a une déformation de l'artère en réponse à une défaillance du système cardiovasculaire, accompagnée parfois d'une variation de la fréquence cardiaque. Afin de recueillir des informations sur l'état d'une artère et donc sur la santé du patient, il est ainsi primordial de mesurer à la fois la fréquence cardiaque et les variations de déformation du vaisseau sanguin.

Afin d'éviter les conséquences dramatiques liées à une fissure ou à une hémorragie d'une plaque d'athérome lorsque le problème est identifié et localisé, les patients peuvent subir une opération chirurgicale : le pontage aorto-coronarien. Cela consiste à réaliser des chemins de dérivations en aval de la partie sténosée de l'artère (c'est-à-dire rétrécie par la plaque) pour que le sang puisse à nouveau circuler normalement. Les artères coronaires étant de petits diamètres (< 6mm), il n'est pas possible de greffer des greffons vasculaires synthétiques (de type Dacron®) comme pour l'aorte abdominale par exemple. Dans la mesure du possible, les substituts utilisés sont des vaisseaux (mammaires ou saphènes) directement prélevés chez le patient et le cas échéant, ils seront homologues.

Dans cette thèse, nous nous sommes basés sur l'exemple de l'athérome pour tester les capteurs de déformation réalisés par des expériences *in vitro* et *in vivo*. Il était donc demandé au capteur de détecter les principales conséquences d'une telle pathologie :

- La variation de fréquence cardiaque
- La variation de déformation des parois d'une artère

De plus, les conditions d'expériences ont été choisies de manière à se placer dans une situation similaire à celle de la réalité, c'est-à-dire que nous avons travaillé avec des artères de dimensions comparables à celles des artères coronaires.

Nous allons maintenant présenter les différents capteurs qui ont été testés et montrer comment les conclusions du deuxième chapitre ont permis de modifier le procédé de polarisation des différents films plastifiés.

3.3. Elaboration des capteurs

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, le plastifiant phtalate de diéthyle (DEP) permet de moduler les propriétés mécaniques du P(VDF-TrFE) en préservant ses propriétés piézoélectriques. Nous avons observé que le recuit à 138°C permettait de cristalliser la phase piézoélectrique β , ce qui augmentait le coefficient piézoélectrique mais également la constante élastique. De plus, nous avons observé que la structuration du matériau obtenue par ce recuit facilite le procédé de polarisation. Avec le recuit à 80°C, en revanche, les films plastifiés possèdent de plus faibles coefficients piézoélectriques (néanmoins toujours satisfaisants, c'est-à-dire *a priori* exploitables dans des applications) mais avec l'avantage considérable que ses propriétés élastiques tendent vers celles d'une artère.

La question est à présent de savoir quel type de capteur sera le plus performant, c'est-à-dire lequel sera le plus en capacité de générer une tension lorsqu'il sera soumis à une contrainte. Il est en effet difficile de savoir *a priori* quel capteur sera le plus sensible entre celui possédant le plus grand coefficient piézoélectrique et celui plus flexible.

Afin de répondre à cette question, trois types de matériaux ont été élaborés et leurs propriétés mécaniques et piézoélectriques ont été caractérisées (tableau 3.1) :

Tableau 3.1 : Propriétés des films constituant le capteur selon leur composition

Matériau	Module de Young E (MPa)	Coefficient piézoélectrique d_{33} (pC/N)	Polarisation rémanente ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)
P(VDF-TrFE) 138°C	730	29	6.7
P(VDF-TrFE) + 17wt%DEP 80°C	80-120	10	4.3
P(VDF-TrFE) + 50wt%DEP 138°C	< 490	30	7.5

Pour l'application visée ici, on peut donc remarquer que :

- Le P(VDF-TrFE) recuit à 138°C possède un coefficient piézoélectrique et une polarisation rémanente élevés mais un module de Young important témoignant de sa rigidité.
- Le P(VDF-TrFE)/17wt%DEP recuit à 80°C possède un coefficient piézoélectrique et une polarisation rémanente moins élevés mais un module de Young bien plus faible : il est beaucoup plus flexible et déformable.

- Le P(VDF-TrFE)/50wt%DEP – recuit à 138°C est un compromis entre les deux premiers capteurs. Il présente un coefficient piézoélectrique et une polarisation rémanente aussi élevés (voire supérieurs) au P(VDF-TrFE) recuit à 138°C, avec un module de Young intermédiaire entre les deux autres matériaux. De plus, le recuit permet également une plus grande facilité de polarisation (cf. Chapitre 2).

Les tests *in vitro* détaillés dans la section suivante 3.4 ont permis d'évaluer, entre autres, lequel de ces trois capteurs est le plus sensible à la déformation d'un tissu biologique.

Les étapes de fabrication des capteurs sont identiques à celles de la préparation des films autosupportés du Chapitre 2, comprenant la dissolution du polymère dans le solvant et la mise en forme (cf. section 2.2.1). Au regard des résultats présentés dans le chapitre précédent, le protocole de polarisation électrique a été adapté pour chacun des échantillons, selon leur recuit et leur concentration en plastifiant. La polarisation a donc été faite par contact uniquement (cf. section 2.2.2.2) afin d'éviter l'effet de gondolement et obtenir des films adaptés à l'application. Le gain en termes de tension et de temps de polarisation grâce à la réorganisation du DEP et du copolymère avec le recuit à 138°C est parfaitement illustré dans le tableau 3.2.

Tableau 3.2 : Paramètres de polarisation des différents films suivant leur concentration en plastifiant et leur recuit

C_{DEP}	Recuit	Champ électrique appliqué du 1 ^{er} cycle	Champ électrique appliqué du dernier cycle	Nombre de cycles	Durée de polarisation
0wt%	138°C – 1h	50V/ μ m	100V/ μ m	25	50min
50wt%	138°C – 1h	50V/ μ m	70V/ μ m	10	20min
17wt%	80°C – 1h	60V/ μ m	130V/ μ m	35	1h15min

On constate que pour un recuit à 138°C, la plage de champs électriques appliqués diminue avec l'ajout de plastifiant, réduisant de plus de moitié la durée de polarisation de l'échantillon. En revanche, les films recuits à 80°C conservent un champ coercitif élevé (65V/ μ m) et dans ce cas le procédé de polarisation n'est pas facilité par la présence de DEP : le champ électrique reste important et la durée de polarisation est jusqu'à 4 fois plus élevée que pour les films plastifiés à 50wt% et recuit à 138°C.

Les dimensions des capteurs (8×14mm²) ont été choisies de manière à obtenir une surface la plus grande possible, tout en étant adaptées aux diamètres des artères utilisées lors des essais *in vitro* ou *in vivo*, afin de collecter un maximum de charges et permettre une manipulation pratique. Des

électrodes d'aluminium (100nm) ont été déposées sur les deux faces du film par évaporation sous vide, puis un fil de cuivre a été relié à chaque électrode avec de la colle époxy conductrice (*CW2400, CircuitWorks*) afin de les relier ultérieurement à un oscilloscope (Fig. 3.2).



Figure 3.2 : Un capteur P(VDF-TrFE)/50wt%DEP – 138°C

La section suivante concerne la description et les résultats des expériences *in vitro* conçues spécialement pour cette étude et réalisées avec les trois capteurs.

3.4. Expériences *in vitro* : Fonctionnement en conditions physiologiques et sélection du capteur le plus performant

3.4.1. Description de l'expérience

L'objectif principal des expériences *in vitro* est l'intégration des capteurs de déformation sur un tissu biologique, ici une artère prélevée d'un cordon ombilical. Cela implique, d'une part, un fonctionnement aux fréquences physiologiques, c'est-à-dire à de basses fréquences, comprises entre 1 et 3.5Hz chez l'humain. D'autre part, il s'agit de montrer la sensibilité du capteur à une variation de déformation d'une artère dont le module de Young est proche de 10MPa. Enfin, confronter les résultats des différents capteurs réalisés permettra de comparer leur performance par rapport à leurs propriétés mécaniques et piézoélectriques et permettra de sélectionner le plus efficace pour les essais *in vivo*.

Afin de se placer dans des conditions proches de celles de l'application visée, nous avons choisi de travailler avec des artères ombilicales. En effet, leur diamètre (de 2 à 3mm) et leur propriétés

mécaniques (module de Young $E = 10\text{MPa}$) sont proches de celles des artères coronaires (diamètre $< 6\text{mm}$ et $E = 1\text{-}4\text{MPa}$) [139,143].

Les artères ombilicales humaines utilisées lors ces expériences ont été obtenues en suivant les directives approuvées par l'Unité de thérapie cellulaire du Centre hospitalier universitaire de Nancy (numéro d'autorisation: TCG/11/R/011).

La figure 3.3 représente le montage réalisé pour les essais *in vitro*. Le capteur est enroulé autour d'une artère ombilicale puis fixé sur lui-même par adhésif double face. L'artère est reliée à des tubes dans lesquels circule de l'eau dont le débit est commandé par une pompe péristaltique (*BVP model, Ismatec*). Ce type de pompe permet de simuler les forces pulsatiles induites par les contractions du cœur : en réglant la vitesse de rotation des galets de la pompe, on peut choisir la fréquence impulsée et donc reproduire le rythme cardiaque. Enfin, le capteur est connecté à un oscilloscope (*DS01012A Oscilloscope, Keysight Technologies*) afin d'enregistrer le signal délivré.

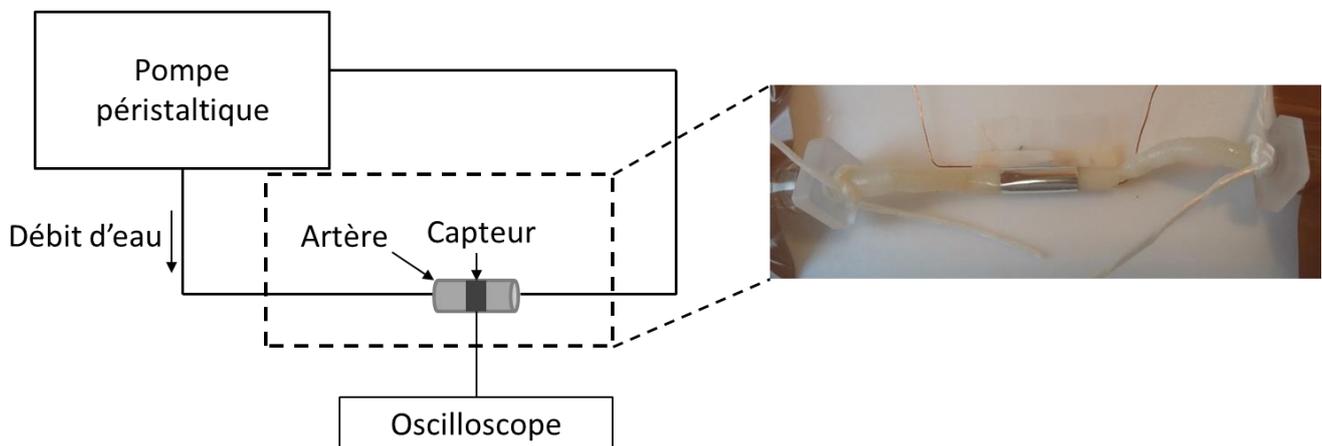


Figure 3.35 : Représentation schématique du banc de test *in vitro*

Deux types de tests ont été effectués afin de répondre aux deux objectifs distincts : le fonctionnement à basses fréquences et la sensibilité aux changements de déformation.

Test n°1 : Simulation d'une variation de fréquence cardiaque

Suivant l'âge du patient, son activité (sportif ou non), l'état (au repos ou après effort) ou encore certaines pathologies, la fréquence cardiaque peut varier de 50 à 200 battements par minutes (batt/min). Il est donc nécessaire que le capteur puisse suivre cette évolution, dans le domaine de fréquences concernées.

Chaque battement de cœur génère une onde, nommée onde de pouls, se propageant dans les artères et autres canaux sanguins qui se contractent et se détendent lors de son passage. Le capteur,

lorsqu'il est enroulé autour de l'artère, est lui aussi contraint par cette onde et se déforme lors de son passage. Alors, par effet piézoélectrique, le capteur va générer une tension qui est enregistrée par l'oscilloscope. La fréquence cardiaque peut être déterminée en analysant les courbes tension-temps obtenues.

Pour simuler le changement de fréquence cardiaque, la vitesse de rotation des galets de la pompe péristaltique a été ajustée. Le tableau 3.3 regroupe les différentes fréquences cardiaques simulées lors de ce test. Outre les fréquences standards de l'être humain, nous avons étendu notre expérience à la fréquence cardiaque d'un rat, qui sera le sujet des essais *in vivo* décrits dans la section 3.5, afin de comparer le comportement du capteur *in vitro* et *in vivo*.

Tableau 3.3 : Fréquences cardiaques simulées lors des tests *in vitro*.

Situation simulée	Fréquence cardiaque (battements/min)	Fréquence (Hz)
Etre humain au repos	70	1.2
Etre humain après effort modéré	120	2
Rat de laboratoire après injection d'adrénaline (cardiostimulation)	400	6.7

Test n°2 : Simulation d'une variation de déformation de l'artère

Suite à certaines pathologies cardiovasculaires, la variation de déformation de l'artère peut se modifier à cause d'une vasoconstriction ou d'une vasodilatation subie ou régulée par réponse physiologique. Par exemple, dans le cas de l'athérome, nous avons vu que l'artère pouvait subir différentes variations de déformation de son diamètre (augmentation ou diminution) si une fissure ou une hémorragie de la plaque athéromateuse avait lieu (cf. section 3.2).

Afin de simuler ces variations de déformation, l'artère a été pincée avant et après le capteur. Dans le premier cas, cela induit une diminution de la déformation au niveau du capteur et dans le second, une augmentation. L'objectif est d'observer la réaction du capteur *via* la tension générée en réponse à ces actions.

La section suivante décrit les paramètres d'acquisition et le traitement informatique des courbes tension-temps enregistrées par l'oscilloscope afin de mettre en évidence la fréquence de l'onde impulsée par la pompe péristaltique, permettant ainsi l'analyse des résultats des différents tests.

3.4.2. Acquisition des courbes et méthode d'exploitation

En réponse à une contrainte (ici l'onde de pouls simulée), l'artère et, par conséquent, le capteur vont se déformer. Par effet piézoélectrique direct, le capteur génère des charges qui sont collectées et la courbe de tension en fonction du temps est enregistrée par l'oscilloscope. Plusieurs opérations sont nécessaires pour exploiter ces données. Un filtre numérique est appliqué (avec le logiciel *Origin*) pour éliminer le bruit parasite, car le signal généré par le capteur est fortement bruité par le 50Hz (Fig. 3.4). Puis une transformée de Fourier (FFT) est effectuée afin d'obtenir le spectre en fréquence du signal.

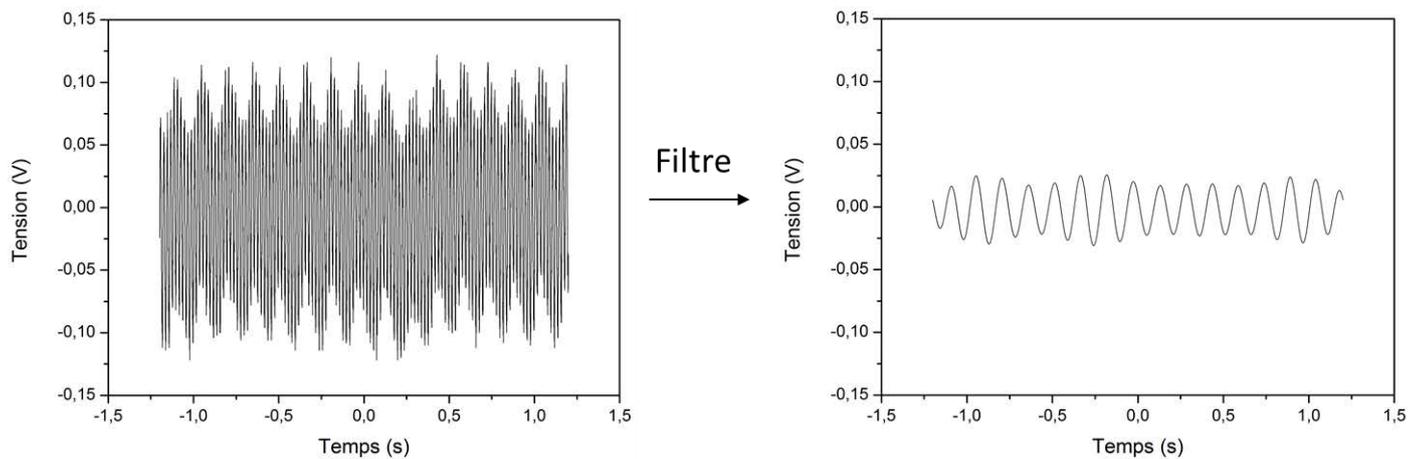


Figure 3.4 : Courbe enregistrée par l'oscilloscope lors d'un test *in vitro* avant et après application d'un filtre.

L'acquisition des courbes par l'oscilloscope a été effectuée en choisissant une fréquence d'échantillonnage adaptée à la fréquence que l'on veut observer. La fréquence d'échantillonnage et le pas fréquentiel sont caractéristiques de l'oscilloscope utilisé et sont donnés à titre indicatif pour une bonne compréhension des courbes obtenues et présentées dans la figure 3.5. Le tableau 3.4 regroupe les différents paramètres utilisés lors de l'acquisition et l'exploitation des courbes.

Tableau 3.4 : Paramètres utilisés lors de l'acquisition, la représentation graphique et l'exploitation des courbes obtenues lors des tests *in vitro* et *in vivo*.

Fréquence (Hz)	Fréquence échantillonnage (éch/s)	Durée d'acquisition (s)	Pas fréquentiel (Hz)
1.2	850	12	0.08
2	850	12	0.08
6.7	4 300	2.4	0.4

Dans la suite de ce manuscrit, toutes les courbes présentées ont été exploitées comme indiqué ci-dessus.

Les paragraphes suivants traitent des résultats des expériences *in vitro* effectuées qui concernent la simulation de variations de fréquence cardiaque et de déformation d'une artère.

3.4.3. Comportement du capteur en conditions physiologiques et influence de la flexibilité sur la sensibilité

3.4.3.1. Simulation d'une variation de rythme cardiaque

Les résultats du test n°1, relatifs à la variation de la fréquence cardiaque, sont présentés dans la figure 3.5. Ils montrent la composante alternative du signal généré par les trois capteurs réalisés ainsi que la FFT associée, pour différentes fréquences cardiaques. Les résultats complémentaires sont fournis en Annexe 3. Ces figures présentent la variation temporelle et fréquentielle des tensions mesurées par les capteurs. Les capteurs sont fonctionnels pour les trois fréquences étudiées. Les résultats présentés pour le copolymère pur (3.5.a, b et c) sont représentatifs des trois capteurs.

Tous les capteurs génèrent une tension avec une amplitude stable et parfaitement mesurable lorsqu'ils sont contraints par les déformations de l'artère. La variation temporelle du signal est proche d'une sinusoïde et est représentative de la variation de déformation subie par l'artère au passage de l'eau pulsée. L'amplitude du signal décroît comme attendu avec la fréquence mais les capteurs détectent tout de même les basses fréquences comprises entre 1 et 7Hz, correspondant aux fréquences physiologiques humaines.

Rappelons que le facteur de qualité Q d'une réponse fréquentielle est calculé grâce à l'équation suivante (3.1) :

$$(3.1) \quad Q = \frac{f_c}{\Delta f}$$

Avec f_c la fréquence centrale et Δf la largeur à $U_{max}/\sqrt{2}$.

Le facteur de qualité permet donc généralement de comparer des spectres de transformée de Fourier entre eux : plus sa valeur est élevée, plus le pic est fin et centré sur la fréquence mesurée, ce qui indique une dissipation d'énergie moindre et par conséquent un dispositif de meilleure qualité. Ici le facteur de qualité égal à 16 pour les trois sortes de capteurs, leur performance ne se distingue pas par rapport à ce paramètre.

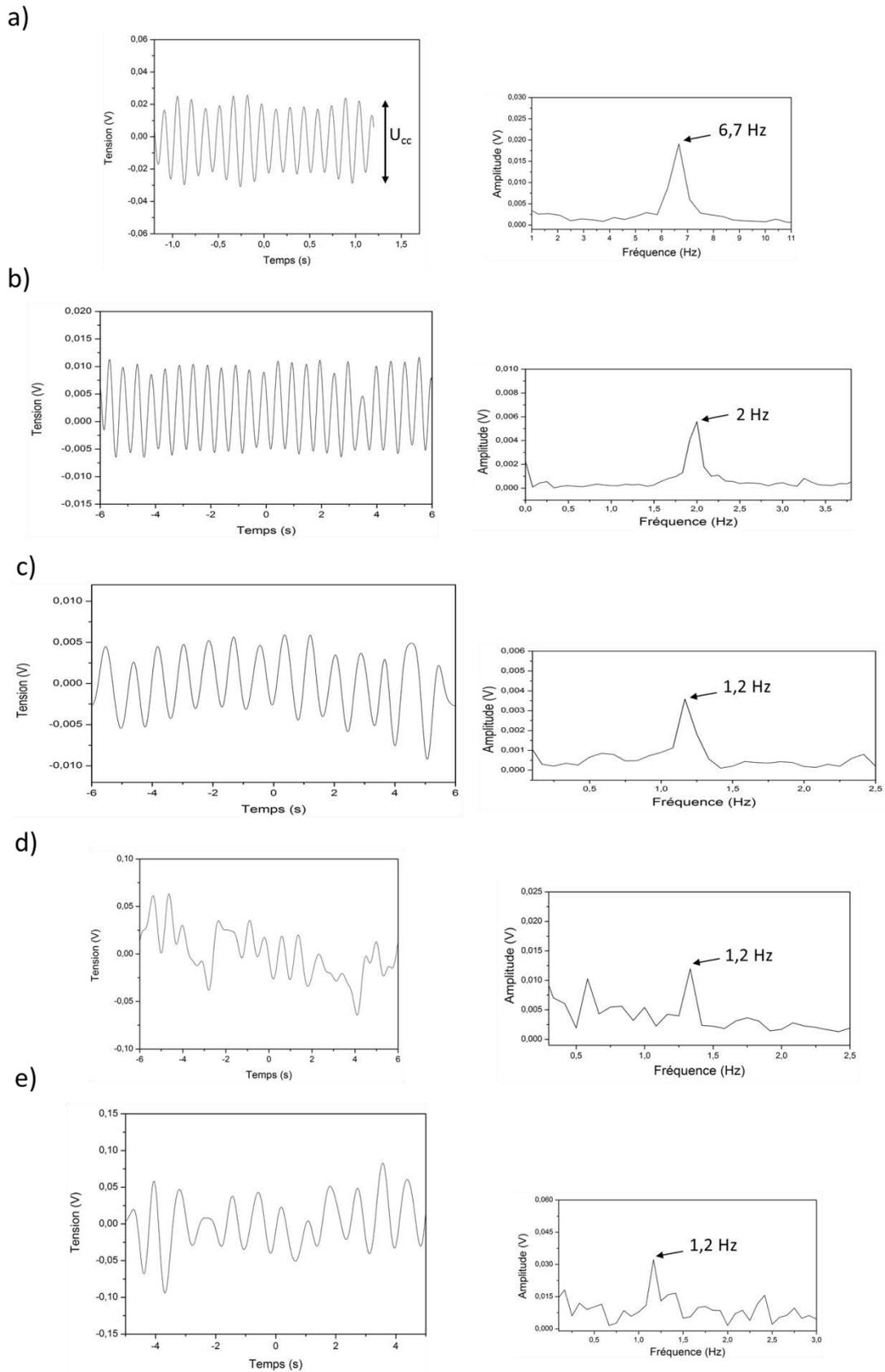


Figure 3.5 : Signal généré par le capteur et sa FFT correspondante pour a) P(VDF-TrFE) – 138°C à 400 batt/min, b) 120 batt/min et c) 70 batt/min, d) P(VDF-TrFE)/50wt%DEP – 138°C à 70batt/min, et e) P(VDF-TrFE)/17wt%DEP – 80°C à 70batt/min.

La performance des différents capteurs se distingue donc par la tension générée. Pour le mettre en évidence, la tension crête à crête U_{cc} a été mesurée pour chacune des courbes et a été tracée en fonction de la fréquence (Figure 3.6). La pureté spectrale du signal observé sur la courbe FFT, c'est-à-dire la capacité à distinguer un pic par rapport au bruit de fond, valide la pertinence des mesures d'amplitudes crête à crête.

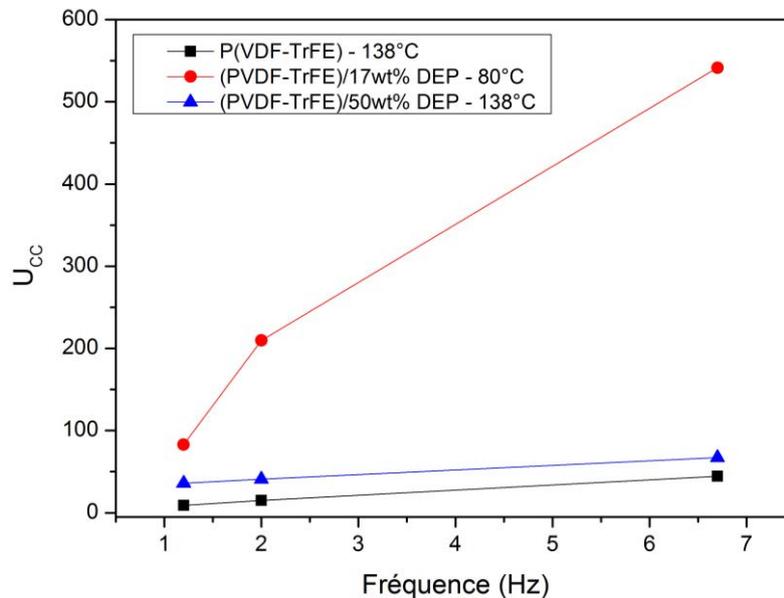


Figure 3.6 : Tension crête à crête générée par les capteurs en fonction de la fréquence cardiaque simulée.

La figure 3.6 montre que la tension crête à crête U_{cc} varie selon la fréquence de 9mV à 45mV pour le capteur P(VDF-TrFE) recuit à 138°C, de 36mV à 67mV pour P(VDF-TrFE)/50wt%DEP recuit à 138°C et de 80mV à 540mV pour P(VDF-TrFE)/17wt%DEP recuit à 80°C.

Pour un coefficient piézoélectrique et une polarisation rémanente comparables, le capteur recuit à 138°C qui est plastifié génère donc, pour chaque fréquence, une tension supérieure au même capteur sans plastifiant.

Mais surtout, la tension générée par le capteur recuit à 80°C est jusqu'à 12 fois supérieure à celle du capteur recuit à 138°C, alors que son coefficient électrique est 3 fois plus faible. Grâce son faible module de Young (~100MPa), proche de celui de l'artère, le capteur se déforme davantage pour une contrainte identique, produisant de fait plus de charges électriques. La flexibilité du capteur compense donc largement son faible coefficient piézoélectrique. Cela démontre que la performance d'un capteur piézoélectrique est d'autant plus importante que celui-ci est flexible.

Après avoir montré que les trois types de capteurs pouvaient détecter de faibles fréquences, dans la gamme de fréquences cardiaques humaines, nous montrons dans la section suivante les résultats du deuxième test qui concerne la détection de la variation de déformation de l'artère.

3.4.3.2. Simulation d'une variation de déformation d'une artère

La figure 3.7 montre les variations de tension générée par le capteur lors d'une simulation d'occlusion d'une artère avant et après capteur. L'expérience a été réalisée avec un seul capteur, celui constitué de P(VDF-TrFE) sans plastifiant et recuit à 138°C. En effet, ce capteur étant le moins sensible des trois types testés, si la variation de déformation est détectée, elle le sera d'autant plus facilement par les autres.

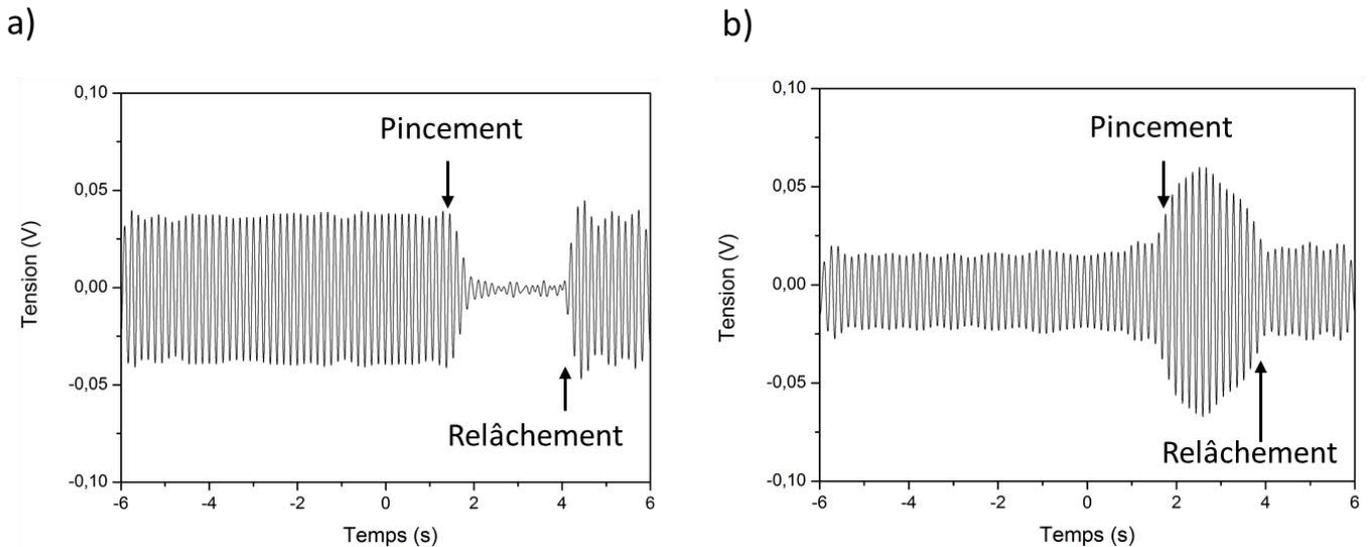


Figure 3.7 : Courbes illustrant la réaction du capteur P(VDF-TrFE) – 138°C lors d'un pincement de l'artère a) avant le capteur et b) après le capteur pour une fréquence cardiaque de 400batt/min.

Le pincement en amont du capteur provoque une baisse du flux, une déformation moindre de l'artère et par conséquent une diminution significative (d'un facteur 10) de la tension crête à crête (Fig. 3.7.a). A l'inverse, pincer l'artère après le capteur induit une accumulation du fluide, une déformation plus importante et on observe une tension générée deux fois plus élevée (Fig. 3.7.b). Malgré le fait d'avoir réalisé l'expérience avec le capteur le plus rigide et donc le moins sensible, le changement de déformation de l'artère est immédiatement perçu par le capteur et se traduit par une variation de tension significative.

Il est également intéressant de noter qu'après relâchement, l'amplitude de la tension générée revient à sa valeur initiale. Cela montre l'élasticité du capteur : après avoir subi une déformation plus élevée, celui-ci a la capacité de suivre à nouveau une déformation plus faible, avec une production de charges équivalente. C'est une propriété importante à souligner car même s'il n'y a pas de défaillance du système cardiovasculaire, l'artère est sujette à des constriction ou des dilatations, suite à une prise de médicaments par exemple. Le capteur doit donc avoir cette capacité de retrouver son état initial.

Les essais *in vitro* étaient la première étape de la démonstration d'intégration du dispositif chez un être vivant. Nous avons montré son fonctionnement aux basses fréquences et sa sensibilité aux changements de déformation d'une artère. Dans la suite de ce travail, une expérience *in vivo* a été menée afin de se rapprocher des conditions d'utilisation réelles du capteur.

3.5. Expérience *in vivo* : Comportement du capteur lors d'une cardiostimulation

3.5.1. Description de l'expérience

L'objectif des expériences *in vivo* est d'aller au-delà d'une démonstration de concept pour se placer dans des conditions réelles, avec intégration du dispositif dans un système vivant.

Il s'agit, dans un premier temps, de s'assurer que la fréquence cardiaque est toujours mesurable malgré d'éventuelles perturbations provenant de facteurs propres à l'individu vivant tels que les mouvements de respiration.

Puis nous nous sommes proposés dans un deuxième temps de détecter une variation de déformation de l'artère après l'injection d'un produit pharmacologique provoquant une vasoconstriction, produit qui permet de simuler une réaction physiologique naturelle suite à une défaillance du système cardiovasculaire.

L'espèce animale choisie pour réaliser les essais *in vivo* est le rat souche Sprague Dawley (*Charles River, France*). Afin de minimiser le nombre d'individus, nous avons choisi d'effectuer l'expérience avec un seul type de capteur. Le diamètre de l'artère du rat étant très petit (~1mm), la surface en contact avec le capteur est très réduite (~0.25cm²) par rapport aux tests *in vitro* (~0.75cm²), ce qui entraîne une production de charges beaucoup plus faible. Pour enregistrer une tension la plus élevée possible et obtenir une sensibilité optimale lors de la variation de déformation, nous avons sélectionné le capteur le plus performant – constitué de P(VDF-TrFE)/17wt%DEP recuit à 80°C – pour réaliser l'expérience.

Dans ces expériences, le rat est anesthésié de façon classique par une injection intrapéritonéale (abdomen trans-cutanée) de penthobarbital à la dose de 70 mg/kg de poids vif. Après quelques minutes, l'animal s'endort et la chirurgie peut débuter. La peau du cou est dégagée puis deux cathéters sont posés. L'un dans la veine jugulaire pour réaliser l'injection de molécules pharmacologiques (adrénaline), l'autre dans l'artère carotide pour la connexion pour contrôle à un capteur commercial de pression sanguine (*Harvard Instruments*). Notre capteur à tester est ensuite

enroulé autour de l'artère à l'instar des expériences *in vitro* décrites précédemment puis connecté à un oscilloscope (Fig. 3.8).

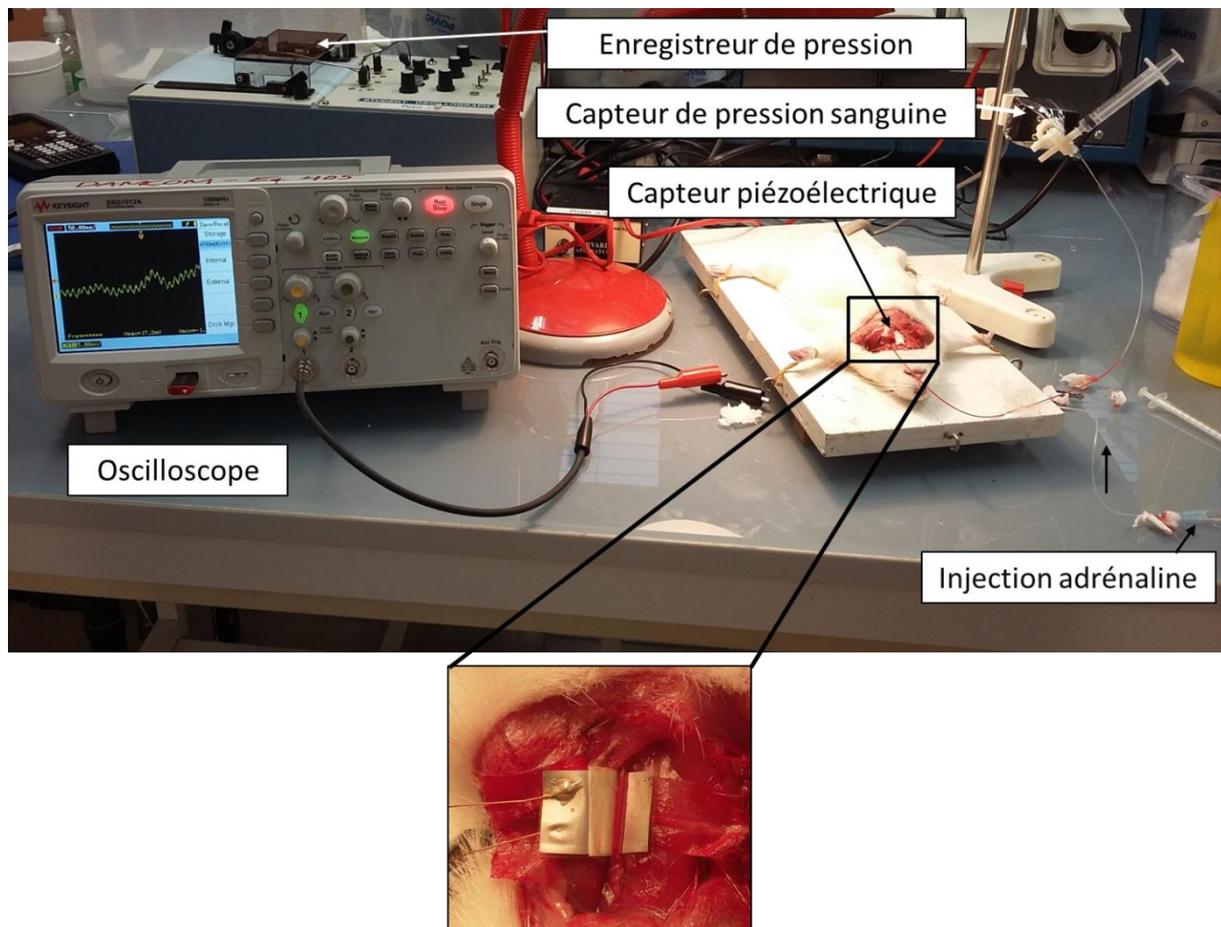


Figure 3.8 : Photographie de l'expérience *in vivo*

L'adrénaline est une molécule qui entraîne une augmentation de la vitesse des contractions du cœur ce qui se traduit par une augmentation de la fréquence cardiaque et de la pression artérielle. Elle a également un effet vasoconstricteur. Afin de détecter le rétrécissement de l'artère, la tension générée par notre capteur est enregistrée avant et après injection d'adrénaline.

Notons que la fréquence cardiaque n'a pu qu'être estimée, par rapport aux données classiques et bien connues de la littérature en physiologie [144] car nous ne disposons pas lors de l'opération d'un appareil de mesure adéquat. En conditions normales, un rat a une fréquence cardiaque de l'ordre de 200 batt/min, qui monte à 400 batt/min après injection d'adrénaline. Les différents paramètres physiologiques estimés de l'animal sont regroupés dans le tableau 3.5.

Tableau 3.5 : Paramètres physiologiques estimés du rat selon les injections d'adrénaline

	Pression interne mesurée (mmHg)	Fréquence cardiaque estimée (batt/min)	Fréquence correspondante (Hz)
Avant injection d'adrénaline	90	~200	3.3
Après injection d'adrénaline	200	~400	6.7

Les résultats de cette expérience *in vivo* sont présentés dans la section suivante.

3.5.2. Détection d'une vasoconstriction

La figure 3.9 montre les courbes tension-temps enregistrées par l'oscilloscope avant et après injection d'adrénaline, ainsi que leurs FFT associées. Ces résultats ont été obtenus plusieurs fois par des mesures répétées avec une très bonne reproductibilité. En effet, l'action physiologique de l'adrénaline est réversible et ne dure que peu de temps (< 2min).

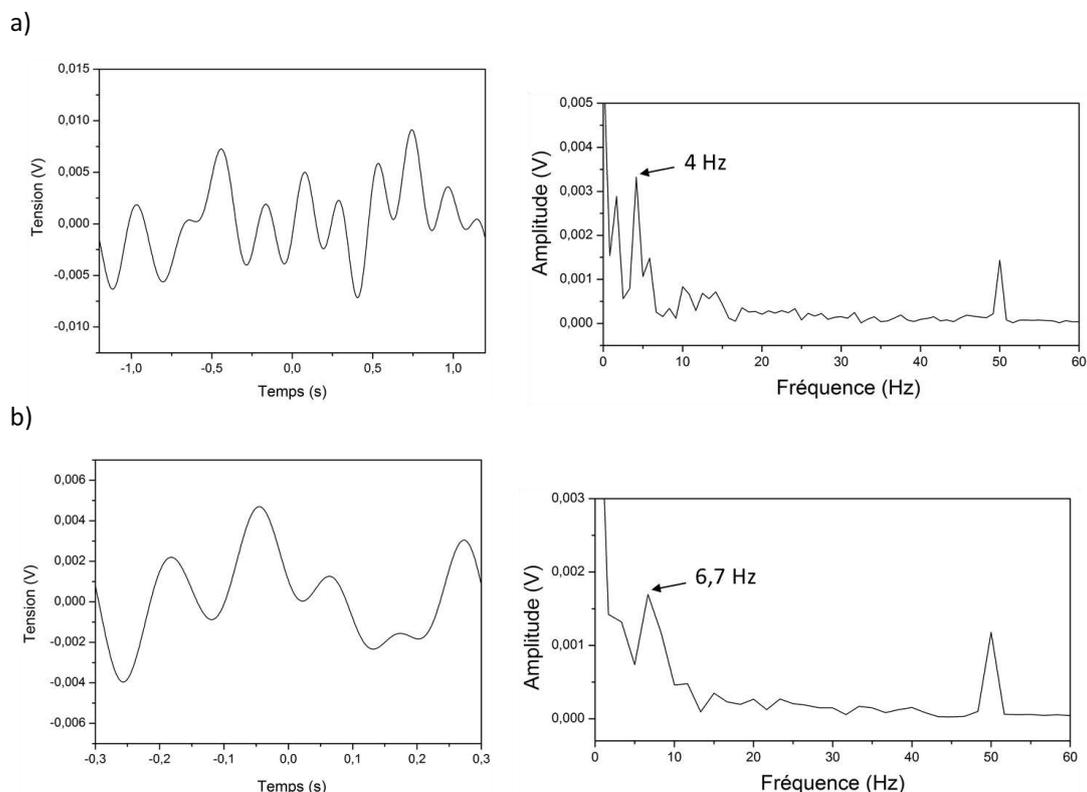


Figure 3.9 : Signal généré *in vivo* par le capteur P(VDF-TrFE)/17wt%DEP – 80°C et sa FFT correspondante a) avant injection d'adrénaline, et b) après injection d'adrénaline.

L'autorégulation de l'individu à son propre rythme cardiaque provoque des fluctuations caractéristiques que l'on retrouve sur les courbes. Nous sommes en présence de ce qu'on appelle un « système intégré », c'est-à-dire un animal vivant avec des paramètres physiologiques en alerte permanente. Néanmoins, l'amplitude est tout à fait mesurable et sa valeur crête à crête est de respectivement 9mV et 4mV avant et après injection. Le rétrécissement du diamètre de l'artère dû à l'effet vasoconstricteur de l'adrénaline réduit la surface de contact avec le capteur et provoque de façon attendue une diminution de la tension générée.

Le décalage en fréquence en passant de 4Hz à 6.7Hz est parfaitement mesurable après l'injection d'adrénaline. La précision des fréquences cardiaques observées est remarquable. La fréquence de départ, correspondant à une pulsation de 240batt/min, est légèrement plus élevée que celle estimée, ce qui pourrait être lié aux difficultés respiratoires de l'animal observées durant l'expérience. Mais l'observation de la fréquence de 6.7Hz correspondant précisément aux 400batt/min attendus constitue un résultat très prometteur.

Les conditions imposées par les mesures *in vivo* telles que l'humidité ou la nature du support sur lequel repose le capteur enroulé autour de l'artère (tissus biologiques mous contre une table rigide pour les mesures *in vitro*) entraîne une dissipation d'énergie du dispositif plus importante. Cela se traduit par un facteur de qualité calculé égal à 4, soit quatre fois plus faible que lors des tests *in vitro*. Néanmoins, la pureté spectrale de la FFT permet d'identifier parfaitement le signal sur le spectre en fréquence ainsi que de mesurer l'amplitude crête à crête sur les courbes temporelles.

La détection de la déformation d'un tissu biologique et la mesure précise de la fréquence cardiaque sur un système vivant montre le haut potentiel du dispositif pour des applications biomédicales. De plus, l'expérience est réalisée sur des dimensions plus réduites que celles nécessaires à l'application initialement visée (diamètre de l'artère de 1mm, surface de contact avec le capteur de 0.25cm²). Ceci rend cette expérience parfaitement reproductible à plus grande échelle et élargit le spectre des tissus sur lesquels le capteur pourrait être fixé. Par exemple, les aortes abdominales (diamètre de 18 mm), ascendante et descendante (diamètre de 2 à 3 cm) sont propices à l'anévrisme. L'intégration d'un capteur sur le greffon synthétique implanté pour se substituer à la portion défaillante de l'artère permettrait de suivre à la fois les paramètres hémodynamiques du patient et l'usure de la prothèse.

Nous avons démontré les nombreux avantages de l'introduction du phtalate de diéthyle dans le P(VDF-TrFE) pour cette application. D'abord, par sa propriété de plastifiant, puis par sa capacité à augmenter les coefficients piézoélectriques du polymère et enfin par l'obtention d'une meilleure sensibilité aux déformations d'une artère. Cependant, la migration classique du plastifiant, évoquée dans le chapitre bibliographique, pourrait impliquer une certaine perte des propriétés apportées de

manière plus importante que ce que l'on avait considéré au départ. Certes, après six mois de stockage à atmosphère ambiante, nous avons observé une conservation des propriétés mécaniques des différents films plastifiés, et nous n'avons pas été alarmés quant à la possibilité d'un durcissement significatif du polymère au cours du temps (cf. section 2.4.4.2). Mais pourtant la littérature nous apprend, comme nous l'avons vu au Chapitre 1, que lorsque des films de PVC plastifiés sont placés dans des conditions plus favorables au processus de migration, celle-ci peut aller jusqu'à 77% de perte de masse en plastifiant [90]. Il est évident que si une migration aussi importante du DEP dans le P(VDF-TrFE) a lieu dans des conditions en milieu liquide équivalentes à celles *in situ*, cela induirait une perte de l'assouplissement du polymère et des propriétés qui en découlent.

Pour évaluer le phénomène et anticiper sur les perspectives de l'étude en terme de packaging (avec nécessité éventuelle d'un film protecteur faisant barrière à la migration), nous avons étudié la migration du DEP dans des films de P(VDF-TrFE) recuits à 80°C et 138°C en milieu biologique. Les résultats présentés dans la section suivante constituent des données complémentaires importantes pour évaluer quel type de capteur sera le plus adapté à l'application visée et la suite des travaux à entreprendre.

3.6. Migration du plastifiant : mesure et discussion

3.6.1. Evaluation de la migration du DEP par extraction

Il existe plusieurs méthodes pour évaluer la migration d'un plastifiant. Les plus connus sont l'extraction (au contact d'un liquide), par l'application d'une pression ou encore par des tests de volatilité (sous vide, avec ou sans élévation de la température).

Dans ce travail, nous avons choisi la méthode d'extraction qui s'approche des conditions d'humidité du corps humain. Cette méthode, basée sur les normes ASTM [145–147], consiste à relever la perte de masse de l'échantillon plongé dans un solvant (typiquement de l'hexane) après plusieurs heures d'immersion. Ici, nous avons choisi de ne pas utiliser de l'hexane mais de nous projeter directement avec les paramètres biologiques de l'application visée en remplaçant le solvant organique par une solution de milieu minimum essentiel d'Eagle (EMEM). Cette solution, riche en aminoacides, est habituellement utilisée pour les cultures cellulaires *in vitro*, en apportant les éléments nutritifs nécessaires à différents types de cellules.

Des films de 3×3cm² ont donc été plongés dans 200mL de solution EMEM. L'ensemble a été porté à 37°C pendant 24h. Les films ont été pesés avant et après extraction ce qui a conduit à l'équation de perte de masse (%) suivante (3.2) :

$$(3.2) \quad \text{Perte de masse} = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100 = \frac{W_{\text{avant}} - W_{\text{après}}}{W_{\text{avant}} \times \% \text{plastifiant}} \times 100$$

Où W_1 et W_2 sont les masses de l'additif avant et après extraction, W_{avant} et $W_{\text{après}}$ sont les masses de l'échantillon avant et après extraction.

Afin de s'assurer que la perte de masse provenait bien de la migration du phtalate et non de la dissolution du polymère, des échantillons de P(VDF-TrFE) non plastifiés ont également été immergés dans la solution à 37°C pendant 24h.

3.6.2. Influence du recuit sur la migration

Comme attendu, à l'instar des matériaux classiques de l'industrie plastique, le film de P(VDF-TrFE)/40wt%DEP – 80°C chauffé à 37°C en milieu liquide biologique a perdu lors de l'expérience une part importante de son DEP. Cette perte atteint ici les 53% en masse. La perte des propriétés élastiques apportées par le plastifiant est immédiatement détectable lorsque l'on manipule l'échantillon : le film était étirable avant immersion, il est à présent cassant.

En revanche, on observe une nette différence entre les deux recuits : après le recuit à 138°C, la perte de masse est en moyenne de 7%.

Cette large différence de perte de masse entre les recuits est expliquée par le mécanisme de diffusion lui-même. Dans le cas d'un polymère semi-cristallin, il est connu que la molécule diffusante passe par la phase amorphe, entre les phases cristallines. Plus le polymère est cristallisé, plus la phase amorphe est difficile à atteindre, allongeant amplement le chemin de diffusion [148]. Dans le cas du P(VDF-TrFE)/DEP, cette difficulté de diffusion est considérablement accrue par la structuration du P(VDF-TrFE) après le recuit à 138°C, le plastifiant étant piégé dans des agrégats au cœur de la matrice polymère. Nous avons vérifié par ailleurs que les échantillons « témoins » de P(VDF-TrFE) ne présentent aucune perte de masse, ce qui attestent que la perte de masse des autres échantillons est due à la migration du DEP et non à la dissolution du polymère.

3.6.3. Recherches actuelles sur les barrières de diffusion

Une perspective immédiate de l'étude sera donc de répondre à la nécessité d'un film protecteur. Il se trouve que cette problématique est déjà l'objet de nombreuses études dans le domaine de l'industrie alimentaire. En effet, comme évoqué dans le Chapitre 1, les phtalates et autres molécules présentes dans les emballages qui peuvent migrer dans les produits alimentaires sont soumis à des

restrictions de plus en plus strictes. Le développement de films protecteurs couvrant le PVC ou les emballages à base de papier recyclé fait l'objet de nombreuses études récentes et l'intérêt pour ces travaux devrait être amené à croître dans les années à venir. Ces travaux, comprenant expérimentation et simulation, étudient les paramètres de diffusion des molécules migrantes au travers du matériau hôte afin de comprendre leur mécanisme de migration et proposer des barrières efficaces [149–153]. Ces barrières, majoritairement de type revêtement sous forme de mono- ou multicouches allant de la centaine de nanomètres à plusieurs micromètres, peuvent être de différentes natures : organiques [154,155], minérales [156] ou même hybrides [157].

Par exemple, l'Autorité Officielle de Contrôle des Aliments du canton de Zürich est particulièrement active dans ce domaine. Cet institut a répertorié un grand nombre d'emballages de différentes natures présents sur le marché en plusieurs classes selon leur efficacité à faire barrage à la migration de plastifiants [92], et leurs travaux ont montré que la migration de phtalates peut être considérablement réduite jusqu'à seulement 3% avec des revêtements de polypropylène, de polyamide ou encore de poly(alcool vinylique) [158–160].

Par ailleurs, pour des applications médicales, des études ont montré que la migration pouvait être divisée par deux simplement en effectuant un traitement aux rayons ultraviolets sur le PVC plastifié [161]. Lakshmi *et al.* ont également réduit la migration d'un phtalate autour de 3% en fonctionnalisant la surface de films en PVC avec du polyéthylène glycol qui est un composé compatible avec le sang [162].

Des brevets dans le domaine sont également déposés, comme celui de l'entreprise Sika Technology, spécialisée dans les matériaux, publié en 2016 et proposant une barrière structurée en multicouches de polyuréthane et d'alcool polyvinylique qui réduit la migration à un pourcentage inférieur à 1% [163].

L'ensemble de ces études et avancées technologiques est très encourageant pour le développement d'une barrière efficace contre la migration des phtalates dans les années à venir et l'on peut donc être optimiste quant à leur utilisation dans une application comme celle présentée dans ce travail de thèse.

3.6.4. Discussion

En résumé, nous avons deux types de capteurs de P(VDF-TrFE) plastifié par le phtalate de diéthyle qui se différencient par leur recuit :

Le premier est celui recuit à 80°C et ne présente pas de structuration particulière : le système polymère/plastifiant forme un mélange quasi-homogène. Ses avantages sont nombreux : très flexible, ses propriétés élastiques sont proches de celles d'une artère, et ses propriétés piézoélectriques sont maintenues. Les expériences *in vitro* ont montré que sa sensibilité aux déformations d'une artère était

de loin supérieure aux autres capteurs réalisés. Cependant, la migration du plastifiant est très élevée lorsque le film est immergé dans une solution biologique ce qui exclut une utilisation telle quelle et renvoie à la nécessité d'un film protecteur.

Le second type de capteur est celui qui a subi un recuit à 138°C permettant de cristalliser la phase β du copolymère et qui mène à un matériau structuré. Ainsi, la migration du plastifiant est considérablement réduite, avec seulement 7% de perte de masse. De plus, la méthode de polarisation électrique du film est grandement facilitée en réduisant à la fois la tension appliquée et la durée du procédé. Cependant, malgré un fort coefficient piézoélectrique, les films ne sont pas suffisamment flexibles pour atteindre les performances offertes par ceux recuits à 80°C. Pour autant, nous avons montré par les expériences *in vitro* que ce type de capteur était tout à fait apte à répondre aux exigences de l'application : détecter une variation de déformation à basses fréquences.

Deux options s'ouvrent donc pour le choix final du type de capteur à développer dans le cadre de futurs travaux :

- Soit opter pour un capteur dont la migration du plastifiant est faible et la polarisation électrique est facilitée mais dont la sensibilité aux déformations est affaiblie par la rigidité du film.
- Soit préférer un capteur dont les propriétés élastiques amènent à une plus grande sensibilité mais dont la migration peut devenir un réel frein à son développement. Il faudra alors dans ce cas mener une étude approfondie pour trouver une barrière de migration adaptée face aux propriétés diffusantes du plastifiant au travers du polymère.

3.7. Conclusion du chapitre

L'objectif de ce chapitre était de démontrer que les films de P(VDF-TrFE) plastifiés et élaborés dans le Chapitre 2 répondaient aux critères pour devenir un capteur de déformation destiné à être intégré sur un organisme vivant. Cela consistait à détecter des variations de déformation d'une véritable artère à de faibles fréquences.

En faisant varier le recuit et la concentration en plastifiant, trois types de capteurs ont été réalisés et testés *in vitro* afin de comparer leur efficacité en fonction de leurs propriétés mécaniques et piézoélectriques. Nous concluons tout d'abord que tous les capteurs fonctionnent dans une gamme de fréquences basses (1 - 6,7Hz) qui couvrent les fréquences physiologiques humaines (1 - 3,5Hz). Ils sont également sensibles à une variation de déformation de l'artère soumise à une occlusion. Enfin, nous pouvons affirmer de manière indiscutable que plus le capteur est flexible, meilleure est sa performance. Parmi nos trois dispositifs, celui constitué de P(VDF-TrFE)/17wt%DEP et recuit à 80°C génère la tension la plus élevée quelle que soit la fréquence et ce malgré un coefficient piézoélectrique

3 fois plus faible. C'est donc naturellement que ce capteur a été retenu pour les expériences *in vivo*, réalisées sur un rat.

D'une part, malgré les fluctuations physiologiques des courbes tension-temps enregistrées *in vivo*, la pureté spectrale en fréquence valide la capacité du capteur à s'intégrer sur un système vivant. D'autre part, la vasoconstriction de l'artère suite à une injection d'adrénaline est très bien détectée grâce à la variation de l'amplitude de la tension générée par le dispositif, confirmant le haut potentiel de celui-ci pour le champ d'applications visé.

Enfin, le phénomène de migration des phtalates hors du polymère plastifié étant bien connu, nous l'avons évalué par la méthode d'extraction. Cette étude a pointé une difficulté pour les applications en milieux biologiques. Même si il a été montré que la migration est considérablement réduite par la cristallisation du polymère, une étude plus approfondie des phénomènes de diffusion doit être menée dans de futurs travaux afin de proposer une couche protectrice contre la migration du plastifiant. Mais les avancées récentes dans le domaine des barrières de diffusion pour les phtalates permettent d'être optimiste.

Conclusion générale et perspectives

Le suivi continu de la santé d'un patient porteur d'une prothèse vasculaire ou atteint de maladies cardiovasculaires est le sujet d'une attention de plus en plus centrale ces dernières années. Des phénomènes tels que l'anévrisme (dilatation d'une artère) ou l'athérome (épaississement et rétrécissement) provoquent de graves maladies aux conséquences dramatiques. Des opérations chirurgicales, typiquement des pontages, permettent d'allonger la vie d'un patient mais ne garantissent pas une guérison. En effet, des déchirures ou de nouvelles occlusions peuvent apparaître avec les conséquences potentiellement létales. Un dispositif, comme un capteur de déformation, capable de détecter ces anomalies pourrait prévenir un grand nombre d'accidents et améliorer la qualité de soin du patient.

C'est dans ce cadre que nous avons défini l'**objectif** de ce travail de thèse : **élaborer un matériau piézoélectrique qui sera l'élément sensible d'un capteur de déformation de tissus biologiques**. Durant ces trois années de thèse, un large spectre scientifique a été balayé. D'une part, en travaillant sur l'aspect « matériau », comprenant à la fois son élaboration, en partant d'un polymère sous forme de poudre jusqu'à la réalisation de films piézoélectriques fonctionnels, et la caractérisation complète de ses propriétés physiques principales. D'autre part, en travaillant sur l'aspect « capteur pour le vivant », en démontrant tout le potentiel du matériau piézoélectrique réalisé pour détecter une déformation d'une artère au travers d'expériences *in vitro* et *in vivo*. Ceci a d'ailleurs permis d'engager une nouvelle collaboration avec le Dr Grégory Pourié du laboratoire nGERE de l'INSERM (UMR n°954) afin d'associer nos compétences en physique et chimie des matériaux à celles du monde biologique.

Afin de préciser le cadre de ce projet, nous avons fait l'état de l'art de l'ensemble des dispositifs piézoélectriques pour le système cardiovasculaire, ce qui nous a permis d'établir un cahier des charges. Afin de répondre à l'objectif visé, le matériau élaboré devrait :

- Posséder des propriétés mécaniques proches de celles d'une artère, afin que ses déformations soient idéalement transmises au capteur fixé sur celle-ci et permettre une réponse piézoélectrique optimale.
- Maintenir des propriétés piézoélectriques suffisantes pour prétendre à l'application visée.
- Être biocompatible.

Si le choix du copolymère piézoélectrique P(VDF-TrFE) s'est avéré évident en raison de sa biocompatibilité, de sa flexibilité initiale et de toutes les compétences de l'équipe acquises ces dernières années concernant sa mise en forme, sa polarisation et sa caractérisation, cela n'a pas été le cas pour choisir l'additif devant l'assouplir davantage. Une recherche bibliographique a été menée afin

de choisir le meilleur additif. Finalement, c'est un plastifiant, le phtalate de diéthyle (DEP), qui a été retenu en raison de sa capacité à rendre plus flexible les polymères (par définition du plastifiant), mais aussi de son intégration facile au procédé d'élaboration de films, de son bas coût et surtout de sa non-toxicité.

La fabrication de films de P(VDF-TrFE) plastifiés jusqu'à 50% en masse de DEP a été réalisée selon les techniques de spin-coating et d'enduction. La polarisation électrique a été effectuée sous haute tension par deux méthodes. Si le banc de polarisation par décharge Corona (dite « sans contact ») était déjà en place et la technique maîtrisée au sein de l'équipe, ce n'était pas le cas de la méthode dite « avec contact » acquise au cours de la thèse. Il a donc fallu maîtriser cette nouvelle technique et définir un protocole adapté à nos échantillons.

Une étude complète des propriétés mécaniques, ferroélectriques, piézoélectriques, thermiques, cristallines et morphologiques a été menée en fonction de la concentration en plastifiant introduit dans la solution de départ et de la température de recuit des films. L'objectif scientifique était, au-delà de satisfaire le cahier des charges, d'apporter une meilleure compréhension sur la relation entre la structuration du système polymère/plastifiant et les propriétés globales du matériau. La compréhension de la structuration d'un matériau est essentielle si l'on souhaite améliorer ses procédés d'élaboration et cette étude avait commencé dès mon stage de Master 2, où nous avons étudié l'influence des ultrasons sur la taille du rayon hydrodynamique du P(VDF-TrFE) dissous dans un solvant organique [3]. La mise en évidence d'un mécanisme d'érosion et de contraction de la structure cœur-coquille du polymère dissous a ouvert la porte à des perspectives d'optimisation du procédé de dispersion de nanoparticules, une étape clé dans la réalisation de films nanocomposites. Dans ce travail de thèse, l'étude de la structuration de films solides de P(VDF-TrFE) plastifié apporte des perspectives concrètes pour faciliter le procédé de polarisation qui est primordial dans la fabrication de films piézoélectriques fonctionnels.

En tirant parti des conclusions de cette étude du matériau, différents types de films piézoélectriques ont été sélectionnés pour réaliser des capteurs, qui ont été testés lors d'expériences *in vitro* et *in vivo*. Les objectifs étaient de démontrer leur bon fonctionnement à basses fréquences, couvrant le domaine des fréquences cardiaques humaines (1-3.5Hz), et leur sensibilité à la déformation d'une véritable artère. Ces objectifs ont été largement atteints puisqu'ils ont été réalisés sur des artères aux diamètres nettement inférieurs à ceux des artères dont l'application visée fait l'objet.

Ces succès ont été obtenus grâce à la maîtrise de l'assouplissement du P(VDF-TrFE) à l'aide du plastifiant DEP. Mais la migration des phtalates hors du polymère hôte est un phénomène classique pouvant notamment conduire au cours du temps à une perte importante des propriétés qu'ils apportent. N'ayant pas observé ce phénomène en conditions sèches, nous avons fait une étude de la migration du DEP dans des films de P(VDF-TrFE) immergés dans une solution biologique à 37°C, et pu constater effectivement une migration importante pour un certain type de film. En combinant ces résultats avec

l'étude de la structuration du matériau, nous proposons quelques perspectives pour la suite de ce travail afin de s'affranchir de ce phénomène.

Le fruit de ce travail de thèse est l'apport d'un certain nombre de connaissances scientifiques et d'avancées technologiques. Nous avons ainsi montré que :

- La proportion de la phase cristalline piézoélectrique β est constante avec l'introduction de plastifiant. Celui-ci ne perturbe pas la transition de la phase amorphe vers la phase ferroélectrique β .
- Des propriétés essentielles du matériau telles que la polarisation rémanente et le coefficient piézoélectrique des films sont néanmoins améliorées par l'introduction du plastifiant, jusqu'à une concentration seuil. Notre interprétation est que grâce à ses propriétés lubrifiantes, les cristallites du copolymère s'orientent plus facilement et en plus grand nombre. Au-delà, de la concentration seuil, le plastifiant écran le champ électrique et la polarisation rémanente décroît.
- La structuration du système polymère/plastifiant dépend de la température de recuit, et plus précisément de la cristallisation du polymère. On distingue deux types de films, dont les propriétés sont intimement liées à leur structuration. Le premier, avant cristallisation (recuit à 80°C), est constitué d'un mélange quasi-homogène de polymère et de plastifiant. Le second, après cristallisation (recuit à 138°C), possède une structuration particulière pour laquelle on observe une démixtion du plastifiant qui se concentre dans des agrégats à l'intérieur de la matrice.
- L'assouplissement du P(VDF-TrFE) est particulièrement efficace pour un film non structuré par la cristallisation, malgré une anti-plastification observée à faible concentration en DEP. La diminution du module de Young jusqu'à 65% semble suivre une loi de mélange pour atteindre une valeur de 40MPa pour 30wt% de plastifiant, se rapprochant en ordre de grandeur de celui d'une artère (1-4MPa).
- Pour un film structuré par la cristallisation, la plastification a lieu dès une faible concentration de plastifiant introduit mais la diminution du module de Young demeure par la suite très faible (se stabilise autour de 500MPa).

- Lorsque le matériau est structuré, son champ coercitif diminue fortement. Cela induit une diminution de 40% du champ électrique appliqué nécessaire pour polariser des films plastifiés entre 20 et 50wt%DEP.
- Le P(VDF-TrFE) plastifié, dans ses deux formes structurées ou non, remplit le critère de linéarité entre sa déformation et la tension qu'il génère pour prétendre à devenir un capteur. Mieux encore, l'ajout de plastifiant augmente sa déformation élastique, ce qui lui permet d'étirer sa plage de linéarité par rapport à un film sans plastifiant.
- Enroulés autour d'une véritable artère, tous les capteurs élaborés (avec ou sans structuration) génèrent un signal électrique clairement identifiable et exploitable lors de la déformation de l'artère par le passage d'un fluide pulsé à de basses fréquences (1-7Hz), qui couvrent la gamme de fréquences humaines.
- Les capteurs détectent également une variation de déformation de l'artère provoquée par une simulation d'occlusion. La tension générée varie puis revient à sa valeur initiale lorsque l'artère se déforme à nouveau normalement, confirmant la stabilité et l'élasticité du dispositif.
- La variation de fréquence cardiaque et la vasoconstriction d'une artère d'un rat, générées par cardiostimulation, ont été détectées dans des conditions *in vivo*.
- La sensibilité des capteurs dépend de leur flexibilité, et donc de leur structuration. Plus le film est flexible, plus la tension générée sera élevée.

La compréhension de la structuration du système polymère/plastifiant est le point clé des principales conclusions et perspectives de ce travail.

D'une part, le procédé de polarisation électrique du P(VDF-TrFE) est considérablement facilité en termes de temps, de reproductibilité et d'équipement par l'introduction de DEP qui permet la réduction du champ coercitif du P(VDF-TrFE) plastifié structuré. Cela peut constituer un véritable attrait, notamment pour l'industrie, dans la préparation de films piézoélectriques fonctionnels dont la polarisation est une étape clé. De plus, la proportion de P(VDF-TrFE) dans le film peut être ainsi réduite jusqu'à 50wt% tout en obtenant des films avec un coefficient piézoélectrique équivalent voire supérieur. Le copolymère étant onéreux (5000€/kg contre 60€/kg pour le DEP), cette substitution pourrait s'avérer très avantageuse économiquement.

D'autre part, nous avons mis en évidence le potentiel de deux types de capteurs à base de P(VDF-TrFE)/DEP selon leurs différentes propriétés :

- A base de matériau non structuré, le premier type de capteur possède des propriétés mécaniques les plus proches de celles d'une artère, offrant ainsi une sensibilité remarquable à leur déformation. Néanmoins, sa polarisation électrique n'est pas facilitée et la migration du plastifiant en conditions biologiques s'avère importante, le capteur devant être encapsulé.
- A base de matériau structuré avec la formation d'agrégats de plastifiant, le second type de capteur a une plus faible sensibilité vis-à-vis de la déformation d'une artère en raison de sa rigidité. En revanche, sa polarisation est grandement facilitée et la migration du plastifiant est considérablement réduite.

La migration du plastifiant reste un verrou à lever pour cette application. Il est évident que l'une des perspectives de ce travail sera de trouver un film protecteur à ces membranes de P(VDF-TrFE) plastifiées, afin de préserver les propriétés apportées par le plastifiant en empêchant sa migration. Le développement d'une barrière efficace contre la migration est d'ores et déjà une préoccupation majeure de nombreuses équipes de recherche universitaires mais également d'industriels. Ce vif intérêt de la communauté scientifique pour ce sujet et les avancées récentes nous permettent d'envisager avec optimisme le développement d'un film protecteur efficace contre la migration de plastifiant dans un les années futures.

Ce travail de thèse n'est que l'embryon d'un projet global et beaucoup reste encore à faire avant d'obtenir un premier prototype. Un grand nombre d'aspects, listés ci-dessous, méritent d'être étudiés à moyen ou long terme :

- Le remplacement des électrodes en aluminium, rigides, au profit d'un matériau plus souple comme le polymère conducteur PEDOT : PSS.
- Le développement d'un dispositif calibré, qui puisse mesurer une variation de déformation quantifiée.
- La conduite d'une plus large campagne d'expériences *in vivo*, grâce à la collaboration entamée avec le Dr Grégory Pourié et son laboratoire de biologie nGERE de l'INSERM (UMR 954), afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats selon plusieurs paramètres comme le sexe et l'âge de l'individu par exemple.
- Etudier la biocompatibilité du matériau par une évaluation complète de sa toxicité selon des protocoles réglementaires, à travers nos collaborations avec le Biopôle de Nancy et avec l'Ecole de Chirurgie de Nancy.
- Identifier avec des médecins spécialistes du système cardiovasculaire les pathologies spécifiques liées aux variations de déformation d'une artère, pour mieux cibler les applications des matériaux développés.

- Enfin, mettre à contribution l'ensemble des compétences pluridisciplinaires notre équipe de recherche « Micro- et Nanosystèmes » pour étudier la faisabilité d'intégrer des antennes sur le P(VDF-TrFE) pour une communication sans fil dans le but final d'obtenir un capteur sans fil et sans batterie embarquée, totalement implantable et fonctionnel à l'intérieur du corps humain.

A l'image du travail présenté dans ce manuscrit, la réalisation d'un projet tel que celui-ci nécessite de regrouper différents domaines scientifiques : la science des matériaux, la biologie, la médecine ou encore l'électronique. Ce n'est qu'en alliant les compétences de chacun et en créant des collaborations prolifiques qu'un dispositif complet et fonctionnel pourra être amené jusqu'à son industrialisation.

Références

- [1] J. Eschbach, Etude de nanocomposites hybrides en vue d'application dans les microsystèmes : de la synthèse des nanoparticules à l'élaboration de films minces piézoélectriques, Nancy 1, 2009. <http://www.theses.fr/2009NAN10104> (accessed June 26, 2017).
- [2] V.S. Nguyen, Élaboration de films nanocomposites hybrides P(VDF-TrFE)/nanocristaux, et intégration dans des dispositifs microstructurés, Université de Lorraine, 2012. <http://www.theses.fr/2012LORR0075> (accessed September 28, 2017).
- [3] C. Thevenot, B. Vincent, S. Hage-Ali, S. Thomas, D. Rouxel, Dynamic light scattering study of the ultrasonication of P(VDF-TrFE): A new model, *Int. J. Polym. Anal. Charact.* 0 (2017) 1–10. doi:10.1080/1023666X.2017.1362926.
- [4] L. Badie, D. Rouxel, B. Vincent, Capteur piézoélectrique et instrument comportant un tel capteur, 1552487, n.d.
- [5] R.P. Ummer, R. B. C. Thevenot, D. Rouxel, S. Thomas, N. Kalarikkal, Electric, magnetic, piezoelectric and magnetoelectric studies of phase pure (BiFeO₃-NaNbO₃)-(P(VDF-TrFE)) nanocomposite films prepared by spin coating, *RSC Adv.* 6 (2016) 28069–28080. doi:10.1039/C5RA24602D.
- [6] R.P. Ummer, B. Raneesh, C. Thevenot, D. Rouxel, S. Thomas, N. Kalarikkal, Room temperature Magnetic Studies of phase pure (BiFeO₃-NaNbO₃)-(P(VDF-TrFE)) Nanocomposite films prepared by spin coating, *Int. J. Sci. Eng. Res.* 6 (2015).
- [7] C.-C. Chiang, C.-C. K. Lin, M.-S. Ju, An implantable capacitive pressure sensor for biomedical applications, *Sens. Actuators Phys.* 134 (2007) 382–388. doi:10.1016/j.sna.2006.06.007.
- [8] C. Chen, M. Xue, Y. Wen, G. Yao, Y. Cui, F. Liao, Z. Yan, L. Huang, S.A. Khan, M. Gao, T. Pan, H. Zhang, W. Jing, D. Guo, S. Zhang, H. Yao, X. Zhou, Q. Li, Y. Xia, Y. Lin, A Ferroelectric Ceramic/Polymer Composite-Based Capacitive Electrode Array for In Vivo Recordings, *Adv. Healthc. Mater.* (n.d.) n/a-n/a. doi:10.1002/adhm.201700305.
- [9] Flexible and Stretchable Physical Sensor Integrated Platforms for Wearable Human-Activity Monitoring and Personal Healthcare - Trung - 2016 - *Advanced Materials* - Wiley Online Library, (n.d.). <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.201504244/full> (accessed September 28, 2017).
- [10] D. Forchelet, M. Simoncini, A. Arami, A. Bertsch, E. Meurville, K. Aminian, P. Ryser, P. Renaud, Enclosed Electronic System for Force Measurements in Knee Implants, *Sensors.* 14 (2014) 15009–15021. doi:10.3390/s140815009.
- [11] S.K. Ghosh, D. Mandal, Bio-assembled, piezoelectric prawn shell made self-powered wearable sensor for non-invasive physiological signal monitoring, *Appl. Phys. Lett.* 110 (2017) 123701. doi:10.1063/1.4979081.

- [12] Z. Liu, S. Zhang, Y.M. Jin, H. Ouyang, Y. Zou, X.X. Wang, L.X. Xie, Z. Li, Flexible piezoelectric nanogenerator in wearable self-powered active sensor for respiration and healthcare monitoring, *Semicond. Sci. Technol.* 32 (2017) 064004. doi:10.1088/1361-6641/aa68d1.
- [13] C.-X. Liu, J.-W. Choi, An ultra-sensitive nanocomposite pressure sensor patterned in a PDMS diaphragm, in: *Solid-State Sens. Actuators Microsyst. Conf. TRANSDUCERS 2011 16th Int.*, 2011: pp. 2594–2597. doi:10.1109/TRANSDUCERS.2011.5969831.
- [14] Y. Liu, S. Chakrabartty, D.S. Gkinosatis, A.K. Mohanty, N. Lajnef, Multi-walled Carbon Nanotubes/Poly(L-lactide) Nanocomposite Strain Sensor for Biomechanical Implants, in: *IEEE Biomed. Circuits Syst. Conf. 2007 BIOCAS 2007*, 2007: pp. 119–122. doi:10.1109/BIOCAS.2007.4463323.
- [15] C.-X. Liu, J.-W. Choi, An embedded PDMS nanocomposite strain sensor toward biomedical applications, in: *Annu. Int. Conf. IEEE Eng. Med. Biol. Soc. 2009 EMBC 2009*, 2009: pp. 6391–6394. doi:10.1109/IEMBS.2009.5333873.
- [16] C.M. Chang, F.W. Lee, Y.H. Lin, Y.J. Yang, Tunneling piezoresistive tactile sensing array for continuous blood pressure monitoring, in: *2016 IEEE 29th Int. Conf. Micro Electro Mech. Syst. MEMS*, 2016: pp. 169–172. doi:10.1109/MEMSYS.2016.7421585.
- [17] M. Jian, K. Xia, Q. Wang, Z. Yin, H. Wang, C. Wang, H. Xie, M. Zhang, Y. Zhang, Flexible and Highly Sensitive Pressure Sensors Based on Bionic Hierarchical Structures, *Adv. Funct. Mater.* 27 (2017) n/a-n/a. doi:10.1002/adfm.201606066.
- [18] M. Melnykowycz, M. Tschudin, F. Clemens, Piezoresistive Carbon-based Hybrid Sensor for Body-Mounted Biomedical Applications, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 175 (2017) 012006. doi:10.1088/1757-899X/175/1/012006.
- [19] R. Paradiso, G. Loriga, N. Taccini, A wearable health care system based on knitted integrated sensors, *IEEE Trans. Inf. Technol. Biomed.* 9 (2005) 337–344. doi:10.1109/TITB.2005.854512.
- [20] M. Melnykowycz, M. Tschudin, F. Clemens, Piezoresistive Soft Condensed Matter Sensor for Body-Mounted Vital Function Applications, *Sensors*. 16 (2016) 326. doi:10.3390/s16030326.
- [21] S.J.A. Majerus, J. Dunning, J.A. Potkay, K.M. Bogie, Flexible, structured MWCNT/PDMS sensor for chronic vascular access monitoring, in: *2016 IEEE Sens.*, 2016: pp. 1–3. doi:10.1109/ICSENS.2016.7808630.
- [22] V. Mitrakos, L. Macintyre, F.C. Denison, P.J.W. Hands, M.P.Y. Desmulliez, Design, Manufacture and Testing of Capacitive Pressure Sensors for Low-Pressure Measurement Ranges, *Micromachines*. 8 (2017) 41. doi:10.3390/mi8020041.
- [23] A.T. Sepúlveda, F. Fachin, R.G. de Villoria, B.L. Wardle, J.C. Viana, A.J. Pontes, L.A. Rocha, Nanocomposite Flexible Pressure Sensor for Biomedical Applications, *Procedia Eng.* 25 (2011) 140–143. doi:10.1016/j.proeng.2011.12.035.
- [24] N.J. Cleven, J.A. Muntjes, H. Fassbender, U. Urban, M. Gortz, H. Vogt, M. Grafe, T. Götsche, T. Penzkofer, T. Schmitz-Rode, W. Mokwa, A Novel Fully Implantable Wireless Sensor System

- for Monitoring Hypertension Patients, *IEEE Trans. Biomed. Eng.* 59 (2012) 3124–3130. doi:10.1109/TBME.2012.2216262.
- [25] X. Chen, B. Assadsangabi, D. Brox, Y. Hsiang, K. Takahata, A pressure-sensing smart stent compatible with angioplasty procedure and its in vivo testing, in: 2017 IEEE 30th Int. Conf. Micro Electro Mech. Syst. MEMS, 2017: pp. 133–136. doi:10.1109/MEMSYS.2017.7863358.
- [26] C. Dagdeviren, Y. Su, P. Joe, R. Yona, Y. Liu, Y.-S. Kim, Y. Huang, A.R. Damadoran, J. Xia, L.W. Martin, Y. Huang, J.A. Rogers, Conformable amplified lead zirconate titanate sensors with enhanced piezoelectric response for cutaneous pressure monitoring, *Nat. Commun.* 5 (2014) 4496. doi:10.1038/ncomms5496.
- [27] L. Persano, C. Dagdeviren, Y. Su, Y. Zhang, S. Girardo, D. Pisignano, Y. Huang, J.A. Rogers, High performance piezoelectric devices based on aligned arrays of nanofibers of poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene), *Nat. Commun.* 4 (2013) 1633. doi:10.1038/ncomms2639.
- [28] S. Yoon, J.K. Sim, Y.-H. Cho, A Flexible and Wearable Human Stress Monitoring Patch, *Sci. Rep.* 6 (2016). doi:10.1038/srep23468.
- [29] T. Sharma, K. Aroom, S. Naik, B. Gill, J.X.J. Zhang, Flexible Thin-Film PVDF-TrFE Based Pressure Sensor for Smart Catheter Applications, *Ann. Biomed. Eng.* 41 (2012) 744–751. doi:10.1007/s10439-012-0708-z.
- [30] T. Sharma, S.-S. Je, B. Gill, J.X.J. Zhang, Patterning piezoelectric thin film PVDF–TrFE based pressure sensor for catheter application, *Sens. Actuators Phys.* 177 (2012) 87–92. doi:10.1016/j.sna.2011.08.019.
- [31] T. Sharma, J. Langevine, S. Naik, K. Aroom, B. Gill, J.X.J. Zhang, Aligned electrospun PVDF-TrFE nanofibers for flexible pressure sensors on catheter, in: 2013 Transducers Eurosensors XXVII 17th Int. Conf. Solid-State Sens. Actuators Microsyst. TRANSDUCERS EUROSENSORS XXVII, 2013: pp. 422–425. doi:10.1109/Transducers.2013.6626793.
- [32] T. Sharma, S. Naik, J. Langevine, B. Gill, J.X.J. Zhang, Aligned PVDF-TrFE Nanofibers With High-Density PVDF Nanofibers and PVDF Core-Shell Structures for Endovascular Pressure Sensing, *Ieee Trans. Biomed. Eng.* 62 (2015) 188–195. doi:10.1109/TBME.2014.2344052.
- [33] J.A. Potkay, K. Brooks, An Arterial Cuff Energy Scavenger For Implanted Microsystems, in: 2nd Int. Conf. Bioinforma. Biomed. Eng. 2008 ICBBE 2008, 2008: pp. 1580–1583. doi:10.1109/ICBBE.2008.723.
- [34] Z. Zhang, C. Yao, Y. Yu, Z. Hong, M. Zhi, X. Wang, Mesoporous Piezoelectric Polymer Composite Films with Tunable Mechanical Modulus for Harvesting Energy from Liquid Pressure Fluctuation, *Adv. Funct. Mater.* 26 (2016) 6760–6765. doi:10.1002/adfm.201602624.
- [35] C. Chang, V.H. Tran, J. Wang, Y.-K. Fuh, L. Lin, Direct-Write Piezoelectric Polymeric Nanogenerator with High Energy Conversion Efficiency, *Nano Lett.* 10 (2010) 726–731. doi:10.1021/nl9040719.

- [36] X. Cheng, X. Xue, Y. Ma, M. Han, W. Zhang, Z. Xu, H. Zhang, H. Zhang, Implantable and self-powered blood pressure monitoring based on a piezoelectric thinfilm: Simulated, in vitro and in vivo studies, *Nano Energy*. 22 (2016) 453–460. doi:10.1016/j.nanoen.2016.02.037.
- [37] A.B. Joshi, A.E. Kalange, D. Bodas, S.A. Gangal, Simulations of piezoelectric pressure sensor for radial artery pulse measurement, *Mater. Sci. Eng. B*. 168 (2010) 250–253. doi:10.1016/j.mseb.2010.01.012.
- [38] E.K.W. Sim, S. Muskawad, C.-S. Lim, J.H. Yeo, K. Hiang Lim, R.T. Grignani, A. Durrani, G. Lau, C. Duran, Comparison of human and porcine aortic valves, *Clin. Anat.* 16 (2003) 193–196. doi:10.1002/ca.10149.
- [39] Réseau international des autorités de sécurité sanitaire des aliments, BISPHENOL A (BPA) – État actuel des connaissances et actions de l’OMS et de la FAO à l’avenir, (2009). http://www.who.int/foodsafety/fs_management/Note_5_2009_BPA.pdf?ua=1.
- [40] M. Bengisu, *Engineering Ceramics*, Springer Science & Business Media, 2013.
- [41] P. Fulay, *Electronic, Magnetic, and Optical Materials*, CRC Press, 2016.
- [42] H. Ogi, T. Ohmori, N. Nakamura, M. Hirao, Elastic, anelastic, and piezoelectric coefficients of α -quartz determined by resonance ultrasound spectroscopy, *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 053511. doi:10.1063/1.2335684.
- [43] A. Kholkin, B. Jadidian, A. Safari, Ceramics, Piezoelectric and Electrostrictive, in: *Encycl. Smart Mater.*, John Wiley & Sons, Inc., 2002. doi:10.1002/0471216275.esm016.
- [44] A.W. Warner, M. Onoe, G.A. Coquin, Determination of Elastic and Piezoelectric Constants for Crystals in Class (3m), *J. Acoust. Soc. Am.* 42 (1967) 1223–1231. doi:10.1121/1.1910709.
- [45] L.A. Reznichenko, A.V. Turik, E.M. Kuznetsova, V.P. Sakhnenko, Piezoelectricity in NaNbO₃ ceramics, *J. Phys. Condens. Matter*. 13 (2001) 3875. doi:10.1088/0953-8984/13/17/308.
- [46] I. Tomeno, Y. Tsunoda, K. Oka, M. Matsuura, M. Nishi, Lattice dynamics of cubic NaNbO_3 : An inelastic neutron scattering study, *Phys. Rev. B*. 80 (2009) 104101. doi:10.1103/PhysRevB.80.104101.
- [47] Z. Li, M. Grimsditch, X. Xu, S.-K. Chan, The elastic, piezoelectric and dielectric constants of tetragonal PbTiO₃ single crystals, *Ferroelectrics*. 141 (1993) 313–325. doi:10.1080/00150199308223459.
- [48] T. Karaki, K. Yan, T. Miyamoto, M. Adachi, Lead-Free Piezoelectric Ceramics with Large Dielectric and Piezoelectric Constants Manufactured from BaTiO₃ Nano-Powder, *Jpn. J. Appl. Phys.* 46 (2007) L97–L98. doi:10.1143/JJAP.46.L97.
- [49] Z. Li, S. -K. Chan, M.H. Grimsditch, E.S. Zouboulis, The elastic and electromechanical properties of tetragonal BaTiO₃ single crystals, *J. Appl. Phys.* 70 (1991) 7327–7332. doi:10.1063/1.349751.
- [50] P. Gopal, N.A. Spaldin, Polarization, piezoelectric constants, and elastic constants of ZnO, MgO, and CdO, *J. Electron. Mater.* 35 (2006) 538–542. doi:10.1007/s11664-006-0096-y.

- [51] I.B. Kobiakov, Elastic, piezoelectric and dielectric properties of ZnO and CdS single crystals in a wide range of temperatures, *Solid State Commun.* 35 (1980) 305–310. doi:10.1016/0038-1098(80)90502-5.
- [52] H.S. Nalwa, *Ferroelectric Polymers: Chemistry: Physics, and Applications*, CRC Press, 1995.
- [53] C. Halperin, S. Mutchnik, A. Agronin, M. Molotskii, P. Urenski, M. Salai, G. Rosenman, Piezoelectric Effect in Human Bones Studied in Nanometer Scale, *Nano Lett.* 4 (2004) 1253–1256. doi:10.1021/nl049453i.
- [54] E. Fukada, History and recent progress in piezoelectric polymers, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control.* 47 (2000) 1277–1290. doi:10.1109/58.883516.
- [55] A. Selfridge, P.A. Lewin, Wideband spherically focused PVDF acoustic sources for calibration of ultrasound hydrophone probes, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control.* 47 (2000) 1372–1376. doi:10.1109/58.883526.
- [56] F.S. Foster, K.A. Harasiewicz, M.D. Sherar, A history of medical and biological imaging with polyvinylidene fluoride (PVDF) transducers, *Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control IEEE Trans. On.* 47 (2000) 1363–1371.
- [57] M. Åkerfeldt, E. Nilsson, P. Gillgard, P. Walkenström, Textile piezoelectric sensors – melt spun bi-component poly(vinylidene fluoride) fibres with conductive cores and poly(3,4-ethylene dioxothiophene)-poly(styrene sulfonate) coating as the outer electrode, *Fash. Text.* 1 (2014) 1–17. doi:10.1186/s40691-014-0013-6.
- [58] M. Zirkl, A. Sawatdee, U. Helbig, M. Krause, G. Scheipl, E. Kraker, P.A. Ersman, D. Nilsson, D. Platt, P. Bodö, S. Bauer, G. Domann, B. Stadlober, An All-Printed Ferroelectric Active Matrix Sensor Network Based on Only Five Functional Materials Forming a Touchless Control Interface, *Adv. Mater.* 23 (2011) 2069–2074. doi:10.1002/adma.201100054.
- [59] M. Zirkl, G. Scheipl, B. Stadlober, P. Hartmann, M. Haller, C. Rendl, P. Greindl, PyzoFlex: a printed piezoelectric pressure sensing foil for human machine interfaces, in: 2013: pp. 883124–883124–8. doi:10.1117/12.2025235.
- [60] Q. m. Zhang, V. Bharti, G. Kavarnos, Poly(Vinylidene Fluoride) (PVDF) and its Copolymers, in: *Encycl. Smart Mater.*, John Wiley & Sons, Inc., 2002. doi:10.1002/0471216275.esm063.
- [61] D.-W. Kim, G.-G. Lee, B.-E. Park, The ferroelectricity and electrical properties of P(VDF-TrFE) copolymer film, *J. Korean Phys. Soc.* 51 (2007) 719–722.
- [62] L. Gránásy, T. Pusztai, G. Tegze, J.A. Warren, J.F. Douglas, Growth and form of spherulites, *Phys. Rev. E.* 72 (2005) 011605. doi:10.1103/PhysRevE.72.011605.
- [63] V.S. Nguyen, D. Rouxel, M. Meier, B. Vincent, A. Dahoun, S. Thomas, F.D. Dos Santos, Effect of ultrasonication and other processing conditions on the morphology, thermomechanical, and piezoelectric properties of poly(vinylidene difluoride-trifluoroethylene) copolymer films, *Polym. Eng. Sci.* 54 (2014) 1280–1288. doi:10.1002/pen.23670.

- [64] R. Hadji, V.S. Nguyen, B. Vincent, D. Rouxel, F. Bauer, Preparation and Characterization of P(VDF-TrFE)/Al₂O₃ Nanocomposite, *Ieee Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control.* 59 (2012) 163–167. doi:10.1109/TUFFFC.2012.2168.
- [65] V.S. Nguyen, D. Rouxel, B. Vincent, L. Badie, F.D.D. Santos, E. Lamouroux, Y. Fort, Influence of cluster size and surface functionalization of ZnO nanoparticles on the morphology, thermomechanical and piezoelectric properties of P(VDF-TrFE) nanocomposite films, *Appl. Surf. Sci.* 279 (2013) 204–211. doi:10.1016/j.apsusc.2013.04.070.
- [66] V.S. Nguyen, L. Badie, E. Lamouroux, B. Vincent, F.D. Dos Santos, M. Aufray, Y. Fort, D. Rouxel, Nanocomposite piezoelectric films of P(VDF-TrFE)/LiNbO₃, *J. Appl. Polym. Sci.* 129 (2013) 391–396. doi:10.1002/app.38746.
- [67] Y.G. Xiao, M.H. Tang, H.Y. Xu, J. He, Ferroelectric Properties and Leakage Behavior in Poly (Vinylidene Fluoride-Trifluoroethylene) Ferroelectric Thin Films with Additive Diethyl Phthalate, *Integr. Ferroelectr.* 125 (2011) 89–97. doi:10.1080/10584587.2011.574083.
- [68] H. Xu, S. Ni, C. Yang, High polarization levels in poly(vinylidene fluoride–trifluoroethylene) ferroelectric thin films doped with diethyl phthalate, *J. Appl. Polym. Sci.* 88 (2003) 1416–1419. doi:10.1002/app.11690.
- [69] J. Cho, M.S. Joshi, C.T. Sun, Effect of inclusion size on mechanical properties of polymeric composites with micro and nano particles, *Compos. Sci. Technol.* 66 (2006) 1941–1952. doi:10.1016/j.compscitech.2005.12.028.
- [70] P.-E. Bourban, *Matériaux composites à matrice organique: constituants, procédés, propriétés*, PPUR presses polytechniques, 2004.
- [71] F. Su, M. Miao, Effect of MWCNT dimension on the electrical percolation and mechanical properties of poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) based nanocomposites, *Synth. Met.* 191 (2014) 99–103. doi:10.1016/j.synthmet.2014.02.023.
- [72] M.A.S. Azizi Samir, L. Chazeau, F. Alloin, J.-Y. Cavallé, A. Dufresne, J.-Y. Sanchez, POE-based nanocomposite polymer electrolytes reinforced with cellulose whiskers, *Electrochimica Acta.* 50 (2005) 3897–3903. doi:10.1016/j.electacta.2005.02.065.
- [73] W. Helbert, J.Y. Cavallé, A. Dufresne, Thermoplastic nanocomposites filled with wheat straw cellulose whiskers. Part I: Processing and mechanical behavior, *Polym. Compos.* 17 (1996) 604–611. doi:10.1002/pc.10650.
- [74] L. Tang, C. Weder, Cellulose Whisker/Epoxy Resin Nanocomposites, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2 (2010) 1073–1080. doi:10.1021/am900830h.
- [75] J. Bras, M.L. Hassan, C. Bruzesse, E.A. Hassan, N.A. El-Wakil, A. Dufresne, Mechanical, barrier, and biodegradability properties of bagasse cellulose whiskers reinforced natural rubber nanocomposites, *Ind. Crops Prod.* 32 (2010) 627–633. doi:10.1016/j.indcrop.2010.07.018.

- [76] A.P. Mathew, K. Oksman, M. Sain, Mechanical properties of biodegradable composites from poly lactic acid (PLA) and microcrystalline cellulose (MCC), *J. Appl. Polym. Sci.* 97 (2005) 2014–2025. doi:10.1002/app.21779.
- [77] R.K. Layek, S. Samanta, D.P. Chatterjee, A.K. Nandi, Physical and mechanical properties of poly(methyl methacrylate) -functionalized graphene/poly(vinylidene fluoride) nanocomposites: Piezoelectric β polymorph formation, *Polymer*. 51 (2010) 5846–5856. doi:10.1016/j.polymer.2010.09.067.
- [78] C. Fang, S. Yang, X. Zhao, P. Du, J. Xiong, Electrospun montmorillonite modified poly(vinylidene fluoride) nanocomposite separators for lithium-ion batteries, *Mater. Res. Bull.* 79 (2016) 1–7. doi:10.1016/j.materresbull.2016.02.015.
- [79] R. Liepins, Some observations on internal plasticization of polyvinyl chloride, *Polym. Eng. Sci.* 9 (1969) 86–89. doi:10.1002/pen.760090203.
- [80] E.H. IMMERGUT, H.F. MARK, Principles of Plasticization, in: *Plast. Plast. Process.*, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1965: pp. 1–26. doi:10.1021/ba-1965-0048.ch001.
- [81] C. Wilkes, J. Summers, C. Daniels, *PVC Handbook*, Hanser Publishers, 2005. http://www.hanserpublications.com/SampleChapters/9781569903797_9781569903797_PVC%20Handbook_Wilkes%20et%20al.pdf.
- [82] M. Rahman, C.S. Brazel, The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges, *Prog. Polym. Sci.* 29 (2004) 1223–1248. doi:10.1016/j.progpolymsci.2004.10.001.
- [83] J. Green, A Review of Phosphorus-Containing Flame Retardants, *J. Fire Sci.* 10 (1992) 470–487. doi:10.1177/073490419201000602.
- [84] HallStar Compagny, The function and selection of ester plasticizers, (n.d.). <https://www.hallstar.com/webfoo/wp-content/uploads/The-Function-Selection-Ester-Plasticizers.pdf>.
- [85] C.M. Hansen, *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook*, Second Edition, CRC Press, 2007.
- [86] T.M. Letcher, *Thermodynamics, Solubility and Environmental Issues*, Elsevier, 2007.
- [87] S.M. Burkinshaw, *Physico-chemical Aspects of Textile Coloration*, John Wiley & Sons, 2016.
- [88] A. Bottino, G. Capannelli, S. Munari, A. Turturro, Solubility parameters of poly(vinylidene fluoride), *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 26 (1988) 785–794. doi:10.1002/polb.1988.090260405.
- [89] J.J. Michels, A.J.J.M. van Breemen, K. Usman, G.H. Gelinck, Liquid phase demixing in ferroelectric/semiconducting polymer blends: An experimental and theoretical study, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 49 (2011) 1255–1262. doi:10.1002/polb.22289.

- [90] J. Choi, S.-Y. Kwak, Hyperbranched Poly(ϵ -caprolactone) as a Nonmigrating Alternative Plasticizer for Phthalates in Flexible PVC, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 3763–3768. doi:10.1021/es062715t.
- [91] E.M. Kampouris, The migration of plasticizers into petroleum oils, *Eur. Polym. J.* 11 (1975) 705–710. doi:10.1016/0014-3057(75)90127-5.
- [92] L. Richter, S. Biedermann-Brem, T.J. Simat, K. Grob, Internal bags with barrier layers for foods packed in recycled paperboard: recent progress, *Eur. Food Res. Technol.* 239 (2014) 215–225. doi:10.1007/s00217-014-2208-x.
- [93] Directive 2007/19/CE de la commission du 2 Avril 2007, (2007). http://www.contactalimentaire.com/fileadmin/ImageFichier_Archive/contact_alimentaire/Fichiers_Documents/Directives/dir_2007-19conso.pdf.
- [94] E.A. Field, C.J. Price, R.B. Sleet, J.D. George, M.C. Marr, C.B. Myers, B.A. Schwetz, R.E. Morrissey, Developmental toxicity evaluation of diethyl and dimethyl phthalate in rats, *Teratology.* 48 (1993) 33–44. doi:10.1002/tera.1420480107.
- [95] A.M. Api, Toxicological profile of diethyl phthalate: a vehicle for fragrance and cosmetic ingredients, *Food Chem. Toxicol.* 39 (2001) 97–108. doi:10.1016/S0278-6915(00)00124-1.
- [96] US EPA, Toxicity and exposure assessment for children's health, (2007). https://cfpub.epa.gov/si/si_public_record_Report.cfm?dirEntryId=74761.
- [97] M.P. Scott, M. Rahman, C.S. Brazel, Application of ionic liquids as low-volatility plasticizers for PMMA, *Eur. Polym. J.* 39 (2003) 1947–1953. doi:10.1016/S0014-3057(03)00129-0.
- [98] U. Singh, M.M. Dar, A.A. Hashmi, Dendrimers: synthetic strategies, properties and applications, *Orient. J. Chem.* 30 (2014) 911–922.
- [99] C. Gao, D. Yan, Hyperbranched polymers: from synthesis to applications, *Prog. Polym. Sci.* 29 (2004) 183–275. doi:10.1016/j.progpolymsci.2003.12.002.
- [100] P.L. Carr, G.R. Davies, W.J. Feast, N.M. Stainton, I.M. Ward, Dielectric and mechanical characterization of aryl ester dendrimer/PET blends, *Polymer.* 37 (1996) 2395–2401. doi:10.1016/0032-3861(96)85351-1.
- [101] B.M. Tande, N.J. Wagner, Y.H. Kim, Poly(propylene imine) dendrimers as plasticizers for polyvinyl chloride, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 45 (2007) 1970–1975. doi:10.1002/polb.21230.
- [102] H. Ghanbari, B.G. Cousins, A.M. Seifalian, A Nanocage for Nanomedicine: Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS), *Macromol. Rapid Commun.* 32 (2011) 1032–1046. doi:10.1002/marc.201100126.
- [103] J. Gao, Y. Du, C. Dong, Rheological behavior and mechanical properties of PVC/MAP-POSS nanocomposites, *Polym. Compos.* 31 (2010) 1822–1827. doi:10.1002/pc.20974.
- [104] S.-W. Kuo, F.-C. Chang, POSS related polymer nanocomposites, *Prog. Polym. Sci.* 36 (2011) 1649–1696. doi:10.1016/j.progpolymsci.2011.05.002.

- [105] F. Zeng, Y. Sun, Y. Zhou, Q. Li, Molecular simulations of the miscibility in binary mixtures of PVDF and POSS compounds, *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* 17 (2009) 075002. doi:10.1088/0965-0393/17/7/075002.
- [106] F. Zeng, Y. Sun, Y. Zhou, Q. Li, A molecular dynamics simulation study to investigate the elastic properties of PVDF and POSS nanocomposites, *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* 19 (2011) 025005. doi:10.1088/0965-0393/19/2/025005.
- [107] J.N. Martins, T.S. Bassani, R.V.B. Oliveira, Morphological, viscoelastic and thermal properties of poly(vinylidene Fluoride)/POSS nanocomposites, *Mater. Sci. Eng. C.* 32 (2012) 146–151. doi:10.1016/j.msec.2011.10.009.
- [108] E.S. Cozza, O. Monticelli, O. Cavalleri, E. Marsano, Preparation, characterization, and properties of nanofibers based on poly(vinylidene fluoride) and polyhedral oligomeric silsesquioxane, *Polym. Adv. Technol.* 23 (2012) 1252–1257. doi:10.1002/pat.2037.
- [109] Y. Liu, Y. Sun, F. Zeng, Y. Chen, Q. Li, B. Yu, W. Liu, Morphology, crystallization, thermal, and mechanical properties of poly(vinylidene fluoride) films filled with different concentrations of polyhedral oligomeric silsesquioxane, *Polym. Eng. Sci.* 53 (2013) 1364–1373. doi:10.1002/pen.23398.
- [110] S.Y. Soong, R.E. Cohen, M.C. Boyce, A.D. Mulliken, Rate-Dependent Deformation Behavior of POSS-Filled and Plasticized Poly(vinyl chloride), *Macromolecules.* 39 (2006) 2900–2908. doi:10.1021/ma052736s.
- [111] W. Zhou, S. Yuan, L. Tan, Y. Chen, Y. Huang, Crystallization, morphology, and mechanical properties of poly(butylene succinate)/poly(ethylene oxide)-polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposites, *Polym. Eng. Sci.* 52 (2012) 2063–2070. doi:10.1002/pen.23160.
- [112] J.I.S. Yoshihiko Takase, Effect of tricresyl phosphate doping on the remanent polarization in uniaxially oriented poly(vinylidene fluoride) films, *Macromolecules.* 23 (1990). doi:10.1021/ma00204a042.
- [113] C.-H. Du, Y.-Y. Xu, B.-K. Zhu, Plasticizer effect of dibutyl phthalate on the morphology and mechanical properties of hard elastic poly(vinylidene fluoride) fibers, *J. Appl. Polym. Sci.* 114 (2009) 3645–3651. doi:10.1002/app.30105.
- [114] B.A. Newman, K.G. Kim, J.I. Scheinbeim, Effect of water content on the piezoelectric properties of nylon 11 and nylon 7, *J. Mater. Sci.* 25 (1990) 1779–1783. doi:10.1007/BF01045384.
- [115] J.-F. Capsal, J. Galineau, M. Lallart, P.-J. Cottinet, D. Guyomar, Plasticized relaxor ferroelectric terpolymer: Toward giant electrostriction, high mechanical energy and low electric field actuators, *Sens. Actuators Phys.* 207 (2014) 25–31. doi:10.1016/j.sna.2013.12.008.
- [116] D.L. Winsor, J.I. Scheinbeim, B.A. Newman, Study of a plasticized-unoriented P(VF₂/VF₃) (73/27 mol%) copolymer. I. The effects of crystallization conditions on morphology, physical,

- and thermal properties, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 37 (1999) 19–28. doi:10.1002/(SICI)1099-0488(19990101)37:1<19::AID-POLB2>3.0.CO;2-W.
- [117] C. Baur, J.R. DiMaio, E. McAllister, R. Hossini, E. Wagener, J. Ballato, S. Priya, A. Ballato, D.W. Smith, Enhanced piezoelectric performance from carbon fluoropolymer nanocomposites, *J. Appl. Phys.* 112 (2012) 124104. doi:10.1063/1.4768923.
- [118] F.N.M. John S. Dodds, Piezoelectric nanocomposite sensors assembled using zinc oxide nanoparticles and poly(vinylidene fluoride), *Smart Struct. Syst.* 12 (2013). doi:10.12989/sss.2013.12.1.055.
- [119] J.W. Lee, Y. Takase, B.A. Newman, J.I. Scheinbeim, Effect of annealing on the ferroelectric behavior of nylon - 11 and nylon - 7, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 29 (1991) 279–286. doi:10.1002/polb.1991.090290303.
- [120] J.I. Scheinbeim, S.C. Mathur, B.A. Newman, Field-induced dipole reorientation and piezoelectricity in heavily plasticized nylon 11 films, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 24 (1986) 1791–1803. doi:10.1002/polb.1986.090240814.
- [121] S.C. Mathur, B.A. Newman, J.I. Scheinbeim, Piezoelectricity in uniaxially stretched and plasticized nylon 11 films, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 26 (1988) 447–458. doi:10.1002/polb.1988.090260217.
- [122] S.C. Mathur, A. Sent, B.A. Newman, J.I. Scheinbeim, Effects of plasticization on the piezoelectric properties of nylon 11 films, *J. Mater. Sci.* 23 (1988) 977–981. doi:10.1007/BF01153997.
- [123] J.A. Giacometti, O.N. Oliveira, Corona charging of polymers, *IEEE Trans. Electr. Insul.* 27 (1992) 924–943. doi:10.1109/14.256470.
- [124] J.S. Chang, P.A. Lawless, T. Yamamoto, Corona discharge processes, *IEEE Trans. Plasma Sci.* 19 (1991) 1152–1166. doi:10.1109/27.125038.
- [125] X.X. Wang, K.H. Lam, X.G. Tang, H.L.W. Chan, Dielectric characteristics and polarization response of lead-free ferroelectric (Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO₃-P(VDF-TrFE) 0–3 composites, *Solid State Commun.* 130 (2004) 695–699. doi:10.1016/j.ssc.2004.03.020.
- [126] S.P. Mishra, *A Text Book of Fibre Science and Technology*, New Age International, 2000.
- [127] C. Du, B.-K. Zhu, Y.-Y. Xu, Effects of stretching on crystalline phase structure and morphology of hard elastic PVDF fibers, *J. Appl. Polym. Sci.* 104 (2007) 2254–2259. doi:10.1002/app.25635.
- [128] D. Rouxel, C. Thevenot, V.S. Nguyen, B. Vincent, Chapter 12 - Brillouin spectroscopy of polymer nanocomposites, in: *Spectrosc. Polym. Nanocomposites*, William Andrew Publishing, 2016; pp. 362–392. doi:10.1016/B978-0-323-40183-8.00012-4.
- [129] M.V. Fernandez, A. Suzuki, A. Chiba, Study of annealing effects on the structure of vinylidene fluoride-trifluoroethylene copolymers using WAXS and SAXS, *Macromolecules.* 20 (1987) 1806–1811. doi:10.1021/ma00174a018.

- [130] A. California, V.F. Cardoso, C.M. Costa, V. Sencadas, G. Botelho, J.L. Gómez-Ribelles, S. Lanceros-Mendez, Tailoring porous structure of ferroelectric poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) by controlling solvent/polymer ratio and solvent evaporation rate, *Eur. Polym. J.* 47 (2011) 2442–2450. doi:10.1016/j.eurpolymj.2011.10.005.
- [131] T. Kajiyama, N. Khuwattanasil, A. Takahara, Electric field induced structural change for poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene) ultrathin films studied by scanning Maxwell stress microscope, *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct. Process. Meas. Phenom.* 16 (1998) 121–124. doi:10.1116/1.589765.
- [132] Q. Jiang, C.C. Yang, J.C. Li, Size-Dependent Melting Temperature of Polymers, *Macromol. Theory Simul.* 12 (2003) 57–60. doi:10.1002/mats.200390003.
- [133] P.B. Messersmith, E.P. Giannelis, Synthesis and barrier properties of poly(ϵ -caprolactone)-layered silicate nanocomposites, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* 33 (1995) 1047–1057. doi:10.1002/pola.1995.080330707.
- [134] K.C. Kao, *Dielectric Phenomena in Solids*, Academic Press, 2004.
- [135] S.J. Guerrero, Antiplasticization and crystallinity in poly(vinyl chloride), *Macromolecules.* 22 (1989) 3480–3485. doi:10.1021/ma00198a046.
- [136] M. Shuster, M. Narkis, A. Siegmann, Polymeric antiplasticization of polycarbonate with polycaprolactone, *Polym. Eng. Sci.* 34 (1994) 1613–1618. doi:10.1002/pen.760342106.
- [137] Y.P. Chang, A. Abd Karim, C.C. Seow, Interactive plasticizing–antiplasticizing effects of water and glycerol on the tensile properties of tapioca starch films, *Food Hydrocoll.* 20 (2006) 1–8. doi:10.1016/j.foodhyd.2005.02.004.
- [138] S. Gaudin, D. Lourdin, D. Le Botlan, J.L. Ilari, P. Colonna, Plasticisation and Mobility in Starch-Sorbitol Films, *J. Cereal Sci.* 29 (1999) 273–284. doi:10.1006/jcrs.1999.0236.
- [139] A. Karimi, M. Navidbakhsh, A. Shojaei, S. Faghihi, Measurement of the uniaxial mechanical properties of healthy and atherosclerotic human coronary arteries, *Mater. Sci. Eng. C.* 33 (2013) 2550–2554. doi:10.1016/j.msec.2013.02.016.
- [140] S.Y. Soong, R.E. Cohen, M.C. Boyce, W. Chen, The effects of thermomechanical history and strain rate on antiplasticization of PVC, *Polymer.* 49 (2008) 1440–1443. doi:10.1016/j.polymer.2008.02.001.
- [141] D. Attias, B. Besse, N. Lellouche, *Medecine KB, Cardiologie vasculaire*, VG Editions, 2013.
- [142] Athérosclérose, (n.d.). <https://www.sante-sur-le-net.com/maladies/cardiologie/atherosclerose/>.
- [143] A. Karimi, M. Navidbakhsh, M. Alizadeh, A. Shojaei, A comparative study on the mechanical properties of the umbilical vein and umbilical artery under uniaxial loading, *Artery Res.* 8 (2014) 51–56. doi:10.1016/j.artres.2014.02.001.
- [144] L. Sherwood, *Physiologie humaine*, De Boeck Superieur, 2015.
- [145] ASTM D1239-98, (n.d.).
- [146] ASTM D5227-95, (n.d.).

- [147] ASTM D2222-94, (n.d.).
- [148] M. Hedenqvist, U.W. Gedde, Diffusion of small-molecule penetrants in semicrystalline polymers, *Prog. Polym. Sci.* 21 (1996) 299–333. doi:10.1016/0079-6700(95)00022-4.
- [149] A. Feigenbaum, P. Dole, S. Aucejo, D. Dainelli, C.D.L.C. Garcia, T. Hankemeier, Y. N'gono, C.D. Papaspyrides, P. Paseiro, S. Pastorelli, S. Pavlidou, P.Y. Pennarun, P. Saillard, L. Vidal, O. Vitrac, Y. Voulzatis, Functional barriers: Properties and evaluation, *Food Addit. Contam.* 22 (2005) 956–967. doi:10.1080/02652030500227776.
- [150] M. Zurfluh, M. Biedermann, K. Grob, Simulation of the migration of mineral oil from recycled paperboard into dry foods by Tenax®, *Food Addit. Contam. Part A.* 30 (2013) 909–918. doi:10.1080/19440049.2013.790089.
- [151] Y. Zhong, S. Liu, C. Huang, X. Li, L. Chen, L. Li, J. Zhu, Effect of amylose/amylopectin ratio of esterified starch-based films on inhibition of plasticizer migration during microwave heating, *Food Control.* 82 (2017) 283–290. doi:10.1016/j.foodcont.2017.06.038.
- [152] M. de F. Poças, J.C. Oliveira, J.R. Pereira, R. Brandsch, T. Hogg, Modelling migration from paper into a food simulant, *Food Control.* 22 (2011) 303–312. doi:10.1016/j.foodcont.2010.07.028.
- [153] P. Dole, A.E. Feigenbaum, C.D.L. Cruz, S. Pastorelli, P. Paseiro, T. Hankemeier, Y. Voulzatis, S. Aucejo, P. Saillard, C. Papaspyrides, Typical diffusion behaviour in packaging polymers – application to functional barriers, *Food Addit. Contam.* 23 (2006) 202–211. doi:10.1080/02652030500373661.
- [154] V. Guazzotti, A. Marti, L. Piergiovanni, S. Limbo, Bio-based coatings as potential barriers to chemical contaminants from recycled paper and board for food packaging, *Food Addit. Contam. Part A.* 31 (2014) 402–413. doi:10.1080/19440049.2013.869360.
- [155] N.N. Reddy, Y.M. Mohan, K. Varaprasad, S. Ravindra, K. Vimala, K.M. Raju, Surface treatment of plasticized poly(vinyl chloride) to prevent plasticizer migration, *J. Appl. Polym. Sci.* 115 (2010) 1589–1597. doi:10.1002/app.31157.
- [156] X. Li, Y. Xiao, B. Wang, Y. Tang, Y. Lu, C. Wang, Effects of poly(1,2-propylene glycol adipate) and nano-CaCO₃ on DOP migration and mechanical properties of flexible PVC, *J. Appl. Polym. Sci.* 124 (2012) 1737–1743. doi:10.1002/app.35183.
- [157] M.C. Barreto, J. Borris, M. Thomas, R. Hänsel, M. Stoll, C.-P. Klages, Reduction of Plasticizer Leaching from PVC by Barrier Coatings Deposited Using DBD Processes at Atmospheric Pressure, *Plasma Process. Polym.* 9 (2012) 1208–1214. doi:10.1002/ppap.201200005.
- [158] S. Biedermann-Brem, M. Biedermann, K. Grob, Required barrier efficiency of internal bags against the migration from recycled paperboard packaging into food: a benchmark, *Food Addit. Contam. Part A.* 33 (2016) 725–740. doi:10.1080/19440049.2016.1160744.
- [159] M. Biedermann, J.-E. Ingenhoff, M. Zurfluh, L. Richter, T. Simat, A. Harling, W. Altkofer, R. Helling, K. Grob, Migration of mineral oil, photoinitiators and plasticisers from recycled

- paperboard into dry foods: a study under controlled conditions, *Food Addit. Contam. Part A*. 30 (2013) 885–898. doi:10.1080/19440049.2013.786189.
- [160] S. Biedermann-Brem, K. Grob, Barriers Against the Migration from Recycled Paperboard into Food: Measuring Efficiency by Surrogate Components, *Packag. Technol. Sci.* 27 (2014) 713–726. doi:10.1002/pts.2062.
- [161] R. Ito, F. Seshimo, Y. Haishima, C. Hasegawa, K. Isama, T. Yagami, K. Nakahashi, H. Yamazaki, K. Inoue, Y. Yoshimura, K. Saito, T. Tsuchiya, H. Nakazawa, Reducing the migration of di-2-ethylhexyl phthalate from polyvinyl chloride medical devices, *Int. J. Pharm.* 303 (2005) 104–112. doi:10.1016/j.ijpharm.2005.07.009.
- [162] Lakshmi, Jayakrishnan, Migration Resistant, Blood-Compatible Plasticized Polyvinyl Chloride for Medical and Related Applications, *Artif. Organs*. 22 (1998) 222–229. doi:10.1046/j.1525-1594.1998.06124.x.
- [163] PVC membrane with reduced plasticizer migration, US9428912 B2, n.d. <http://www.google.com/patents/US9428912> (accessed September 14, 2017).

Annexe 1 : Spectres de diffraction complémentaires

Les figures 1 et 2 ci-dessous sont relatives à la section 2.4.1 « Conservation de la phase piézoélectrique β », page 72.

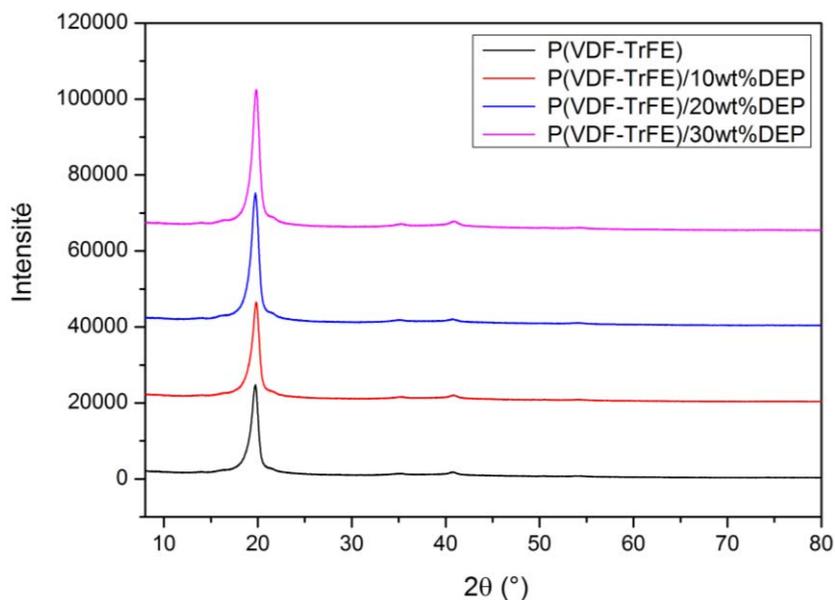


Figure 1 : Spectres de diffraction des films de P(VDF-TrFE) plastifiés à différentes concentrations de DEP et recuits à 138°C

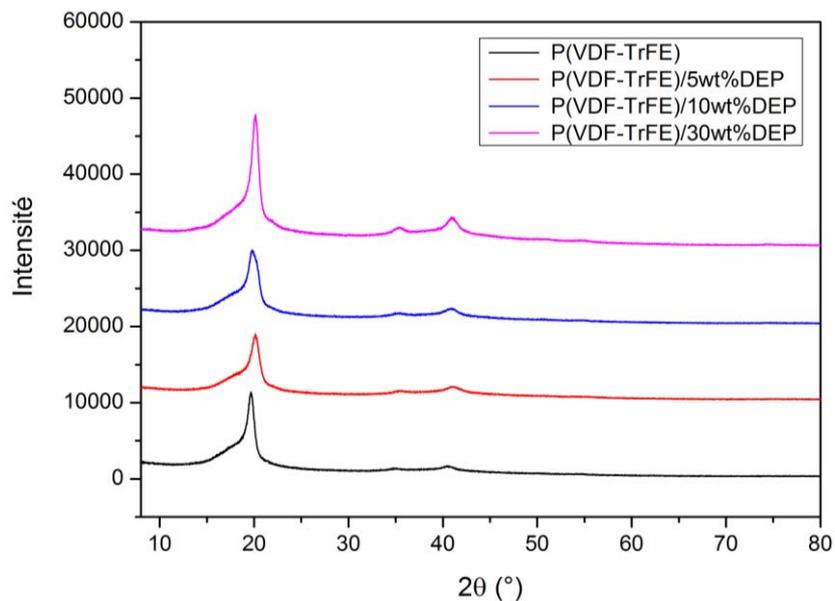


Figure 2 : Spectres de diffraction des films de P(VDF-TrFE) plastifiés à différentes concentrations de DEP et recuits à 80°C

Annexe 2 : Thermogrammes complémentaires issues des mesures

DSC

Les figures 3 et 4 ci-dessous sont relatives à la section 2.4.2 « Tailles des cristallites et température de Curie », page 73.

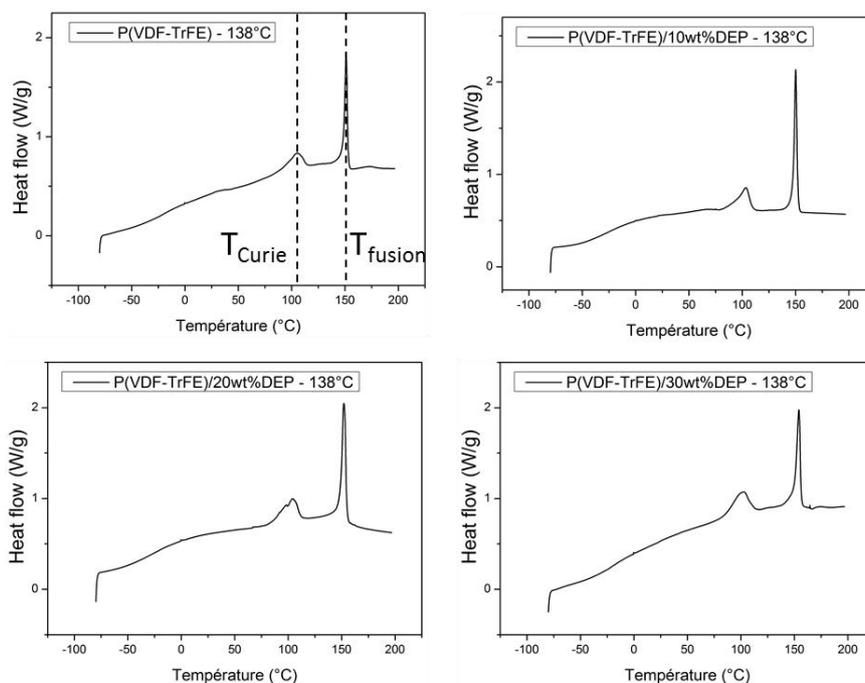


Figure 3 : Thermogrammes relatifs aux films de P(VDF-TrFE) plastifiés à différentes concentration et recuits à 138°C

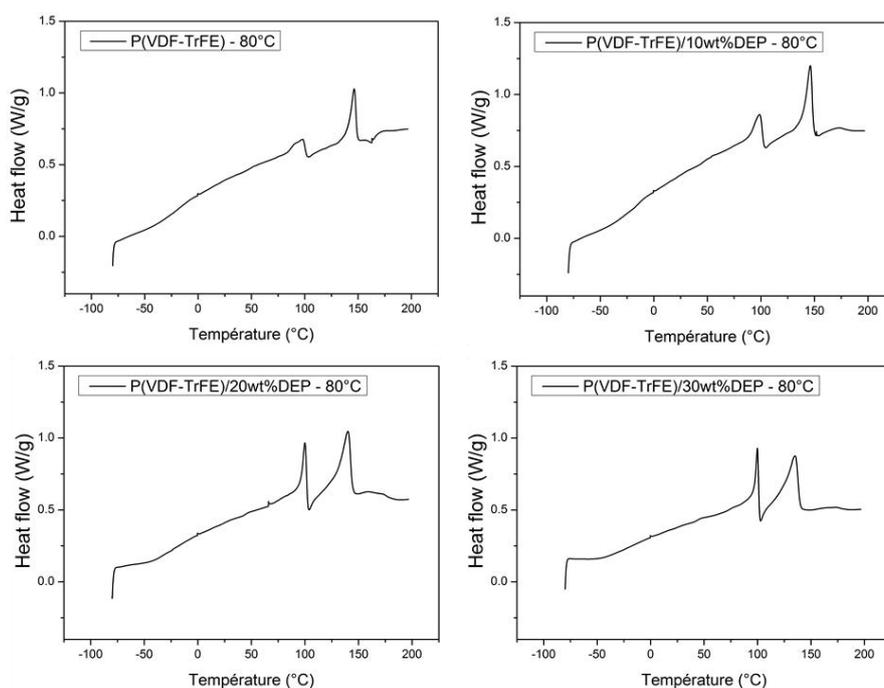
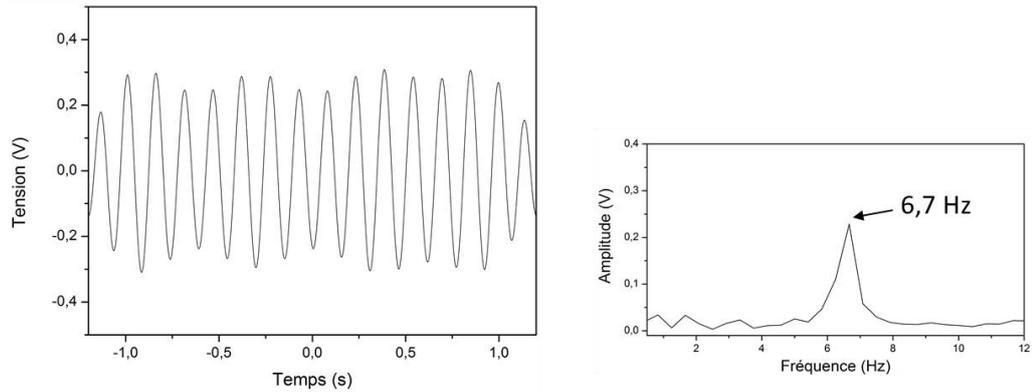


Figure 4 : Thermogrammes relatifs aux films de P(VDF-TrFE) plastifiés à différentes concentration et recuits à 80°C

Annexe 3 : Courbes complémentaires des expériences *in vitro*

Les figures 5 et 6 ci-dessous sont relatives à la section 3.4.3.1 « Simulation d'une variation de rythme cardiaque », page 104.

a)



b)

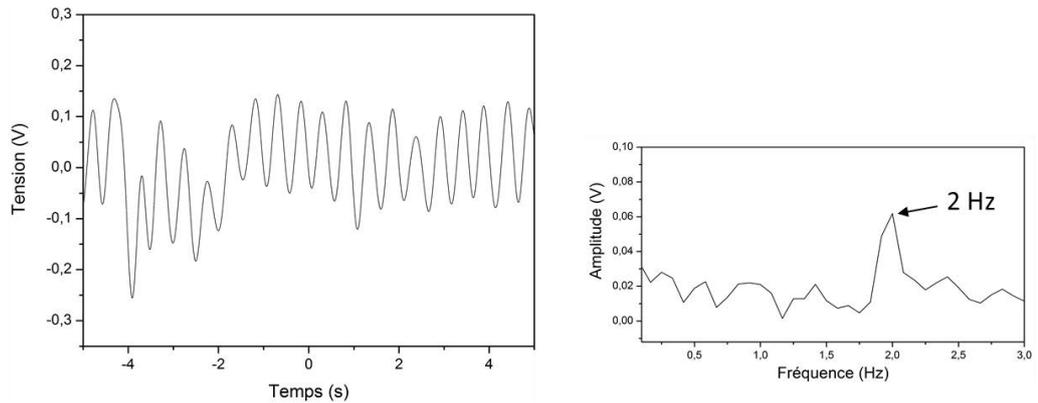


Figure 5 : Signal généré *in vitro* par le capteur P(VDF-TrFE)/17wt%DEP – 80°C et sa FFT correspondante pour une fréquence cardiaque de a) 400batt/min et b) 120batt/min.

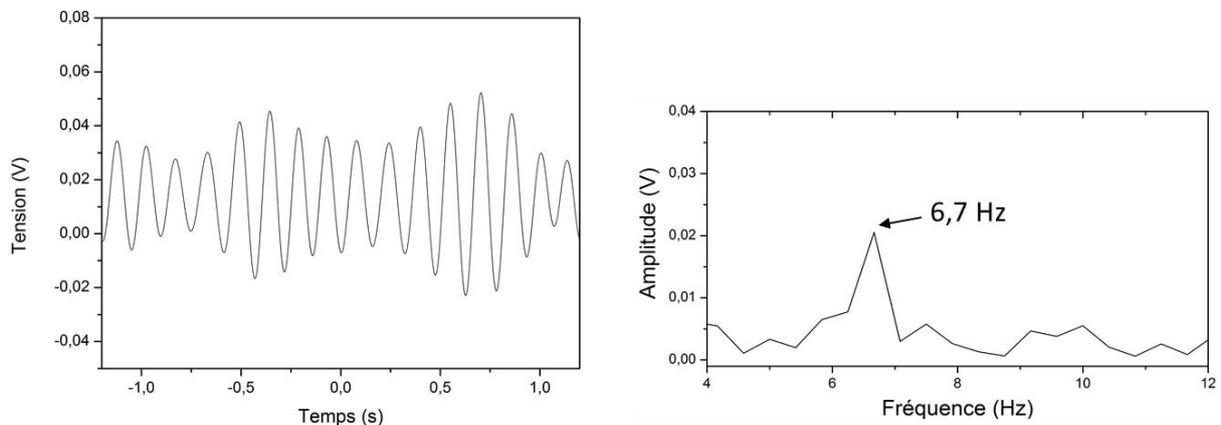


Figure 6 : Signal généré *in vitro* par le capteur P(VDF-TrFE)/50wt%DEP – 138°C et sa FFT correspondante pour une fréquence cardiaque de 400batt/min.

Publications et communications réalisées durant la thèse

Revue internationale à comité de lecture

C. Thevenot, B. Vincent, S. Hage-Ali, S. Thomas, D. Rouxel, "Dynamic light scattering study of the ultrasonication of P(VDF-TrFE) : a new model", *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, , 1-10, <http://www.tandfonline.com/loi/gpac20>, 2017.

C. Thevenot, S. Rouabah, B. Vincent, D. Rouxel, "Plasticized P(VDF-TrFE): a new flexible piezoelectric material with an easier polarization process, promising for biomedical applications", *Journal of Applied Physics*, soumis en 2017.

R.P. Ummer, B. Raneesh, C. Thevenot, D. Rouxel, S. Thomas and N. Kalarikkal, "Electric, magnetic, piezoelectric and magnetoelectric studies of phase pure (BiFeO₃-NaNbO₃)-(P(VDF-TrFE)) nanocomposite films prepared by spin coating", *RSC Adv.*, 2016, 6, 28069.

R.P Ummer, B. Raneesh, C. Thevenot, D. Rouxel, S. Thomas, N. Kalarikka, "Room temperature Magnetic Studies of phase pure (BiFeO₃-NaNbO₃)-(P(VDF-TrFE)) Nanocomposite films prepared by spin coating". 1, *International Journal of Scientific & Engineering Research*, Volume 6, Issue 12, 2015, p66, ISSN 2229-5518.

Ouvrage scientifique

D. Rouxel, C. Thevenot, V.S. Nguyen, B. Vincent, "Brillouin Spectroscopy of Polymer Nanocomposite", *Spectroscopy of Polymer Nanocomposites*, p362-392, ISBN: 9780323401838 Elsevier, 2016.

Conférences internationales sans acte

C. Thevenot, V.S. Nguyen, B. Vincent, and D. Rouxel, "Nanocomposite piezoelectric films of P(VDF-TrFE)/Al₂O₃ for biomedical applications", *International Joint Conference of the Société Française de Nanomédecine and NanoSMS*, Nancy, France, 9-12 Dec 2014.

C. Thevenot, V.S. Nguyen, B. Vincent, and D. Rouxel, "Tuning the elastic properties of the P(VDF-TrFE) nanocomposites", *Applied Nanotechnology and Nanoscience International Conference*, Paris, France, 5-7 Nov 2015.

Conférence nationale sans acte

C. Thevenot, B. Vincent, and D. Rouxel, "Elaboration and characterization of a flexible piezoelectric film for biomedical sensor", *Chemical Physics Conference*, Nancy, France, 17-20 Oct. 2016.

Séminaires

C. Thevenot, B. Vincent, D. Rouxel, "A polymer piezoelectric material P(VDF-TrFE): elaboration, characterization and applications", Mahatma Gandhi University, Kottayam, Inde, 16 Juill. 2016, Oral.

Résumé :

Le travail présenté ici porte sur la réalisation d'un matériau polymère piézoélectrique destiné à être l'élément sensible d'un capteur de déformation de tissus biologiques. Cela comprend notamment l'étude de l'assouplissement du copolymère P(VDF-TrFE) nécessaire pour se rapprocher des propriétés mécaniques d'une artère, sans dégrader son coefficient piézoélectrique.

Des films de P(VDF-TrFE) plastifiés avec du phtalate de diéthyle (DEP) ont été réalisés selon différents protocoles incluant enduction ou spin-coating et polarisation sous haute tension pour activer les propriétés ferroélectriques. Selon les conditions d'élaboration, deux structures distinctes de films ont été obtenues avec des propriétés physiques propres à chacune. Dans le premier type de film, l'étude de la morphologie et des courbes d'hystérésis polarisation-champ électrique a permis de mettre en évidence une nouvelle structuration du matériau, avec la démixtion du plastifiant dans la matrice. Le champ coercitif est dans ce cas fortement abaissé ce qui permet une réduction de la haute tension de polarisation nécessaire allant jusqu'à 40%, même lorsque que le film ne contient plus que 50wt% de P(VDF-TrFE).

Le second type de film, obtenu après recuit à plus basse température, présente au contraire une structure quasi homogène et des propriétés proches d'une loi de mélange. Le champ coercitif reste comparable à celui du P(VDF-TrFE) pur mais la flexibilité du matériau est fortement accrue. L'étude des propriétés mécaniques a montré que le plastifiant peut réduire le module de Young du copolymère à 40MPa avec 30wt% de DEP dans le film. De surcroît la polarisation rémanente et le coefficient piézoélectrique sont également renforcés. Des tests *in vitro* et *in vivo*, réalisés sur des artères, de capteurs basés sur ces derniers films ont démontré le haut potentiel du matériau à détecter des déformations de tissus mous et à fonctionner aux fréquences biologiques humaines.

Mots-clés : P(VDF-TrFE), plastifiant, polarisation électrique, structuration du polymère, propriétés mécaniques, capteurs biomédicaux.

Abstract:

The work presented here focuses on the preparation of a piezoelectric polymer material aimed to be the sensitive element of a strain sensor of biological tissues. This includes the study of the softening of the copolymer P(VDF-TrFE) necessary to be close of the mechanical properties of an artery, without reducing the piezoelectric coefficient.

Plasticized P(VDF-TrFE) films with diethyl phthalate (DEP) were made according to different protocols including doctor blade technique or spin-coating and polarization under high voltage to activate the ferroelectric properties. Depending on the preparation conditions, two distinct structures were obtained with physical properties specific to each of them. For the first type of film, the study of the morphology and the hysteresis loops polarization-electric field showed a new structure of the material, with a demixing of the plasticizer in the matrix. In this case, the coercive field is strongly reduced which allows a decrease of the required high polarization voltage up to 40%, even if the film only contains 50wt% of P(VDF-TrFE).

The second type of film, obtained after an annealing at lower temperature, has an almost homogeneous structure and properties close to a mixing law. The coercive field remains comparable to that of the pure P(VDF-TrFE) but the flexibility of the material is greatly increased. The study of the mechanical properties showed that the plasticizer can reduce the Young modulus to 40MPa for 30wt% of DEP in the film. In addition, the remanent polarization and the piezoelectric coefficient are also reinforced. *In vitro* and *in vivo* experiments, performed on arteries, of sensors based on these films demonstrated the high potential of the material to detect the strain of soft tissues and to function at biologic human frequencies.

Key words: P(VDF-TrFE), plasticizer, electric polarization, polymer structure, mechanical properties, biomedical sensors.