



HAL
open science

Actionneurs flexibles biomimétiques sensibles à de multiples stimuli

Quan Sun

► **To cite this version:**

Quan Sun. Actionneurs flexibles biomimétiques sensibles à de multiples stimuli. Electronique. Université de Bordeaux, 2023. Français. NNT : 2023BORD0459 . tel-04509109

HAL Id: tel-04509109

<https://theses.hal.science/tel-04509109>

Submitted on 18 Mar 2024

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

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



université
de BORDEAUX



THÈSE PRÉSENTÉE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGÉNIEUR

SPÉCIALITÉ ÉLECTRONIQUE

Par Quan SUN

**"Actionneurs flexibles biomimétiques sensibles à
de multiples stimuli"**

Sous la direction de M. Cédric AYELA

Soutenue le 19 décembre 2023

Membres du jury :

Pr.Olivier Français, Professeur ESIEE Paris

Rapporteur

Pr.Cédric Plesse, Professeur Cergy Paris Université

Rapporteur

Pr.Isabelle Dufour, Professeur Université de Bordeaux

Examineur

Dr.Sébastien Roland, Maître de Conférences Arts et Métiers Sciences et Technologies Paris

Examineur

Dr.Alexandre Khaldi, Maître de Conférences IMT Atlantique

Examineur

Dr.Cédric Ayela, Chargé de recherche CNRS HDR Laboratoire IMS

Directeur

Dr.Damien Thuau, Maître de Conférences Bordeaux INP

Co-encadrant

Abstract

Nature uses various mechanisms in living organisms to create deformations (actuation) and conversely to convert them into information (detection). Inspired by these natural organisms, we have developed biomimetic sensors and actuators. Initially, micro-cantilevers have been designed and simulated from Multiphysics FEM analysis to achieve specific shape and movement. Based on these simulations results, organic MEMS capable of complex shapes have been manufactured using PDMS elastomer joined to a polymeric substrate (SU-8 epoxy resin) micromachined by photolithography. This approach makes it possible to induce three-dimensional deformations (twisting, curling, bending) in a controlled manner according to their design. The entire 3D actuators movements were characterized via Python-Open CV image treatment to analyze their movement kinetic. In order to get further insight into the kinetics of actuation driven by the swelling of PDMS, analytical fits based on a two-rate diffusion process was used to describe the twisting kinetics of the actuator when placed in VOCs saturated vapors. Finally, additional 3D motions were achieved using an origami approach by adding creases that behave as hinges in soft structures providing further flexibility and novel controlled motion in specific directions in continuum structures.

Keywords : Actuator, Biomimicry, Multi-stimuli

Resumé

La nature utilise divers mécanismes dans les organismes vivants pour créer des déformations (action) et, inversement, les convertir en informations (détection). Inspirés par ces organismes naturels, nous avons développé des capteurs et actionneurs biomimétiques. Initialement, des micro-leviers ont été conçus et simulés à partir d'une analyse FEM Multiphysique pour obtenir une forme et un mouvement spécifique. Sur la base des résultats de ces simulations, des MEMS organiques capables de formes complexes ont été fabriqués en utilisant un élastomère PDMS joint à un substrat polymérique (résine époxy SU-8) usiné par photolithographie. Cette approche permet d'induire des déformations tridimensionnelles (torsion, courbure, pliage) de manière contrôlée selon leur conception. L'ensemble des mouvements des actionneurs 3D a été caractérisé via un traitement d'image Python-OpenCV pour analyser leur cinétique de mouvement. Afin d'obtenir une meilleure

compréhension de la cinétique de l'actionnement induit par le gonflement du PDMS, des fits analytiques basés sur un processus de diffusion à deux taux ont été utilisés pour décrire la cinétique de torsion de l'actionneur lorsqu'il est exposé à des vapeurs saturées de composés organiques volatils (COVs). Enfin, des mouvements 3D supplémentaires ont été réalisés en utilisant une approche d'origami en ajoutant des couches micro-structurées qui agissent comme des charnières dans des structures souples, offrant ainsi une plus grande flexibilité et un nouveau mouvement contrôlé dans des directions spécifiques au sein de structures en continu.

Mots clés : Actionneur, Biomimétique, Multi-stimuli

Remerciements

Tout d'abord, je voudrais remercier le Professeur Olivier Français et le Professeur Cédric Plesse pour avoir accepté de rapporter mes travaux et le Professeur Isabelle Dufour pour avoir accepté de présider mon jury de thèse.

Je tiens également à remercier grandement mon directeur de thèse, Cédric Ayela, pour son précieux soutien. J'ai eu le plaisir de collaborer avec lui, et au-delà de son expertise scientifique, il a toujours été présent pour m'épauler et me prodiguer des conseils tout au long de l'élaboration de cette thèse.

Je souhaite exprimer ma sincère reconnaissance envers Damien THUAU, qui a été mon mentor tout au long de cette thèse et qui a partagé avec moi ses précieuses idées. Je tiens également à le remercier chaleureusement pour sa gentillesse, sa disponibilité constante, ainsi que pour les innombrables encouragements qu'il m'a apportés.

Je remercie également Marco Pereira de m'avoir éclairé sur la conception et la réalisation de mon banc de caractérisation, ainsi qu'Isabelle Delsarte de m'avoir aidé à comprendre diverses méthodes de détection gazeuse.

Je remercie aussi mes camarades de travail et les personnes que j'ai pu côtoyer au laboratoire IMS Bordeaux durant ces trois années, pour leur soutien et pour leur sympathie. La bienveillance des membres de l'équipe de recherche me servira d'exemple à suivre.

Un ultime remerciement spécial aux membres de mon entourage.

Table des matières

Abstract.....	2
Resumé.....	2
Remerciements	4
Listes des figures	8
Listes des tableaux	14

Introduction générale 15

Chapitre 1. Etat de l'art 18

1.1 Introduction aux actionneurs souples en polymères	19
1.2 Actionneurs répondant aux stimuli physiques	21
1.2.1 Actionneurs à partir de polymère électroactif (PEA)	21
1.2.2 Actionneurs thermosensibles	23
1.2.3 Actionneurs électromagnétiques	25
1.2.4 Actionneurs aux réponses photoniques	28
1.3 Actionneurs répondant aux stimuli chimiques	29
1.3.1 Actionneurs répondant aux stimuli de pH	30
1.3.2 Actionneurs répondant aux vapeurs de solvants organiques ...	31
1.4 Actionneurs répondant à de multiples stimuli	33
1.5 Les matériaux testés comme couche active aux composés organiques volatiles (COV) dans notre étude	36
1.5.1 Polyétheruréthane, (PEUT), le Polyisobutylène, (PIB) et le Polyépichlorohydrin (PECH)	36
1.5.2 Les hydrogels	38
1.5.3 Le Polydimethylsiloxane (PDMS)	39
1.6 Structures des actionneurs en polymère et déformations associées .	40
1.6.1 Structures en bilame et simple flexion	40
1.6.2 Structures anisotropes et déformations 3D	43
1.7 Conclusion	48
Références	49

Chapitre 2 Analyses numériques mécaniques non-linéaire par éléments finis 58

2.1 Introduction	58
2.2 Modèles numériques, géométrie et propriétés des matériaux	59
La Géométrie	Erreur ! Signet non défini.
2.3 Stratégie employée et variations paramétriques	60
2.3.1 Le Maillage	61

2.3.2 Difficultés rencontrées et solutions apportées	62
2.4 Résultats de simulation et discussion	66
2.5 Conclusion	76
Références	78
Chapitre 3. Fabrication des actionneurs souples	79
3.1 Introduction	79
3.2 Matériaux polymères utilisés en tant que substrats	80
3.2.1 Le polyéthylène naphthalate (PEN)	80
3.2.2 La SU-8	80
3.3 Actionneur bilame à partir des matériaux polymères PEUT, PIB et PECH	81
3.4 Actionneurs bilame à partir d'un hydrogel	82
3.5 Actionneurs bilame PDMS/PEN	83
3.6 Actionneurs à motif sur une seule face avec le PDMS comme couche active	84
3.6.1 Actionneurs PDMS/PEN à motifs	85
3.6.2 Actionneurs PDMS/Al à motifs	87
3.6.3 Actionneurs PDMS/SU-8 à motifs	88
3.7 Actionneurs PDMS/SU-8 à motifs double faces	91
3.8 Conclusion	94
Chapitre 4. Étude expérimentale d'actionnement par vapeurs de solvants	95
4.1 Introduction	95
4.2 Banc optique de caractérisation de mouvement	95
4.2.1 Configuration du système d'imagerie optique	95
4.2.2 Programme d'automatisation de la détection du mouvement sous Python	97
4.2.3 Environnement et paramètres du système	99
4.2.4 Validation du dispositif avec un actionneur bilame	100
4.3 Cinétique des actionneurs biomimétiques	100
4.3.1 Analyse de la cinétique des actionneurs bilames monocouches ..	100
4.3.2 Analyse des structures à double couche structurée	106
4.4 Présentation et analyse des résultats	108
4.4.1 Mécanisme d'actionnement	110
4.4.2 De l'actionneur au capteur	117
4.4.3 Vers la détection de faibles concentrations	118

4.5 Vers des géométries et des mouvements plus complexes	120
Références	122
Chapitre 5. Conclusion générale	123
5.1 Conclusion	123
5.2 Perspectives	124
5.2.1 Vers une approche de capteurs/actionneurs avec stimulus et contrôle supplémentaire	124
5.2.2 Fabrication du bi-actionneur	124
5.2.3 Tests et Résultats	126
5.2.4 Vers d'autres perspectives	127

Listes des figures

Figure 1.1 Schéma décrivant les différentes classes d'actionneurs souples répondant aux différents stimuli et leur réponse. (P20)

Figure 1.2 Actionneurs à transformations multiples en forme de fleur montrant l'actionnement de manière séquentielle en réponse à une augmentation de la température. (P24)

Figure 1.3 (a) Image optique d'une bande de polyimide à mémoire de forme et son actionnement en fonction du temps d'exposition de 1, 2, 3, 4 et 6 secondes (b-f) à 240°C. (P25)

Figure 1.4 Conception et caractérisation des robots à petite échelle.(P27)

Figure 1.5 Schéma et image photographique montrant la conception de l'actionneur magnétique réversible. (P28)

Figure 1.6 Fabrication et caractérisation d'actionneur en hydrogel stimulé par la lumière dans l'air. (P29)

Figure 1.7 Actionnement en torsion d'actionneurs souples fabriqués à partir d'hydrogel polyampholyte. (P30)

Figure 1.8 Actionneurs composites hydrogels PDMS-GF fabric-PA à triple état via un gonflement sélectif plongé dans l'acétone (structure est concave), puis l'eau déionisée (état plat), puis exposé à une solution de NaCl 2,0 M, (échantillon convexe après environ 24 heures en raison du gonflement de l'hydrogel). (P31)

Figure 1.9 Mouvement d'une membrane PILTf2N/C (a) placée dans la vapeur d'acétone (24 kPa, 20°C, à gauche) puis de retour dans l'air (à droite) (b) dans l'eau (200°C, 24 h). (P32)

Figure 1.10 Déformations de flexion anisotropes induites par le solvant générées par une membrane composite préparée avec des nanotubes de carbone (CNT) alignés longitudinalement (0°), à 45° par rapport à la direction longitudinale et transversale, et transversalement (90°) par rapport à la longueur des membranes. Au contact de la vapeur d'acétone, les membranes se sont enroulées en tubes, en rubans enroulés et en boucles. (P32)

Figure 1.11 Structure en spirale en PA6 en présence de la chaleur et de solvants organiques. (P34)

Figure 1.12 Schéma de la déformation (a) en flexion de la membrane bicouche sous l'irradiation infra rouge, la température et l'humidité et (b) la membrane bicouche courbée de manière directionnelle. (P35)

Figure 1.13 Structure chimique des couches sensibles (a) du Polyétheruréthane, (PEUT), (b) du Polyisobutylène, (PIB) et (c) du Polyépichlorohydrin (PECH).(P37)

Figure 1.14 Structure générale d'hydrogel HEMA EGDMA et structure chimique suggérée pour le réseau polymérique poreux synthétisé par polymérisation radicalaire libre de monomères vinyliques. (P38)

Figure 1.15 a) Illustration de la fabrication d'actionneurs en hydrogel à deux couches présentant des comportements de changement de couleur fluorescente. b) Le dépliage de l'actionneur en hydrogel par augmentation de la température et le changement de couleur fluorescente lors de la stimulation du pH. c) La fermeture de l'actionneur en hydrogel sous l'effet de la température.(P39)

Figure 1.16 Actionnement thermique d'un actionneur en hydrogel à deux couches. (a) Illustration schématique du processus d'actionnement. (b) Variation d'angle de l'actionneur dans de l'eau à 55 °C. (c) Photos de l'actionneur pendant l'actionnement.(P40)

Figure 1.17 (a) λ_f pour les couches active et passive de l'actionneur circulaire (b) Microphotographies optiques du mouvement de flexion bidirectionnelle en fonction du temps d'irradiation, et (c) microphotographies optiques pour le contrôle local des actionneurs circulaires par irradiation avec une lumière bleue dans une région sélectionnée (le carré en pointillés indique la région d'irradiation lumineuse).(P41)

Figure 1.18 a) Un hydrogel à deux couches composé d'une couche de PNIPAM et d'une couche de P(AAc-co-AAm) est fabriqué, la couche de PNIPAM libérant de l'eau avec l'augmentation de la température, tandis que la couche de P(AAc-co-AAm) absorbe de l'eau avec l'augmentation de la température, et l'hydrogel à deux couches se plie en conséquence, b) Fermeture et réouverture d'une fleur en hydrogel à 40 et 15 °C dans de l'eau, c) Fermeture et réouverture d'une fleur en hydrogel à 40 et 15 °C dans de la paraffine, d) Le préhenseur en hydrogel saisit un fil métallique chauffé, le soulève et le relâche lorsqu'il est en contact avec une surface glacée.(P42)

Figure 1.19 Images optiques montrant la déviation des différents leviers à différents vapeurs : levier PP-AN à la naphtalène (a), levier PP-SF à l'hydrazine (b), et levier PP-MAN à l'acétone (c). d) Réponse des différents leviers à 10 ppm de divers analytes.(P43)

Figure 1.20 Modes de base de transformation de forme d'une bicouche d'un SMP et d'un polymère hyperélastique se transforme en une structure (a) roulée, (b) en spirale, (c) froissée et roulée, ou (d) en forme de vague.(P44)

Figure 1.21 Schéma illustrant la synthèse hydrothermale d'un hydrogel poreux à gradient contenant du NIPAM et du 4HBA.(P45)

Figure 1.22 Mécanisme d'actionnement de (a) PVDF pur et (b) PVDF/PPy en réponse aux molécules de solvant organique. (c) Taux de courbure en

fonction de quantité de matière de solvant organique absorber. (P46)

Figure 1.23 Schémas et photographies des architectures en 3D assemblées à partir de films de SU-8 et films de PI. Dans les schémas, les zones bleues, rouges, grises et oranges représentent respectivement les hydrogels de PNIPAM, les sites de liaison, les films 2D de SU-8 et les films 2D de PI.(P47)

Figure 1.24 Morphologies complexes de fleurs générées par impression 4D biomimétique. a,b, Fleurs simples composées de bilames à $90^\circ/0^\circ$ et $-45^\circ/45^\circ$ orientés par rapport à l'axe longitudinal de chaque pétale (barres d'échelle, 5 mm, encart = 2,5 mm) inspirées par une orchidée native, le *Dendrobium helix*. (P48)

Figure 2.1 Schéma de profil d'actionneur simulé (a) bilame, (b) avec substrat structuré (motif barrettes) et (c) double substrat structuré (face supérieure et inférieure). En jaune un polymère substrat et en bleu un polymère sensible aux stimuli. (P60)

Figure 2.2 Mouvement et point de mesure de la bilame. (P67)

Figure 2.3 Déplacement du bilame en fonction des variations de l'épaisseur du substrat, du module d'Young du substrat et de la couche sensible pour une épaisseur de cette dernière fixée à $20\ \mu\text{m}$ en modèle linéaire. (P67)

Figure 2.4 Déplacement du bilame en fonction des variations de l'épaisseur de la couche sensible, du module d'Young du substrat et de la couche sensible pour une épaisseur fixée à $20\ \mu\text{m}$ en modèle linéaire. (P68)

Figure 2.5 Mouvement et point de mesure de l'actionneur à une face structurée en bandes orientées. (P70)

Figure 2.6 Déplacement de l'actionneur à substrats structurés et orientés (une face) en fonction des variations de l'épaisseur du substrat, du module d'Young du substrat et de la couche sensible pour une épaisseur fixée à $20\ \mu\text{m}$ en modèle linéaire. (P70)

Figure 2.7 Déplacement de l'actionneur à substrats structurés et orientés (une face) en fonction des variations de l'épaisseur du substrat, du module d'Young du substrat et de la couche sensible pour une épaisseur fixée à $20\ \mu\text{m}$ de la couche sensible en modèle linéaire. (P71)

Figure 2.8 Résultat de déplacement de la bilame en 2D en mode non linéaire à 180° .(P72)

Figure 2.9 Déplacement du bilame en fonction des épaisseurs des couche de SU-8 et PDMS pour un gonflement du PDMS de 50%. (P74)

Figure 2.10 Déplacement du bilame en fonction des épaisseurs des couches SU-8 et PDMS pour un gonflement du PDMS de 80%. (P75)

Figure 2.11 Résultats de la méthode des éléments finis (FEM) pour des actionneurs souples, montrant (a) une structure à deux couches induisant un

déplacement en flexion, (b) une structure à deux couches avec une face microstructurée par des bandes rigides inclinées à 45°, entraînant une déformation en enroulement, et (c) une structure multicouche comprenant une couche sensible prise en sandwich entre deux couches de substrat microstructurées en bandes rigides inclinées à 45°, résultant en un mouvement de torsion. (P76)

Figure 3.1 Actionneur à 30, 45° et 60° en bande intercalé vu de haut avec le PDMS en jaune et PEN en bleu pour le type d'actionneur A. Ou avec le PDMS en bleu et PEN en jaune pour le type d'actionneur B. (P85)

Figure 3.2 (a) Moule pour le PDMS en vert foncé (en haut) sur le substrat en vert claire (en bas) et (b) Prototype de l'actionneur type B sous VOC sans déformation. (P86)

Figure 3.3 Protocole de fabrication de l'actionneur PEN/PDMS type A.(P87)

Figure 3.4 Image de bandes d'Aluminium déposées par e-beam sur les 2 faces d'un film de PDMS. (P88)

Figure 3.5 Design d'un masque contenant des bandes d'orientations et de largeur différentes pour structurer la couche de SU-8 par photolithographie. (P89)

Figure 3.6 Protocole de fabrication d'un actionneur PDMS/SU-8 à motif sur une face. (P90)

Figure 3.7 (a) Actionnement de l'actionneur PDMS/SU-8 à une face à motif à 45° de bandes dans un environnement saturé en solvants de toluène à 15 minutes. (b) Actionneur PDMS/SU-8 vu au microscope. (P91)

Figure 3.8 (a) Motif de bande dessiné sous Autocad avec les bordures en triangle servant d'alignement, (b) zoom sur la partie haute du schéma, (c) Masque flexible de photolithographie, (d) Divers motifs pour des tests complémentaire sous Autcad et (e) le masque flexible de photolithographie associé (f) Masque flexible positionné sur le support de transfert à l'aligneur de masques, (g) Masque flexible de photolithographie (h) Aligneur de masque. (P92)

Figure 3.9 Procédé de fabrication de l'actionneur double face structuré à motifs croisés en bandes à angles variés. (P93)

Figure 3.10. Ensemble des actionneurs à motifs en doubles faces structurés en PDMS/SU-8. (a) Film de SU-8/PDMS/SU-8 libéré, (b) image optique montrant la structuration double faces du film SU-8/PDMS/SU-8, (c) photographie d'un actionneur type C à 45°découpé en dimension de 20 x 2 mm .et (d) photographie d'actionneurs type C avec bandes de SU-8 orientées à 60° (gauche), 45° (centre) et 30° (droite). (P93)

Figure 3.11 (a) Schéma de la déformation de l'actionneur type C 45° dans le

repère xyz, (b) Image d'un actionneur SU-8PDMS/SU-8 à double face à motif à 45° de bandes croisées dans un environnement saturé en solvants de toluène à 15 minutes. (P94)

Figure 4.1 Design par CAO d'un banc de mesure optique automatisé pour suivre les déformations complexes 3D d'actionneurs souples biomimétiques. (P96)

Figure 4.2 Photographies illustrant des actionneurs aux extrémités marquées en bas de l'actionneur en rouge et vert (gauche); et sur l'ensemble des bordures (longueur) de l'actionneur en rouge et noir (droite). (P97)

Figure 4.3 a) Résultat de programme de détection de mouvements des positions d'un actionneur de 40 µm d'épaisseur de PDMS avec de multiples points colorés comme illustré sur la Figure 5.2, et exposé à des vapeurs de différents solvants. Les position 1, 2 et 3 correspondent aux points situés aux extrémités de l'actionneur du bas vers le haut respectivement, b) Relevés des positions et cinétique de 3 points bas en extrémités d'un actionneur de 40 µm d'épaisseur double face structurées exposés à différentes vapeurs de solvants (THF, Toluène et diisopropylamine) pendant 25 minutes. (P99)

Figure 4.4 Actionnement d'un bilame en flexion. (P100)

Figure 4.5 Angle de courbure d'un actionneur bilame d'épaisseur 40 µm en fonction du temps exposé à différents solvants. (P101)

Figure 4.6 Classement du taux de gonflement du PDMS solide sous solvants liquides en fonction de la solubilité. (P102)

Figure 4.7 (a) Mouvement des actionneurs de 10 µm d'épaisseur à une face structurée par des bandes orientées de 30°, 45° et 60°. (b) Images de gousses de graines de *Bauhinia variegata* à l'état (1.) hydraté et (2.) sèche et leur actionneurs respectifs (3. et 4.). (P103)

Figure 4.8 a) Image optique d'actionnement biomimétique bi-couche non structuré exposé aux vapeurs de *n*-pentane montrant un mouvement de flexion tel que les étamines des fleurs panachées de *Bauhinia*, b) Image optique d'un actionneur souple biomimétique structuré sur une seule face et exposé aux vapeurs de *n*-pentane montrant une courbure comme les gousses de *Bauhinia* panachée séchées, c) Image optique d'un actionneur souple biomimétique micro structuré sur les deux faces et exposé aux vapeurs de *n*-pentane démontrant un mouvement de torsion similaire à celui des pétales d'orchidées *Dendrobium*. (P104)

Figure 4.9 Angle de rotation de l'actionneur à une bande structuré à 45° en fonction du temps sous différents solvants. (P105)

Figure 4.10 Mouvement des actionneurs à double face structuré à 30°, 45° et 60° à 10 µm d'épaisseur. (P107)

Figure 4.11 Déformation mécanique d'actionneurs souples en fonction du module d'Young du substrat et de la couche active pour une épaisseur de substrat de 10 μm et une épaisseur de couche active variant de 10 à 200 μm obtenus par simulation numérique par éléments finis (FEM). (P108)

Figure 4.12 Mesures du déplacement d'un actionneur de 20 μm d'épaisseur exposé à des variations d'humidité et de température pendant 30 min. (P109)

Figure 4.13 a) Réponses cinétiques expérimentales de l'actionnement par torsion des actionneurs exposés à différents COVs pendant une durée allant jusqu'à 30 minutes, b) Comparaison des différents taux de gonflements de solvants en phase liquide vs l'angle de torsion de l'actionneur en 1 minute d'exposition. (P110)

Figure 4.14 Corrélation entre l'angle de rotation des actionneurs souples exposés à diverses vapeurs de solvants et leurs paramètres de solubilité de Hansen respectifs. (P112)

Figure 4.15 Réponse et double fits analytiques de la torsion d'un actionneur souple exposé aux vapeurs saturées de *n*-pentane pendant 30 minutes. (P114)

Figure 4.16 a) Réponse transitoires d'un actionneur souple exposé aux vapeurs saturées de *n*-pentane, puis à l'air, b) Réponse transitoires d'un actionneur souple exposé aux vapeurs saturées des différents solvants, puis à l'air. (P116)

Figure 4.17 Actionnement de torsion réversible et reproductible d'un actionneur exposé aux vapeurs de toluène pendant 5 minutes, suivi d'une exposition à l'air pendant 100 cycles. (P116)

Figure 4.18 a) Graphique obtenu grâce à l'analyse de composantes principales réalisée sur les résultats des paramètres cinétiques de détection des vapeurs de solvants pour sept molécules analytes, b) graphique illustrant la corrélation entre les variables et les facteurs dans l'Analyse en composantes principales. (P117)

Figure 4.19 Actionneurs souples basés sur l'origami. Images optiques de structures souples à double face, de diverses formes telles que (a) la croix, (b) le cercle, (c) le triangle, (d) l'étoile à l'état initial et après une exposition d'une minute aux vapeurs de *n*-pentane, (e) images optiques de l'évolution de la déformation ondulée d'un actionneur souple de type « serpent » exposé aux vapeurs de *n*-pentane pendant 60 secondes et (f) images optiques de l'actionneur souple à double marcheur-pince exposé aux vapeurs de *n*-pentane pendant 60 secondes. (P121)

Figure 5.1 Impression sérigraphie avec les racles de dépôt, nettoyage avec le masque et l'écran. (P126)

Figure 5.2 Mesure de l'angle de déformation en bout d'actionneurs bilame en P(VDF-TrFE-CTFE) en fonction du champ électrique appliqué. (P126)

Figure 5.3 Banc de test électriques des actionneurs terpolymères. (P127)

Figure 5.4 (a) Structure chimique du TIPS-TPDO-4CN utilisé comme molécule sensible au H₂ dans une matrice PDMS, (b) bloc de PDMS à l'état initial et (c) exposé à l'H₂. (P128)

Listes des tableaux

Tableau 2.1 Combinaison des paramètres physiques étudiés lors des simulations numériques par éléments finis. (P60)

Tableau 2.2 Variation paramétrique du bilame 3D en mode non linéaire. (P73)

Tableau 3.1 Récapitulation des prototypes bilames avec différents matériaux polymères comme couche sensible. (P84)

Tableau 3.2 Récapitulatif de l'ensemble des combinaisons de l'actionneur à un face en motif du couple PEN/PDMS en type A et B. (P86)

Tableau 3.3 Récapitulation des prototypes d'actionneur à motifs sur une face avec différents matériaux substrat sur le PDMS. (P91)

Tableau 4.1 Paramètres de solubilité de Hansen totaux et pression partielle des vapeurs de solvants testées. (P113)

Tableau 4.2 Valeurs caractéristiques des paramètres cinétiques pour les vapeurs de solvants testées. (P115)

Tableau 4.3 Liste des solvants et leur quantité calculée et exprimée en ppm en phase gazeuse dans notre système. (P118)

Introduction générale

L'électronique organique est un marché en pleine expansion. Les raisons de cet intérêt accru découlent des avantages qu'elle offre par rapport à l'électronique inorganique, notamment la polyvalence et la facilité de traitement, le faible poids et le coût réduit, ainsi que la flexibilité mécanique [1-3]. L'une de leurs principales caractéristiques est le contrôle des propriétés pratiquement illimité des matériaux organiques [2,3]. Les matériaux organiques peuvent être spécifiquement sélectionnés, ou conçus sur mesure, pour répondre à des besoins spécifiques pour des applications particulières. Ces avantages leur ont permis de devenir des composants à part entière. Au-delà de l'émission de lumière (OLED), les matériaux organiques sont aujourd'hui largement utilisés dans les transistors [4], le photovoltaïque [5], l'électronique flexible/étirable [6] et dans le domaine en pleine expansion des capteurs et actionneurs [7]. Toutes ces applications sont non seulement technologiquement réalistes, mais aussi économiquement viables. Les prévisions du marché mondial pour l'électronique imprimée, organique et flexible d'ici 2027 sont proches de 100 milliards de dollars. Bien que la majorité de ce marché concerne les OLED, d'autres dispositifs intégrés tels que les capteurs et actionneurs organiques ont un énorme potentiel de croissance, car ils en sont au premier stade de la recherche et du développement. Néanmoins, les micro actionneurs possèdent toujours des limitations considérables concernant leur interaction multidimensionnelle avec l'environnement ambiant, à savoir : une réponse souvent unidimensionnelle à un type de stimulus unique et une incapacité notable à opérer des modifications structurales programmées sous l'influence de divers stimuli. Aujourd'hui, de nouveaux actionneurs souples programmables excellent dans la reproduction de mouvements biomimétiques, dotés d'une capacité à se courber ou bien même s'enrouler de façon dynamique et à adopter des configurations variées en corrélation avec leur géométrie intrinsèque. En effet, la nature a développé et optimisé une incroyable variété de capteurs et actionneurs pour la navigation, l'orientation spatiale, la détection d'objets, etc., ce qui donne de nouvelles idées pour améliorer la technologie actuelle de ces derniers. Par exemple, de nombreux organismes naturels tels que les vrilles, les bractées, les feuilles et les fleurs présentent des mouvements en réponse à divers stimuli environnementaux (humidité, lumière ou toucher) en variant la morphologie de leurs fibrilles de cellulose à l'intérieur des parois cellulaires des plantes. L'utilisation de concepts naturels s'est révélée source

d'inspiration et d'innovation pour toute une série de capteurs et d'actionneurs [8,9]. Les potentialités dépassent la simple mimique végétale, envisageant l'application de ces actionneurs à l'exploration scientifique des dynamiques de mouvement des plantes, ainsi qu'à leur emploi comme capteurs sensibles et réactifs. Mes travaux de thèse qui s'inscrivent dans le projet de recherche ANR JCJC DEFORM coordonné par Damien Thuau au laboratoire IMS, suivent cette tendance récente puisque l'un des principaux objectifs de mes travaux est de démontrer que des micro-actionneurs et des détecteurs bio-inspirés, fabriqués à partir de polymères sensibles réagissant à des stimuli externes, peuvent être développés à un niveau mature et être utilisés pour des applications d'actionnement et/ou de détection avancées. En résumé, ce travail de recherche doctoral ambitionne de concevoir des actionneurs polymériques, caractérisés par leur polyvalence et dotés d'une capacité réactive à diverses vapeurs de solvant en orchestrant des modifications structurales prédéterminées et programmées. Cette propriété innovante est le fruit d'une méthodologie de fabrication ingénieuse et simplifiée, facilitant la fabrication d'un actionneur intelligent marqué par un design et choix optimisés de matériaux.

Le présent manuscrit suit l'organisation suivante : La première section offre une exploration de l'état de l'art, soulignant l'intégration diversifiée des actionneurs dans des applications sensibles telles que la détection de gaz, tout en éclairant les aspects géométriques cruciaux et des analyses numériques pour une compréhension approfondie des phénomènes en jeu. Un état de l'art des technologies d'actionneurs souples est détaillé, mettant en lumière les progrès notables dans la sphère des actionneurs et capteurs multi-stimuli et biomimétiques [10-13].

Le deuxième chapitre de l'étude propose une analyse numérique approfondie s'appuyant sur la méthode des éléments finis, pour évaluer les effets de divers paramètres physiques des polymères considérés comme couche active des actionneurs intelligents en 3D. Cette étude de simulation numérique met en évidence le défi que constitue l'équilibre optimal entre les polymères flexibles et rigides, mettant en relief leur capacité de flexion et leurs amplitudes de déformations envisageables selon la géométrie. Un protocole d'analyse et d'ajustement numérique est proposé, guidant vers la sélection adéquate des polymères pour l'actionneur envisagé.

Le troisième chapitre se penche sur la sélection préliminaire des combinaisons de polymères pour l'actionneur intelligent, validant les types de déformations induites et élaborant des processus de fabrication diversifiés pour différents motifs, allant d'une simple couche à des configurations multi-couches. Cette section confronte également les complexités inhérentes aux structures multi-couches, marquées par des résidus mécaniques et la finesse des épaisseurs.

Le quatrième et dernier chapitre propose un banc de caractérisation simple, intégrant des programmes de détection optique avancée pour mesurer les mouvements de l'actionneur dans un environnement saturé en vapeur de solvant, et exploitant le langage de programmation Python. Une analyse rigoureuse des résultats mesurés est menée, postulant des hypothèses sur les mécanismes sous-jacents aux tendances observées, et esquissant des directions prometteuses pour des recherches futures. Ces résultats incluent l'exploration des déformations origamiques, la détection à des concentrations de vapeur minimales, et l'optimisation de la morphologie via l'intégration de polymères électro-actifs.

En conclusion, le contrôle des formes simples engendrées par les actionneurs dans notre étude, combinant PDMS et SU-8, peut évoluer vers des structures plus complexes en intégrant divers matériaux ou actionneurs contrôlables, tels que les polymères électrostrictifs. Ces derniers peuvent être positionnés spécifiquement sur nos actionneurs pour améliorer le contrôle ou la précision de la capture de données.

Chapitre 1. État de l'art

Le premier chapitre de cette thèse présente un état de l'art détaillé sur les actionneurs souples en polymères, un domaine crucial dans l'ingénierie des matériaux et la robotique. Dans le cadre de cette thèse, nous cherchons à explorer et à développer des actionneurs souples en polymères, avec un accent particulier sur leur réactivité aux vapeurs de solvant. L'objectif est de concevoir des actionneurs qui ne se contentent pas de répondre de manière binaire ou linéaire à un stimulus, mais qui sont capables de présenter des déformations multistables.

Premièrement, le chapitre introduit les actionneurs souples en polymères, établissant les bases nécessaires pour comprendre les développements ultérieurs. Cette section traite des principes fondamentaux des actionneurs en polymère, soulignant leur importance dans les technologies actuelles et futures, ainsi que les défis liés à leur développement et utilisation.

Le chapitre se penche ensuite sur les actionneurs réagissant aux stimuli physiques. Il détaille les différents types d'actionneurs, notamment ceux basés sur des polymères électroactifs, thermosensibles, électromagnétiques et photoniques. Chaque catégorie est explorée en détail, en termes de mécanismes d'action, d'applications pratiques et de limitations.

Une partie importante est consacrée aux actionneurs réagissant aux stimuli chimiques, notamment ceux sensibles aux variations de pH et aux vapeurs de solvants organiques. Cette section examine l'impact de ces stimuli chimiques sur les propriétés des polymères et la manière dont ces modifications peuvent être utilisées pour créer des mouvements ou des déformations contrôlés.

Le chapitre aborde également les actionneurs capables de répondre à plusieurs stimuli, mettant en lumière la recherche sur des systèmes polymères multifonctionnels. Ces actionneurs polyvalents présentent des avantages en termes de complexité réduite et d'efficacité accrue pour diverses applications.

Une section clé du chapitre est consacrée à l'analyse des matériaux testés comme couche active pour les composés organiques volatils (COV) dans

l'étude. Des matériaux tels que le polyétheruréthane (PEUT), le polyisobutylène (PIB), le polyépichlorohydrine (PECH), les hydrogels et le polydiméthylsiloxane (PDMS) sont examinés pour leurs propriétés et performances spécifiques en tant qu'actionneurs.

Enfin, le chapitre se termine par une discussion sur les structures des actionneurs en polymère et les déformations associées. Cette partie explore les différentes configurations structurelles, telles que les structures en bilame et les structures anisotropes, et leurs implications en termes de types de mouvement et d'efficacité des actionneurs.

En résumé, ce chapitre offre une compréhension approfondie du domaine complexe et en évolution des actionneurs en polymère, couvrant une vaste gamme de matériaux, mécanismes et applications, et établissant les fondations pour les recherches et expérimentations futures menées dans la thèse.

1.1 Introduction aux actionneurs souples en polymères

L'univers des actionneurs offre une multitude de transformations dynamiques [14-25]. Ces dispositifs matérialisent la conversion des excitations externes en déplacements mécaniques judicieusement orchestrés. Au cours des dernières années, des actionneurs présentant des changements de structure ou de forme à la fois rapides, contrôlables et programmables se sont révélés être des éléments essentiels dans de multiples domaines, notamment la robotique [26-29] et le domaine médical [30-37].

Les polymères sensibles aux stimuli, émergeant comme de nouveaux matériaux de prédilection, incarnent le grand potentiel des actionneurs souples. Ils offrent une capacité impressionnante d'actionnement via une myriade de types de stimuli, déclenchant ainsi des altérations structurales internes spécifiques aux matériaux utilisés. En particulier, dans le domaine émergent de la robotique souple et des technologies mécatroniques, les actionneurs en polymère s'affirment comme des composants clés, incarnant la transmutation essentielle de diverses formes d'énergies en mouvements mécaniques précis et contrôlés. Ils sont méticuleusement élaborés à partir de polymères avancés, intelligemment conçus pour répondre de manière robuste et efficace à divers stimuli externes, transformant des mouvements

moléculaires subtils en changements macroscopiques distincts et mouvements mécaniques commandés. Dans leur revue sur "Soft actuators for soft robotic applications ", Nazek El-Atab *et. al.* [38] présentent une vue d'ensemble des divers matériaux actifs qui ont été conçus et employés dans les actionneurs souples pour la robotique souple. Ceux-ci peuvent être classés en fonction du stimulus à l'origine de la réponse d'actionnement, comme illustré en Figure 1.1. De par leur capacité à répondre à divers stimuli physiques et chimiques, tels que les champs magnétiques ou électriques [39-41], la lumière [42,43], ou les analytes chimiques [44,45], les polymères se positionnent comme des matériaux incontournables comme couche active des actionneurs souples [46-58] ; que ce soit les polymères réagissant à l'humidité [59-62] et à la température [63-66], déployés dans les implants, ou ceux sensibles au pH [67], utilisés pour la capture ou la libération ciblée de médicaments [68-70], leurs applications sont vastes et diversifiées.

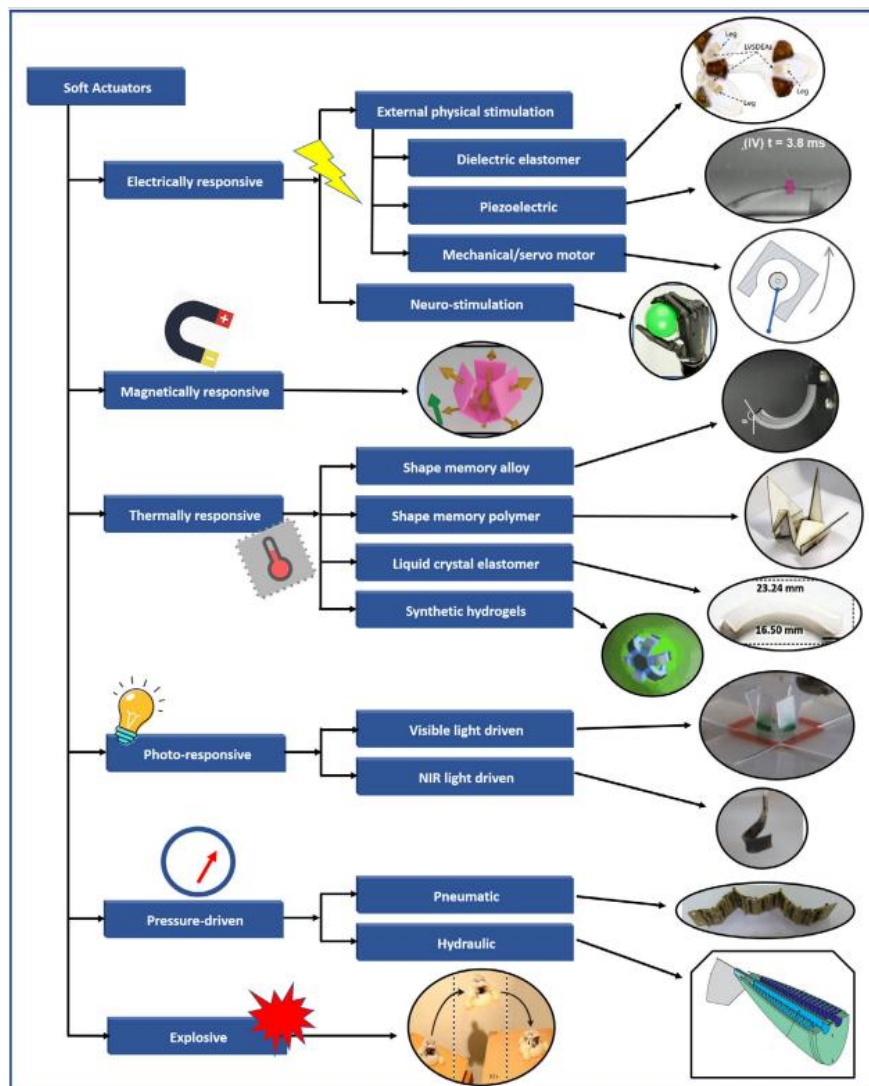


Figure 1.1 Schéma décrivant les différentes classes d'actionneurs souples répondant aux différents stimuli et leur réponse. [38]

1.2 Actionneurs répondant aux stimuli physiques

Sur le plan des stimuli physiques, un éventail de mécanisme a été étudié, englobant la pression, les champs électriques et magnétiques, la température, et la lumière. En particulier, Il existe un grand nombre d'études sur les polymères électroactifs (PEA) [71-74]. Les prochaines sections résument différents actionneurs souples répondant à divers stimuli.

1.2.1 Actionneurs à partir de polymère électroactif (PEA)

Depuis une trentaine d'années, un certain nombre de PEA ont suscité un réel intérêt dans le domaine des actionneurs pour leur importante capacité de déformation électromécanique. Leur facilité d'intégration de par leur forme modulaire et leur petite taille va leur permettre de trouver des applications notamment dans le domaine de la microélectronique. Ces matériaux sont classés en deux catégories principales, à savoir les PEA ioniques qui se caractérisent par un déplacement d'ions d'une électrode à l'autre sous l'effet d'une tension électrique, ce qui produit une flexion par rupture de l'homogénéité de la répartition des molécules au sein du matériau. La seconde classe des PEA concerne les PEA électroniques. Leur actionnement est induit par des champs électriques, des forces de Coulomb qui vont modifier la structure moléculaire du matériau, ou des forces de Maxwell entre les faces de matériaux pour les actionneurs élastomères diélectriques et ainsi en changer la forme générale. Ces matériaux sont généralement associés à un matériau passif (substrat) pour générer un mouvement de flexion.

1.2.1.1 Les polymères électroactifs ioniques

Les polymères ioniques regroupent les composites ioniques métal-polymères (IPMC), les gels ioniques et les polymères conducteurs. Leur principe d'actionnement repose sur une déformation mécanique produite par une diffusion d'ions ou de molécules au sein du matériau sous l'effet d'un champ électrique. Ils ont à leur avantage de pouvoir engendrer de très larges déformations pour des champs électriques relativement faibles. Par ailleurs, leur déformation est bidirectionnelle en fonction de la polarité de la tension

appliquée. A contrario, les polymères électroactifs ioniques présentent certains désavantages qui peuvent limiter leur déploiement dans des applications concrètes. En effet, nombre d'entre eux ne parviennent pas à maintenir la déformation sous l'effet du champ électrique appliqué et/ou présentent généralement des forces induites relativement faibles. De plus, l'implication du processus de transport ionique pour l'actionnement, d'une part, entraîne une faible vitesse de réponse jusqu'à quelques secondes et, d'autre part, contribue à une très faible efficacité énergétique, puisque l'énergie électrique appliquée n'est pas seulement stockée et convertie en énergie mécanique, mais aussi utilisée pour entraîner le transport d'ions. En outre, la nécessité d'un environnement humide (électrolyte) pour le transport des ions et l'encapsulation éventuelle entraîne généralement un faible rendement.

1.2.1.2 Les polymères électroactifs électroniques

La plus grande classe des PEA électronique se concentre sur les élastomères diélectriques (ED). Leur actionnement repose sur l'attraction coulombienne entre deux électrodes flexibles présentant une différence de potentiel, situées aux extrémités opposées d'une membrane compressible. Les élastomères diélectriques sont extrêmement flexibles, présentent une densité d'énergie élevée, de grandes déformations et ont été démontrés comme étant aussi utiles que les muscles biologiques. Leurs performances dépendent de la stabilité, de la tension de claquage, et de la constante diélectrique de l'élastomère. Cependant, les inconvénients des ED incluent les fortes tensions (plusieurs kV) requises pour les faire fonctionner et de possibles courants de fuite, tous deux contribuant à un risque accru de rupture électrique. D'autres classes de PEA électroniques existent comme par exemple les polymères ferroélectriques qui sont quant à eux actionnés par l'orientation de dipôles sous champ électrique.

Bien que les polymères électroactifs soient isolants électriquement, ils peuvent se polariser via l'orientation des dipôles dans des domaines dipolaires sous l'application d'un champ électrique. Cette orientation dipolaire macroscopique conduit à accumulation de charges de signes opposés qui s'attirent et entraîne la compression du matériau dans la direction du champ électrique. Cette déformation (S) est quadratique à la polarisation (P) mais également au champ électrique (E) :

$$S = QP^2 = ME^2 \quad (\text{Eq. 1.1})$$

où Q et M sont les coefficients électrostrictifs par rapport à la polarisation et au champ électrique. En général, le coefficient électrostrictif reste faible pour la plupart des matériaux diélectriques et est difficile à exploiter dans des applications pratiques. Cependant, les relaxeurs ferroélectriques et notamment le P(VDF-TrFE-CTFE) présentent des coefficients électrostrictifs plus élevés de l'ordre de quelques pourcents.

1.2.2 Actionneurs thermosensibles

L'effet de la température par effet Joule s'impose également comme un mécanisme essentiel, menant diverses réactions dans les matériaux polymères, telles que l'expansion et la rétraction, la fusion et la cristallisation, et diverses transitions de phase, autant de processus exploitables pour la conception d'actionneurs réversibles. Les actionneurs thermosensibles comprennent ceux activés par le rayonnement infrarouge (IR), le proche infrarouge (NIR), le rayonnement thermique par émission d'énergie sous forme d'ondes électromagnétiques et le chauffage par effet Joule. De plus, ils peuvent être activés à distance par l'application de chaleur (par exemple, via des lasers). La stimulation thermique offre également un principe d'actionnement plus sécurisé que la lumière ultraviolette (UV) ou le champ électrique pour des applications spécifiques telles que les applications biomédicales. Cependant, ces actionneurs ont tendance à être plus lents et moins efficaces que les actionneurs électroactifs notamment. L'utilisation de films plus fins et de matériaux capables d'absorber davantage de chaleur permettrait d'augmenter l'efficacité et le temps de réponse. Les matériaux thermosensibles tels que les alliages à mémoire de forme (SMAs), les polymères à mémoire de forme (SMPs), les élastomères à cristaux liquides (LCEs) ou les hydrogels sont majoritairement utilisés pour l'actionnement.

Tae Hyeob Kim *et al.* propose une méthode pour fabriquer des dispositifs actionneurs programmables utilisant des hydrogels thermosensibles basés sur le PNIPAM et ses dérivés. Ces hydrogels contrôlent la température critique inférieure de solution, permettant un actionnement par flexion lorsqu'ils sont chauffés au-delà de cette température. Le processus utilise des techniques de réticulation aux ultraviolets pour générer des feuilles de gel avec des gradients de densité de réticulation contrôlables. Un exemple de cette technologie est une fleur artificielle bio-inspirée qui change de forme en réponse aux variations de température. (Figure 1.2)

L'étude explore également la manipulation du LCST dans NIPAM par copolymérisation avec des matériaux hydrophiles ou hydrophobes, créant ainsi des structures à transformations multiples. Cette avancée ouvre des perspectives d'application dans la robotique souple et le mouvement biomimétique, soulignant le potentiel de ces matériaux dans la création d'actionneurs souples et réactifs.[75]

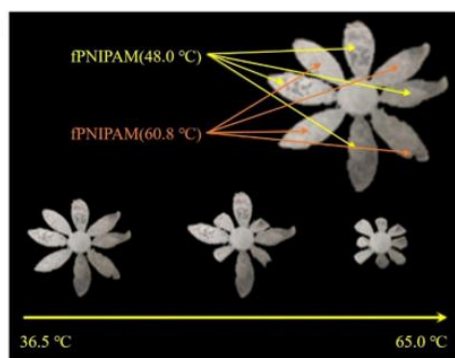


Figure 1.2 Actionneurs à transformations multiples en forme de fleur montrant l'actionnement de manière séquentielle en réponse à une augmentation de la température. [75]

Xinli Xiao *et. al.* présente une avancée majeure dans le développement de polymères à mémoire de forme à haute température, en mettant particulièrement l'accent sur les polyimides aromatiques. Ces matériaux sont conçus pour résister aux fluctuations de température extrêmes, les rendant idéaux pour des applications durables dans des environnements difficiles. Les chercheurs explorent la relation entre le poids moléculaire et la température de transition vitreuse (T_g) de ces polymères, découvrant que le poids moléculaire élevé est crucial pour former des liaisons croisées physiques, agissant comme une phase fixe dans les polyimides à mémoire de forme thermoplastiques.

L'étude compare également les polyimides à mémoire de forme thermodurcissables et thermoplastiques, mettant en évidence que les versions thermodurcissables présentent une T_g et un module de stockage plus élevés en raison d'une réticulation covalente à faible densité. Cette propriété améliore leur fixité de forme par rapport aux contreparties thermoplastiques. Ils explorent le mécanisme des effets de mémoire de forme à haute température, en considérant des facteurs tels que la flexibilité de la chaîne, le poids moléculaire et la densité de réticulation.

De plus, la recherche montre que ces polymères peuvent supporter des cycles thermiques de +150°C à -150°C pendant 200 heures avec un impact minimal sur leurs propriétés. Cette résilience est attribuée à leur structure moléculaire unique, ouvrant des applications potentielles dans des domaines nécessitant des effets de mémoire de forme à haute température, tels que les structures spatiales et les systèmes de propulsion intelligents (Figure 1.3) [76].

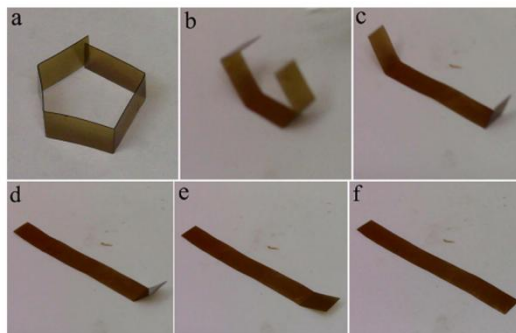


Figure 1.3 (a) Image optique d'une bande de polyimide à mémoire de forme et son actionnement en fonction du temps d'exposition de 1, 2, 3, 4 et 6 secondes (b-f) à 240°C. [76]

1.2.3 Actionneurs électromagnétiques

L'actionnement électromagnétique est considéré comme intéressant en raison de la facilité de contrôler rapidement et précisément la direction et l'intensité du champ magnétique. Des polymères, comme les gels, ont été utilisés comme matrice dans lesquels des charges magnétiques (particules et autres bâtonnets de différentes tailles nano et micro) ont été intégrées afin qu'ils puissent être actionnés sous l'effet d'un champ magnétique externe. Dès lors, les dipôles cherchent à s'aligner suivant les lignes de champ, ce qui entraîne la génération de différents modes d'actionnement tels que la déformation, la flexion, l'allongement et la contraction. Ces modes d'actionnement sont généralement générés lorsque les gradients spatiaux du champ interagissent avec les dipôles. Divers motifs de distorsion peuvent être créés en modifiant plusieurs paramètres, notamment les signaux d'actionnement, les profils de magnétisation, la rigidité et la forme des matériaux. La capacité des champs magnétiques à pénétrer une large gamme de matériaux rend ce type d'actionneur prometteur pour des applications restreintes aux zones fermées, telles que la distribution ciblée de médicaments, la microfluidique et la microchirurgie. De plus, de tels actionneurs ont un temps de réponse rapide,

comparé à d'autres modes d'actionnement, avec des vitesses allant jusqu'à 100 Hz.

Guoyong Mao *et. al.* présentent le développement de petits robots électromagnétiques souples à petite échelle (SEMR) capables de locomotion polyvalente et ultra-rapide. Ces robots sont entraînés par des forces de Lorentz agissant sur des canaux de métal liquide imprimé incorporés transportant des courants alternatifs dans un champ magnétique statique. Ils peuvent effectuer divers mouvements, notamment la marche, la course, la nage, le saut, la direction et le transport de cargaison. La conception de ces robots surmonte les défis de la miniaturisation et offre une solution polyvalente pour la locomotion à haute vitesse dans des environnements difficiles et dynamiques.

L'innovation clé de cette recherche réside dans l'utilisation de bilames élastomères incurvés avec des canaux de métal liquide incorporés pour permettre la locomotion à haute vitesse. La courbure du corps du robot est induite par un déséquilibre de contraintes dans le bilame, lui permettant de marcher lorsqu'il est soumis à un courant variant dans un champ magnétique statique. L'étude présente deux types de pieds de robot : des pieds en forme de dents de scie pour les substrats structurés et des pieds en forme de L pour les substrats plans. Ces conceptions de pieds facilitent la locomotion à haute vitesse sur différentes surfaces.(Figure 1.4)

L'étude aborde également la question de la durabilité et de la résilience, démontrant que les robots peuvent résister à des forces élevées et se rétablir après compression. De plus, les robots peuvent surmonter les obstacles et les franchir en utilisant des signaux de courant pulsé. Ils sont également capables de nager à la surface de l'eau, ce qui les rend polyvalents pour les environnements terrestres et aquatiques.

De plus, les robots peuvent être configurés avec plusieurs modules pour la direction et le transport de cargaison, leur permettant de naviguer et d'accomplir des tâches complexes. Les robots atteignent des vitesses de course record, ce qui les rend adaptés à diverses applications en robotique, notamment la livraison de médicaments et la chirurgie non invasive dans des environnements difficiles.[77]

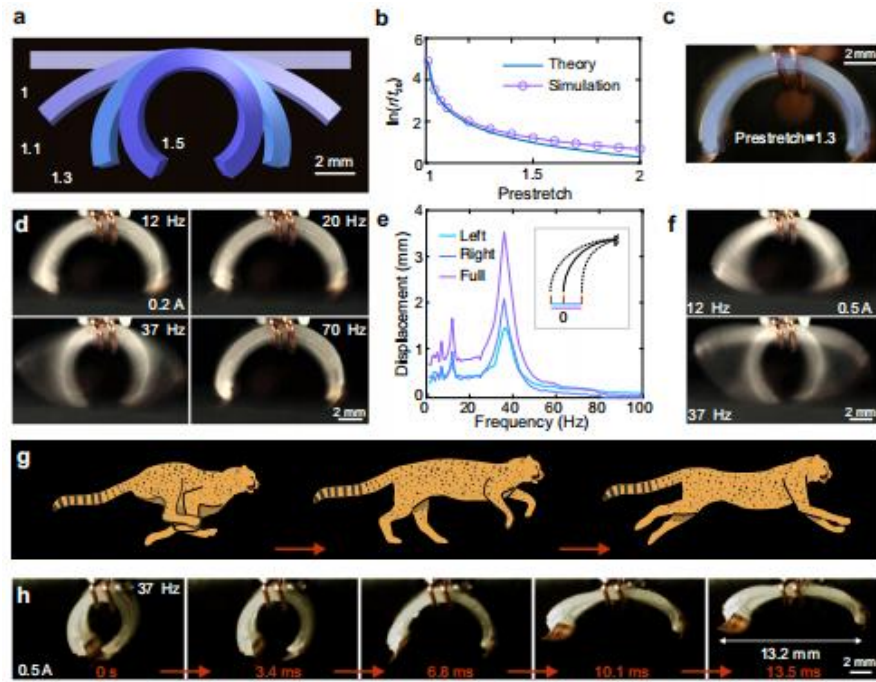


Figure 1.4 Conception et caractérisation des robots à petite échelle. [77]

Les mini-actionneurs souples sans fil offrent de nombreuses applications potentielles à fort impact dans les domaines médicaux, des préhenseurs robotiques et des muscles artificiels. Cependant, leur faible force de sortie et leur capacité de travail limitée posent actuellement des défis.

Pour relever ces défis, un actionneur souple composite miniature à changement de phase magnétique est présenté par Tang Y, Sitti M et Al.[78] Cet actionneur souple peut générer une force de sortie allant jusqu'à 70 N et une capacité de travail de $175,2 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ grâce à un chauffage radiofréquence magnétique à distance, ce qui représente une amélioration significative par rapport aux actionneurs souples magnétiques traditionnels.(Figure 1.5)

Ce nouvel actionneur souple offre la possibilité de créer des robots souples sans fil capables de résister à des écoulements fluidiques intenses dans des environnements médicaux simulés. De plus, il peut être utilisé dans des applications potentielles d'angioplastie, où il peut être déployé pour ouvrir des artères obstruées de manière réversible. Il peut également se déplacer à l'intérieur de milieux granulaires et réaliser des sauts impressionnants lorsqu'il est activé de manière appropriée. En outre, cet actionneur souple à changement de phase peut être programmé pour réaliser des déformations de flexion, augmentant ainsi sa polyvalence.

Ce type d'actionneur souple miniature présente un potentiel considérable pour améliorer la sortie mécanique et la polyvalence des robots souples et des dispositifs médicaux, ouvrant ainsi de nouvelles perspectives dans divers domaines d'application. Cependant, il reste des défis à relever, notamment l'optimisation de la température d'activation, l'amélioration de l'étanchéité à long terme et la réduction de la puissance d'entrée nécessaire. Néanmoins, ces avancées ouvrent la voie à de nouvelles possibilités passionnantes pour les dispositifs souples sans fil dans un large éventail d'applications.

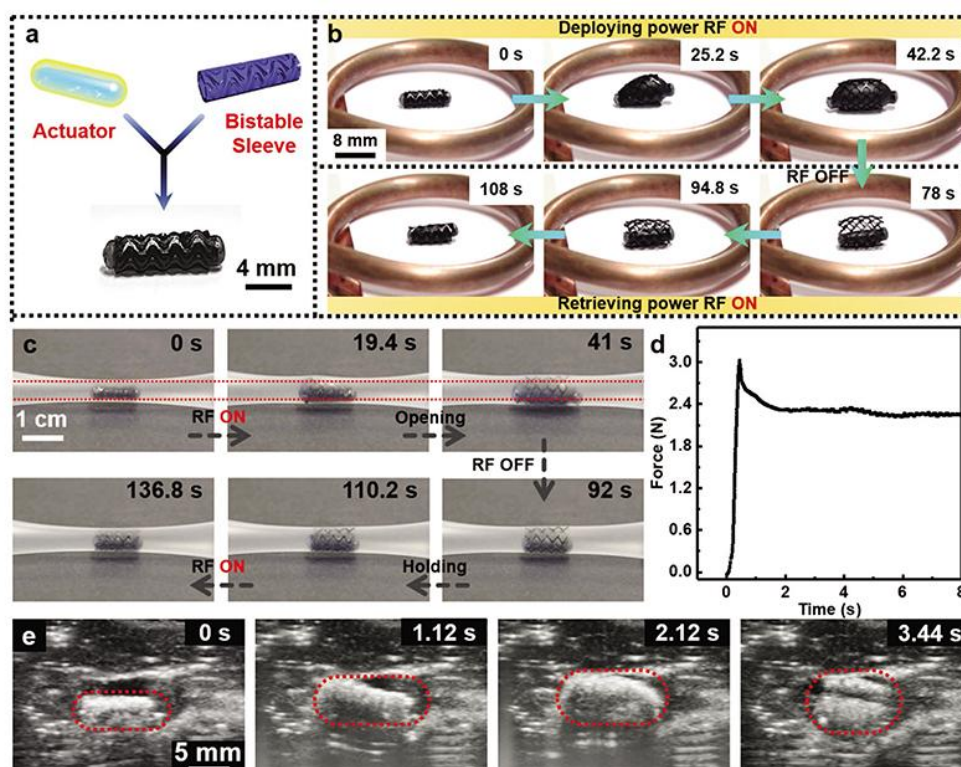


Figure 1.5 Schéma et image photographique montrant la conception de l'actionneur magnétique réversible.

1.2.4 Actionneurs aux réponses photoniques

Les actionneurs souples stimulés par la lumière sont attrayants en raison de leur portabilité et de leur capacité à être contrôlés même lorsqu'ils sont de petite taille. Les matériaux photo-réactifs sont basés sur des molécules photochromiques qui captent les signaux optiques et les convertissent en différentes modifications de propriétés. Ces molécules peuvent être intégrées dans divers actionneurs souples, notamment des gels et des polymères.

Un actionneur à hydrogel réactive à la lumière a été développée par Mingtong Li *et. al.* avec des performances remarquables, notamment une vitesse de

déplacement ultra-rapide (jusqu'à 1,6 m/s), une réponse rapide (800 ms) et une hauteur de saut élevée (~15 cm).[79] (Figure 1.6) L'hydrogel utilisé par ces chercheurs fonctionne grâce à un mécanisme fondamentalement différent qui exploite les interactions synergiques entre les parties constitutives binaires, à savoir l'élasticité de l'hydrogel de poly(sodium acrylate) et la bulle provoquée par l'effet photothermique des nanoparticules d'oxyde de fer magnétique intégrées. Cet actionneur à hydrogel offre un contrôle de la vitesse et de la direction du mouvement, ce qui la rend prometteuse pour une large gamme d'applications en robotique mobile, robotique souple, capteurs, administration contrôlée de médicaments et autres dispositifs miniatures.

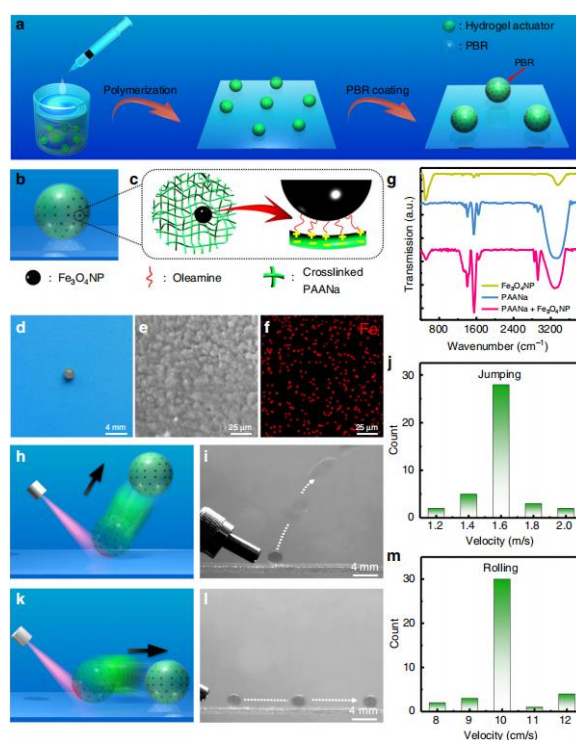


Figure 1.6 Fabrication et caractérisation d'actionneur en hydrogel stimulé par la lumière dans l'air. [79]

1.3 Actionneurs répondant aux stimuli chimiques

Les mécanismes d'actionnement chimique reposent principalement sur les déformations induites par une réaction chimique sous l'action d'acides, de solvants organiques et de vapeur d'eau pour convertir l'énergie chimique en énergie mécanique [80]. Des déformations mécaniques peuvent également être induites par la formation et la destruction de liaisons chimiques ou physiques [81]. En général, ces actionneurs ont tendance à présenter des temps de réponse longs, de l'ordre de plusieurs minutes ou d'heures. À cet égard, de nombreuses études visent à réduire le temps de réponse de

minutes à secondes [82]. De plus, une petite concentration de solvant chimique ne suffit généralement pas à engendrer de larges déformations.

1.3.1 Actionneurs répondant aux stimuli de pH

Les variations de pH et les réactions de rédox, spécifiquement celles impliquant des processus d'oxydation et de réduction d'ions métalliques, tiennent une place prépondérante. Ces mécanismes facilitent l'obtention d'un mouvement ou d'une transformation élastique, inaugurant ainsi un large spectre d'applications pratiques et novatrices. Zhang *et. al.* ont synthétisé des hydrogels polyampholytes présentant un comportement de mémoire de forme sensible au pH ; la forme temporaire de l'hydrogel est obtenue manuellement après immersion dans une solution de NaOH et fixée dans une solution de HCl, tandis que la récupération de la forme se produit par immersion à nouveau dans une solution de NaOH [83]. Plus intéressant encore, l'hydrogel présente un changement de forme spontané après le premier cycle de mémoire de forme. Lorsque l'hydrogel récupéré avec une légère déformation résiduelle est à nouveau immergé dans du HCl, il se tord spontanément et rapidement vers la forme temporaire précédente. La torsion et la récupération spontanée peuvent être répétées jusqu'à dix fois.

De plus, l'hydrogel gonfle rapidement et se rigidifie dans le HCl, tandis qu'il rétrécit et se ramollit dans le NaOH lors de la procédure de changement de forme. Cette synergie unique entre un gonflement rapide, une déformation hélicoïdale résiduelle et une augmentation de la résistance joue un rôle significatif dans l'alternance de forme spontanée comme le montre la Figure 1.7.

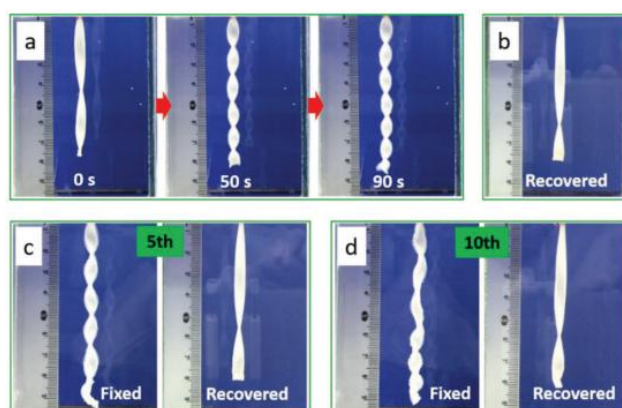


Figure 1.7 Actionnement en torsion d'actionneurs souples fabriqués à partir d'hydrogel polyampholyte. [83]

1.3.2 Actionneurs répondant aux vapeurs de solvants organiques

Les solvants organiques et leurs vapeurs constituent d'autres stimuli pertinents permettant d'engendrer des modifications moléculaires et une expansion non uniforme, traduites par des déformations réversibles, et des capacités de courbure réversible. Nous pouvons citer les travaux de Wang *et al.* qui ont développé un actionneur capable de changements de couleur vive et d'une vitesse de déplacement de 1,8 mm/s sous l'exposition de chloroforme, d'acétone, d'éthanol et d'autres substances organiques [84]. Et contrairement à la préparation traditionnelle d'actionneurs à structure sandwich à l'aide de traitements chimiques, Hubbard *et al.* ont été les premiers à utiliser un tissu en fibre de verre comme phase de liaison intermédiaire entre les élastomères PDMS et les hydrogels électrolytiques polyampholytiques, entraînant une amélioration des propriétés mécaniques et une meilleure liaison de ces deux matériaux chimiquement différents, avec une énergie de liaison allant jusqu'à 1000 N/m [85]. Cet actionneur a un comportement de flexion réversible dans des solutions salines et des solvants organiques (par exemple, des solutions d'acétone) comme illustré en Figure 1.8.

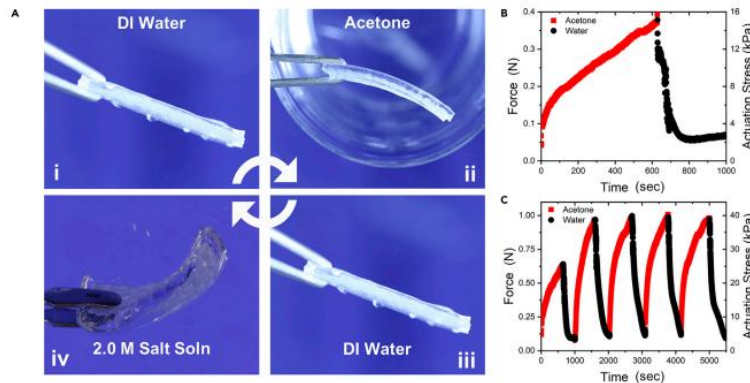


Figure 1.8 Actionneurs composites hydrogels PDMS-GF fabric-PA à triple état via un gonflement sélectif plongé dans l'acétone (structure concave), puis l'eau déionisée (état plat), puis exposé à une solution de NaCl 2,0 M, (échantillon convexe après environ 24 heures en raison du gonflement de l'hydrogel)

Zhao *et al.* ont quant à eux exploré des actionneurs en polymère poreux qui se courbent en réponse à des vapeurs d'acétone (24 kPa, 20°C) à une vitesse rapide associée à une large déformation [86]. Ils sont en même temps multi-réactifs à une variété de vapeurs organiques à la fois à l'état sec et humide, ce qui les distingue des systèmes d'actionnement traditionnels à base de gel qui deviennent inactifs lorsqu'ils sont séchés. L'actionneur est facile à fabriquer et résiste même à un traitement hydrothermique (200°C, 24

h) et à des traitements sous pression (100 MPa). De plus, la réactivité est transférable, capable de transformer des objets inertes en actionneurs par le biais d'un revêtement de surface (Figure 1.9).

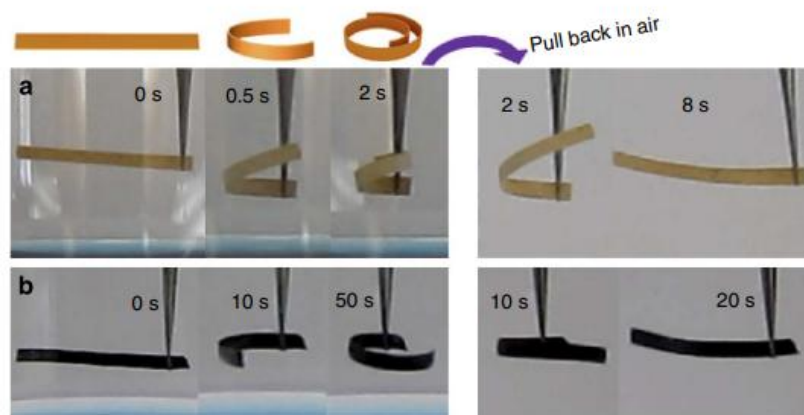


Figure 1.9 Mouvement d'une membrane PILTf2N/C (a) placée dans des vapeurs d'acétone (24 kPa, 20°C, à gauche) puis de retour dans l'air (à droite) (b) dans l'eau (200°C, 24 h) [86]

Lin *et. al.* ont précédemment exploré des actionneurs à membrane poreuse en polymère avec une cinétique d'actionnement ultra-rapide quand exposés à des vapeurs de composés organiques volatiles (COV). La membrane poreuse a été construite par complexation électrostatique entre un poly(liquide ionique) cationique hydrophobe (PIL) et un composé multi-acide neutralisé in situ. [87] Dans leur expérimentation, ils ont assemblé des nanotubes de carbone (CNTs) multicouches alignés dans des membranes PIL poreuses, et grâce à cet assemblage, ils ont conçu et dicté précisément l'événement de flexion de l'actionneur de membrane (Figure 1.10).

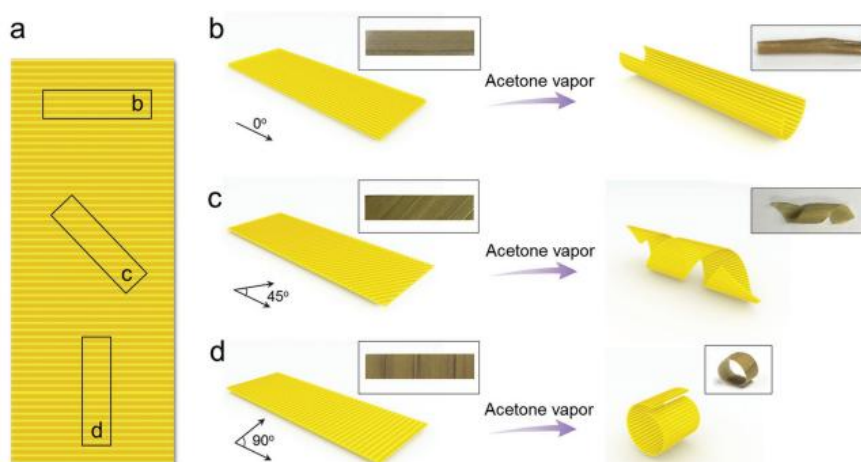


Figure 1.10 Déformations de flexion anisotropes induites par le solvant, générées par une membrane composite préparée avec des nanotubes de carbone (CNT)

alignés longitudinalement (0°), à 45° par rapport à la direction longitudinale et transversale, et transversalement (90°) par rapport à la longueur des membranes. Au contact de vapeurs d'acétone, les membranes s'enroulent en tubes, en rubans enroulés et en boucles. [87]

1.4 Actionneurs répondant à de multiples stimuli

Il est indéniable que les actionneurs intelligents à réponse à un seul stimulus peuvent offrir un contrôle précis et une simplicité relative dans leur préparation. Cependant, dans le monde réel, l'environnement se révèle être extrêmement diversifié et complexe, avec une multitude de sources de stimuli différentes. En conséquence, il n'est plus suffisant de se contenter de répondre à un seul stimulus donné pour satisfaire aux besoins actuels en matière d'actionnement dans des environnements aussi variés. C'est pourquoi, pour répondre efficacement aux défis posés par ces environnements complexes, il est devenu impératif de mettre en place des actionneurs intelligents multisensoriels, capables de coupler plusieurs mécanismes d'actionnement pour mieux appréhender et réagir aux multiples stimuli présents. En général, les actionneurs répondant à plusieurs stimuli sont principalement construits en introduisant des groupes réactifs multifonctionnels dans des matériaux polymères. Parmi les réponses multi-stimuli, les couples majoritairement reportés dans la littérature sont la lumière et d'autres stimuli physiques comme la température, l'électricité, le magnétisme. Certains matériaux à effet de conversion photothermique comme le graphène (GR), l'oxyde de graphène (GO), les nanotubes de carbone, le polydopamine (PDA), sont ajoutés à certains matériaux polymères thermosensibles à mémoire de forme, ce qui permet de produire des effets thermiques sous l'irradiation de la lumière pour obtenir une double stimulation lumineuse et thermique. Parmi eux, le polyamide 6 (PA6) également appelé polycaprolactame présente une grande aptitude au filage et une hygroscopie élevée, ce qui permet d'obtenir des actionneurs à fibres dotés de structures en spirale et de réponses lumineuses/thermiques par électrofilage (Figure 1.11). Huang *et al.* ont ajouté du PDA avant la torsion, ce qui a permis d'obtenir une contrainte d'entraînement d'environ 0,9 MPa et un taux de rétraction de 5,1 % sous une lumière NIR et à une température de 180°C . [88]

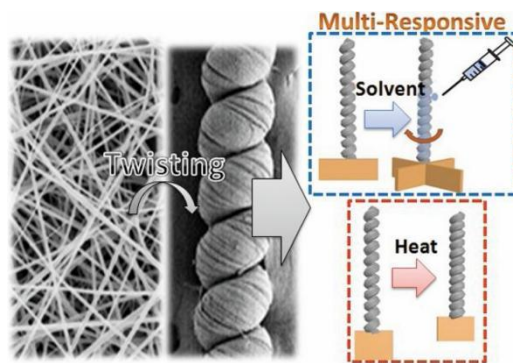


Figure 1.11 Structure en spirale en PA6 en présence de la chaleur et de solvants organiques. [88]

Cependant ces matériaux photothermiques associés à des polymères électroactifs rencontrent un problème courant qui est une faible déformation. Dans le but de résoudre ce défi, Wei *et. al.* ont développé un type d'actionneur souple réactif multi-stimuli basé sur des membranes multicouches Nafion-Polypropylène-polydiméthylsiloxane (PDMS)/Graphite. De tels actionneurs ont une excellente réponse réversible à la stimulation optique/thermique et à l'humidité, qui peut atteindre un angle de flexion de $224,56^\circ$ à une humidité relative de 95% en 5s et un angle de flexion maximal de $324,65^\circ$ en 31s lorsque la température de la plateforme est de 80°C , et ont une réponse plus rapide ($<0,5$ s) aux stimuli optiques, car une structure asymétrique leur permet de se plier dans les deux sens [89]. En parallèle, des actionneurs à réponse opto-magnétique peuvent être simplement obtenus en incorporant des nanoparticules magnétiques de trétoxyde de trifer Fe_3O_4 dans un actionneur sensible à la lumière présentant des temps de réponse magnétique ultra-rapides de 360 ms et lumineux de 440 ms [90,91].

Parmi les matériaux à effet de conversion photothermique, l'oxide de graphène (GO) contenant des groupes riches en oxygène est le matériau idéal pour les actionneurs multimodaux. Un actionneur bilame de GO-CNT/PDMS a été préparé en incorporant une couche de PDMS avec des bandes de CNT [92] comme le montre la Figure 1.12. Sous stimulation lumineuse, le temps de réponse de cet actionneur était plus long que celui d'un actionneur à film GO préparé par coulée de suspension GO [93], qui présente une meilleure réponse à la flexion en humidité de 137° . Chen *et. al.* ont proposé un actionneur basé sur le GO et les composites de polypropylène biaxialement orientés qui utilisent l'expansion humide et les propriétés de conversion photothermique du GO, permettant à l'actionneur d'atteindre une courbure de flexion allant jusqu'à $3,1 \text{ cm}^{-1}$ sous stimulation par humidité, ce

qui est supérieur à celui sous stimulation lumineuse [94]. Dans l'ensemble, les excellentes propriétés électriques, mécaniques et thermiques du graphène lui permettent d'être largement utilisé dans les matériaux et les composants structuraux de plusieurs actionneurs intelligents.

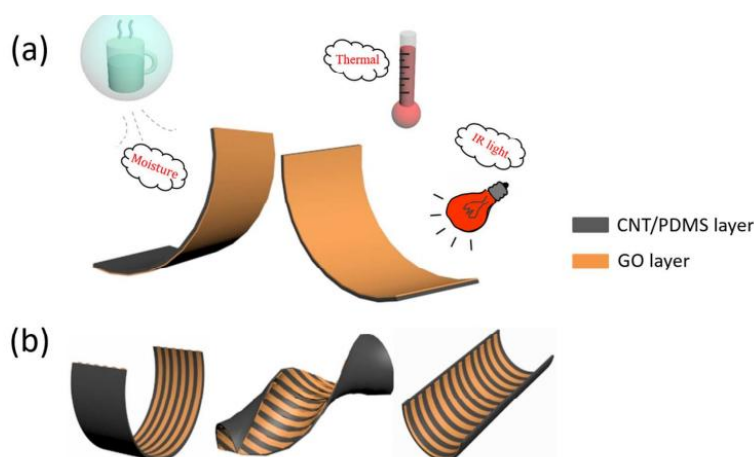


Figure 1.12 Schéma de la déformation (a) en flexion de la membrane bicouche sous l'irradiation infra rouge, la température et l'humidité et (b) la membrane bicouche courbée de manière multidirectionnelle. [92]

La recherche sur les actionneurs intelligents porte aussi sur les actionneurs biocompatibles pouvant fonctionner dans des conditions de stimuli multiples. Parmi eux, le GO, les CNT et d'autres matériaux présentant des propriétés d'expansion thermique élevée comme la p-phénylènediamine sont utilisés comme matériaux fonctionnels. Les matériaux polymères élastomères avec une bonne biocompatibilité, tels que le PDMS, le PVDF et le PNIPAM, sont couramment utilisés comme matériaux flexibles de base pouvant répondre à la lumière, à la chaleur, à l'électricité et aux stimuli chimiques. Cependant, la plupart de ces actionneurs sont des structures à double couche et sont confrontés à des problèmes d'instabilité et de délamination aux interfaces. Ces dernières années, les actionneurs à base de fibres à structure spiralée ont suscité un vif intérêt en raison de leur résistance mécanique et de leur réponse à plusieurs stimuli. Toutefois, ils n'ont été testés qu'en réponse aux stimuli lumineux, thermiques et d'humidité. En conséquence, les actionneurs intelligents à réponse chimique présentent des changements fonctionnels uniques qui ne sont pas encore applicables à d'autres actionneurs à réponse aux stimuli, leur temps de réponse lent limitant leur application. Malgré ces limitations, on s'attend à ce que la stabilité et la réactivité des actionneurs

intelligents continuent d'augmenter grâce à la découverte de matériaux réactifs présentant une efficacité de conversion photothermique élevée et une multifonctionnalité.

1.5 Les matériaux testés comme couche active aux composés organiques volatils (COV) dans notre étude

1.5.1 Polyétheruréthane, (PEUT), le Polyisobutylène, (PIB) et le Polyépichlorohydrin (PECH)

Une sélection des matériaux sensibles aux COVs a été élaborée à partir d'un travail bibliographique en s'inspirant des couches sensibles communément utilisées pour des capteurs de gaz de type résonateurs où l'adsorption et/ou l'absorption d'un gaz à détecter dans la couche sensible déposée généralement sur la surface supérieure du résonateur augmente la masse de la structure et par conséquent diminue sa fréquence de résonance. Ces différents polymères utilisés comme couche sensible sont caractérisés par leur coefficient de partage différent pour un gaz donné définissant leur capacité d'absorber des molécules gazeuses en fonction de la concentration, ce qui définit en sus leur sensibilité.

L'élastomère PEUT est une résine polyuréthane [95] dont la formule chimique est représentée en Figure 1.13 (a). En raison de la présence de cycles aromatiques dans sa formule chimique, le PEUT présente une grande affinité pour les composés aromatiques tels que le toluène. En revanche, la présence de groupements d'atomes OC-NH favorise les interactions avec les composés polaires tels que les alcools ce qui limite sa sélectivité avec la présence d'une compétition de réaction.

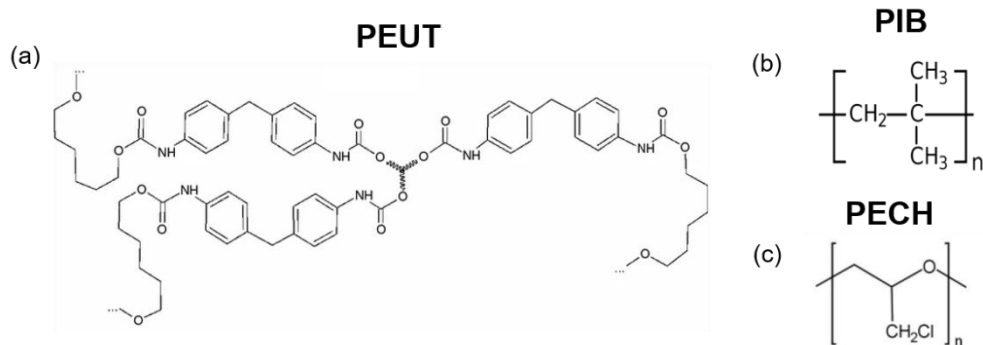


Figure 1.13 Structure chimique des couches sensibles (a) du Polyétheruréthane, (PEUT), (b) du Polyisobutylène, (PIB) et (c) du Polyépichlorohydrin (PECH).

Le polyisobutylène ou polyisobutène (PIB) est un homopolymère saturé, peu réactif (faible oxydabilité), issu du monomère isobutylène. Ce polyoléfine est représenté en Figure 1.13 (b). Des capteurs de gaz à ondes acoustiques de surface (SAW) à base de polyisobutylène (PIB) et de composites (PIB et nanotubes de carbone) en tant que couches sensibles sont souvent utilisés pour la détection d'octane et de toluène et d'autres polluants atmosphériques comme H₂, CO, NO₂ et NH₃ à température ambiante. Ces capteurs présentent des réponses et une sélectivité élevée aux composés organiques volatils avec des temps de réponse et de récupération courts ainsi qu'une bonne répétabilité et reproductibilité. Sayago *et. al.* ont mesuré avec leur capteur de gaz à base de PIB la sensibilité à l'octane et au toluène pour une concentration massique optimisée en détection avec des nanotubes de carbone de 2 wt%. [96]

Le PECH est un polyéther obtenu par polymérisation catalytique par ouverture de cycle d'épichlorhydrine (Figure 1.13(c)). Les propriétés de solvation du PECH sont déterminées par les groupes dipolaires chlorométhyle et liaisons éther légèrement basiques qui lui offre une capacité forte et sélective à former des liaisons hydrogènes avec différents analytes. A titre d'exemple, le PECH a été utilisé pour la détection d'agents toxiques comme le dimethyl methylphosphonate (DMMP), trimethyl phosphate (TMP), et le diisopropyl methylphosphonate (DIMP) par Alizadeh *et. al.* Ils sont parfois même utilisés pour la détection d'éthanol ou de toluène. [97]

1.5.2 Les hydrogels

Les hydrogels appartiennent à la famille des matériaux polymères tridimensionnels pour lesquels la majeure partie de la matrice est constituée d'eau qui représente généralement 80 à 90 % du poids, tout en étant réactif à différents stimuli externes, tels que la température, la lumière, le pH, la force ionique, le magnétisme et la pression [98,99]. De plus, les hydrogels sont mécaniquement conformables et biocompatibles. Les propriétés mécaniques de ces matrices d'hydrogel peuvent en outre être ajustées et optimisées en changeant leurs compositions en fonction de l'application ciblée [100,101]. Les hydrogels comme le 2-hydroxyéthyl méthacrylate (HEMA), l'éthylène glycol diméthacrylate (EGDMA) (Figure 1.14) sont des structures polymères réticulées qui changent de volume en présence d'humidité. En effet ces polymères réticulés forment un réseau [102,103], où les molécules d'eau parvenant à pénétrer ce dernier induisent un gonflement du matériau. Il existe différentes approches pour décrire le mécanisme de gonflement des hydrogels. La théorie de Flory-Rehner et ses dérivées sont couramment utilisées ainsi que plusieurs modèles dynamiques basés sur la loi de diffusion de Fick [104,105].

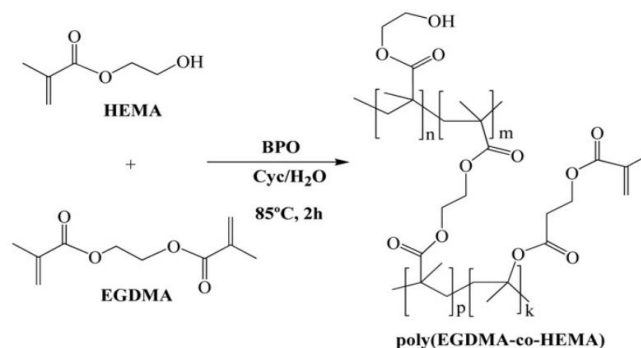


Figure 1.14 Structure générale d'hydrogel HEMA-co-EGDMA et structure chimique suggérée pour le réseau polymérique poreux synthétisé par polymérisation radicalaire libre de monomères vinyliques.

La mise en forme des hydrogels est généralement effectuée par moulage. Dans le domaine des capteurs de gaz, les hydrogels sont couramment utilisés à la fois comme couche de passivation du capteur lorsqu'ils sont inertes aux gaz exposés ou à contrario comme couche sensible pour la détection de différents gaz en générant des forces ou en gonflant lorsqu'ils sont exposés à certains types de gaz [106]. Parmi les récentes avancées sur les actionneurs à base d'hydrogel, nous pouvons citer les travaux de Chunxi Ma *et al.*, illustré

en Figure 1.15. Dans cette étude, un actionneur en hydrogel bicouche macroscopique anisotrope avec une fonction de changement de couleur fluorescente activable/désactivable et capable de mouvement mécanique a été rapporté. L'actionneur en question combine une couche d'oxyde de graphène-poly(N-isopropylacrylamide) (GO-PNIPAM) thermoréactive couplée avec une couche d'hydrogel fonctionnalisé avec du perylène bisimide pH-réactif (PBI-HPEI). Ce travail inspirera la conception et la fabrication de nouveaux matériaux intelligents biomimétiques avec des fonctions synergiques [107].

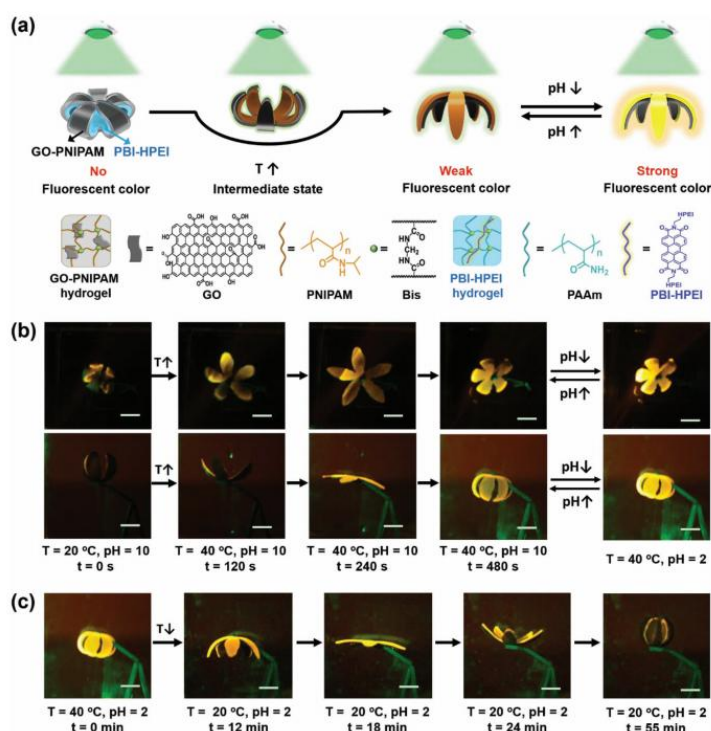


Figure 1.15 a) Illustration de la fabrication d'actionneurs en hydrogel à deux couches présentant des comportements de changement de couleur fluorescente. b) Le dépliement de l'actionneur en hydrogel par augmentation de la température et le changement de couleur fluorescente lors de la stimulation par pH. c) La fermeture de l'actionneur en hydrogel sous l'effet de la température. [107]

1.5.3 Le Polydiméthylsiloxane (PDMS)

Le Polydiméthylsiloxane (PDMS), qui appartient à la classe des silicones, est un élastomère intéressant comme couche sensible d'actionneurs souples en raison de sa flexibilité mécanique inhérente et de sa durabilité contre les déformations répétées. Le PDMS a souvent été utilisé dans le domaine de la chimie analytique [108] et rapporté par exemple comme un matériau de matrice efficace pour l'échantillonnage des molécules d'analyte dans des

milieux aqueux [109]. Le PDMS présente des stabilités thermiques et hygrométriques en plus d'une capacité à gonfler lorsqu'il est exposé aux COVs. Bien que le gonflement du PDMS ne soit pas souhaité pour de nombreuses applications, il offre d'excellentes opportunités comme matériau d'actionnement dans les dispositifs souples. De multiples microstructures auto-pliantes à base de PDMS ont d'ailleurs été reportées ces dernières années fonctionnant avec différents mécanismes d'actionnement allant du thermique, magnétique, ou bien même chimique en créant une variation de contrainte entre les couches structurelles de l'actionneur [110–115].

1.6 Structures des actionneurs en polymère et déformations associées

1.6.1 Structures en bilame et simple flexion

Les dispositifs bilame, composés de deux couches de polymères aux propriétés de gonflement distinctes, offrent une flexibilité et une variabilité considérables dans leur conception et leur fabrication. La variation peut s'adapter de manière précise aux exigences de performance et aux spécifications des applications envisagées. Dans le contexte des actionneurs basés sur des polymères en bilame, une multiplicité de méthodes de fabrication existe, allant du dépôt polymère rigide (utilisé comme substrat) sur une surface sensible de polymère par des techniques telles que la photolithographie ou le spin coating, jusqu'à la polymérisation progressive couche par couche pour les hydrogels (Figure 1.16).

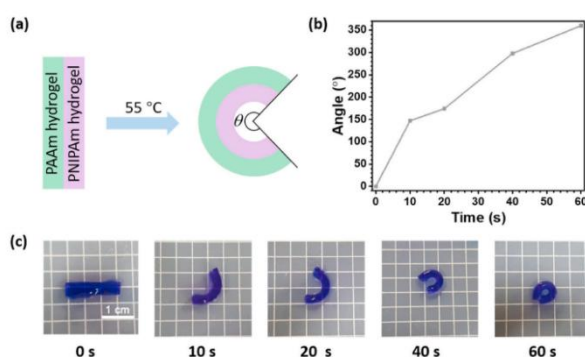


Figure 1.16 Actionnement thermique d'un actionneur en hydrogel à deux couches. (a) Illustration schématique du processus d'actionnement. (b) Variation d'angle de l'actionneur dans de l'eau à 55 °C. (c) Photos de l'actionneur pendant l'actionnement.

[116]

D'autres approches, comme l'intégration de nanoparticules sensibles à la lumière, matérialisent la possibilité de créer des actionneurs en bilame dotés d'une capacité de flexion statique sous l'influence de l'irradiation lumineuse. Pour éviter le problème d'empilement de l'oxyde de graphène réduit (rGO) en solution aqueuse, la préparation du poly(N-isopropylacrylamide) sensible à la lumière incorporant le rGO (PNIPAm/rGO) a été réalisée par réduction chimique du GO dispersé dans la matrice d'hydrogel.[117] En raison de l'efficacité photothermique améliorée du rGO, le PNIPAm/rGO préparé présente de fortes réductions de volume en réponse à l'irradiation par une lumière visible d'intensité modeste. Les photo-actionneurs ont accompli un mouvement complet de flexion lors de l'exposition à la lumière visible. En ajustant le taux de gonflement de chaque couche à l'état initial, des photo-actionneurs bidirectionnels ont été obtenus, montrant un mouvement actif de retournement vers l'intérieur. De plus, il a été démontré que le système d'actionnement fabriqué serait capable d'effectuer un mouvement de flexion contrôlé en réponse à l'illumination (Figure 1.17).

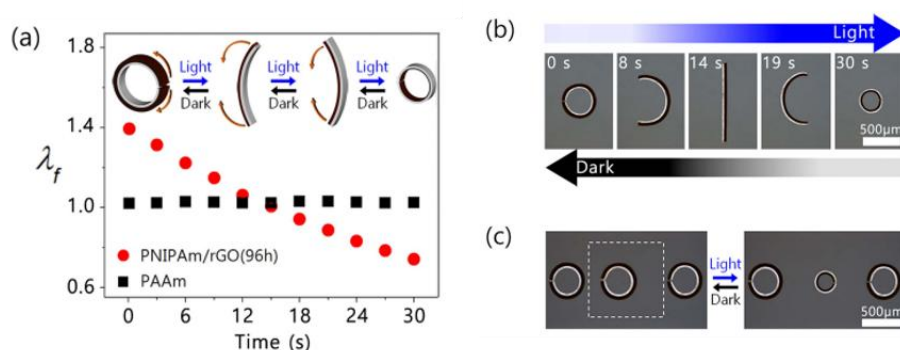


Figure 1.17 (a) Taux de gonflement linéaire (λ_f) pour les couches active et passive de l'actionneur circulaire (b) Images optiques du mouvement de flexion bidirectionnelle en fonction du temps d'irradiation, et (c) Images optiques pour le contrôle local des actionneurs circulaires par irradiation avec une lumière bleue dans une région sélectionnée (le carré en pointillés indique la région d'irradiation lumineuse). [117]

Par ailleurs, l'élaboration d'actionneurs bilame thermosensibles inspirés de la nature, tels que le mimétisme du mécanisme de transfert d'eau réversible observé chez la plante Mimosa, s'avère possible en fusionnant des hydrogels spécifiques tels que les PNIPAM avec des hydrogels poly (acrylic acid-co-

acrylamide) P(AAc-co-AAm). Ce mécanisme innovant d'auto-circulation d'eau exploré par Zheng *et al.* confère à l'actionneur une robustesse et une versatilité, lui permettant d'opérer efficacement dans divers milieux, tels que l'eau, l'huile, et l'air (Figure 1.18) [118].

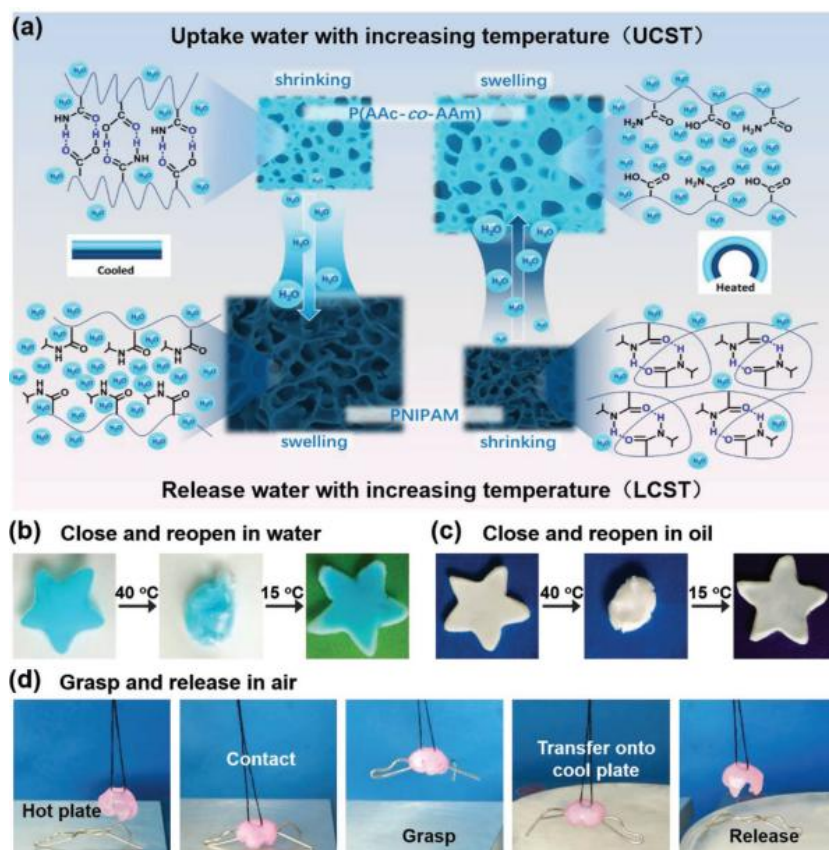


Figure 1.18 a) Un hydrogel bilame composé d'une couche de PNIPAM et d'une couche de P(AAc-co-AAm) est fabriqué, la couche de PNIPAM libérant de l'eau avec l'augmentation de la température, tandis que la couche de P(AAc-co-AAm) absorbe de l'eau avec l'augmentation de la température, et l'hydrogel à deux couches se plie en conséquence, b) Fermeture et réouverture d'une fleur en hydrogel à 40 et 15 °C dans de l'eau, c) Fermeture et réouverture d'une fleur en hydrogel à 40 et 15 °C dans de la paraffine, d) Le préhenseur en hydrogel saisit un fil métallique chauffé, le soulève et le relâche lorsqu'il est en contact avec une surface glacée. [118]

Dans la continuité, une conception ingénieuse basée sur l'humidité a été mise en lumière, impliquant l'utilisation d'un revêtement nanométrique spécifique, plasma-polymérisé, sur un microlevier en silicium. Ce revêtement agit en tant qu'actionneur mécanique sensible et efficace, capable de transmettre des

contraintes internes élevées, et offrant une réponse rapide et précise à la présence de vapeur dans l'environnement ambiant. La technique de dépôt chimique en phase vapeur permet la polymérisation de divers précurseurs afin d'obtenir des revêtements réactifs à une gamme étendue d'analytes. Dans ce contexte, le méthacrylonitrile plasma-polymérisé (PP-MAN) s'est révélé particulièrement sensible aux vapeurs d'acétone, comme le soulignent les recherches approfondies menées par l'équipe de Singamaneni *et. al.* illustré en Figure 1.19. Il est essentiel, néanmoins, de souligner que, malgré la richesse des recherches et des avancées dans le domaine des actionneurs en polymère en bilame, ces derniers demeurent limités dans leur capacité à accomplir uniquement des déformations de flexion [119].

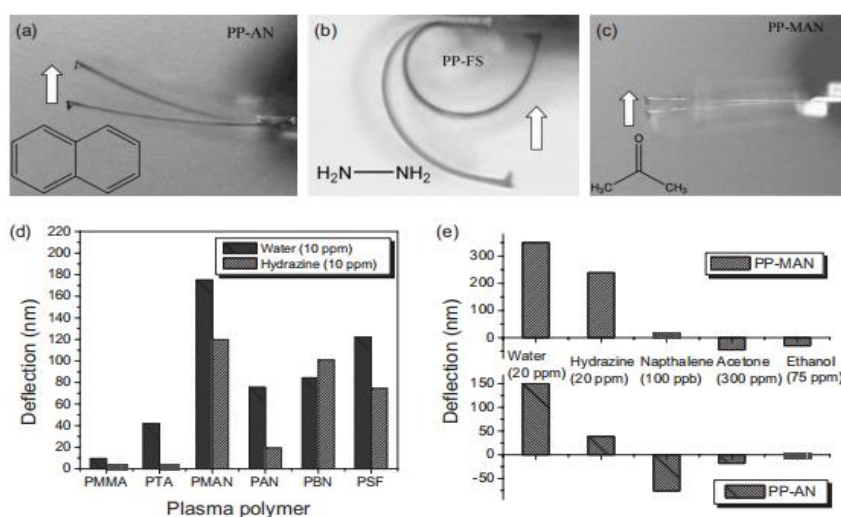


Figure 1.19 Images optiques montrant la déformation de différents leviers à différentes vapeurs : levier PP-AN à la naphthalène (a), levier PP-SF à l'hydrazine (b), et levier PP-MAN à l'acétone (c). d) Réponse des différents leviers à 10 ppm de divers analytes. [119]

1.6.2 Structures anisotropes et déformations 3D

Il existe deux voies pour engendrer des mouvements complexes en 3 dimensions. La première consiste à appliquer de manière non uniforme ou locale un stimulus sur le matériau sensible afin d'engendrer des elongations non uniformes, créant ainsi des mouvements et des déformations complexes [120,121]. La seconde consiste à appliquer un stimulus uniforme sur des couches micro-structurées aux contraintes géométriques anisotropes [122-125]. Face à la complexité de l'application précise des stimuli externes non uniformes sur les actionneurs polymères, la solution des structures

anisotropes devient l'approche la plus répandue, offrant des possibilités de déformations complexes et précises (Figure 1.20).

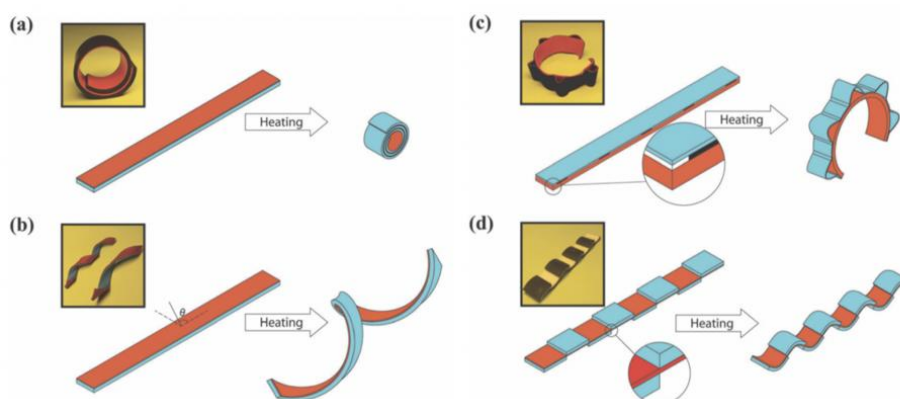


Figure 1.20 Modes de base de transformation de forme d'une bicouche d'un SMP et d'un polymère hyperélastique se transforme en une structure (a) roulée, (b) en spirale, (c) froissée et roulée, ou (d) en forme de vague. [126]

1.6.2.1 Structures à gradient

Les microstructures polymères à gradient s'imposent comme une stratégie prometteuse dans l'émergence des actionneurs polymères anisotropes. Caractérisés par une évolution graduelle de leurs propriétés mécaniques le long d'un axe défini, ils incarnent une source contrôlée d'anisotropie. L'élaboration de gradients de propriétés physicochimiques au sein des polymères est réalisable en introduisant des gradients de charges de renfort, de densité de réticulation, ou de porosité. L'impression 3D se démarque particulièrement en permettant la conception de structures de gradient complexes par l'intégration simultanée de ces diverses approches. Puisant leur essence dans les phénomènes naturels, où les gradients mécaniques sont fréquemment employés pour perfectionner les interfaces entre deux surfaces hétérogènes, ces matériaux ou structure à gradient minimisent efficacement les problèmes d'interface, assurant ainsi un comportement réactif idéal et renforçant les liaisons entre matériaux de modules différents. Parmi les stratégies employées pour le développement de structures à gradient, l'intégration de nanoparticules réagissant aux stimuli sous l'effet de champs électriques ou magnétiques durant le processus de polymérisation émergent comme une technique efficace. Cette approche induit une déformation de la nano ou micro structure en gradient de l'hydrogel en réponse aux variations thermiques. D'autres alternatives consistent à introduire une distribution asymétrique des chaînes polymères ou à modifier

localement le degré de réticulation dans des zones spécifiques d'un même réseau polymère. À cet égard, l'insertion de points fortement réticulés dans des films copolymères de PNIPAM et du benzophénone acrylamide en deux étapes de photopolymérisation en est un exemple notable (Figure 1.21) [127]. Cette technique génère des surfaces aux courbures diverses, dépendant de la distribution du degré de réticulation. Luo *et. al.* ont mis en place un processus hydrothermique pour synthétiser des hydrogels réactifs en incorporant un agent de réticulation hétérobifonctionnel avec une construction de pores à gradient bien défini. En fonction du contrôle du gradient de porosité, les hydrogels présentent simultanément des réponses rapides aux stimuli externes, une élasticité/compressibilité élevée et une capacité de déformation complexe et contrôlée. En incorporant des nanoparticules de polypyrrole en tant que transducteurs photothermiques, des hydrogels composites photothermiques/réactifs sont formés pour permettre un contrôle de l'actionnement en flexion, courbure, ou torsion par l'exposition à un laser proche infrarouge.

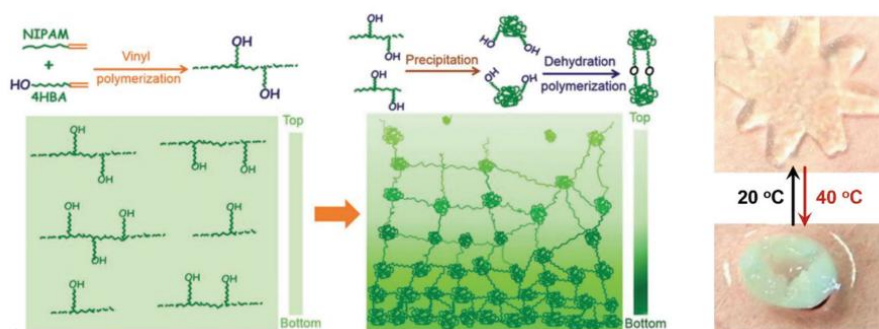


Figure 1.21 Schéma illustrant la synthèse hydrothermale d'un hydrogel poreux à gradient contenant du NIPAM. [127]

D'autres approches efficaces ont également été rapportées comme par exemple l'introduction d'ions métalliques dans les systèmes de polymères par l'impression ionique à jet d'encre [128]. En effet, l'utilisation d'ions ferriques permet d'augmenter la densité de réticulation des polymères contenant du poly(acrylate de sodium) par transfert ionique. Dans un autre registre, Yim *et. al.* ont présenté une approche simple et directe pour fabriquer un actionneur à membrane poreuse en revêtant de polymères conducteurs une membrane commerciale par polymérisation en phase vapeur [129]. Le revêtement d'infiltration du polymère conducteur induit une structure à gradient à travers la membrane, déclenchant un comportement d'actionnement rapide et réversible en présence de solvants organiques et de leurs vapeurs. De plus,

les couches de polymères conducteurs confèrent une conductivité structurelle et une robustesse à l'actionneur à membrane. En utilisant un masquage par liquide et par ruban adhésif, l'actionneur à membrane peut être doté d'un polymère conducteur pour des mouvements biomimétiques en réponse aux molécules de solvant (Figure 1.22).

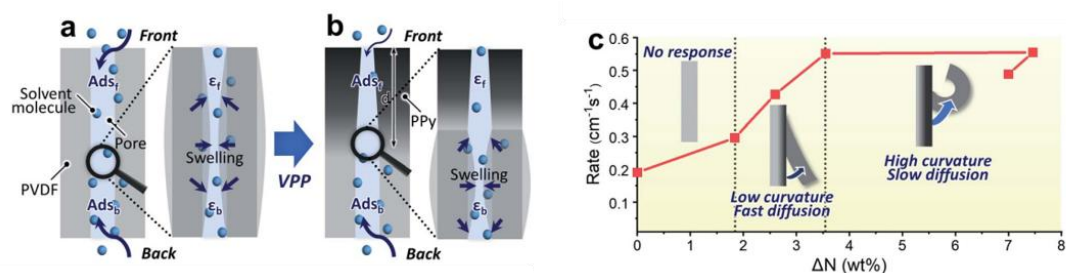


Figure 1.22 Mécanisme d'actionnement de (a) PVDF pur et (b) PVDF/PPy en réponse aux molécules de solvant organique. (c) Taux de courbure en fonction de quantité de matière de solvant organique absorber. [129]

Ainsi, les structures à gradient, à travers leurs méthodologies diversifiées et innovantes, se présentent comme une aubaine pour l'élaboration d'actionneurs en polymère présentant des déformations mécaniques complexes, élargissant considérablement le champ des possibilités dans les secteurs en pleine expansion de la robotique, de la médecine et de l'industrie.

1.6.2.2 Structures à Motifs

Les actionneurs à motifs symbolisent l'intersection novatrice entre les matériaux intelligents et les configurations structurelles sophistiquées, générant des mouvements et des déformations ciblées. L'élaboration des actionneurs microstructurés constitue un processus méticuleux et complexe qui débute par la sélection rigoureuse du matériau sensible aux stimuli spécifiés. Une importance est également attribuée au design du motif structuré, pouvant être personnalisé pour engendrer des déplacements et déformations précis en fonction de l'application envisagée. Diverses techniques, telles que la lithographie et l'impression 3D, sont employées pour l'intégration de ces motifs structuraux au sein du matériau de base. Au cours des dernières années, de multiples exemples de microstructures souples s'inspirant une nouvelle fois d'organismes naturels capables de déformations en flexion, courbure, torsion en fonction de leur design et géométrie ont été rapportés pour créer des actionnements 4D (3D et dans le temps). Cette

approche biomimétique reprend les stratégies de conception astucieuses de la nature pour résoudre des énigmes d'ingénierie de grande complexité. Parmi ces travaux, Zhang *et. al.* ont conçu des structures 3D complexes pilotées par des hydrogels sensibles à la température, pour des applications dans les capteurs multifonctionnels 3D [130]. La force motrice de l'actionneur résulte du rétrécissement en volume des substrats d'hydrogel lorsqu'ils sont chauffés au-dessus de leur température critique de solution inférieure (LCST). Sous l'action de la force de flexion compressive, les matériaux membranaires formés en 2D, qui sont prédéfinis et sélectivement liés aux substrats, sont ensuite assemblés en structures 3D comme illustré en Figure 1.23.

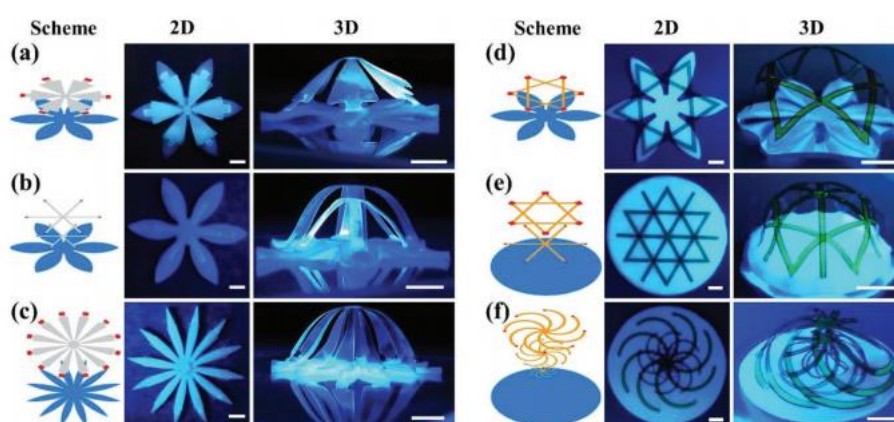


Figure 1.23 Schémas et photographies des architectures en 3D assemblées à partir de films de SU-8 et films de PI. Dans les schémas, les zones bleues, rouges, grises et oranges représentent respectivement les hydrogels de PNIPAM, les sites de liaison, les films 2D de SU-8 et les films 2D de PI [130]

Sydney *et. al.* ont imprimé des architectures composites en hydrogel qui sont codées avec un comportement de gonflement anisotrope localisé contrôlé par l'alignement de fibrilles de cellulose le long de trajectoires d'impression quadridimensionnelles (4D) prescrites produisant des morphologies tridimensionnelles complexes (Figure 1.24) [10].

Malgré leur potentiel, la conception d'actionneurs à motifs n'est pas exempte de défis à relever. Le choix de matériaux aptes à modifier leurs caractéristiques en réponse à des stimuli spécifiques représente un réel défi, nécessitant des investigations poussées en science des matériaux. En résumé, les actionneurs en polymère à structures anisotropes incarnent un horizon prometteur pour la génération de déformations de formes complexes en réaction à des stimuli externes.



Figure 1.24 Morphologies complexes de fleurs générées par impression biomimétique. a,b, Fleurs simples composées de bilames à $90^\circ/0^\circ$ et $-45^\circ/45^\circ$ orientés par rapport à l'axe longitudinal de chaque pétale (barres d'échelle, 5 mm, encart = 2,5 mm) inspirées par une orchidée native, le *Dendrobium helix*. [10]

1.7 Conclusion

Ce chapitre a établi les bases essentielles pour une compréhension approfondie des développements futurs des travaux de recherche engagés durant ma thèse. Il a débuté par une introduction générale sur le fonctionnement des actionneurs, en mettant en lumière les divers types d'actionneurs sensibles à des stimuli unique tels que la température, l'électricité, les champs magnétiques, la lumière et les réactions chimiques. Parmi ces actionneurs, nous avons accordé une attention particulière aux actionneurs électroactifs et sensibles aux composés organiques volatils (COV), qui constituent le cœur de mes travaux de recherche. Dans un second axe, les nombreuses applications de ces actionneurs dans divers domaines ont été présentées, en examinant leurs avantages et leurs faiblesses. Une partie importante de ce chapitre a été consacrée à l'étude des matériaux qui

seront utilisés dans les prochains chapitres pour construire nos actionneurs. Nous avons examiné leur potentiel d'application, fourni des exemples concrets pour discuter des résultats obtenus dans la détection de COV dans les futures chapitres. Enfin, nous avons exploré les diverses structures qui pourront être utilisées pour la fabrication de nos actionneurs, offrant ainsi une source d'inspiration pour la conception de formes d'actionneurs biomimétiques, s'inspirant du monde végétal. Cette compréhension préliminaire est essentielle pour la poursuite de mes recherches et prépare à aborder les aspects techniques et expérimentaux de ce manuscrit.

Références

- [1] F. So, *Organic Electronics: Materials, Processing, Devices and Applications*, edited by F. So, CRC Press, Inc., New York, (2010)
- [2] Facchetti, A. Made to order. *Nature Mater* **12**, 598–600 (2013)
- [3] Editorial, Embracing the Organics World, *Nat. Mater.* (2013), **12**, 591
- [4] Gelinck, G., Huitema, H., van Veenendaal, E. *et al.* Flexible active-matrix displays and shift registers based on solution-processed organic transistors. *Nature Mater* **3**, 106–110 (2004).
- [5] Sun, Y. *et al.* (2012) Solution-processed small-molecule solar cells with 6.7% efficiency. *Nat. Mater.* **11**, 44–48
- [6] Sekitani, T., Nakajima, H., Maeda, H. *et al.* Stretchable active-matrix organic light-emitting diode display using printable elastic conductors. *Nature Mater* **8**, 494–499 (2009).
- [7] Wu, C. *et al.* Biomimetic sensors for the senses: towards better understanding of taste and odor sensation. *Sensors* **17**, 2881 (2017).
- [8] Bar-Cohen, Yoseph. (2006). Biomimetics – Using nature to inspire human innovation. *Bioinspiration & biomimetics*. **1**. P1-P12.
- [9] Bleckmann H, Schimitz H, von der Emde G. Nature as a model for technical sensors. *Journal of Comparative Physiology A*, 2004, **190**, 971–981.
- [10] Gladman, A. S., Matsumoto, E. A., Nuzzo, R. G., Mahadevan, L., & Lewis, J. A. (2016). Biomimetic 4D printing. *Nat. Mater.* **15**, 413–418.
- [11] Dong, Y., Wang, J., Guo, X., Yang, S., Ozen, M. O., Chen, P., Liu, X., Du, W., Xiao, F., & Liu, B.-F. (2019). Multi-stimuli-responsive programmable biomimetic actuator. *Nat. Commun.* **10**, 4087.
- [12] Li, R., Jin, D., Pan, D., Ji, S., Xin, C., Liu, G., Fan, S., Wu, H., Li, J., Hu, Y., Wu, D., Zhang, L., & Chu, J. (2020). Stimuli-responsive actuator fabricated

by dynamic asymmetric femtosecond bessel beam for in situ particle and cell manipulation. *ACS Nano* 14, 5233–5242.

[13] Kwan, K., Li, S., Hau, N., Li, W.-D., & Feng, S. (2018). Light-stimulated actuators based on nickel hydroxide-oxyhydroxide. *Sci. Robot.* 3, eaat4051.

[14] Iamsaard, S., et al. (2014). Conversion of light into macroscopic helical motion. *Nat. Chem.* 6, 229.

[15] Arazoe, H., et al. (2016). An autonomous actuator driven by fluctuations in ambient humidity. *Nat. Mater.* 15, 1084.

[16] Zhang, L., Liang, H., Jacob, J., & Naumov, P. (2015). Photogated humidity-driven motility. *Nat. Commun.* 6, 7429.

[17] Hines, L., Petersen, K., Lum, G. Z., & Sitti, M. (2017). Soft actuators for small-scale robotics. *Adv. Mater.* 29, 1603483.

[18] Zhao, Y., Song, L., Zhang, Z., & Qu, L. (2013). Stimulus-responsive graphene systems towards actuator applications. *Energ. Environ. Sci.* 6, 3520–3536.

[19] Zhao, F., Wang, L., Zhao, Y., Qu, L., & Dai, L. (2017). Graphene oxide nanoribbon assembly toward moisture-powered information storage. *Adv. Mater.* 29, 1604972.

[20] Weng, M., et al. (2016). Multiresponsive bidirectional bending actuators fabricated by a pencil-on-paper method. *Adv. Funct. Mater.* 26, 7368–7368.

[21] Pu, C., et al. (2014). Microscale assembly directed by liquid-based template. *Adv. Mater.* 26, 5936–5941.

[22] Tasoglu, S., et al. (2014). Guided and magnetic self-assembly of tunable magnetoceptive gels. *Nat. Commun.* 5, 4702.

[23] Tasoglu, S., Diller, E., Guven, S., Sitti, M., & Demirci, U. (2014). Untethered micro robotic coding of three-dimensional material composition. *Nat. Commun.* 5, 3124.

[24] Savas, T., et al. (2013). Paramagnetic levitational assembly of hydrogels. *Adv. Mater.* 25, 1137–1143.

[25] Amjadi, M., & Sitti, M. (2016). High-performance multi-responsive paper actuators. *ACS Nano*, 10, 10202–10210.

[26] Trivedi, D., Rahn, C. D., Walker, I. D. (2008). *Appl. Bionics Biomech.* 5, 99.

[27] Li M, Pal A, Aghakhani A, Pena-Francesch A, Sitti M. Soft actuators for real-world applications. *Nat Rev Mater.* 2022 Mar;7:235-249.

[28] Huang, X., Kumar, K., Jawed, M. K., Nasab, A. M., Ye, Z., Shan, W., Majidi, C. (2018). *Sci. Rob.* 3, 7557.

[29] Poppinga, S., Zollfrank, C., Prucker, O., Rhe, J., Menges, A., Cheng, T., Speck, T. (2017). *Adv. Mater.* 30, 1870135.

[30] Armon, S., Efrati, E., Kupferman, R., Sharon, E. (2011). *Science* 333,

1726–1730.

- [31] Bargardi, F. L., Le, H. F., Libanori, R., Studart, A. R. (2016). *Nat. Commun.* 7, 13912.
- [32] Deng, J., et al. (2015). *J. Am. Chem. Soc.* 138, 225.
- [33] Erb, R. M., Sander, J. S., Grisch, R., Studart, A. R. (2013). *Nat. Commun.* 4, 1712.
- [34] Wu, Z. L., et al. (2013). *Nat. Commun.* 4, 1586.
- [35] Wang, G., Cheng, T., Do, Y., Yang, H., Tao, Y., Gu, J., ... Yao, L. (2018). Printed paper actuator: A low-cost reversible actuation and sensing method for shape changing interfaces. *Proceedings of the 2018 CHI Conference on Human Factors in Computing Systems*, 1-12.
- [36] Wang, Y., & Li, X. (2021). 4D printing reversible actuator with strain self-sensing function via structural design. *Composites Part B: Engineering*, 211, 108644.
- [37] Lee, B. P., & Konst, S. (2014). Novel hydrogel actuator inspired by reversible mussel adhesive protein chemistry. *Advanced Materials*, 26(21), 3415-3419.
- [38] El-Atab, N., Mishra, R.B., Al-Modaf, F., Joharji, L., Alsharif, A.A., Alamoudi, H., Diaz, M., Qaiser, N. and Hussain, M.M. (2020), *Soft Actuators for Soft Robotic Applications: A Review. Adv. Intell. Syst.*, 2: 2000128.
- [39] Wei, S., Xiao, Y., Jiang, H., Héraly, F., Zhang, L., Huang, W., Lang, M. (2023). Polypeptide-based vapor-responsive porous poly (ionic liquid) actuators: From reversible to unexpectedly irreversible actuation. *Materials Today Communications*, 35, 105878.
- [40] Böhmländer, D., Dirndorfer, T., Al-Bayatti, A. H., & Brandmeier, T. (2017). Context-aware system for pre-triggering irreversible vehicle safety actuators. *Accident Analysis*
- [41] Caballeria, J., Ramirez, H., & Le Gorrec, Y. (2021). An irreversible port-Hamiltonian model for a class of piezoelectric actuators. *IFAC-PapersOnLine*, 54(14), 436-441.
- [42] Ji, M., Jiang, N., Chang, J., & Sun, J. (2015). Near-infrared light-driven, highly efficient bilayer actuators based on polydopamine-modified reduced graphene oxide. *Adv. Funct. Mater.* 24, 5412–5419.
- [43] Ahoff, S. J., et al. (2017). High-power actuation from molecular photoswitches in enantiomerically paired soft springs. *Angew. Chem.* 56, 3261–3265.
- [44] Zhao, Q., et al. (2014). An instant multi-responsive porous polymer actuator driven by solvent molecule sorption. *Nat. Commun.* 5, 4293.
- [45] Lin, H., et al. (2017). Programmable actuation of porous poly(ionic liquid)

- membranes by aligned carbon nanotubes. *Adv. Mater. Interfaces* 4, 1600768.
- [46] Yang, Y., Terentjev, E. M., Zhang, Y., Chen, Q., Zhao, Y., Wei, Y., & Ji, Y. (2019). Reprocessable thermoset soft actuators. *Angewandte Chemie International Edition*, 58(48), 17474-17479.
- [47] Wei, S., Xiao, Y., Jiang, H., Héraly, F., Zhang, L., Huang, W., ... Lang, M. (2023). Polypeptide-based vapor-responsive porous poly (ionic liquid) actuators: From reversible to unexpectedly irreversible actuation. *Materials Today Communications*, 35, 105878.
- [48] Böhmländer, D., Dirndorfer, T., Al-Bayatti, A. H., & Brandmeier, T. (2017). Context-aware system for pre-triggering irreversible vehicle safety actuators. *Accident Analysis & Prevention*, 103, 72-84.
- [49] Caballeria, J., Ramirez, H., & Le Gorrec, Y. (2021). An irreversible port-Hamiltonian model for a class of piezoelectric actuators. *IFAC-PapersOnLine*, 54(14), 436-441.
- [50] Ma M, Guo L, Anderson DG, Langer R. Bio-inspired polymer composite actuator and generator driven by water gradients. *Science*. 2013 Jan 11;339(6116):186-9.
- [51] Poppinga, S., Zollfrank, C., Prucker, O., Rühle, J., Menges, A., Cheng, T., & Speck, T. (2017). *Adv. Mater.* 30, 1870135.
- [52] Kim, O., Kim, H., Choi, U. *et al.* One-volt-driven superfast polymer actuators based on single-ion conductors. *Nat Commun* 7, 13576 (2016).
- [53] Iamsaard, S., et al. (2014). Conversion of light into macroscopic helical motion. *Nat. Chem.* 6, 229.
- [54] Arazoe, H., et al. (2016). An autonomous actuator driven by fluctuations in ambient humidity. *Nat. Mater.* 15, 1084.
- [55] Zhang, L., Liang, H., Jacob, J., & Naumov, P. (2015). Photogated humidity-driven motility. *Nat. Commun.* 6, 7429.
- [56] Hines, L., Petersen, K., Lum, G. Z., & Sitti, M. (2017). Soft actuators for small-scale robotics. *Adv. Mater.* 29, 1603483.
- [57] Zhao, Y., Song, L., Zhang, Z., & Qu, L. (2013). Stimulus-responsive graphene systems towards actuator applications. *Energ. Environ. Sci.* 6, 3520–3536.
- [58] Zhao, F., Wang, L., Zhao, Y., Qu, L., & Dai, L. (2017). Graphene oxide nanoribbon assembly toward moisture-powered information storage. *Adv. Mater.* 29, 1604972.
- [59] Weng, M., et al. (2016). Multiresponsive bidirectional bending actuators fabricated by a pencil-on-paper method. *Adv. Funct. Mater.* 26, 7368–7368.
- [60] Pu, C., et al. (2014). Microscale assembly directed by liquid-based template. *Adv. Mater.* 26, 5936–5941.

- [61] Tasoglu, S., et al. (2014). Guided and magnetic self-assembly of tunable magnetoceptive gels. *Nat. Commun.* 5, 4702.
- [62] Tasoglu, S., Diller, E., Guven, S., Sitti, M., & Demirci, U. (2014). Untethered micro robotic coding of three-dimensional material composition. *Nat. Commun.* 5, 3124.
- [63] Savas, T., et al. (2013). Paramagnetic levitational assembly of hydrogels. *Adv. Mater.* 25, 1137–1143.
- [64] Amjadi, M., & Sitti, M. (2016). High-performance multi-responsive paper actuators. *ACS Nano*, 10, 10202–10210.
- [65] Trivedi, D., Rahn, C. D., Walker, I. D. (2008). *Appl. Bionics Biomech.* 5, 99.
- [66] Yao, Y., He, E., Xu, H. *et al.* Enabling liquid crystal elastomers with tunable actuation temperature. *Nat Commun* 14, 3518 (2023).
- [67] Huang, X., Kumar, K., Jawed, M. K., Nasab, A. M., Ye, Z., Shan, W., Majidi, C. (2018). *Sci. Rob.* 3, 7557.
- [68] Wang, Y., & Li, X. (2021). 4D printing reversible actuator with strain self-sensing function via structural design. *Composites Part B: Engineering*, 211, 108644.
- [69] Lee, B. P., & Konst, S. (2014). Novel hydrogel actuator inspired by reversible mussel adhesive protein chemistry. *Advanced Materials*, 26(21), 3415-3419.
- [70] Yang, Y., Terentjev, E. M., Zhang, Y., Chen, Q., Zhao, Y., Wei, Y., & Ji, Y. (2019). Reprocessable thermoset soft actuators. *Angewante Chemie International Edition*, 58(48), 17474-17479.
- [71] Kim, O., Shin, T. & Park, M. Fast low-voltage electroactive actuators using nanostructured polymer electrolytes. *Nat Commun* 4, 2208 (2013).
- [72] Lu, C., Yang, Y., Wang, J. *et al.* High-performance graphdiyne-based electrochemical actuators. *Nat Commun* 9, 752 (2018).
- [73] Qibo Deng, Hanxing Jia, Cuihua An, Shuai Wu, Shuo Zhao, Ning Hu, Progress and prospective of electrochemical actuator materials, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Volume 165, 2023, 107336
- [74] Maksimkin AV, Dayyoub T, Telyshev DV, Gerasimenko AY. Electroactive Polymer-Based Composites for Artificial Muscle-like Actuators: A Review. *Nanomaterials (Basel)*. 2022 Jul 1;12(13):2272.
- [75] Kim, T.H., Choi, J.G., Byun, J.Y. *et al.* Biomimetic Thermal-sensitive Multi-transform Actuator. *Sci Rep* 9, 7905 (2019).
- [76] Xiao, X., Kong, D., Qiu, X. *et al.* Shape memory polymers with high and low temperature resistant properties. *Sci Rep* 5, 14137 (2015).
- [77] Mao, G., Schiller, D., Danninger, D. *et al.* Ultrafast small-scale soft electromagnetic robots. *Nat Commun* 13, 4456 (2022).

- [78] Tang Y, Li M, Wang T, Dong X, Hu W, Sitti M. Wireless Miniature Magnetic Phase-Change Soft Actuators. *Adv Mater.* 2022 Oct;34(40):e2204185.
- [79] Li, M., Wang, X., Dong, B. *et al.* In-air fast response and high speed jumping and rolling of a light-driven hydrogel actuator. *Nat Commun* **11**, 3988 (2020).
- [80] Lindsey, H., Kirstin, P., Guo, Z., and Sitti, M. (2017). Soft Actuators for Small-Scale Robotics. *Adv. Mater.* 29. 1603483.
- [81] Grinthal, A., and Aizenberg, J. (2013). Adaptive All the Way Down: Building Responsive Materials from Hierarchies of Chemomechanical Feedback. *Chem. Soc. Rev.* 42 (17), 7072.
- [82] Zheng, L., Dong, S., Nie, J., Li, S., Ren, Z., Ma, X., et al. (2019). Dual-Stimulus Smart Actuator and Robot Hand Based on a Vapor-Responsive PDMS Film and Triboelectric Nanogenerator. *ACS Appl. Mater. Inter.* 11 (45), 42504–42511.
- [83] Zhang, Y., Liao, J., Wang, T., Sun, W., Tong, Z., *Adv. Funct. Mater.* 2018, 28, 1707245.
- [84] Wang, Y., Cui, H., Zhao, Q., and Du, X. (2019b). Chameleon-Inspired Structural Color Actuators. *Matter* 1 (3), 626–638.
- [85] Hubbard, A. M., Cui, W., Huang, Y., Takahashi, R., Dickey, M. D., Genzer, J., et al. (2019). Hydrogel/Elastomer Laminates Bonded via Fabric Interphases for Stimuli-Responsive Actuators. *Matter* 1 (3), 674–689.
- [86] Zhao, Q., Dunlop, J., Qiu, X. *et al.* An instant multi-responsive porous polymer actuator driven by solvent molecule sorption. *Nat Commun* **5**, 4293 (2014).
- [87] Lin, H., Gong, J., Eder, M., Schuetz, R., Peng, H., Dunlop, J. W. C., Yuan, J., *Adv. Mater. Interfaces* 2017, 4, 1600768.
- [88] Libo Huang, Xiaoxu Xie, Hong Huang, Jing Zhu, Junrong Yu, Yan Wang, Zuming Hu, Electrospun polyamide-6 nanofiber for hierarchically structured and multi-responsive actuator, *Sensors and Actuators A: Physical*, Volume 302, 2020, 111793, ISSN 0924-4247,
- [89] Wei, Y., Li, S., Zhang, X., Fu, Y., and Chen, K. (2020). Smart Devices Based on the Soft Actuator with Nafion-Polypropylene-PDMS/Graphite Multilayer Structure. *Appl. Sci.* 10 (5), 1829.
- [90] Wang, Y., Guo, Q., Su, G., Cao, J., Liu, J., and Zhang, X. (2019c). Hierarchically Structured Self-Healing Actuators with Superfast Light- and Magnetic Response. *Adv. Funct. Mater.* 29 (50), 1906198
- [91] Cheng, Z., Ma, S., Zhang, Y., Huang, S., Chen, Y., and Yu, H. (2017). Photomechanical Motion of Liquid-Crystalline Fibers Bending Away from a Light Source. *Macromolecules* 50 (21), 8317–8324.

- [92] Wang, W., Xiang, C., Zhu, Q., Zhong, W., Li, M., Yan, K., et al. (2018d). Multistimulus Responsive Actuator with GO and Carbon Nanotube/PDMS Bilayer Structure for Flexible and Smart Devices. *ACS Appl. Mater. Inter.* 10 (32), 27215–27223.
- [93] Cheng, H., Zhao, F., Xue, J., Shi, G., Jiang, L., and Qu, L. (2016). One Single Graphene Oxide Film for Responsive Actuation. *ACS Nano* 10 (10), 9529–9535.
- [94] Chen, L., Weng, M., Zhou, P., Zhang, L., Huang, Z., and Zhang, W. (2017). Multi responsive Actuators Based on a Graphene Oxide Composite: Intelligent Robot and Bioinspired Applications. *Nanoscale* 9 (28), 9825–9833.
- [95] R. Zhou, U. Weimar, K.D. Schierbaum, K.E. Geckeler, W. Gopel, Gravimetric, dielectric and calorimetric methods for the detection of organic solvent vapors using polyetherurethane coatings, *Proceeding of Transducers*, 2, pp. 833-836, (1995)
- [96] I. Sayago, M.J. Fernández, J.L. Fontecha, M.C. Horrillo, C. Vera, I. Obieta, I. Bustero, Surface acoustic wave gas sensors based on polyisobutylene and carbon nanotube composites, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 156, Issue 1, 2011, Pages 1-5,
- [97] Grabka, M.; Witkiewicz, Z.; Jasek, K.; Piwowarski, K. Acoustic Wave Sensors for Detection of Blister Chemical Warfare Agents and Their Simulants. *Sensors* 2022, 22, 5607.
- [98] K. Dusek , D. Patterso , J. Polym. Sci. Part A-2: Polym. Phys. 1968 , 6 , 1209 .
- [99] T. Tanaka , D. Fillmore , S. T. Sun , I. Nishio , G. Swislow , A. Shah , *Phys. Rev. Lett.* 1980 , 45 , 1636
- [100] A. W. Feinberg , A. Feigel , S. S. Shevkopyas , S. Sheehy , G. M. Whitesides , K. K. Parker , *Science* 2007 , 317 , 1366
- [101] N.A. Peppas, J.Z. Hilt, A. Khademhosseini, R. Langer, Hydrogels in biology and medicine: from molecular principles to bionanotechnology, *Adv. Mater.* 18 (2006) 1345e1360,
- [102] W.A. Laftah, S. Hashim, A.N. Ibrahim, Polymer hydrogels: a review, *Polym. Plast. Technol. Eng.* 50 (2011) 1475e1486
- [103] J. Siepmann, K. Podual, M. Sriwongjanya, N.A. Peppas, R. Bodmeier, A new model describing the swelling and drug release kinetics from hydroxypropylmethyl cellulose tablets, *J. Pharm. Sci.* 88 (1999) 65e72.
- [104] A. Blanco, G. Gonzalez, E. Casanova, M.E. Pirela, A. Briceño, Mathematical modeling of hydrogels swelling based on the finite element method, *Appl. Math.* (2013) 161e170,
- [105] A. Blanco, G. Gonzalez, E. Casanova, M. Pirela, A. Briceño, On the

accuracy in the determination of diffusivity constants in hydrogels by numerical simulation, *Rev. Fac. Ing.* 29 (2014) 89e101.

[106] Bandodkar, A. J.; Jeerapan, I.; Wang, J. Wearable Chemical Sensors: Present Challenges and Future Prospects. *ACS Sens.* 2016, 1, 464–482.

[107] Ma, C., Lu, W., Yang, X., He, J., Le, X., Wang, L., Zhang, J., Serpe, M. J., Huang, Y., Chen, T., *Adv. Funct. Mater.* 2018, 28, 1704568.

[108] Wang D, Ma Z, Tian X. Effectiveness of organic solvents for recovering collapsed PDMS micropillar arrays. *RSC Adv.* 2023 Feb 6;13(8):4874-4879.

[109] Lee JN, Park C, Whitesides GM. Solvent compatibility of poly(dimethylsiloxane)-based microfluidic devices. *Anal Chem.* 2003 Dec 1;75(23):6544-54.

[110] Kakati, A.; Das, S. Nano-structured gold strain gauge arrays on pdms for highly sensitive nems pressure sensor skin. In Proceedings of the 2017 IEEE 12th International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems (NEMS), Los Angeles, CA, USA, 9–12 April 2017; IEEE: Piscataway, NJ, USA, 2017; pp. 611–614.

[111] Kuncova-Kallio, J. & Kallio, P. J. PDMS and its suitability for analytical microfluidic devices. *Conf. Proc. IEEE. Eng. Med. Biol. Soc.* 1, 2486–2489 (2006).

[112] Toepke, M. W. & Beebe, D. J. PDMS absorption of small molecules and consequences in microfluidic applications. *Lab Chip* 6, 1484–1486 (2006).

[113] Bubendorfer, A. J., Ingham, B., Kennedy, J. V. & Arnold, W. M. Contamination of PMDS microchannels by lithographic molds. *Lab Chip* 13, 4312–4316 (2013).

[114] Shim, J. U. et al. Control and measurement of the phase behavior of aqueous solutions using microfluidics. *J. Am. Chem. Soc.* 129, 8825–8835 (2007).

[115] N. Wang, E. Ostuni, G.M. Whitesides, D.E. Ingber, Micropatterning tractional forces in living cells, *Cell Motil. Cytoskeleton* 52 (2) (2002) 97–106.

[116] Bing-Zi Yang, Shu-Ya Zhang, Ping-Hua Wang, Chun-Hua Liu, Yuan-Yuan Zhu, Robust and rapid responsive organic-inorganic hybrid bilayer hydrogel actuators with silicon nanoparticles as the cross-linker, *Polymer*, Volume 228, 2021, 123863, ISSN 0032-3861.

[117] Kim, D., Lee, H. & Yoon, J. Highly bendable bilayer-type photo-actuators comprising of reduced graphene oxide dispersed in hydrogels. *Sci Rep* 6, 20921 (2016).

[118] Zheng, Jing et al. “Mimosa inspired bilayer hydrogel actuator functioning in multi-environments.” *Journal of Materials Chemistry C* 6 (2018): 1320-1327.

[119] Singamaneni, S., McConney, M., LeMieux, M., Jiang, H., Enlow, J.,

- Bunning, T., Naik, R. and Tsukruk, V. (2007), Polymer–Silicon Flexible Structures for Fast Chemical Vapor Detection. *Adv. Mater.*, 19: 4248-4255.
- [120] Armon, S., Efrati, E., Kupferman, R., & Sharon, E. (2011). Geometry and mechanics in the opening of chiral seed pods. *Science* 333, 1726–1730.
- [121] Bargardi, F. L., Le, H. F., Libanori, R., & Studart, A. R. (2016). Bio-inspired self-shaping ceramics. *Nat. Commun.* 7, 13912.
- [122] Deng, J., et al. (2015). Tunable photothermal actuators based on a pre-programmed aligned nanostructure. *J. Am. Chem. Soc.* 138, 225.
- [123] Erb, R. M., Sander, J. S., Grisch, R., & Studart, A. R. (2013). Self-shaping composites with programmable bioinspired microstructures. *Nat. Commun.* 4, 1712.
- [124] Wu, Z. L., et al. (2013). Three-dimensional shape transformations of hydrogel sheets induced by small-scale modulation of internal stresses. *Nat. Commun.* 4, 1586.
- [125] Wang, G., Cheng, T., Do, Y., Yang, H., Tao, Y., Gu, J., ... & Yao, L. (2018). Printed paper actuator: A low-cost reversible actuation and sensing method for shape changing interfaces. In *Proceedings of the 2018 CHI Conference on Human Factors in Computing Systems* (pp. 1-12).
- [126] Janbaz, Shahram & Hedayati, Reza & Zadpoor, Amir. (2016). Programming the shape-shifting of flat soft matter: from self-rolling/-twisting materials to self-folding origami. *Materials Horizons*.
- [127] Luo, R., Wu, J., Dinh, N.-D. and Chen, C.-H. (2015), Gradient Porous Elastic Hydrogels with Shape-Memory Property and Anisotropic Responses for Programmable Locomotion. *Adv. Funct. Mater.*, 25: 7272-7279.
- [128] Wang, J. H., Li, T. Z., Chen, F., Zhou, D., Li, B. J., Zhou, X. H., Gan, T. S., Handschuh-Wang, S., Zhou, X. C., *Macromol. Rapid Commun.* 2018, 39, 1800143.
- [129] Yim, Ju & Lee, Seung & Jeong, Seongpil & Zhang, Kai & Byun, Jeehye. (2021). Controllable porous membrane actuator by gradient infiltration of conducting polymers. *Journal of Materials Chemistry A*. 9. 10.1039/D0TA12023E.
- [130] Zhang, Cheng & Deng, Heng & Xie, Yunchao & Zhang, Chi & Su, Jheng - Wun & Lin, Jian. (2019). Stimulus Responsive 3D Assembly for Spatially Resolved Bifunctional Sensors. *Small*. 15. 10.1002/smll.201904224.

Chapitre 2. Analyses numériques mécaniques non-linéaires par éléments finis

2.1 Introduction

Les méthodes de conception structurelle sont en train de se moderniser, remplaçant progressivement les analyses linéaires par des analyses qui prennent en compte divers effets non linéaires tels que les phénomènes en équation du second ordre, l'inélasticité des matériaux, la rigidité des assemblages, les interactions sol-structure, les effets dynamiques entre autres [1]. Les analyses de flambement et d'étirement sont essentielles dans la conception de structures élastiques élancées [2]. L'utilisation de l'analyse linéaire des poutres comme éléments indépendants peut conduire à des résultats inexacts lorsqu'il s'agit de tenir compte des grands déplacements [3]. Les connexions entre les éléments d'une structure peuvent avoir un impact sur les charges critiques et le comportement après flambement et étirement [4]. Pour résoudre de manière efficace les systèmes d'équations non linéaires en analyse numérique, il est essentiel d'adopter une méthodologie qui non seulement parvienne à suivre intégralement le chemin d'équilibre du système, mais aussi à identifier et à traiter tous les points critiques ou limites inhérents à la structure du système analysé. Cette approche globale est cruciale car elle permet d'assurer que la solution numérique converge vers les résultats réels ou attendus du système. En d'autres termes, une méthode adéquate doit être capable de naviguer avec précision à travers les différentes étapes et états du système, en s'ajustant aux variations non linéaires, afin de garantir que les résultats simulés soient aussi fidèles que possible à la réalité complexe du système étudié [5-8]. Dans une réponse non linéaire d'un système structurel, une composante de déplacement donnée peut augmenter ou diminuer le long de l'analyse à chaque itération. Pour résoudre les problèmes structurels, nous avons utilisé une méthode incrémentale-itérative par éléments finis avec le logiciel de simulation numérique COMSOL, en utilisant le module Non Linear Mechanics.

2.2 Modèles numériques, géométries et propriétés des matériaux

Une grande attention a été accordée à la résolution du problème de suivi de la réponse des actionneurs multicouches en présence de non-linéarités géométriques. Nous proposons ici un modèle numérique pour l'analyse statique des actionneurs multicouches, prenant en compte la non-linéarité géométrique avec l'hypothèse de grands déplacements, ainsi que les petites déformations et la rigidité dans les connexions interfaciales entre les couches des matériaux structuraux. Pour simuler les connexions, nous utilisons un élément de connexion linéaire de longueur nulle, qui prend en compte les raideurs axiales, tangentielles et rotationnelles. Les systèmes structuraux sont discrétisés en utilisant une formulation qui sépare les mouvements de corps rigides, des déformations produites localement dans l'élément.

Pour la plupart des structures rigides, comme les substrats, les effets des forces axiales et de cisaillement sur la déformation de la structure sont faibles par rapport à celles provenant du moment de flexion [9]. Ainsi, seules les rigidités en rotation de l'actionneur sont prises en compte dans les analyses. Nous avons réalisé des études de structures d'actionneurs 2D-3D avec non-linéarité géométrique et différents types de connexion (articulé idéalement, semi-rigide et parfaitement rigide) à l'aide du programme COMSOL [10].

Dans cette étude, nous présentons une stratégie de mécanique des solides utilisée dans un film monocouche de matériaux à grand étirement, dans lequel un gonflement est généré par l'absorption d'un stimulus externe. En utilisant ce principe, nous examinerons les déformations d'un actionneur en matériaux étirables lié à un substrat rigide à motif complexe.

Le film de substrat pourrait être facilement programmé en utilisant un dépôt avec des masques. Nous nous intéressons à trois structures, commençant par un bilame simple (figure 2.1a), puis un actionneur en substrat unique à motif (figure 2.1b) pour finalement étudier une structure en substrat à double motif posé sur les deux faces du matériau actif (figure 2.1c).

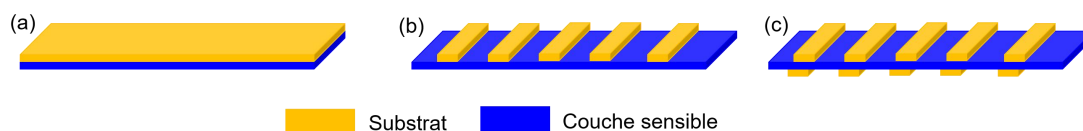


Figure 2.1 Schéma de profil d'actionneur simulé (a) bilame, (b) avec substrat structuré (motif barrettes) et (c) double substrat structuré (face supérieure et inférieure). En jaune un polymère substrat et en bleu un polymère sensible aux stimuli.

Tout d'abord, considérons la courbure d'un actionneur bilame composé de deux couches et soumis à l'effet de gonflement d'une des deux couches. L'actionneur est constitué d'une couche active et d'un substrat homogène, ayant respectivement une épaisseur e_r et e_s , de modules d'Young E_r et E_s , et de coefficients de Poisson ν_r et ν_s . La dilatation hygroscopique du substrat, α_s , est très faible par rapport à celle de la couche active, α_r . On suppose que le taux initial de gonflement est nul et que l'augmentation uniforme de stimuli de l'humidité H est premièrement appliquée au système. En raison de la distribution asymétrique des matériaux dans l'épaisseur, un couplage "membrane-flexion" apparaît, de sorte que le simple changement d'humidité induit une courbure de la plaque et des contraintes hydro-mécaniques auto-équilibrées dans les couches.

La loi de comportement, qui relie les termes caractérisant les efforts et ceux qui définissent la cinématique, est établie en postulant un champ de contrainte dans la plaque, comprenant un terme de membrane, un terme de déflexion et un terme de cisaillement transverse. L'introduction d'un terme de dilatation hydrique, $\epsilon_{th} = \alpha H$, n'affecte pas la partie cisaillement, mais son influence doit être examinée sur les efforts axiaux et les moments. La loi de comportement pour les composantes σ_{11} et σ_{22} (contraintes par le travail de membrane et de flexion), avec $\sigma_{33} = 0$, est la suivante (eq 2.1):

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \end{pmatrix} = \frac{E}{1-\nu^2} \begin{pmatrix} 1 & \nu \\ \nu & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_{11} - \alpha H \\ \epsilon_{22} - \alpha H \end{pmatrix} \quad \text{Eq (2.1)}$$

L'équation de la flexion d'un bilame est fonction des paramètres physiques mentionnés précédemment tels les modules d'Young, coefficients de poisson, épaisseurs, et dilatation du substrat et de la couche active.

2.3 Stratégie employée et variations paramétriques

Nous utilisons des actionneurs constitués de deux matériaux et comprenant

deux ou trois couches, à savoir une couche active qui se déforme en réponse à un stimulus externe, et un substrat rigide (présumé) insensible au stimulus. Afin de réduire la complexité de la simulation et accélérer le traitement, nous avons fixé le coefficient de Poisson de la couche active (qui est un polymère réactif) à une valeur moyenne de 0,45 et celui du substrat à 0,38. Nous avons ensuite exploré les variations paramétriques en utilisant les combinaisons présentées dans le Tableau 2.1.

Paramètres	Module d'Young de la couche sensible	Module d'Young du substrat	Épaisseur de la couche sensible	Épaisseur du substrat
Taux de gonflement de 1 à 100% fixé	100 kPa	100 kPa	10 μm	10 μm
	1 MPa	1 MPa	20 μm	20 μm
	10 MPa	10 MPa	40 μm	40 μm
	100 MPa	100 MPa	80 μm	80 μm
	1 GPa	1 GPa	100 μm	100 μm
	10 GPa	10 GPa	200 μm	200 μm

Tableau 2.1 Combinaison des paramètres physiques étudiés lors des simulations numériques par éléments finis

Dans un premier temps, nous avons simulé l'état statique des actionneurs après une déformation initiale correspondant à un gonflement, où ce dernier a été modélisé par une elongation isotrope dans les trois directions x, y et z du matériau actif. Nous avons utilisé le module COMSOL *Structural Mechanics*, qui résout généralement les déformations en mécanique linéaire. Bien que les résultats convergent rapidement en linéaire avec un maillage adapté sur chaque couche, ils sont très éloignés du mouvement en réalité physique .

2.3.1 Maillage

Nous avons maillé la face supérieure d'une plaque en quadrangles, puis extrudé le maillage. En utilisant des nœuds de distribution, j'ai ajusté le nombre d'éléments dans les trois directions. Face à des difficultés avec le module Structural Mechanics pour trois géométries, nous avons opté pour le module Nonlinear Structural Materials de COMSOL. Les mêmes paramètres

de maillage, connexion, conditions aux limites et taux de gonflement ont été appliqués. Cependant, les simulations non-linéaires en 3D n'ont pas convergé malgré plusieurs tentatives, prenant jusqu'à 24 heures pour une simulation sans atteindre la convergence. De plus, des problèmes de saturation de la mémoire ont entraîné l'arrêt des simulations, menant à des résultats non convergents et aberrants.

Nous avons entrepris la résolution du modèle bilame le plus simplifié possible en utilisant une approche non-linéaire. Cependant, nous avons rencontré une première difficulté liée au fait que nous cherchons à déterminer l'état statique du bilame après relaxation des déformations initiales. Étant donné que les déformations sont importantes, l'état final est assez éloigné de l'état initial du système, ce qui complique la convergence du solveur vers la solution attendue. Afin de résoudre ce problème, nous avons opté pour une méthode de "load ramping" en paramétrant la charge appliquée au système pour l'augmenter graduellement et simuler un essai quasi-statique. Nous avons utilisé un paramétrage de gonflement par paliers de 0.1% pour le load ramping, où le solveur a sauvegardé le résultat précédent à chaque étape pour l'utiliser dans les étapes suivantes.

Concernant les matériaux hyperélastiques, un coefficient de Poisson de 0.45 implique que le module de compression est plus d'un ordre de grandeur supérieur au module de cisaillement, ce qui se rapproche d'un comportement incompressible. Dans ce cas, il est intéressant d'opter pour une "formulation mixte" en déformation.

2.3.2 Difficultés rencontrées et solutions apportées

Dans notre cas, le matériau de la couche active est défini comme matériau incompressible. En ce qui concerne les difficultés de convergence pour les grands déplacements, le maillage pose un problème car il s'agit de structures minces. Il est important d'avoir suffisamment d'éléments dans l'épaisseur de chaque couche, deux éléments ne suffisant pas, à partir de 5 éléments nous pouvons raisonnablement penser que c'est plus acceptable. Cependant, cela entraîne un problème de mémoire, car le calcul est plus lourd à mesure que le nombre d'éléments dans l'épaisseur augmente. Pour résoudre ce problème, il est possible de ne pas représenter la couche supérieure (substrat) et d'utiliser une interface "Coque" que nous viendrons coupler avec la mécanique du solide du matériau réactif via une "connexion solide - structure mince". Cela

permet d'utiliser le substrat à la fois en shell et en structure 3D avec un maillage à 5 éléments pour comparer la convergence.

Pour alléger davantage le modèle, il est également possible de couper la géométrie en deux dans la longueur et d'appliquer des conditions de symétrie dans la physique. Enfin, l'hypothèse de linéarité des déformations élastiques n'est généralement plus valable lorsque les valeurs de déformations approchent 10 %, ce qui peut parfois poser des difficultés numériques. Les élastomères sont des matériaux dont le module d'Young est de l'ordre de centaines de kPa jusqu'au GPa. Pour modéliser ces matériaux, il est préférable d'utiliser une loi "hyper-élastique", disponible dans le module Nonlinear Structural Materials. Au départ, nous avons supposé que la contrainte appliquée lors de l'application des déplacements et des étirements était faible dans les directions x et y, qui génèrent principalement les courbures des actionneurs en linéaire. Cette contrainte est appliquée en fonction de la déformation initiale et l'absence de déformation selon z ne semble pas correspondre à un "gonflement". Une solution serait d'ajouter un comportement de "gonflement hygroscopique", qui modélise la déformation sous l'effet de l'humidité, et d'ajuster le taux de gonflement et la masse molaire pour simuler un gonflement volumique, puis corrélérer la simulation en concentration pour faire gonfler petit à petit la couche active. Un premier test préliminaire a validé cette approche, en induisant une déflexion.

Le choix de la manière d'imposer la déformation n'affectera pas la convergence du modèle, mais il est important de savoir ce que nous devons simuler du point de vue physique. Le "gonflement hygroscopique" semble être la solution la plus adaptée. Ce modèle nous a permis de réaliser des tests sur les lois de comportement des matériaux. La loi "hyper-élastique" permet d'atteindre des déformations plus importantes. Il est important de noter que l'hypothèse de "linéarité" des déformations élastiques ne tient pas pour de grandes déformations, ce qui peut poser des difficultés numériques. Le module Nonlinear Structural Materials fournit des lois de comportement non-linéaires (plasticité, fluage, hyper-élasticité), qui sont plus adaptées aux grandes déformations, mais ne change pas la formulation en grands déplacements/grandes déformations introduite par le module Structural Mechanics. D'un point de vue méthodologique, il serait judicieux de simplifier le modèle pour réduire le temps de calcul et accélérer la validation. Des solutions possibles incluent l'utilisation d'une modélisation en "coque" pour la couche supérieure ou la prise en compte des symétries du problème. Pour

commencer, il serait également possible de construire un modèle 2D, qui serait résolu plus rapidement et permettrait de valider la physique et d'avoir une meilleure idée du maillage nécessaire.

Dans le cadre de la modélisation de nos actionneurs souples, nous avons effectué plusieurs tests sur le maillage afin d'obtenir la déflexion attendue. En travaillant sur la physique, le maillage et les paramètres des solveurs, nous avons pu obtenir des résultats intéressants sur un modèle 2D. Les difficultés de convergence que nous avons rencontrées semblent en partie être dues au maillage. En effet, en examinant les contraintes dans la couche supérieure, nous avons remarqué l'apparition de forts gradients dès le début de la simulation.

Pour résumer, il est préférable de modifier les configurations des solveurs en ajustant les paramètres du solveur paramétrique pour réduire les pas de calcul. En ce qui concerne la modélisation coque, il s'agit d'une méthode de modélisation qui utilise un matériau élastique linéaire, ce qui convient plutôt aux hypothèses de petites déformations mécaniques. Cette approche peut sembler appropriée étant donné que le substrat n'interagit pas avec le stimulus. Cependant, en réalité, le gonflement de la couche active entraîne indirectement une déformation du substrat. Une suggestion pourrait consister à essayer de faire converger le modèle sans la modélisation coque dans un premier temps. Alternativement, il serait possible d'utiliser une loi de comportement matériau différente, comme une loi hyperélastique pour la couche active, ce qui est déjà utilisé pour le matériau solide. Lorsque nous avons essayé de passer en bilame 3D, nous avons constaté que la convergence était difficile et que le calcul s'arrêtait avant d'atteindre le niveau de déformation souhaité. Les résultats, notamment les champs de contrainte et de déformation, semblaient fortement dépendants du maillage. Il semblait nécessaire d'avoir un maillage suffisamment fin, non seulement dans l'épaisseur des lames, mais également dans les directions latérales et longitudinales. Le nombre de degrés de liberté augmente rapidement avec le nombre d'éléments en 3D. Pour surmonter ce problème, nous avons commencé par créer un modèle 2D afin de réaliser une étude de convergence en maillage une fois que le modèle converge. Nous avons également effectué divers tests en supposant une déformation plane et nous avons réussi à obtenir le niveau de déformation souhaité dans l'animation.

Pour obtenir ce résultat, plusieurs éléments sont à prendre en compte :

Il est possible de réduire la taille du modèle en considérant les plans de symétrie de la lame et en supposant que l'encastrement a un effet limité sur la déformation. Cette stratégie serait encore plus intéressante en 3D car elle permet de diviser la taille du modèle par 4. Pour la couche supérieure, l'hypothèse d'élasticité linéaire semble valide car elle ne fait que rigidifier l'ensemble et ne subit pas de grandes déformations contrairement à la couche sensible. Pour la couche active, un modèle compressible Néo-hookéen est suffisant. La nouvelle fonctionnalité "intégration réduite" de COMSOL version 6.0 permet de spécifier directement le module d'Young et le coefficient de poisson ou module de cisaillement pour faciliter la convergence. Le maillage est important, notamment sur les bords de la lame et au niveau de l'interface entre les deux couches. Il est possible d'utiliser un maillage structuré/extrudé avec des attributs de "Distribution" pour adapter la taille des éléments à ces endroits. Les configurations des solveurs peuvent être modifiées pour aider la convergence. Par exemple, utiliser un prédicteur "linéaire" dans les réglages de la "Méthode de continuation paramétrique" dans le solveur paramétrique. Dans le solveur "Couplage Fort", opter pour une méthode non-linéaire de type "Constant (Newton)" avec un facteur d'amortissement à 0.5 et une mise à jour de la jacobienne "à chaque itération". Un pas de balayage suffisamment fin de 0.01 peut être utilisé pour le paramètre "par". En commençant par un modèle 2D, il est possible de réaliser une étude de convergence en maillage avant de passer à un modèle 3D. Cela permet également de réduire le nombre de degrés de liberté. Cette information sera ensuite utilisée pour sélectionner un maillage approprié pour le modèle 3D. Cependant, cela pourrait entraîner un temps de calcul considérable en fonction de la densité du maillage.

Dans notre cas, après avoir appliqué ces réglages, nous avons réussi à obtenir une convergence jusqu'à 10% de gonflement pour le modèle bilame 3D, bien que la courbure soit moins prononcée qu'en 2D et que le temps de calcul soit très long. Cette stratégie a toutefois produit des résultats cohérents. Cependant, la transition d'un bilame 3D à une structure 3D à motifs crée de nouvelles problématiques. Les motifs de substrats nécessitent l'ajout de conditions limites supplémentaires et un maillage adapté à ce modèle. Comme les substrats sont orientés, les maillages doivent être affinés sur la couche active en plusieurs séquences pour assurer leur coïncidence avec les substrats. Cependant, si la couche active est découpée en plusieurs séquences, cela peut augmenter les erreurs de convergence. Nous

prévoyons donc d'utiliser un maillage fin en quadrangle structuré pour la couche active et un maillage triangulaire pour les substrats afin de faire correspondre les deux couches. Nous parvenons à obtenir des déformations convergentes jusqu'à 5% de gonflement de l'actionneur en utilisant un maillage optimum, mais le temps de calcul est cinq fois plus élevé que celui du bilame, en raison de l'étude paramétrique en non-linéaire qui prend énormément de temps. En effet, pour chaque épaisseur de substrat, il faut trouver un maillage optimum pour atteindre une convergence, ce qui nécessite une recherche de maillage longue et fastidieuse.

L'étude de l'actionneur à double face structurée en substrat pose encore d'autres problèmes à résoudre, tels que le maillage, les conditions limites et la physique des matériaux. En raison de l'hypothèse de la non-réactivité du substrat au stimulus, nous ne parvenons pas à obtenir un résultat convergent. Ceci s'explique par le fait que les substrats sur deux couches de la couche extensible, en plus des conditions limites fixes sur les extrémités, rigidifient énormément la structure. Dans ce modèle, nous avons donc retiré toutes les conditions limites en extrémités et ajusté les maillages sur toutes les couches en triangulaires. Nous avons tout de même imposé un taux de gonflement à 1/1000 fois celui de l'actionneur afin d'obtenir un résultat convergent à 2% de taux de gonflement. Le temps de calcul paramétrique est très long en raison des quantités de mailles triangulaires.

Nous avons donc entrepris une autre approche consistant à effectuer une simulation inverse, par exemple en menant une étude expérimentale d'estimation de paramètres, qui pourrait permettre de remonter aux paramètres souhaités. Nous détaillerons cette approche dans la rubrique consacrée à la discussion et au choix des matériaux.

2.4 Résultats de simulation et discussion

En menant des analyses linéaires et en faisant varier les modules d'Young et les épaisseurs des couches, tout en fixant le taux de gonflement et le coefficient de Poisson, nous pouvons déterminer les déplacements en z (point à l'extrémité en coordonné $x=0$ de la figure 2.2) des actionneurs bilame. Les paramètres de conditions aux limites de la simulation comprennent les dimensions du bilame simulé (10 mm de longueur et 2 mm de largeur), ainsi que des épaisseurs de substrat et de couche sensible variables. Le taux de gonflement du matériau sensible est modélisé par une extension dans les

trois directions de l'espace. Les matériaux sont considérés comme linéaires et élastiques, avec une extrémité fixée en x (condition limite).

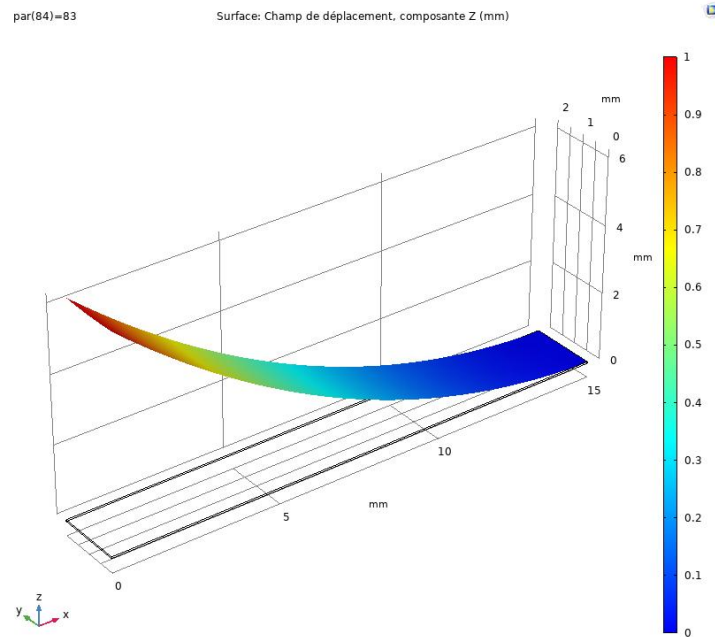


Figure 2.2 Mouvement et point de mesure de la bilame

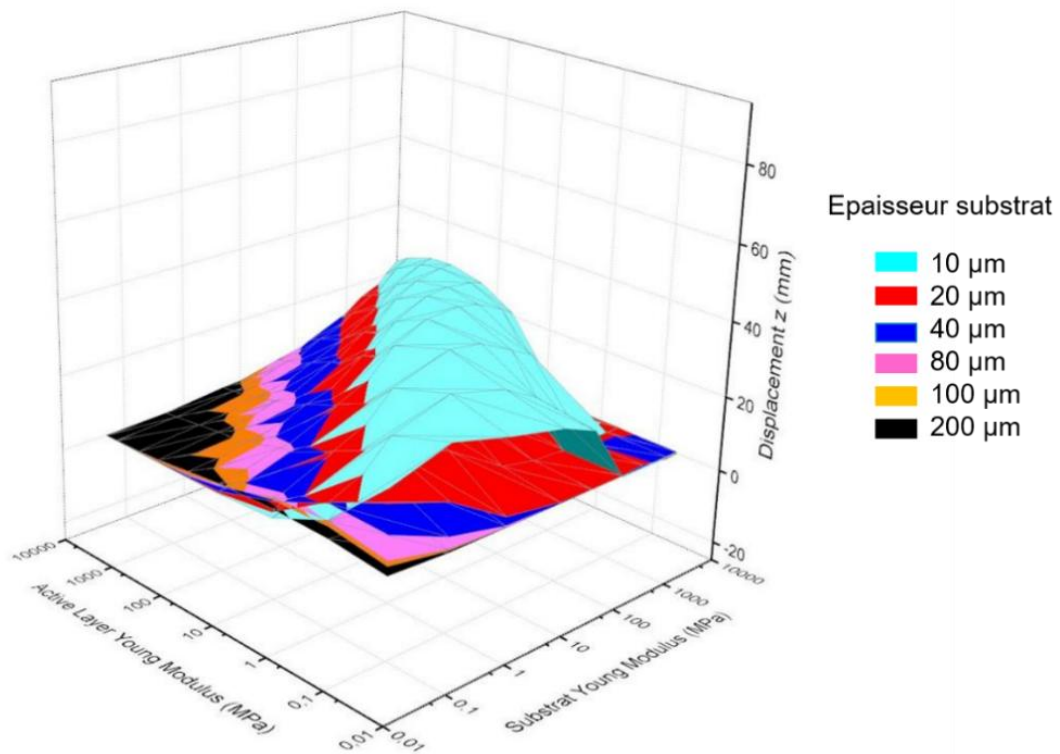


Figure 2.3 Déplacement du bilame en fonction des variations de l'épaisseur

du substrat, du module d'Young du substrat et de la couche sensible pour une épaisseur de cette dernière fixée à 20 µm en modèle linéaire.

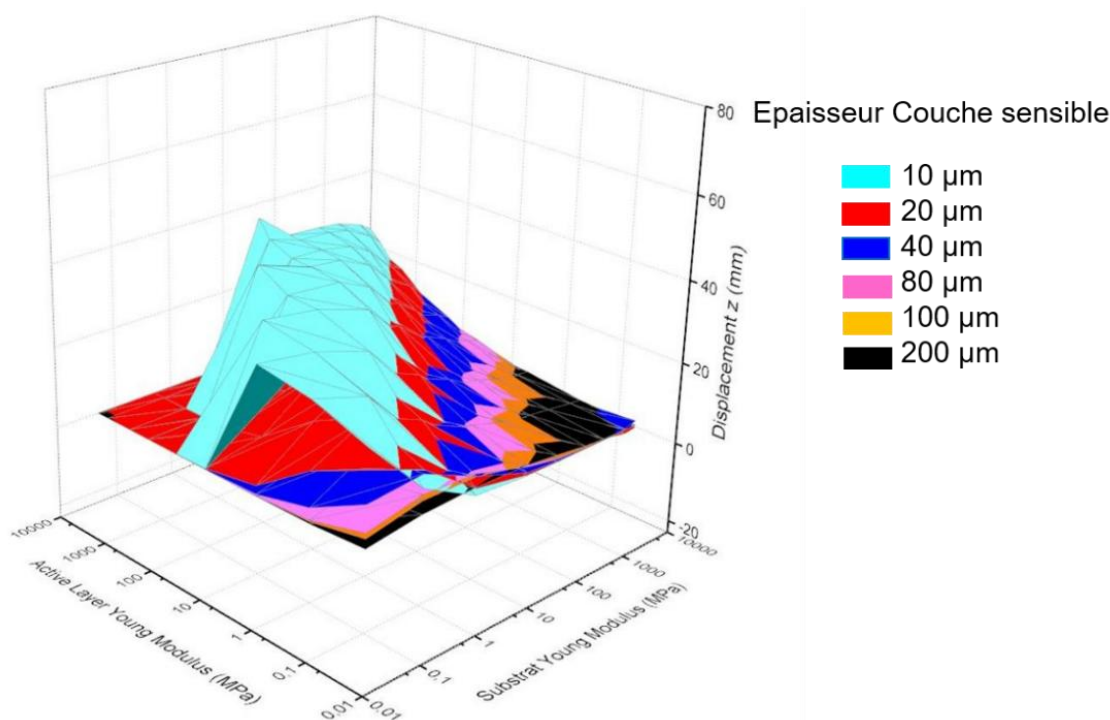


Figure 2.4 Déplacement du bilame en fonction des variations de l'épaisseur de la couche sensible, du module d'Young du substrat et de la couche sensible pour une épaisseur fixée à 20 µm en modèle linéaire.

En observant les résultats des Figures 2.3 et 2.4, nous constatons que les déplacements maximaux z_{max} pour chaque combinaison de paramètres suivent une loi approximative de la forme $\log(Y_{cs}) = a \cdot \log(Y_{sub}) + b$, où Y_{cs} représente le module d'Young de la couche extensible et Y_{sub} le module d'Young du substrat. Cela signifie qu'une expression de module d'Young entre le substrat et la couche sensible conduit à un déplacement maximal pour une épaisseur donnée est de la forme : $Y_{cs} = Y_{sub}^a e^b$. Nous remarquons également que plus l'épaisseur totale de l'actionneur est faible, indépendamment de chaque épaisseur de couche, plus le déplacement est important.

Si on se reporte à l'équation analytique de rayon de courbure du bilame (eq. 2.2):

$$\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} = \frac{3(\alpha_2 - \alpha_1)(H - H_0)}{2 \frac{(E_1 s_1^2 - E_2 s_2^2)^2}{4E_1 s_1 E_2 s_2^2}} \quad \text{Eq (2.2)}$$

Avec R_0 le rayon de courbure
 α_1 et α_2 les coefficients de dilatation des matériaux 1 et 2
 E_1 et E_2 les modules d'Young des deux matériaux
 s_1 et s_2 les épaisseurs des deux matériaux
 $s = s_1 + s_2$ l'épaisseur du bilame
 H et H_0 les taux de gonflement appliqué et initiale

Lorsque $E_1 s_1^2 = E_2 s_2^2$, nous observons le maximum de déplacement en analytique ce qui diffère l'équation observée $Y_{cs} = Y_{sub} a e^b$ dans la simulation en mode linéaire. Nous observons aussi un déplacement en z de 60 mm, ce qui est surprenant étant donné que le bilame simulé ne mesure que 10 mm de long. De plus, l'élongation est définie à 100% en entrée, ce qui rend ce déplacement impossible à atteindre en réalité. Cela nous montre la limite de la simulation en mode linéaire.

Nous allons tout de même remplacer le substrat homogène d'une seule pièce par plusieurs substrats quadrilatéraux de même taille et de même propriété, espacés les uns des autres en bande pour observer l'influence de la géométrie du substrat sur l'ensemble de déplacement en mode linéaire.

Les nouveaux paramètres d'entrées de la deuxième simulation sont les suivants:

- Les dimensions du bilame simulé sont de 9.5 mm de long et 2 mm de large pour une épaisseur de substrat et couche sensible variable.
- Le taux de gonflement du matériau sensible est modélisé par une extension dans les 3 directions xyz .
- Les matériaux sont supposés linéaires élastiques avec une extrémité fixée en x (condition limite)
- 9 substrats quadrillés à 45° espacés de 0.5 mm de largeur 0.5 mm

Nous relevons les déplacements en z (point à l'extrémité en coordonnées $x=0$ de la figure 2.5) des actionneurs à structure sur une face.

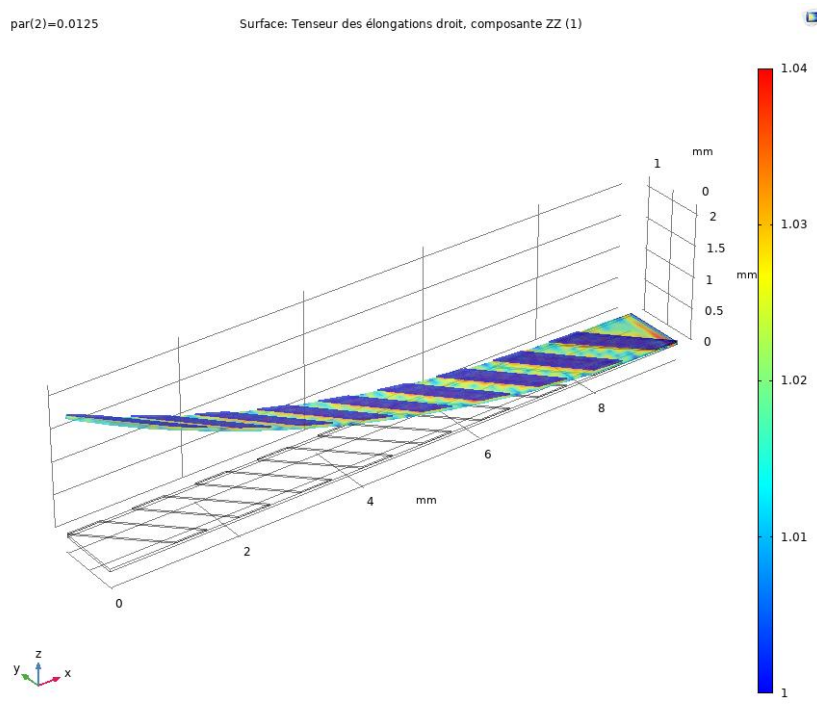


Figure 2.5 Mouvement et point de mesure de l'actionneur à une face structuré en bandes orientées

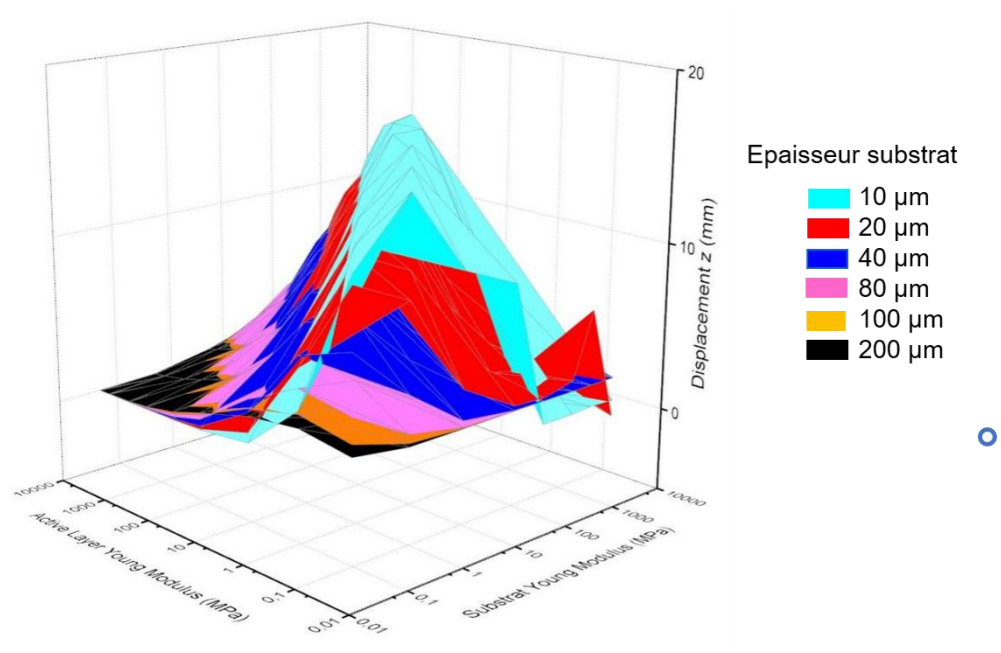


Figure 2.6 Déplacement de l'actionneur à substrats structurés et orientés (une face) en fonction des variations de l'épaisseur du substrat, du module d'Young du substrat et de la couche sensible pour une épaisseur fixée à 20 μm en modèle linéaire.

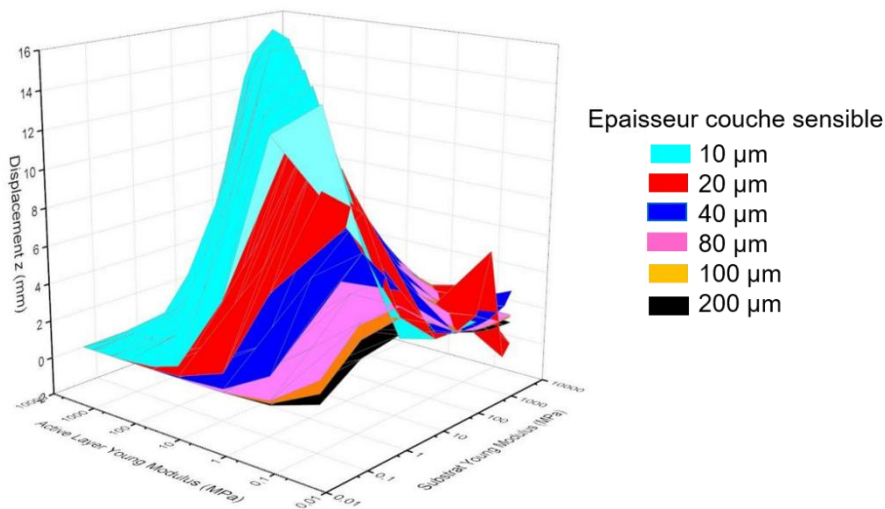


Figure 2.7 Déplacement de l'actionneur à substrats structurés et orientés (une face) en fonction des variations de l'épaisseur du substrat, du module d'Young du substrat et de la couche sensible pour une épaisseur fixée à 20 μm de la couche sensible en modèle linéaire.

Les tendances des déplacements sont similaires entre le bilame et l'actionneur à substrat à motif (figure 2.6 et 2.7), mais pour un taux de gonflement donné, le déplacement maximal est réduit et l'actionneur est légèrement dévié sur l'axe y. Comme nous l'avons mentionné précédemment, le déplacement du bilame simulé est loin de la réalité physique. En effet, le substrat contraint mécaniquement le bilame et entraîne une déflexion. Toutefois, dans les résultats de simulation, le substrat s'allonge de manière considérable, tant pour le bilame que pour l'actionneur à substrat à motif. Bien que les tendances soient exagérées, elles ne sont pas totalement aberrantes. Dans la section expérimentale et les résultats, nous verrons que les torsions suivant l'axe y pour l'actionneur à motif sont beaucoup plus importantes que dans les résultats de simulation linéaire. Ces résultats nous serviront de base pour optimiser le modèle en vue de passer à un modèle non-linéaire.

Avant d'entreprendre la modélisation 3D des structures complexes en utilisant des analyses non-linéaires, conformément à notre stratégie, il est impératif de valider d'abord les résultats 2D. Les simulations sont effectuées en prenant en compte les paramètres suivants :

- Le bilame simulé mesure 10 mm de long et a une épaisseur variable

de substrat et de couche sensible.

- Le taux de gonflement du matériau sensible est modélisé en utilisant une extension dans les trois directions (xyz) qui varie de 1% à 100%, contrôlée par une variable nommée "par".
- Les matériaux sont supposés être non-linéaires hyper-élastiques de type Néo-hookéen, avec un point fixe en extrémité en x (condition limite).

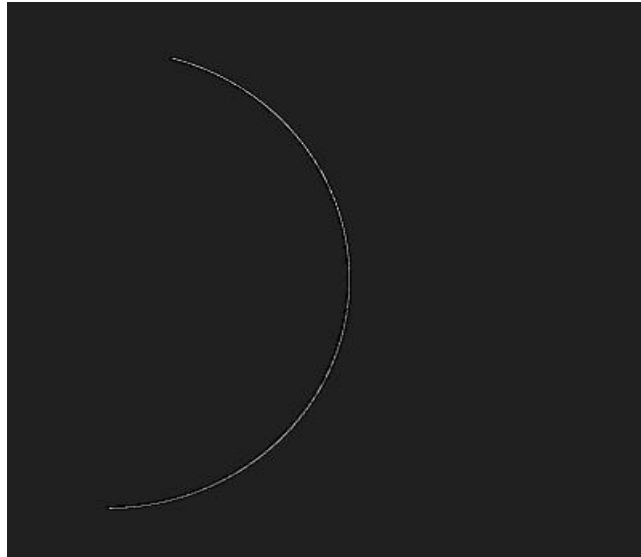


Figure 2.8 Résultat de déplacement de la bilame en 2D en mode non linéaire à 180°.

Pour obtenir des résultats de convergence en 2D (voir figure 2.8), une faible quantité de maillage est suffisante. De plus, le temps de calcul est considérablement plus court que pour les modèles 3D, ce qui permet de modéliser des variations de taux de gonflement allant de 1% à 100%. Bien que des déplacements importants en flexion soient obtenus, il semble difficile d'obtenir une convergence au-delà de 180° de rotation, même avec une variation de maillage allant du plus faible au plus grand. Ce problème peut être dû à une accumulation d'erreurs à chaque incrémentation du taux de gonflement. Cependant, les résultats de grands déplacements sont beaucoup plus proches de la réalité physique que les modèles 3D linéaires. En validant le modèle 2D non-linéaire du bilame (figure, nous utilisons les mêmes paramètres de maillage que pour le modèle 2D, mais avec une extrusion de maillage supplémentaire dans le troisième degré de liberté en y.

Les paramètres d'entrée de la simulation non linéaire pour la bilame en 3D

sont les suivants :

- Le bilame simulé mesure 10 mm de long et 2 mm de large et a une épaisseur variable de substrat et de couche extensible.
- Le taux de gonflement du matériau sensible est modélisé en utilisant un gonflement hygroscopique volumique.
- Les matériaux sont supposés être élastiques linéaires, avec une extrémité fixe en x (condition limite).

Avec les résultats du bilame 3D linéaire, nous savons qu'une épaisseur totale élevée diminue le déplacement maximal. Pour gagner en temps de simulation, les variations des épaisseurs seront fixées jusqu'à 80 μm maximum.

Paramètres	Module de Young de la couche sensible	Module de Young du substrat	Epaisseur de la couche sensible	Epaisseur du substrat
Taux de gonflement de 1 à 100% fixé	100 kPa	100 kPa	10 μm	10 μm
	1 MPa	1 MPa	20 μm	20 μm
	10 MPa	10 MPa	40 μm	40 μm
	100 MPa	100 MPa	80 μm	80 μm
	1 GPa	1 GPa		
	10 GPa	10 GPa		

Tableau 2.2 Variation paramétrique du bilame 3D en mode non linéaire.

Nous cherchons à améliorer la précision de nos simulations des variations des paramètres du bilame en utilisant des modèles linéaires plus proches de la réalité physique. Cependant, les résultats des simulations ne parviennent pas à atteindre les vraies valeurs maximales car les pas de variations de 10 μm en épaisseur et de module d'Young de chaque ordre de grandeur ne permettent pas de considérer toutes les combinaisons de paramètres possible en raison du temps de simulation très long pour un modèle complexe. Malgré les difficultés à obtenir la convergence dans un modèle complexe, nous avons réussi à établir des tendances similaires entre les résultats de simulation linéaire du bilame et ceux de la structure complexe. Nous supposons que les résultats des simulations 3D non linéaires pour les actionneurs à motifs complexes suivent des tendances similaires à celles du

bilame 3D en non linéaire. Nous avons donc sélectionné les paramètres du substrat et de la couche active utilisés dans nos tests expérimentaux pour réduire considérablement les temps de calcul comme suit. Nous avons choisi le PDMS comme couche sensible et la résine epoxy SU-8 comme substrat avec des paramètres d'entrée spécifiques, notamment un module d'Young de 750 kPa pour le PDMS et 4 GPa pour le SU-8, des épaisseurs variant de 10 à 100 μm par pas de 10 μm pour le PDMS et de 10 à 40 μm par pas de 10 μm pour le SU-8, une densité de 970 kg/m^3 pour le PDMS et de 1040 kg/m^3 pour la SU-8, et un module de compressibilité $E/3(1-2\nu)$ pour le PDMS.

Nous avons constaté que l'augmentation de l'épaisseur du substrat réduit le déplacement du bilame. Nous avons donc évalué l'épaisseur de la couche sensible jusqu'à un maximum de 100 μm tout en effectuant une *Ramp load* pour le taux de gonflement afin d'obtenir des résultats convergents. Les résultats de simulations pour un gonflement de 50% et 80% du PDMS sont présentés en Figure 2.9 et 2.10, respectivement.

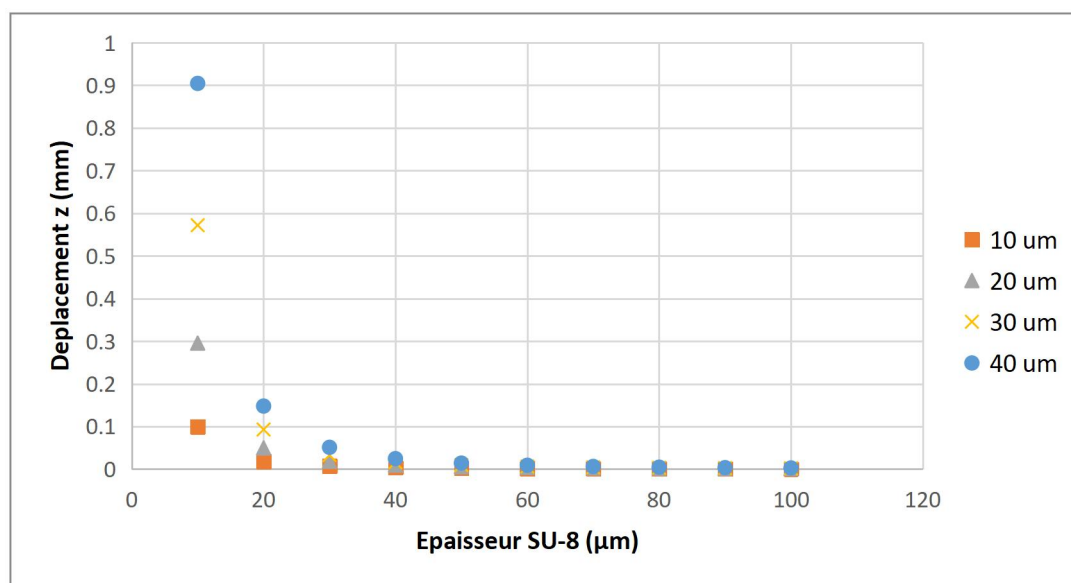


Figure 2.9 Déplacement du bilame en fonction des épaisseurs des couche de SU-8 et PDMS pour un gonflement du PDMS de 50%.

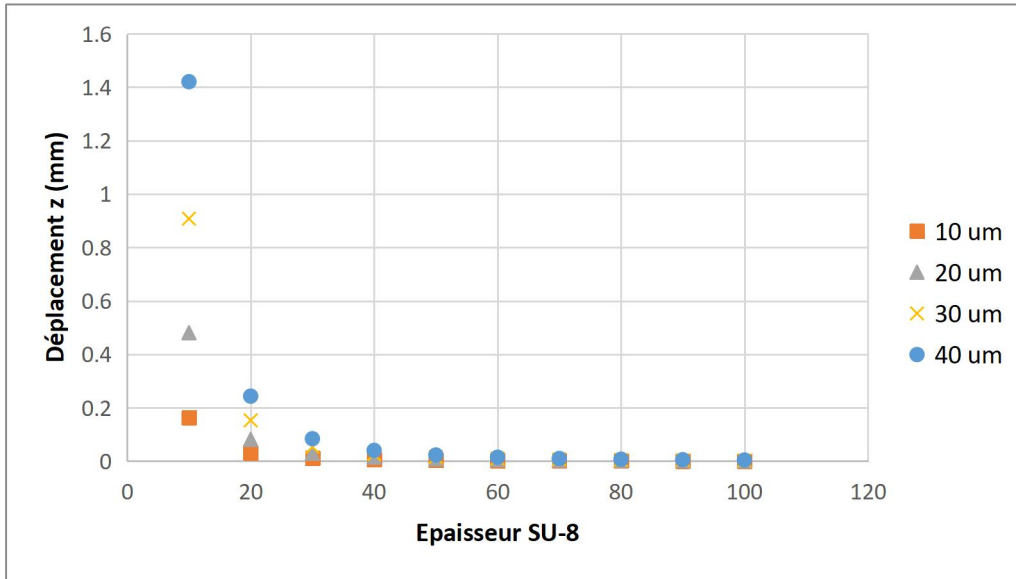


Figure 2.10 Déplacement du bilame en fonction des épaisseurs des couches SU-8 et PDMS pour un gonflement du PDMS de 80%.

La convergence est difficile à obtenir pour des épaisseurs inférieures à 10 µm en raison des mailles extrêmement fines. Pour déterminer l'épaisseur idéale du substrat SU-8 pour une épaisseur de PDMS fixée, l'équation (2.1) a été utilisée. Cependant, les valeurs optimales en SU-8 sont difficiles à atteindre en raison de complications liées au procédé de fabrication et à la stabilité de l'interface entre le PDMS et le SU-8. De plus, les simulations numériques ne nous permettent pas de confirmer ces valeurs. Les résultats obtenus pour le bilame en 3D montrent que le déplacement augmente lorsque l'épaisseur totale est faible, indépendamment des épaisseurs du substrat ou de la couche sensible. De plus, il existe un ratio optimal d'épaisseur SU-8/PDMS pour obtenir un maximum de déplacement. Ces résultats sont proches de la réalité physique en modélisation non linéaire. Pour les quatre épaisseurs de PDMS (10, 20, 30, 40 µm), le substrat SU-8 de 10 µm génère le plus grand déplacement par rapport aux substrats d'épaisseur supérieure à 10 µm. Les maximums de déplacement sont atteints pour des valeurs d'épaisseur de SU-8 bien inférieures à 10 µm.

Pour passer du bilame 3D à l'actionneur à motif quadrillé sur une face, il est nécessaire d'effectuer un maillage raffiné sur chaque substrat individuel en fonction de chaque épaisseur. Cependant, un maillage généralisé triangulaire ne traite pas les points de connexion et les bordures entre le substrat et le PDMS, ce qui rend la convergence difficile. La simulation de l'actionneur à

motif sur une face est limitée jusqu'à 5 % en taux de gonflement. Le mouvement a une légère déviation sur l'axe y en raison de l'orientation à 45° des substrats. Pour l'actionneur à double face structurée, la convergence est encore plus difficile à atteindre en raison de la rigidification de la structure par les substrats sur les deux faces et les conditions limites aux bords. Après des nombreuses simulations réalisées, nous avons réussi à obtenir un résultat convergent en appliquant un gonflement de 1 % sur les substrats et en enlevant toutes les conditions limites. Une torsion sur l'axe x résulte de la symétrie des substrats sur les deux faces croisées. Les substrats rigidifient le PDMS pour renforcer les contraintes et le mouvement attendu s'approche de la réalité.

Nous résumons dans la Figure 2.11, l'ensemble d'actionnement des différentes structures de l'actionneur simulé en 3D en non linéaire.

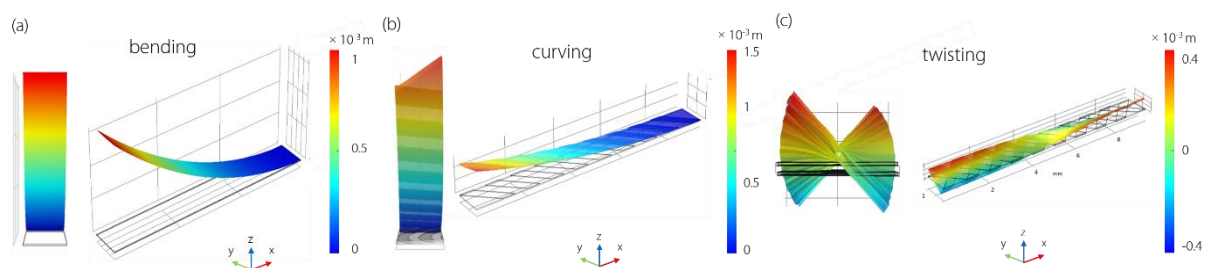


Figure 2.11 Résultats de la méthode des éléments finis (FEM) pour des actionneurs souples, montrant (a) une structure à deux couches induisant un déplacement en flexion, (b) une structure à deux couches avec une face microstructurée par des bandes rigides inclinées à 45°, entraînant une déformation en d'un début d'enroulement, et (c) une structure multicouche comprenant une couche sensible prise en sandwich entre deux couches de substrat microstructurées en bandes rigides inclinées à 45°, résultant en un mouvement en spirale.

2.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons mené des simulations à partir d'un modèle bilame 2D simple pour générer un mouvement d'actionnement en variant les paramètres des matériaux, puis nous avons établi un modèle numérique 3D. Les bilames 2D et 3D convergent généralement bien avec un maillage simple, mais la convergence en 3D avec des motifs complexes s'avère difficile en

raison du temps de calcul nécessaire pour toutes les variations paramétriques. La convergence 3D varie pour chaque paramètre de maillage, qui est propre à chaque dimensionnement. Bien qu'il soit difficile de prévoir précisément le mouvement généré, le type de mouvement observé valide les géométries choisies pour obtenir des rotations, des courbures et des torsions. Dans le chapitre 3, nous allons sélectionner des matériaux appropriés et fabriquer des actionneurs de dimensions similaires pour valider les mouvements obtenus lors de nos simulations.

Références

- [1] L. F. P. Muñoz and D. Roehl, "A continuation method with combined restrictions for nonlinear structure analysis," *Finite Elements in Analysis and Design*, vol. 130, pp. 53–64, 2017.
- [2] G. Garcea, A. Madeo, G. Zagari, and R. Casciaro, "Asymptotic post-buckling FEM analysis using corotational formulation," *International Journal of Solids and Structures*, vol. 46, no. 2, pp. 377–397, 2009.
- [3] A. S. Galvão, P. B. Gonçalves, and R. A. M. Silveira, "Post-buckling behavior and imperfection sensitivity of L-frames," *International Journal of Structural Stability and Dynamics*, vol. 5, no. 1, pp. 19–35, 2005.
- [4] W. M. G. Ho and S. L. Chan, "Semibifurcation and bifurcation analysis of flexibly connected steel frames," *Journal of Structural Engineering*, vol. 117, no. 8, pp. 2299–2319, 1991.
- [5] S. N. Al-Rasby, "Solution techniques in nonlinear structural analysis," *Computers & Structures*, vol. 40, no. 4, pp. 985–993, 1991.
- [6] L. H. Teh and M. J. Clarke, "Tracing secondary equilibrium paths of elastic framed structures," *Journal of Engineering Mechanics*, vol. 125, no. 12, pp. 1358–1364, 1999.
- [7] S. E. Leon, G. H. Paulino, A. Pereira, I. F. Menezes, and E. N. Lages, "A unified library of nonlinear solution schemes," *Applied Mechanics Reviews*, vol. 64, no. 4, 2011.
- [8] D. P. Maximiano, A. R. D. d. Silva, and R. A. d. M. Silveira, "Iterative strategies associated with the normal flow technique on the nonlinear analysis of structural arches," *Rem: Revista Escola de Minas*, vol. 67, no. 2, pp. 143–150, 2014.
- [9] L. Pinheiro and R. A. M. Silveira, "Computational procedures for nonlinear analysis of frames with semi-rigid connections," *Latin American Journal of Solids and Structures*, vol. 2, no. 4, pp. 339–367, 2005.
- [10] COMSOL DATA SHEET

Chapitre 3. Fabrication des actionneurs souples

3.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons établi que l'optimisation des paramètres d'épaisseur et de module d'Young permet de maximiser le déplacement à l'extrémité d'une poutre d'un actionneur. Cependant, en raison de limitations liées à la convergence numérique dans les analyses mécaniques non linéaires, il n'était pas possible de simuler des bilames aux épaisseurs inférieures à 10 μm . Par conséquent, il a été jugé judicieux de sélectionner deux couches minces présentant des propriétés mécaniques et géométriques conformes aux résultats de simulation numérique obtenus comme des substrats rigides et fins avec des couches sensibles moins rigides et plus épaisses. Pour rappel, ces couches doivent être composées d'un matériau sensible aux composés organiques volatils (COV) induisant un gonflement significatif, ainsi que d'un second matériau chimiquement inerte vis-à-vis de ces COV, qui servira de substrat pour reproduire les importantes déformations prédites par la simulation numérique. Ce chapitre détaille la méthodologie suivie pour la conception et la fabrication de ces actionneurs souples.

La principale difficulté à relever lors de la fabrication de MEMS organiques destinés à servir d'actionneurs souples, capables de générer de larges déformations mécaniques de manière réversible, réside dans l'intégration de matériaux polymères en tant que couches structurales et/ou couches sensibles, tout en respectant les contraintes liées aux procédés de microfabrication de ces dispositifs. Dans un premier temps, nous examinerons les substrats PEN et SU-8 qui ont été utilisés, puis nous explorerons les prototypes conçus, tout en exposant les méthodes de fabrication associées.

3.2 Matériaux polymères utilisés en tant que substrats

3.2.1 Polyéthylène naphthalate (PEN)

Le film en polyéthylène naphthalate (PEN) est un bon compromis entre des matériaux tels que le polyester et le polyimide, conférant ainsi au PEN une résistance thermique capable de maintenir des performances stables jusqu'à une température de 160°C. De par son inertie chimique à de nombreux solvants, le PEN est considéré comme un matériau prometteur pour nos actionneurs en raison de son module d'Young de l'ordre de 4 GPa qui correspond parfaitement aux résultats des propriétés mécaniques recherchées pour le substrat des simulations numériques du chapitre précédent. Cependant, il présente l'inconvénient d'être disponible sous forme de feuilles préfabriquées avec des épaisseurs prédéterminées de 25, 50, 100 et 200 μm . Cet aspect limite notre capacité à effectuer des recherches avec des épaisseurs de substrats plus précises. Par ailleurs, la création de motifs en PEN sur la couche sensible s'avère complexe en raison de ces épaisseurs fixes. Par conséquent, dans notre étude il sera principalement utilisé pour validation de tests préliminaires.

3.2.2. Résine époxy SU-8

La résine époxy SU-8 a été adoptée en raison de ses excellentes propriétés de résistance aux produits chimiques et aux solvants, ainsi que d'un module d'Young d'environ 3 GPa. La polyvalence de la SU-8 réside dans sa capacité à créer des couches micro structurées allant de 1 μm à plus de 500 μm par le biais de la photolithographie. Une introduction sommaire est fournie ci-dessous afin de faciliter la transition vers le procédé de fabrication utilisé et la preuve de concept réalisée.

La SU-8 est une photo-résine négative à base d'époxy largement répandue. Le terme "négatif" se réfère à une résine photosensible dans laquelle les parties exposées aux rayons UV subissent une réticulation et demeurent sur le substrat, tandis que les zones non exposées aux UV sont éliminées lors du développement. La SU-8 tient son nom de la présence de 8 groupes époxy, qui réagissent lors de l'exposition à la lumière UV de 365 nm, induisant ainsi la polymérisation du matériau. Cette résine photosensible négative à base d'époxy présente plusieurs avantages : une stabilité thermomécanique, une

résistance chimique élevée (notamment aux milieux organiques, aux solutions alcalines et acides à haute température), une transparence aux rayonnements proches UV et visibles, une compatibilité biologique élevée, un profil vertical souhaitable pour les parois latérales (facteur de forme > 50).

3.3 Actionneur bilame à partir des matériaux polymères PEUT, PIB et PECH

Tout d'abord, trois polymères différents ont été étudiés comme couche sensible, à savoir le PEUT, le PIB et le PECH. Ces matériaux ont été détaillés au chapitre 2. Afin de réaliser des films fins, nous avons donc commencé par mettre en solution ces trois poudres en les dissolvant individuellement dans le dichlorométhane pour le PEUT, et dans le chloroforme pour le PIB et le PECH. Ces solutions ont ensuite servi à produire des films par spin coating d'une épaisseur variant de 10 μm à 20 μm en fonction de leur concentration, sur des substrats de PEN de 25 μm . Après le dépôt, une étape de traitement thermique à 80°C d'une durée d'une heure a été appliquée sur les films. Par la suite, ces films ont été découpés en dimensions de 20 mm x 4 mm et exposés à un environnement saturé en vapeurs de toluène et d'éthanol.

L'objectif fondamental de cette expérimentation résidait dans la détermination de la capacité de ces matériaux, utilisés comme couches sensibles aux polluants, à engendrer des déformations de courbure en réponse à l'exposition à ces vapeurs. Malheureusement, les résultats obtenus révèlent que les actionneurs élaborés à partir de ces polymères (PIB, PECH et PEUT) n'ont pas manifesté de déplacements significatifs lorsqu'ils ont été immergés dans un environnement saturé en vapeurs de composés organiques volatils (COV) pendant une heure. Cette observation s'accorde avec les principes préalablement établis dans la littérature concernant les actionneurs en polymère, suggérant qu'une couche gonflante de plusieurs % est nécessaire pour obtenir une courbure de grande déformation en bilame en présence d'un substrat agissant comme une contrainte mécanique. Cependant, il est probable que le taux de gonflement de ces matériaux en présence de COV soit insuffisant pour susciter une déformation significative, remettant ainsi en question leur utilisation efficace en tant qu'actionneurs.

Il convient de noter que la méthode de dépôt par spin-coating a généré des épaisseurs non uniformes à travers l'ensemble de l'actionneur. De manière courante, le dépôt du PEUT, du PIB ou du PECH s'effectue par pulvérisation. Cette approche présente l'avantage de permettre un dépôt progressif de couches sensibles. Pour réaliser cette opération, le polymère choisi est préalablement dissous dans un solvant approprié, créant ainsi une solution fluide contenant une faible concentration de polymère, généralement de l'ordre de quelques pourcents. Cette solution est par la suite aisément vaporisable. La vaporisation de la solution autorise ainsi l'application d'une fine couche du mélange de solvant et de polymère sur la surface d'un substrat. Après l'évaporation complète du solvant, seul le polymère demeure. Le processus de vaporisation, répété à plusieurs reprises, conduit à la formation progressive d'une couche de polymère d'épaisseur croissante au fil du temps.

Par conséquent, face à ses premiers résultats peu concluants, dans les phases futures de cette recherche, nous envisageons d'explorer des polymères présentant des taux de gonflement plus élevés, notamment les hydrogels, dans le but de concevoir des actionneurs offrant des performances accrues.

3.4 Actionneur bilame à partir d'un hydrogel

Dans le cadre de cette étude, nous avons procédé à la synthèse d'un hydrogel en utilisant une méthode de polymérisation radicalaire libre. Ce processus a été réalisé en employant les monomères hydroxyéthylméthacrylate (HEMA) à 50%mol et éthylène glycoldiméthacrylate (EGDMA) à 50%mol, avec l'EGDMA agissant comme un agent réticulant. Les monomères HEMA et EGDMA ont été achetés auprès de Sigma Aldrich, et l'amorçage de la polymérisation a été effectué en exposant le mélange à la lumière ultraviolette, avec le irgacure 2959 comme initiateur photochimique dans l'eau. Pour éviter toute réaction indésirable avec l'oxygène, toutes les réactions de polymérisation ont été conduites sous atmosphère inerte, dans une boîte à gants.

Par la suite, nous avons procédé à la conception d'actionneur bilame en déposant cet hydrogel sur un substrat en polyéthylène naphthalate (PEN) de 25 μm , préalablement découpé en dimensions de 20 mm x 4 mm. En déclenchant la réticulation de l'hydrogel grâce à l'exposition aux UV, nous

avons obtenu une épaisseur de 2 μm d'hydrogel, et en empilant plusieurs couches successives, nous avons atteint une épaisseur totale de 6 μm au maximum. Cependant, les actionneurs bilames ainsi obtenus n'ont pas présenté des déplacements significatifs. Cette observation pourrait être attribuée à un module d'Young relativement bas de l'hydrogel, de l'ordre de quelques centaines de kilo Pascals (kPa), en comparaison avec le PEN dont le module d'Young est de 4 GPa. Cela peut également être attribué à un rapport d'épaisseur inadéquat entre l'hydrogel et le substrat PEN, ainsi qu'à une faible adhésion entre les couches, ne créant pas suffisamment de contrainte pour induire des déplacements significatifs.

Pour résoudre ces problèmes, il est impératif d'assurer une adhésion robuste entre les différentes couches et de mettre en place des procédés de fabrication adaptés pour obtenir une épaisseur plus importante de la couche sensible. La sélection du couple de matériaux final nécessite donc une étude approfondie, ainsi que des tests de fabrication préliminaires.

3.5 Actionneur bilame PDMS/PEN

Le procédé de fabrication des bilames en PDMS/PEN est similaire à celui des bilames Hydrogel/PEN. Bien qu'il existe plusieurs méthodes pour fabriquer des structures en PDMS, nous nous concentrons sur l'approche la plus courante. La référence classique pour le PDMS est le Sylgard 184 (A), qui est préparé avec un agent réticulant (B) dans un rapport de mélange de A10:B1. L'augmentation du rapport de réticulation dans le mélange est connu pour augmenter la rigidité du PDMS, et des modifications peuvent être apportées au cycle de durcissement pour modifier les propriétés mécaniques du PDMS. Après le mélange, le PDMS doit être dégazé sous vide pendant 10 à 15 minutes et peut être manipulé pendant environ 2 heures, bien que sa viscosité augmentera progressivement au cours de cette période.

Pour le substrat PEN de 25 μm , nous traitons sa surface en le lavant à l'isopropanol et en le nettoyant dans un bain ultrasonique pendant 5 minutes. Nous appliquons également un traitement de surface par UV-Ozone pendant 5 minutes pour une meilleure adhérence avec le PDMS. Le PDMS non-réticulé est déposé par spin coating sur le feuillet de PEN en forme de wafer de 4 pouces à différentes vitesses de rotation pour obtenir l'épaisseur souhaitée à savoir 10, 20, 40 et 80 μm . Ensuite, il est réticulé thermiquement à 80°C

pendant 60 minutes, puis découpé en actionneur de dimensions de 20 mm x 4 mm.

Des essais en vapeurs saturées de toluène et éthanol sur un bilame PDMS/PEN ont montré des mouvements significatifs, ce qui valide la preuve du concept des actionneurs à grandes déformations en utilisant le PDMS comme couche sensible. Nous avons ensuite cherché à obtenir des mouvements plus complexes de courbure et de torsion avec des structures à motifs anisotropes, comme décrit dans le chapitre 1.

Le tableau 3.1 ci-dessous résume l'ensemble des prototypes d'actionneurs bilame et leurs différents matériaux de couches sensibles aux COVs sur un substrat en PEN.

Type d'actionneur	Couche Sensible	Substrat	Méthode de dépôt	Actionnement
Bilame	PIB, PEUT, PECH	PEN	Spin-coating	Non significatif
Bilame	Hydrogel	PEN		Peu significatif
Bilame	PDMS	PEN	Spin-coating	Très significatif

Tableau 3.1 Récapitulation des prototypes bilames avec différents matériaux polymères comme couche sensible.

Bien que peu concluants dans l'ensemble, ces premiers tests préliminaires nous ont d'abord permis de valider le choix du PDMS comme couche active pour créer nos actionneurs à motifs.

3.6 Actionneur à motifs sur une seule face avec le PDMS comme couche active

Dans cette section, nous avons étudié 3 différents substrats associés au PDMS afin de fabriquer l'actionneur le plus performant. Le premier matériau substrat est le PEN évoqué dans la section précédente. Le second est l'aluminium qui a un module d'Young élevé de l'ordre de 69 GPa soit plus de 17 fois supérieur au PEN et le troisième choix a été la résine époxy SU-8 qui a un module d'Young proche du PEN de l'ordre de 3 GPa.

La fabrication des couples PDMS/PEN, PDMS/Al, PDMS/SU-8 suivent des

protocoles de fabrication différents. Les actionneurs à une face à motifs sont structurés de bandes (lamelles) successives de différentes orientations angulaires. Cette structure permet d'engendrer, d'après notre l'état de l'art et les simulations numériques réalisées et décrites dans le chapitre 2, des déformations 3D inspirées d'organismes naturels. Afin de concevoir des actionneurs biomimétiques capables de se déformer de manière complexe et contrôlée nous avons besoin de définir la géométrie des microstructures anisotropes à travers des jeux de masques permettant de structurer les matériaux composant l'actionneur (substrat et/ou couche sensible).

3.6.1 Actionneur PDMS/PEN à motifs

Nous avons commencé par fabriquer des actionneurs en lames orientées à 30°, 45° et 60°, avec du PEN en lames et du PDMS en surface. Ce type d'actionneur est référencé actionneur de type A comme indiqué sur la figure 3.2. Par la suite, nous avons voulu tester l'effet inverse en mettant le PDMS en lamelle et le substrat en surface pleine. Ces actionneurs sont définis comme actionneurs de type B.

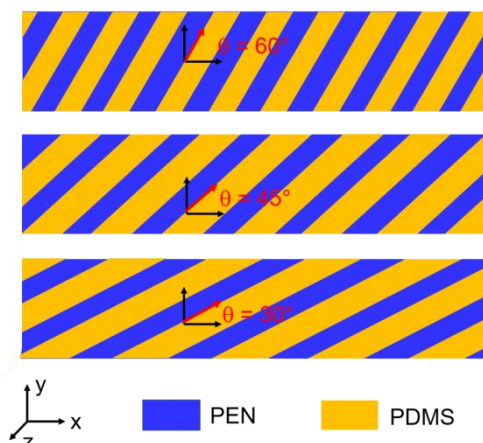


Figure 3.2 Actionneur à 30°, 45° et 60° en bandes intercalées vu de haut avec le PDMS en jaune et le PEN en bleu pour le type d'actionneur A.

Chaque bande orientée a une largeur de 500 μm aussi bien en type A ou B. Les actionneurs mesurent 9.5 mm de long et pour les bandes intercalées à 45°, l'espacement entre chaque bande est également de 0.5 mm. Dans le cas des actionneurs avec des bandes orientées à 30° et 60° elles sont aussi espacées de 0.5 mm, leur longueur est de 9 mm. Le tableau 3.2 regroupe l'ensemble des combinaisons du couple PEN/PDMS testées.

Couche en surface pleine	Couche en bande	Angle des bandes	Espacement des bandes	Dimensions de l'actionneur
PDMS	PEN	30°	0.5 mm	9 x 2 mm
PDMS	PEN	45°	0.5 mm	9.5 x 2 mm
PDMS	PEN	60°	0.5 mm	9 x 2 mm
PEN	PDMS	30°	0.5 mm	9 x 2 mm
PEN	PDMS	45°	0.5 mm	9.5 x 2 mm
PEN	PDMS	60°	0.5 mm	9 x 2 mm

Tableau 3.2 Récapitulatif de l'ensemble des combinaisons de l'actionneur à une face en motif du couple PEN/PDMS en type A et B.

Pour la fabrication des actionneurs de type B, nous avons utilisé un moule (pochoir) en PEN de 10, 20 ou 40 μm pour structurer le PDMS qui a été versé directement sur le moule, puis recuit comme illustré en Figure 3.3(a). Cependant, les tests en vapeurs saturées de composés organiques volatils n'ont pas produit de déformations de courbure pour le PDMS utilisé comme lamelle. Nous avons supposé que le substrat était trop rigide et que le gonflement des lamelles ne parvenait pas à contraindre le PEN suffisamment pour engendrer des déformations mécaniques significatives (Figure 3.3 (b)).

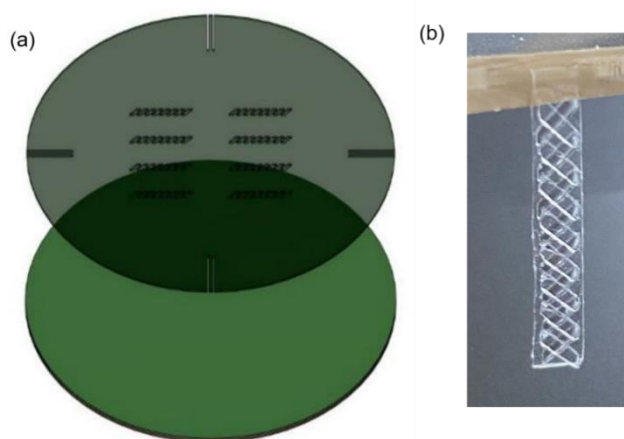


Figure 3.3 (a) Moule pour le PDMS en vert foncé (en haut) sur le substrat en vert clair (en bas) et (b) Prototype de l'actionneur type B sous VOC sans déformation.

Concernant les actionneurs de type A, nous avons utilisé un wafer en silicium comme support sur lequel une couche sacrificielle de Poly Vinyl Acétate (PVA), soluble à l'eau, a été déposée à 3000 rpm pendant une minute par spin coating. De la même manière, une couche de PDMS d'une épaisseur de

40 μm a été déposée par spin coating sur le Wafer en silicium puis recuit. Le bilame résultant a ensuite été libéré du substrat dans de l'acétone afin de faire gonfler le PDMS pour faciliter le pelage. Les bords du PDMS sur le wafer ont été coupés avec un scalpel pour permettre à l'acétone comme l'eau de dissoudre la couche sacrificielle PVA. Une fois le film de PDMS libéré, des lamelles du PEN traitées en surface ont été découpées à l'aide d'une machine de découpe numérique CAMEO3 puis reportées sur le PDMS comme illustré en Figure 3.4. Cependant, les adhésions interfaciales entre le PDMS et le PEN sont faibles avec cette méthode.

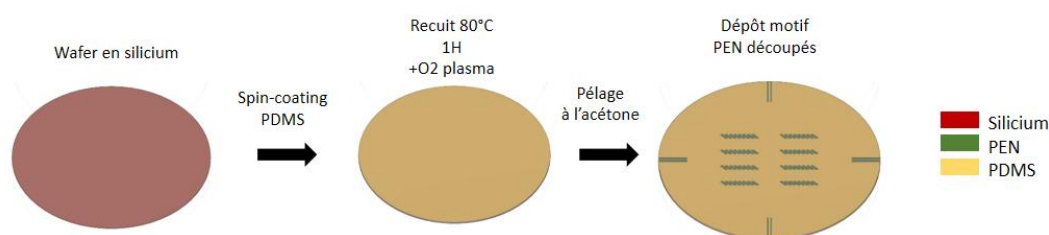


Figure 3.4 Protocole de fabrication de l'actionneur PEN/PDMS type A.

Lorsque le PDMS gonfle en présence de solvants, les lamelles de PEN se décollent. Le type A ne fonctionne que pour le bilame, il n'est donc pas nécessaire de continuer à fabriquer ces actionneurs type A et B à d'autres angles, car ces couples ne parviennent pas à engendrer des mouvements de courbure. Nous estimons que le problème principal réside dans l'adhérence entre le PEN et le PDMS, étant donné que le PEN est uniquement disponible sous forme de feuilles solides, il est difficile d'obtenir des motifs précis et de manipuler efficacement ce matériau.

3.6.2 Actionneur PDMS/Al à motifs

Dans ce cas, nous avons utilisé la technique de dépôt physique par évaporation thermique et plus précisément par faisceau à électrons (e-beam) pour déposer de l'aluminium sur une ou les deux surfaces du PDMS à travers des pochoirs (voir figure 3.5). Toutefois, dans le chapitre 2, nous avons constaté que le déplacement optimal des actionneurs diminue à mesure que la rigidité augmente pour une épaisseur donnée. Étant donné que le module d'Young de l'aluminium est de 69 GPa, tandis que celui du PEN est seulement de 4 GPa, nous avons décidé de déposer des couches d'épaisseurs fines et croissantes de 10, 50, 100 et 200 nm structurées en bande orientées à 45° pour évaluer leur impact sur les performances des actionneurs. Avant le dépôt par e-beam, nous avons également effectué une deuxième opération de

dégazage du PDMS solide (d'une épaisseur de 20 à 40 μm) pour éviter toute contamination par l'oxygène dans l'enceinte de l'évaporateur.

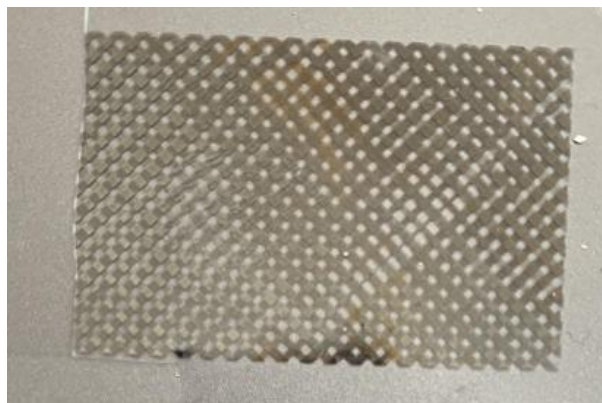


Figure 3.5 Image de bandes d'Aluminium déposées par e-beam sur les 2 faces d'un film de PDMS.

Les caractérisations de ces actionneurs ont montré que pour l'actionneur PDMS/Al d'épaisseurs de 20 μm / 200 nm sur une ou deux faces, le PDMS gonfle en présence de vapeurs de solvants sans toutefois générer des contraintes suffisantes pour entraîner une flexion de l'actionneur. Une hypothèse est que l'épaisseur de l'aluminium est trop faible limitant les contraintes du gonflement du PDMS, ou que les solvants dégradent les surfaces de l'aluminium et pénètrent dans le PDMS, empêchant ainsi l'aluminium de remplir son rôle de substrat.

3.6.3 Actionneur PDMS/SU-8 à motifs

Par la suite, des actionneurs PDMS/SU-8 avec des bandes de SU-8 orientées à 30°, 45° et 60° sur une face ont été réalisés par photolithographie. La Figure 3.6 montre les différents motifs en bandes orientés à 45° avec des épaisseurs de bandes et d'espacement inter-bandes variés.

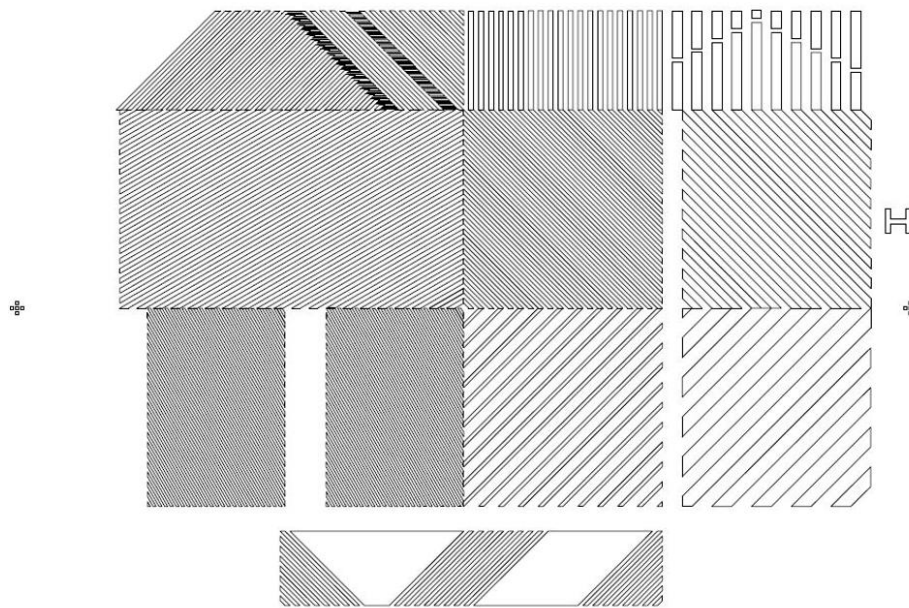


Figure 3.6 Design d'un masque contenant des bandes d'orientations et de largeurs différentes pour structurer la couche de SU-8 par photolithographie.

Nous avons vu précédemment qu'avec le prototype de l'actionneur PDMS/PEN à motif sur une surface, il était difficile d'effectuer des manipulations de découpe des motifs précis et que l'adhésion surfacique entre ces deux matériaux était faible. Un traitement UV ozone sur la surface de PDMS est donc utilisé afin de rendre la surface du PDMS hydrophile et renforcer la cohésion interfaciale avec la SU-8. Bien que le module d'Young de la SU-8 et du PEN soient proche, le procédé de mise en forme de la SU-8 est plus contrôlable en termes d'épaisseur et de précision de motifs grâce à la photolithographie.

Le procédé de fabrication détaillé de l'actionneur PDMS/SU-8 à une face à motifs suit les étapes décrites sur la Figure 3.7. Tout d'abord, une couche sacrificielle de PVA a été déposée à 3000 rpm pendant une minute par spin coating sur un wafer en silicium. Puis le PDMS a été déposé par spin coating avec des épaisseurs variant de 20 à 40 μm en fonction des courbes présentées en figure 3.1. Le film de PDMS est ensuite recuit à 80°C pendant 60 minutes. Préalablement au dépôt de la SU-8, le PDMS est traité aux UV-ozone pendant 10 minutes pour améliorer l'adhérence du film. Une épaisseur

de 10 μm de SU-8 est déposée par spin-coating sur la couche de PDMS puis recuit à 65°C pendant 1 minute, puis à 95°C pendant 3 minutes avant l'exposition aux UV (365 nm) pour une microstructuration par photolithographie à une puissance de 100 $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$. Le film avec la SU-8 réticulée est ensuite recuit à 95°C pendant 3 minutes. Le tout est immergé pendant 3 minutes dans une solution de développement (MF319) puis rincé avec du 1-propanol et de l'eau pour enlever les parties de la SU-8 non-exposées aux UV. La dernière étape consiste à libérer le bilame à motifs PDMS/SU-8 en dissolvant la couche sacrificielle de PVA dans un bain d'acétone ou d'isopropanol qui tous les deux font gonfler la couche du PDMS pour faciliter le pelage. Une observation au microscope après libération du film bilame indique que la structuration de la SU-8 sur le PDMS était correcte sans cassure et ne présentait aucun décollement avec le substrat (Figure 3.8(b)).

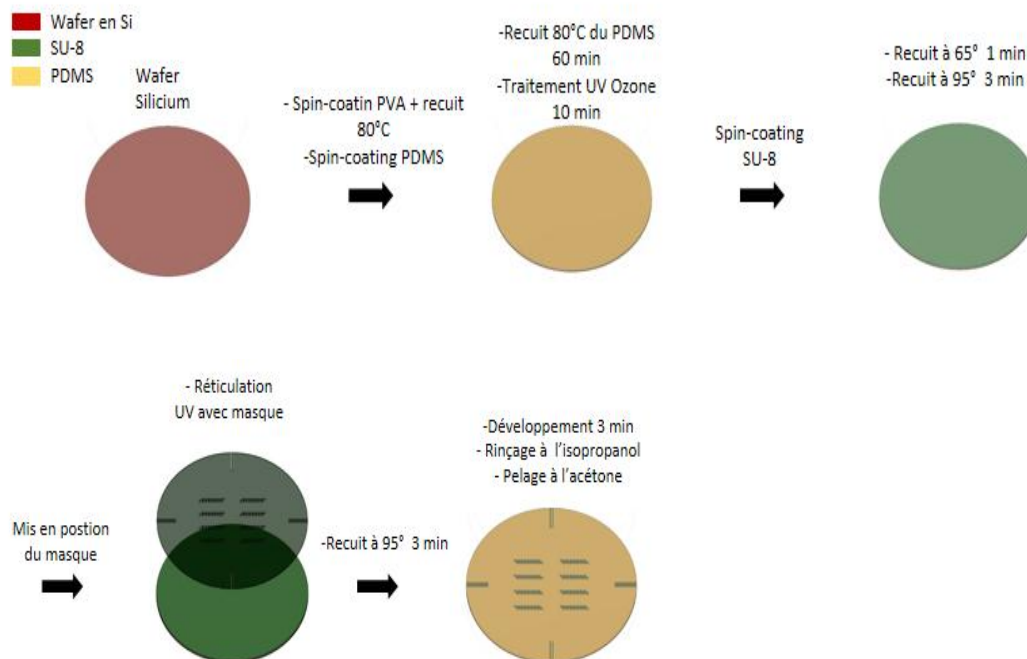


Figure 3.7 Protocole de fabrication d'un actionneur PDMS/SU-8 à motifs sur une face.

La Figure 3.8 montre les premières caractérisations pour l'actionneur PDMS/SU-8 d'épaisseur 40 μm /10 μm avec un actionnement satisfaisant avec notamment une déformation importante en torsion de l'actionneur dans un environnement saturé en vapeurs de toluène (Figure 3.8 (a)).

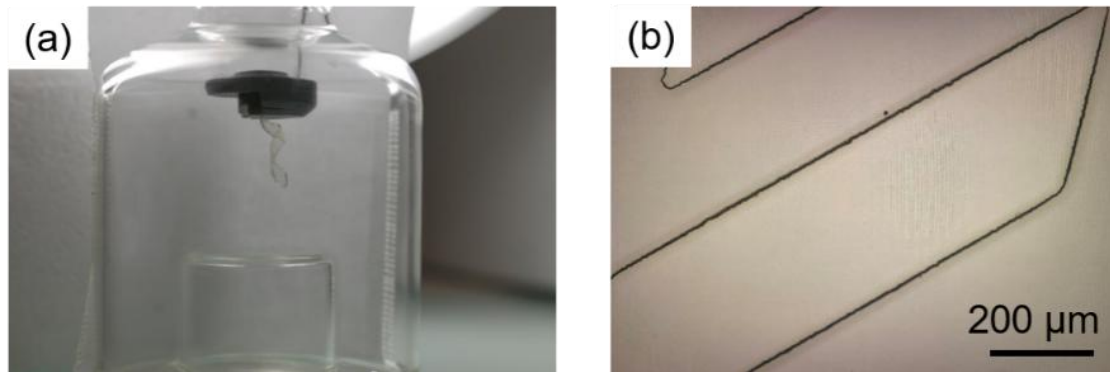


Figure 3.8 (a) Actionnement de l'actionneur PDMS/SU-8 à une face à motifs à 45° de bandes dans un environnement saturé en solvants de toluène à 15 minutes. (b) Actionneur PDMS/SU-8 vu au microscope.

Après de multiples tests préliminaires pour les actionneurs PDMS avec différents types de substrats listés dans le tableau 3.3 ci-dessous, nous avons réussi à obtenir une première déformation biomimétique avec la combinaison PDMS/SU-8 pour une structure à motifs en bandes orientées à 45°.

Type d'actionneur	Couche Sensible	Substrat	Méthode de dépôt	Actionnement
Motifs une face	PDMS	PEN	Spin-coating	Non significatif
Motifs une face	PDMS	Aluminium	Spin-coating E-beam	Non significatif
Motifs une face	PDMS	SU-8	Spin-coating	Très significatif

Tableau 3.3 Récapitulation des prototypes d'actionneur à motifs sur une face avec différents matériaux substrat sur le PDMS.

3.7 Actionneur PDMS/SU-8 à motifs double face

Suite à la validation du prototype de l'actionneur PDMS/SU-8 pour engendrer de grandes déformations biomimétiques, nous utilisons ces 2 mêmes matériaux pour la fabrication de nouveaux actionneurs à double face structurés à motifs pour générer des déformations de torsion. Tout comme les actionneurs à une face structurée, les actionneurs à double face référencés comme actionneurs de type C présentent des structures orientées à 30°, 45° et 60° croisées sur les 2 faces. Pour cela, un lot de masque supplémentaire

contenant des bandes de 500 μm de large et espacées de 500 μm entre elles a été conçu par CAO et utilisé (Figure 3.9 (a-c)) pour microstructurer la couche de SU-8 par photolithographie (Figure 3.9 (h)). L'avantage de ces masques flexibles (Figure 3.9 (c-g)) réalisés par impression flash réside dans leurs moindres coûts comparés à des masques traditionnels quartz/chrome permettant l'étude de nombreux design.

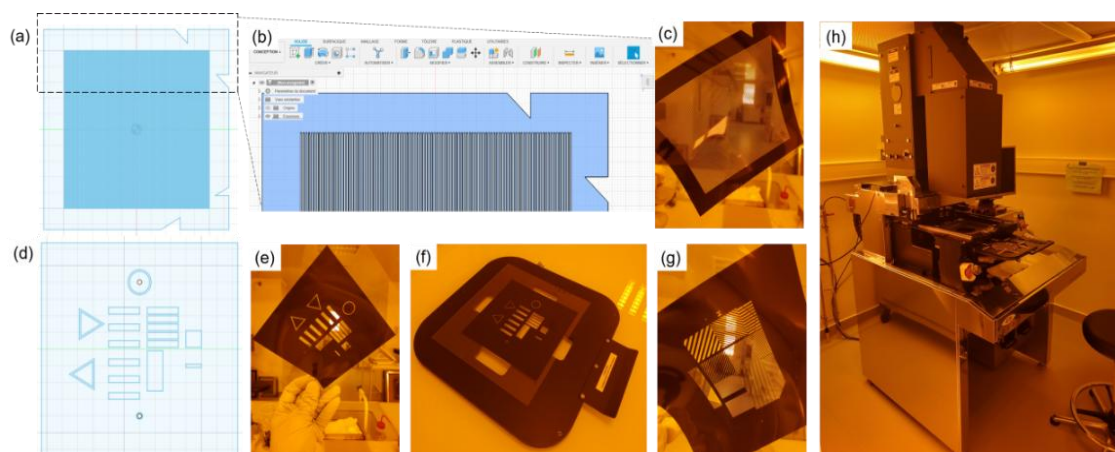


Figure 3.9 (a) Motif de bande dessiné sous Autocad avec les bordures en triangle servant d'alignement, (b) zoom sur la partie haute du schéma, (c) Masque flexible de photolithographie, (d) Divers motifs pour des tests complémentaires sous Autcad et (e) le masque flexible de photolithographie associé (f) Masque flexible positionné sur le support de transfert à l'aligneur de masques, (g) Masque flexible de photolithographie (h) Aligneur de masque EVG 8200.

La figure 3.10 montre le procédé de fabrication des actionneurs de type C. Le protocole de microfabrication de la première face de SU-8 suit le même protocole que celui décrit pour la fabrication d'actionneur PDMS/SU-8 à une face structurée dans la section 3.6.3. Ensuite, le film PDMS/SU-8 est libéré du substrat en Silicium par dissolution de la couche sacrificielle de PVA, puis retourné pour que les motifs de la première couche de SU-8 soient coté substrat. Enfin, une seconde couche de SU-8 est déposée en gardant les paramètres de dépôt identiques à la première couche. La seconde couche de SU-8 est ensuite structurée en alignant et en tournant le masque de 90° pour former le croisement des bandes entre les 2 faces des actionneurs.

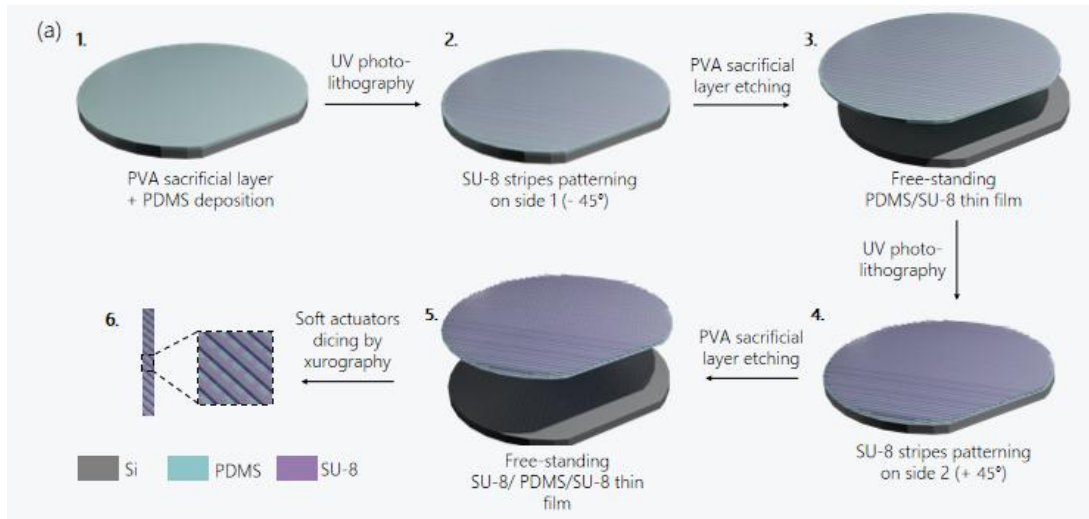


Figure 3.10 Procédé de fabrication de l'actionneur double face structuré à motifs croisés en bandes à angles variés.

Le procédé de fabrication bien que polyvalent reste complexe, notamment en raison de la délicate opération de libération du film de PDMS /SU-8 pour des épaisseurs fines ($\sim 10 \mu\text{m}$) sans endommager le film. De plus, lors du retournement du PDMS sur le wafer, les motifs de SU-8 ne permettent pas à la surface du PDMS d'adhérer parfaitement sur le substrat pouvant entraîner des difficultés d'alignement du masque et des défauts de conception. Malgré ces défis, nous avons réussi à fabriquer les différents actionneurs de type C avec des bandes croisées orientées selon différents angles (Figure 3.11).

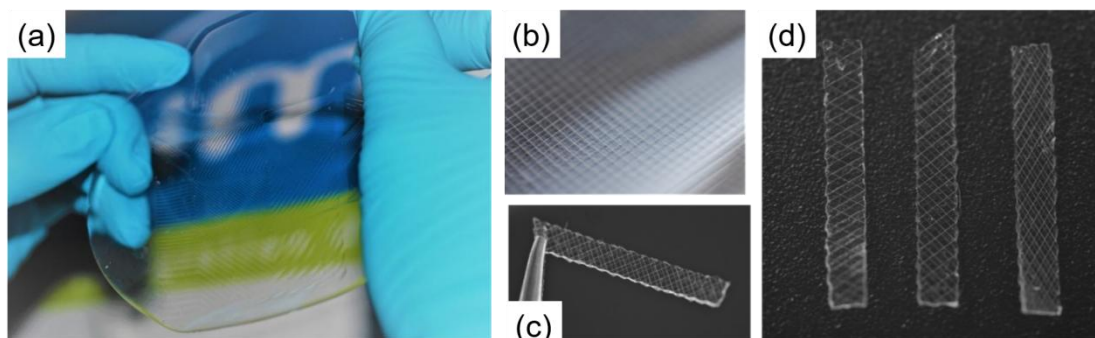


Figure 3.11. Ensemble des actionneurs à motifs en doubles faces structurés en PDMS/SU-8. (a) Film de SU-8/PDMS/SU-8 libéré, (b) image optique montrant la structuration double faces du film SU-8/PDMS/SU-8, (c) photographie d'un actionneur type C à 45° découpé en dimension de $20 \times 2 \text{ mm}$.et (d) photographie d'actionneurs type C avec bandes de SU-8 orientées à 60° (gauche), 45° (centre) et 30° (droite).

Comme attendu des actionneurs de type C à 45° (Figure 3.12) dans un environnement saturé en solvant de toluène ont généré une torsion selon l'axe z confortant les résultats de la simulation par éléments finis.

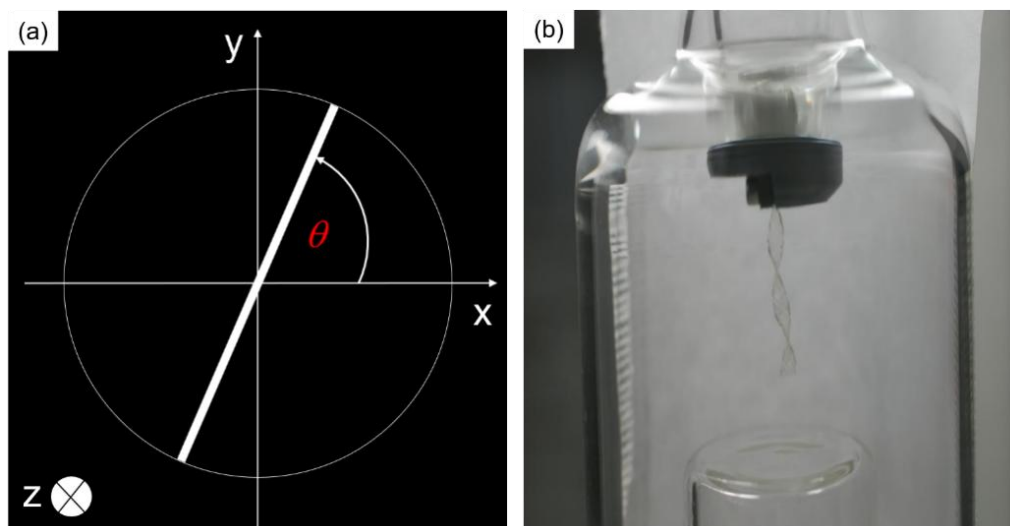


Figure 3.12 (a) Schéma de la déformation de l'actionneur type C 45° dans le repère xyz, (b) Image d'un actionneur SU-8PDMS/SU-8 à double face à motif à 45° de bandes croisées dans un environnement saturé en solvants de toluène à 15 minutes.

3.8 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons étudié plusieurs types de matériaux sensibles et sélectionné des couples de matériaux (substrat/couche sensible) pour la fabrication d'actionneurs souples. Cependant, certains de ces couples n'ont pas démontré des capacités de générer de grandes déformations complexes et contrôlées en raison de problèmes tels qu'une faible adhérence interfaciale entre les couches, ou bien un taux de gonflement trop limité et donc peu de contraintes dans l'épaisseur de l'actionneur. Finalement, nous avons réussi à mettre en place un procédé de fabrication d'actionneurs bilame PDMS/SU-8 ou tricouche SU-8/PDMS/SU-8, qui comportent une ou deux faces structurées respectivement avec des angles différents. Ces d'actionneurs ont permis de valider les mouvements de flexion en courbure et torsion simulés dans le chapitre 2. Dans le prochain chapitre, nous détaillerons le banc de caractérisation optique utilisé pour caractériser les déformations générées et comprendre les cinétiques de déformation associées à l'adsorption et absorption de composés organiques volatils au sein du film de PDMS.

Chapitre 4. Étude expérimentale d'actionnement par vapeurs de solvants

4.1 Introduction

Ce chapitre est centré sur l'ensemble des caractérisations mécaniques de nos actionneurs en réponse à différentes vapeurs de solvants. En particulier, ce chapitre présente dans une première section les bancs de mesures optiques et les programmes de détection d'images via Python développés pour suivre les déformations mécaniques 3D générées. Ensuite nous explorons l'étude d'actionnement par vapeurs de solvant sur nos actionneurs souples, sur les tendances de mouvements et de cinétique observés, leurs hypothèses et les ouvertures possibles.

4.2 Banc optique de caractérisation de mouvement

Les actionneurs réalisés comme décrits dans la section précédente requièrent un ensemble d'instruments pour évaluer leurs déplacements et leurs cinétiques en présence de vapeurs de solvants. Dans les situations où une déformation significative est observée, l'approche optique se présente comme la plus appropriée pour la mesure.

4.2.1 Configuration du système d'imagerie optique

Un banc de caractérisation a été conçu par conception assistée par ordinateur (CAO) comme illustré sur la Figure 4.1. Concrètement, le système conçu comporte deux caméras disposées à un angle de 90 degrés l'une par rapport à l'autre, à une distance nominale (d) de l'actionneur. Ces caméras sont orientées en direction de l'actionneur, permettant ainsi de quantifier son déplacement tridimensionnel selon les axes x , y et z . Plus spécifiquement, la première caméra est responsable de la capture des coordonnées xz , tandis que la seconde se charge des coordonnées yz . Dans le but d'assurer une mise à l'échelle adéquate des images capturées, nous savons au préalable la longueur de l'actionneur définie sur l'axe z . Une adaptation d'échelle est donc appliquée. En outre, pour garantir un éclairage optimal de l'actionneur, chaque caméra est pourvue d'une lampe positionnée au-dessus d'elle.

Chaque caméra est connectée à un micro-contrôleur de type Raspberry Pi 4, qui permet l'enregistrement des images. À cet effet, des scripts succincts ont été développés pour initier et mettre fin à la procédure d'enregistrement au moyen d'un interrupteur dédié. Par ailleurs, une fonctionnalité additionnelle a été implémentée, permettant la capture intermittente d'images ou la réalisation de vidéos à intervalles réguliers, via une nouvelle fois l'utilisation du langage de programmation Python. Dans une perspective d'intégration, les composants (micro-contrôleurs Raspberry Pi, caméras, lampes et interrupteurs) ont été montés sur divers supports conçus à l'aide de l'impression 3D. Ces supports se matérialisent sous forme de boîtiers qui englobent les dits éléments, simplifiant ainsi leur organisation comme illustré sur la Figure 4.1. En complément, nous avons incorporé trois flacons en verre étanches caractérisés par des dimensions distinctes (diamètre x hauteur) : 2 cm x 5 cm, 4 cm x 7 cm et 10 cm x 10 cm en tant qu'enceinte hermétique pour réaliser nos tests d'actionnement contrôlé par vapeurs de solvants. Les actionneurs souples ont ensuite été fixés sur la partie inférieure de support des flacons à l'aide d'aimants et au moyen de supports également fabriqués par impression 3D.



Figure 4.1 Design par CAO d'un banc de mesure optique automatisé pour suivre les déformations complexes 3D d'actionneurs souples biomimétiques.

Lors des premières expériences, il est rapidement apparu comme nécessaire de marquer les contours des actionneurs pour permettre un suivi de leur position au fil du temps. Tout d'abord, la collecte de données s'est effectuée

manuellement, point par point, suivie d'une extraction des données par le biais d'un processus manuel de traitement d'image. Toutefois, cette méthode s'est révélée sujette à des imprécisions significatives. Pour résoudre cette problématique, l'automatisation de la détection des repères apposés sur les actionneurs a été envisagée. Cette automatisation repose sur l'exploitation de la technique de détection d'image à l'aide du module OPEN CV dans le langage de programmation Python, couplée à une méthodologie automatisée d'analyse des données mesurées.

4.2.2 Programme d'automatisation de la détection du mouvement sous Python

Pour réaliser une automatisation complète du système de détection, nous avons élaboré une série de programmes en langage Python. À l'intérieur de la carte Raspberry Pi, le tout premier programme orchestre le processus de démarrage et d'arrêt de l'enregistrement de la caméra. Son fonctionnement suit une logique bien définie :

Lors du démarrage de la carte Raspberry Pi, un programme automatisé entre en attente, prêt à réagir à la mise en exécution d'un script Python. Lorsque l'interrupteur est activé, les fils électriques transmettent un signal à la Raspberry Pi. Cette dernière exécute alors le premier programme Python, faisant appel au module OpenCV. Ce script initie l'enregistrement vidéo de l'actionneur par la caméra, capturant des images à intervalles réguliers. Lorsque l'interrupteur est de nouveau activé, le programme prend fin et l'enregistrement cesse. Les images ainsi enregistrées, telles qu'illustrées sur la figure 4.2, transcrivent un ou plusieurs points localisés aux extrémités inférieures de l'actionneur. Plus précisément, un point est coloré en rouge, tandis qu'un autre se distingue en vert ou en noir. La présence de ces points s'avère fondamentale pour la reconnaissance des couleurs et la détection visuelle.



Figure 4.2 Photographies illustrant des actionneurs aux extrémités marquées

en bas de l'actionneur en rouge et vert (gauche); et sur l'ensemble des bordures (longueur) de l'actionneur en vert et noir (droite).

Au sein de notre procédé de détection, les photographies prises à intervalles réguliers de 10 secondes sont examinées individuellement. Dans ce procédé, les coordonnées des points de couleur rouge ainsi que des points noirs ou verts sont extraites et enregistrées dans une matrice. Cette matrice de valeurs en sortie est constituée en amassant les coordonnées des points au moyen de la technique de détection des contours fournie par le module OpenCV. Pour la localisation des coordonnées, nous utilisons les centres des points rouges et noirs comme repères. Une fois les coordonnées acquises pour les dimensions xz et yz , nous recourons à un programme de réajustement de longueur. Ce programme assure l'homogénéisation des échelles entre ces points. Ces trois points en cohésion permettent alors d'aboutir à une appréhension complète des mouvements tridimensionnels de l'actionneur. En vue de garantir une suite de mouvements ininterrompue, divers points sont annotés sur l'actionneur en fonction de sa longueur z . Lors du processus de détection, chaque segment de points est enregistré, mais leur disposition chronologique peut se trouver altérée. Une étape de tri, orchestrée au moyen d'un autre script Python, réordonne les points dans la séquence adéquate, rétablissant ainsi l'ordre temporel des mouvements.

Quelques considérations notables au sujet de la détection méritent d'être mises en avant : lorsque l'un des points noir ou rouge est situé derrière la caméra, il échappe à la détection. Cependant, une estimation est effectuée en utilisant les points précédents et suivant pour compenser cette perte. Les dimensions des points peuvent varier selon les mouvements engendrés par les angles de rotation, bien que nous négligions cette source d'incertitude. Lorsque divers points noirs et rouges sont détectés, des erreurs de mesure peuvent survenir en raison de la division de certains contours en deux ou trois segments lors des rotations. En outre, l'éclairage oblique peut obscurcir la couleur des points, menant à leur non-détection. Même si la détection en différents points est possible, nous avons d'abord fait une évaluation sur les 3 premiers points verts et noirs comptés à partir du bas de l'actionneur comme le montre la figure 4.3.

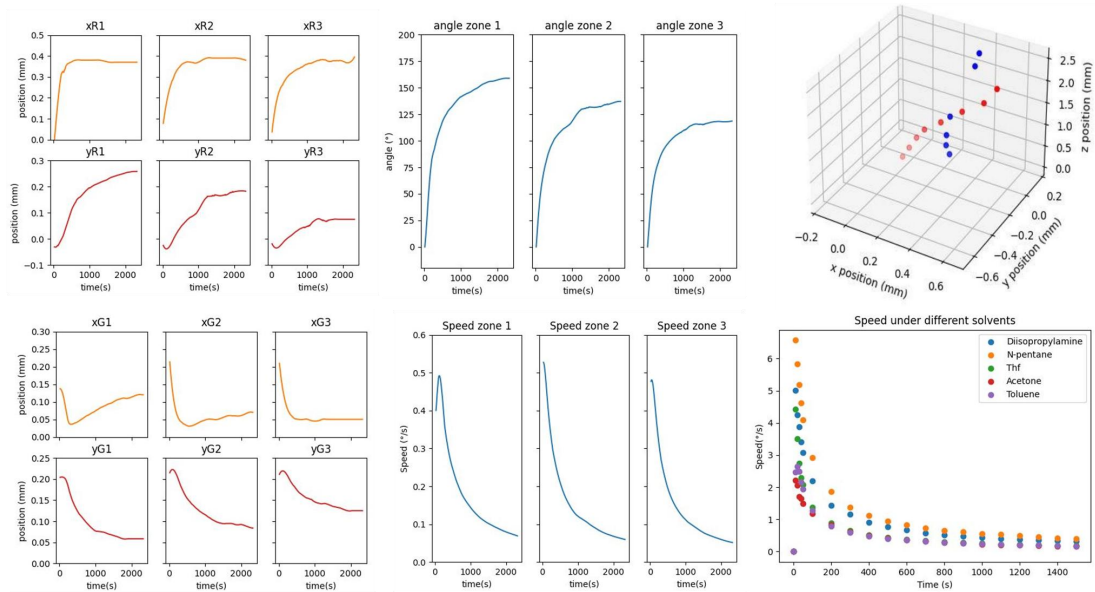


Figure 4.3 a) Résultat de programme de détection de mouvements des positions d'un actionneur de 40 μm d'épaisseur de PDMS avec de multiples points colorés comme illustré sur la Figure 4.2, et exposé à des vapeurs de différents solvants. Les position 1, 2 et 3 correspondent aux points situés aux extrémités de l'actionneur du bas vers le haut respectivement

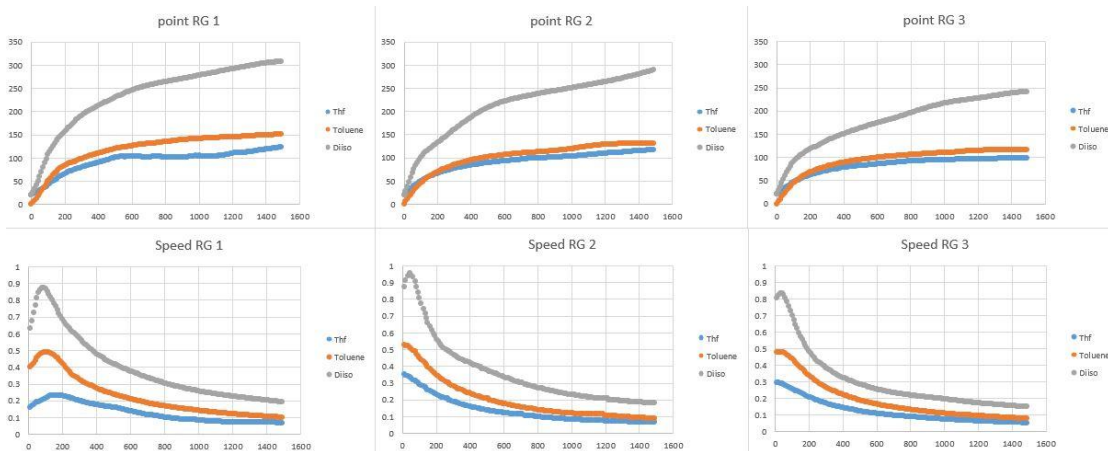


Figure 4.3 b) Relevés des positions et cinétique de 3 points bas en extrémités d'un actionneur de 40 μm d'épaisseur double face structurées exposés à différentes vapeurs de solvants (THF, Toluène et diisopropylamine) pendant 25 minutes.

Dans la suite de notre étude, nous nous focaliserons sur la collecte des deux points à l'extrémité inférieure de l'actionneur. Cette démarche se révèle suffisante pour déterminer la cinétique de rotation recherchée.

4.2.3 Environnement et paramètres du système

Le système opère dans un environnement stabilisé à une température constante de 25°C. Afin de créer un milieu saturé en solvants, une quantité de 2 ml de solvants est introduite dans une fiole de forme cylindrique, avec un volume de $V = \pi \cdot r^2 \cdot h$, où r représente le rayon et h la hauteur du cylindre, donnant un volume de 15,7 cm³. Cette fiole est ensuite laissée en état de saturation pendant une durée de 5 minutes avant d'insérer l'actionneur. L'actionneur est positionné dans la partie supérieure droite de la fiole, laquelle est maintenue dans un environnement étanche aux solvants, garantissant ainsi l'absence d'échange d'air.

4.2.4 Validation du dispositif avec un actionneur bilame

Aux fins de validation initiale et de étalonnage progressive ou d'amélioration du dispositif, nous utilisons un actionneur bilame simple constitué de PDMS/SU-8 (voir Figure 4.4). Dans l'éventail de solvants soumis à l'essai, incluant l'éthanol, l'isopropanol, le toluène, le m-xylène, le n-pentane, le THF et la diisopropylamine, le bilame démontre des mouvements en flexion. Par la suite, les mesures entreprises sont spécifiquement consignées au niveau des deux points, marqués en rouge et en vert, localisés à l'extrémité basse des actionneurs comme précédemment indiqué sur la Figure 4.2.



Figure 4.4 Actionnement d'un bilame en flexion.

4.3 Cinétique des actionneurs biomimétiques

4.3.1 Analyse de la cinétique des actionneurs bilames monocouches

Lorsqu'il s'agit des actionneurs bilames, l'enregistrement de la tranche de l'actionneur à l'aide d'une seule caméra est amplement adéquat pour établir une évaluation de la courbure du mouvement. Au cours de notre étude, nous

avons procédé à des mesures avec divers solvants, incluant l'isopropanol, l'acétone, le toluène, le n-pentane ainsi que la diisopropylamine. Au sein d'une fenêtre temporelle de 15 minutes, nous avons observé des taux de courbure variant selon les solvants (Figure 4.5). Ces résultats initiaux esquissent une première orientation quant aux tendances de courbure, offrant ainsi un aperçu préliminaire des déformations significatives. Il est cependant important de noter les angles de courbure importants obtenus, montrant l'efficacité de ces actionneurs.

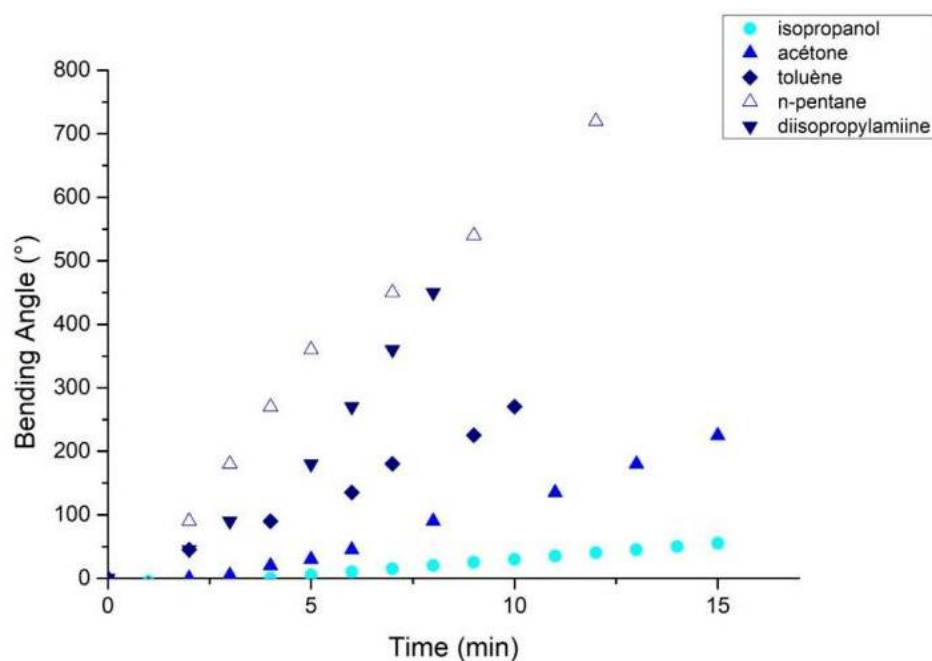


Figure 4.5 Angle de courbure d'un actionneur bilame d'épaisseur 40 μm en fonction du temps exposé à différents solvants.

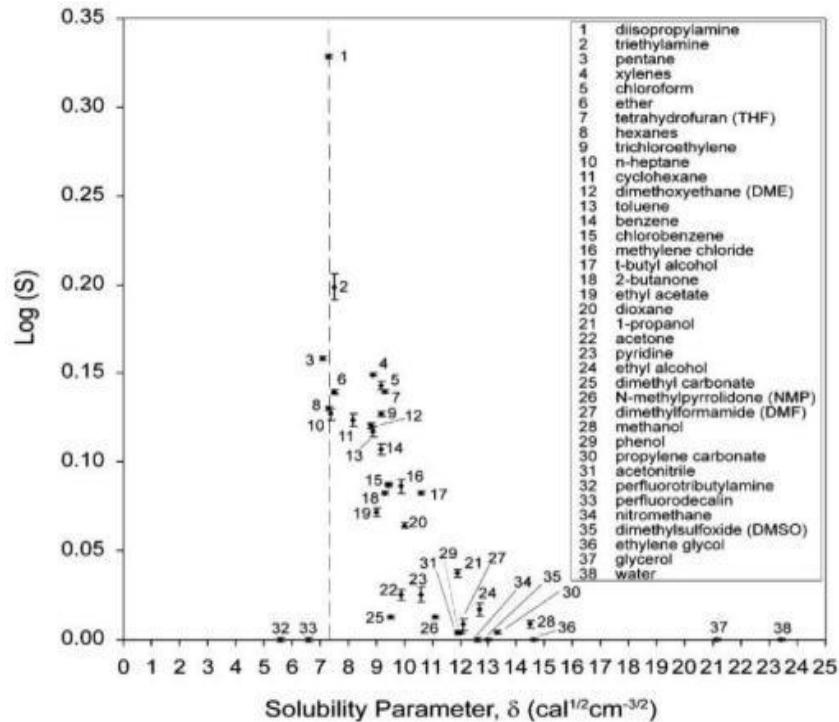


Figure 4.6 Classement du taux de gonflement du PDMS solide sous solvants liquides en fonction de la solubilité. [1]

Une corrélation intéressante émerge lorsqu'on compare les taux de gonflement du PDMS en présence de différents solvants liquides. Par exemple, on observe une faible déformation de l'actionneur en présence de vapeurs d'isopropanol et d'acétone, correspondant à un taux de gonflement modéré (classé 21 et 22 sur le Figure 4.6). En revanche, des courbures plus prononcées se manifestent en présence de solvants tels que le n-pentane et la diisopropylamine, provoquant un taux de gonflement substantiel du PDMS classé 1 et 3 (cf. Figure 4.6). Le cas du toluène, classé au 13ème rang et affichant un déplacement intermédiaire entre l'acétone et le n-pentane, s'avère en parfaite cohérence avec ces observations.

4.3.1.1 Analyse des mouvements biomimétiques

En plus des actionneurs bilames, nous avons élargi notre étude aux monocouches structurées. Comme précisé dans le chapitre 3, nous avons exploré la micro-structuration de substrats SU-8, sous forme de bandes orientées à différents angles de 30, 45 et 60 degrés. Sous l'exposition de vapeurs de solvants, ces actionneurs génèrent des courbures avec des rayons de courbures distincts. Plus précisément, les angles d'inclinaison

augmentent en corrélation avec les angles de bande. Cependant, la mesure précise de ces angles est entravée par des facteurs tels que la déviation latérale et la récurrence de la stabilité. Les points aux extrémités marqués au feutre de couleur ont tendance à disparaître progressivement sous l'exposition aux solvants, mais la ligne formée par les points noirs et rouges ne demeure pas parallèle au sol, biaisant ainsi les mesures des angles réels.

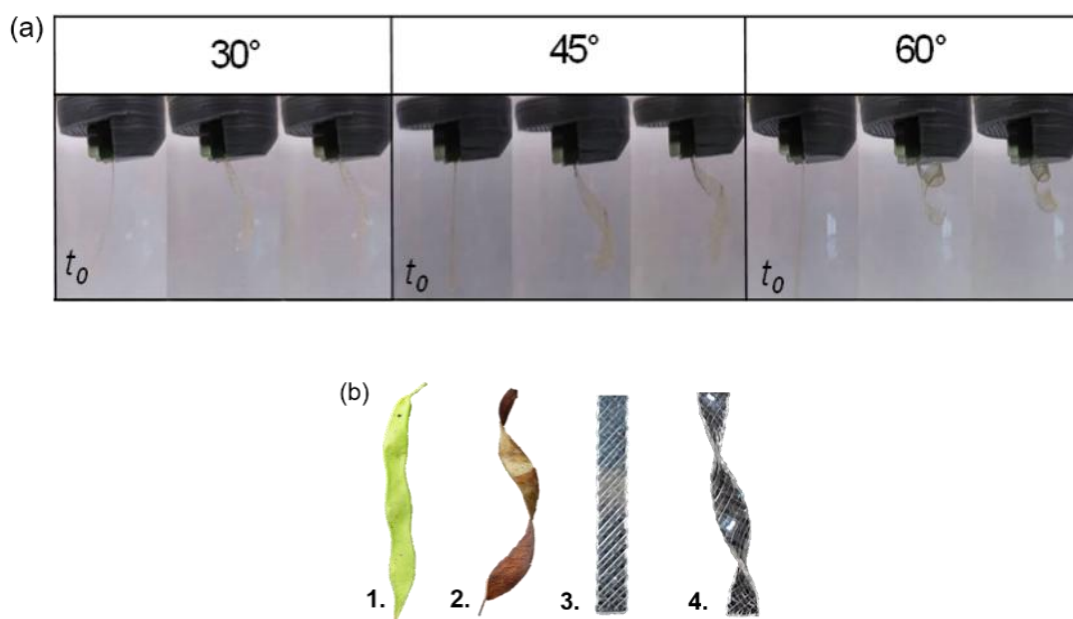


Figure 4.7 (a) Mouvement des actionneurs de 10 μm d'épaisseur à une face structurée par des bandes orientées de 30°, 45° et 60°. (b) Images de gousses de graines de *Bauhinia variegata* à l'état (1.) hydraté et (2.) sèche et leurs actionneurs respectifs (3. et 4.) .

Une corrélation se distingue où l'augmentation des angles des bandes s'accompagne d'un rétrécissement de la rotation en spirale. Cette relation entre les angles de bande et le degré de resserrement spiral est clairement notable sur la Figure 4.7. L'orientation des bandes influence ainsi la reproduction de mouvements en spirale caractéristiques de diverses plantes. A titre d'exemple, nous pouvons citer les gousses de graines de *Bauhinia variegata* dont la transition de forme entre l'état hydraté et sec résulte directement de l'orientation des couches fibreuses qui, lors de la déshydratation, se rétractent perpendiculairement à l'axe long de la gousse, induisant la torsion hélicoïdale. De la même manière, en fonction de l'angle adopté pour les bandes, une variété de mouvements spiraux peut être reproduite, reflétant la diversité des schémas de plantes. L'élaboration de ces structures biomimétiques s'articule autour de l'ajout de lignes rigides sur un

ou deux côtés. Cette démarche induit des déplacements de flexion, de courbures et de torsion, s'inspirant respectivement des gousses des étamines des fleurs de Bauhinia, les gousses de Bauhinia variegata et des pétales de l'orchidée Dendrobium comme le montre la Figure 4.8.

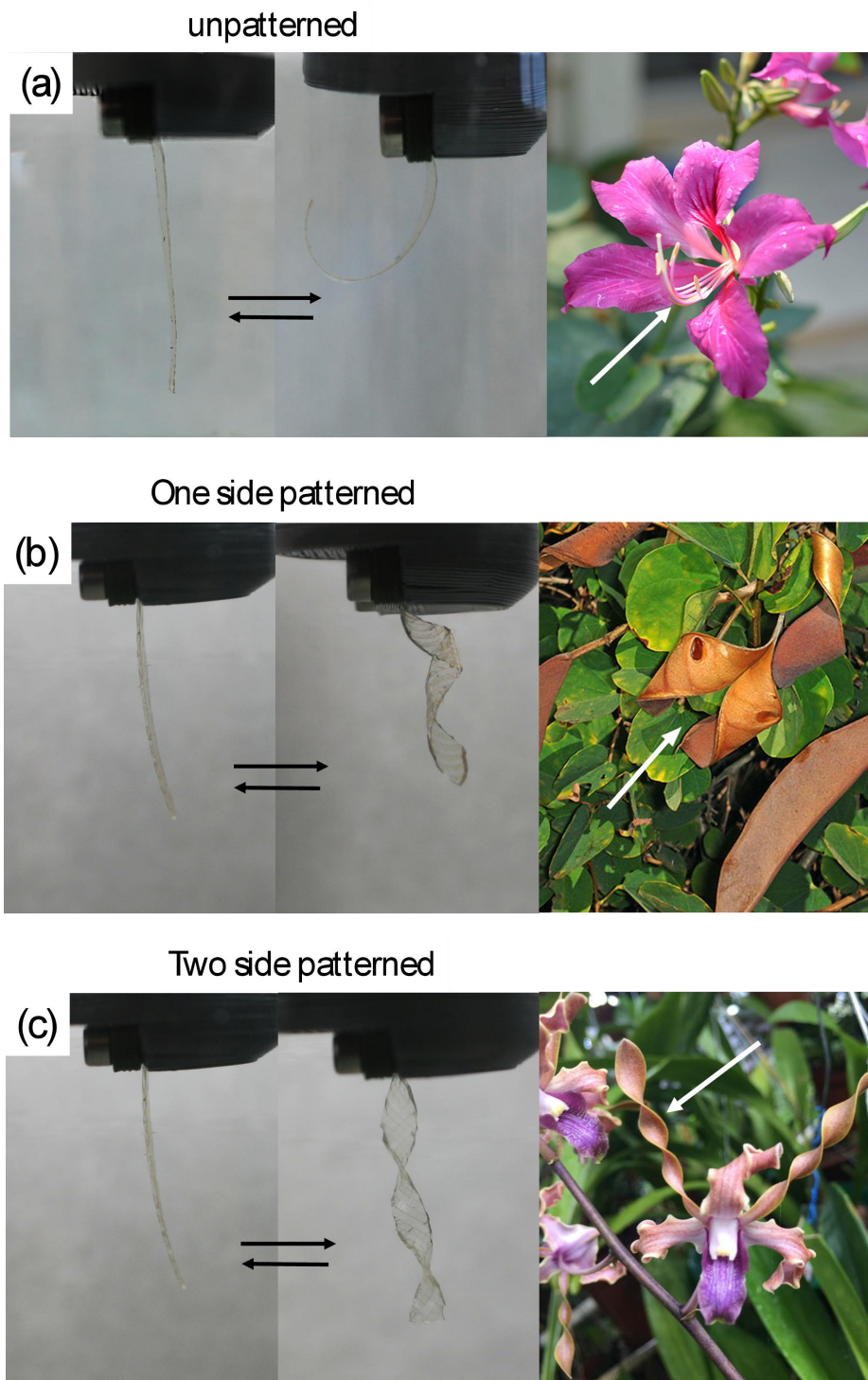


Figure 4.8 a) Image optique d'actionnement biomimétique bi-couche non structuré exposé aux vapeurs de *n*-pentane montrant un mouvement de flexion tel que les étamines des fleurs panachées de Bauhinia, b) Image

optique d'un actionneur souple biomimétique structuré sur une seule face et exposé aux vapeurs de *n*-pentane montrant une courbure comme les gousses de *Bauhinia* panachée séchées, c) Image optique d'un actionneur souple biomimétique micro structuré sur les deux faces et exposé aux vapeurs de *n*-pentane démontrant un mouvement de torsion similaire à celui des pétales d'orchidées *Dendrobium*.

4.3.1.2 Réponses mécaniques dues à l'adsorption de vapeurs de solvants

La capture précise des mesures à partir des bandes inclinées à 30 et 60 degrés se révèle une tâche complexe. Par conséquent, une estimation approximative des amplitudes de rotation des actionneurs munis d'une seule face structurée a été effectuée. Cette démarche vise à corroborer les tendances observées en relation avec les divers solvants (Figure 4.9).

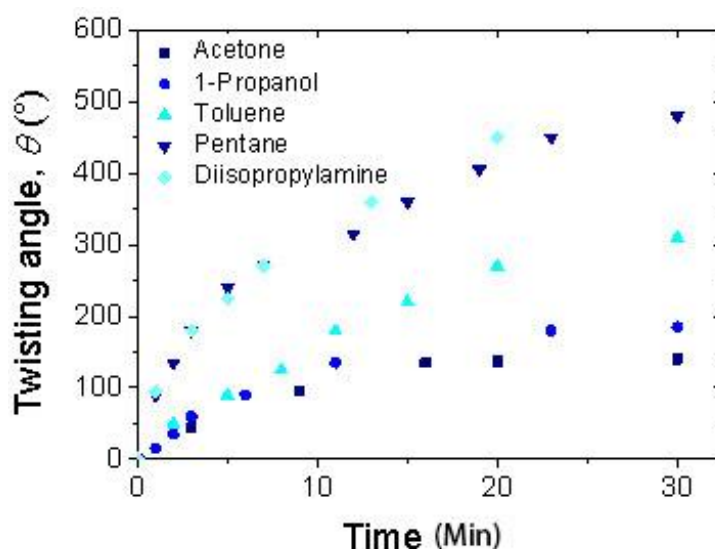


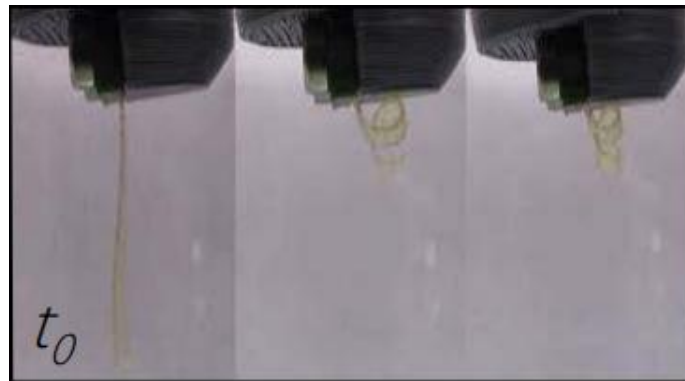
Figure 4.9 Angle de rotation de l'actionneur à une bande structuré à 45° en fonction du temps sous différents solvants.

Les mêmes tendances se manifestent à savoir une corrélation observée entre les mouvements du bilame et le taux de gonflement du PDMS dans des solvants à phase aqueuse décrite dans la figure 4.6. Cette première validation de tendances met en lumière la possibilité d'engendrer une gamme variée de mouvements à amplitudes distinctes en faisant un choix judicieux de solvants, en parallèle avec la diversité des motifs de substrats.

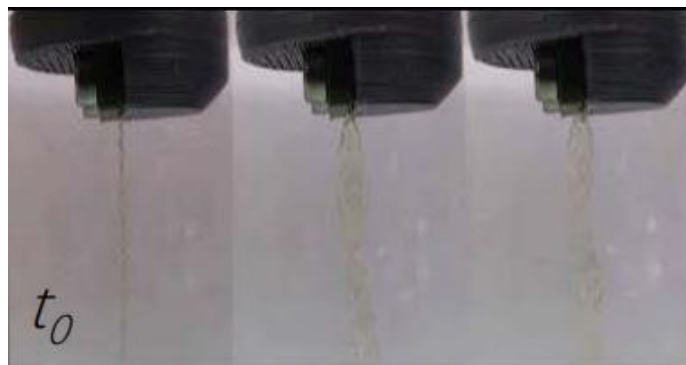
4.3.2 Analyse des structures à double couche structurée

La configuration de la structure à 45 degrés, composée de bandes de SU-8 sur les deux surfaces du PDMS, engendre une stabilité de position accrue dans le sens où le mouvement de rotation se produit, l'axe Z. Cette stabilité inhérente simplifie les mesures de détection d'image, car les points de référence ne s'écartent pas significativement ou le font de manière très limitée dans les directions x et/ou y comme le montre la Figure 4.10 (centre, structures avec bandes orientées à 45°). De plus, l'élévation en z des points est relativement modérée par rapport aux structures avec une seule face structurée.

30°



45°



60°

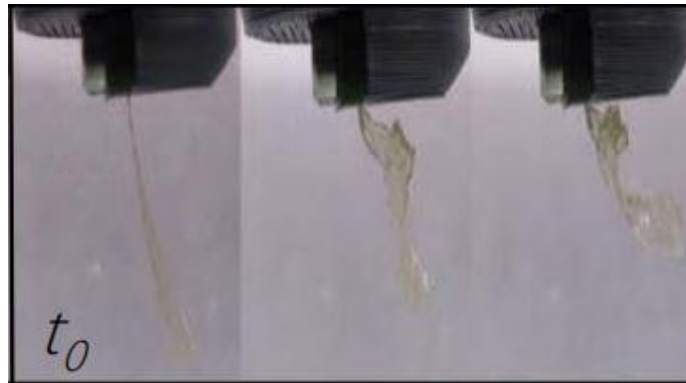


Figure 4.10 Mouvement des actionneurs à double face structurés à 30°, 45° et 60° à 10 μm d'épaisseur à 0 min, 10 min et 15 min d'exposition en vapeur saturé de toluène.

Lors de la phase de conception, diverses dimensions d'actionneurs ont été soumises à des essais afin d'identifier les paramètres les plus appropriés pour notre banc d'essai. En ce qui concerne l'épaisseur des actionneurs, nous avons exploré des valeurs de 10 μm , 20 μm et 40 μm , tout en conservant une largeur de 2 mm et une longueur de 10 mm. Grâce à la simulation numérique par éléments finis, nous avons préalablement étudié le déplacement des actionneurs en relation avec les modules d'Young des substrats et des polymères, ainsi qu'avec l'épaisseur de ces derniers. La figure 4.11 révèle que pour une épaisseur de substrat SU-8 de 10 μm , ayant un module d'Young de l'ordre de 1 GPa tout en imposant un module d'Young du PDMS de 100 kPa, le déplacement z atteint son maximum à une épaisseur de PDMS de 20 μm . Concernant la fabrication concrète des actionneurs, il est important de noter que les films de PDMS de 10 μm se révèlent difficiles à libérer du wafer en silicium utilisé comme substrat de transfert, malgré la présence d'une couche sacrificielle en alcool polyvinylique (PVA) entre le wafer et le PDMS. Les films de 10 μm présentent également une présence plus élevée de défauts lorsqu'il s'agit de structures à double face, attribuables à leur finesse. À partir d'une épaisseur de 20 μm pour le film de PDMS, le procédé de fabrication se simplifie notablement, avec un décollage plus simple et une réduction des problèmes d'alignement des motifs lors de la micro-structuration de la couche SU-8 par photolithographique. Initialement, des actionneurs possédant une couche de PDMS d'une épaisseur de 40 μm ont été conçus en vue de réaliser des tests rapides et d'étudier différents motifs en SU-8, en vue de générer des mouvements mécaniques diversifiés complexes et contrôlés. Par la suite,

toutes les données résultent des tests réalisés sur les actionneurs ayant une épaisseur de 20 μm en PDMS et de 10 μm en SU-8, épaisseurs optimisées.

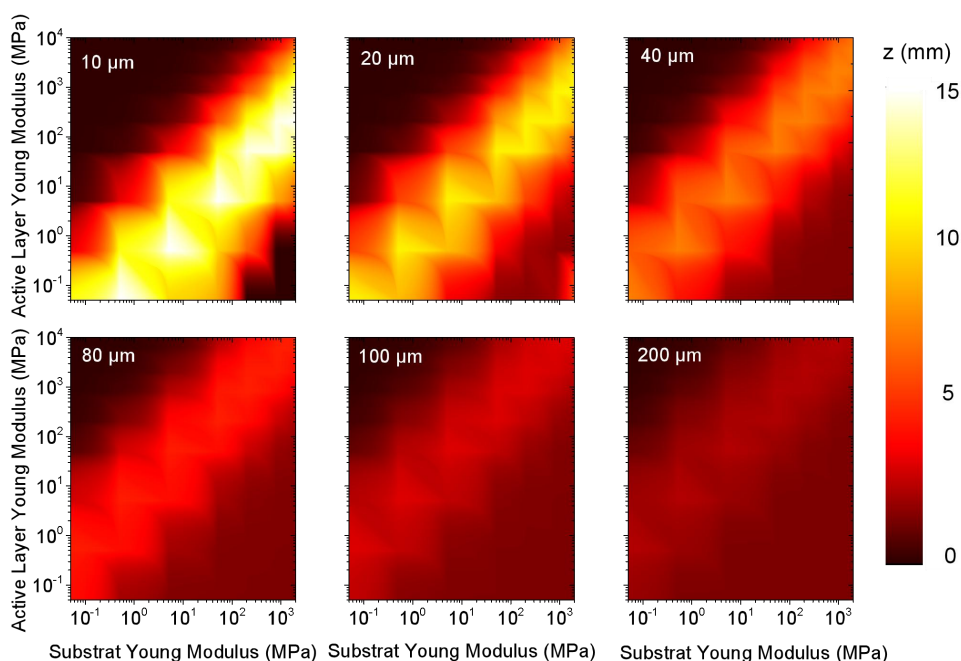


Figure 4.11 Déformation mécanique d'actionneurs souples en fonction du module d'Young du substrat et de la couche active pour une épaisseur de substrat de 10 μm et une épaisseur de couche active variant de 10 à 200 μm obtenus par simulation numérique par éléments finis (FEM).

4.4 Présentation et analyse des résultats

Nous avons procédé à la mesure complète du mouvement des actionneurs à double face exposés aux différents solvants, dans l'ordre suivant : acétone, isopropanol, toluène, m-xylène, THF, n-pentane et diisopropylamine. En vue d'évaluer le temps de réponse pour le retour à l'état initial de l'actionneur en l'absence de vapeurs saturées de solvants, nous avons mis en place un dispositif en verre doté d'ouvertures de part et d'autre, permettant la sortie des vapeurs absorbées par l'actionneur.

Afin d'assurer la stabilité des actionneurs face aux variations de température et d'humidité, nous avons pris soin de les maintenir dans un environnement contrôlé. Étant donné que le taux d'absorption du PDMS vis-à-vis de l'eau est insignifiant voire nul (voir Figure 4.12), les mesures effectuées avec un actionneur dans une enceinte à humidité constante ont indiqué un déplacement négligeable de l'actionneur pour une humidité relative et une température ambiante, ce pendant 30 minutes pour chaque stimulus. Les

légères variations constatées peuvent être attribuées aux fluctuations inhérentes aux mesures, accentuées par la formation occasionnelle de bulles d'eau sur l'actionneur pour des taux d'humidité importants (> 70 RH%).

Pour étudier les réponses des actionneurs à l'égard des variations de température, nous avons positionné le flacon contenant l'actionneur sur un banc chauffant, le portant de 20 à 100 °C, et observé cette dynamique pendant 30 minutes. Du fait de sa robustesse face aux hautes températures, aucun déplacement significatif de l'actionneur n'a été enregistré.

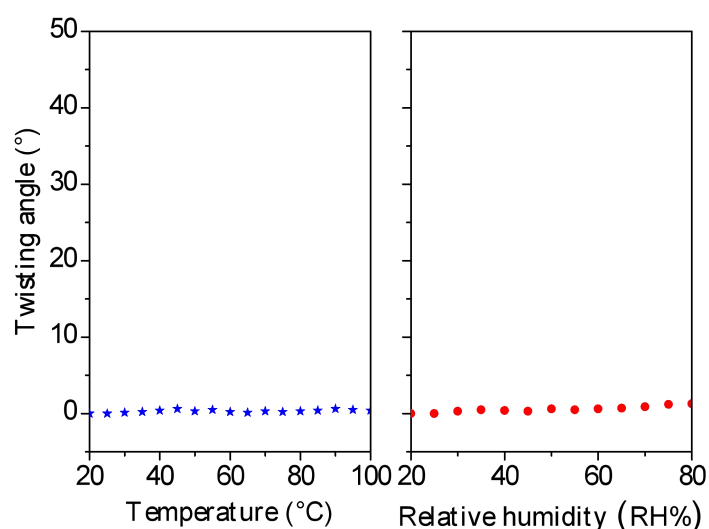


Figure 4.12 Mesures du déplacement d'un actionneur de 20 µm d'épaisseur exposé à des variations d'humidité et de température pendant 30 min.

Une plage d'exposition de 30 minutes a été sélectionnée pour l'expérimentation du fait que l'angle de rotation a convergé vers une valeur pratiquement constante pour l'ensemble des solvants testés sous forme de vapeurs, signifiant ainsi l'atteinte d'un état d'équilibre. Les résultats obtenus démontrent que des angles de rotation considérables, reproductibles et réversibles (> 500°), ont été obtenus grâce à l'utilisation du *n*-pentane et de la diisopropylamine. En parallèle, des amplitudes de rotation plus modérées ont été observées avec le THF, le *m*-xylène, le toluène, l'acétone et l'isopropanol, variant entre 155° et 280° (Figure 4.13).

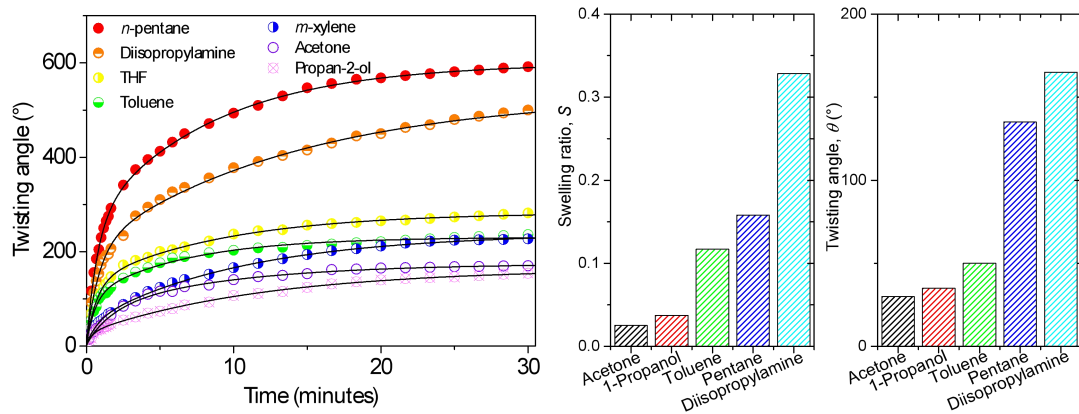


Figure 4.13 a) Réponses cinétiques expérimentales de l'actionnement par torsion des actionneurs exposés à différents COVs pendant une durée allant jusqu'à 30 minutes, b) Comparaison des différents taux de gonflements de solvants en phase liquide vs l'angle de torsion de l'actionneur en 1 minute d'exposition.

Indubitablement, lors d'une exposition de 1 minute, il est possible de discerner une corrélation entre l'amplitude de l'angle de torsion et le taux de gonflement du PDMS vis-à-vis des solvants en phase liquide. Toutefois, dès que le régime statique est atteint au terme de 30 minutes, cette séquence semble influencée par des facteurs additionnels. Notre intention est d'approfondir l'analyse de ces éléments.

4.4.1 Mécanisme d'actionnement

Le processus d'absorption d'une molécule analyte dans un film dépend de la nature des interactions impliquées (telles que gaz-film ou gaz-gaz) ainsi que de leur intensité. L'intensité de ces interactions détermine la quantité de molécules analytes absorbées par le film et les cinétiques qui y sont associées. Étant donné que la SU-8 présente des interactions négligeables avec tous les solvants testés, nous focalisons notre analyse exclusivement sur les interactions gaz-PDMS. Le coefficient de partition gaz-film K à l'équilibre peut être exprimé par le rapport de l'activité d'une molécule analyte en phase gazeuse et son activité dans la phase condensée du film (eq 4.1), tel que :

$$K = \frac{a_{gas/gas}}{a_{gas/film}} \quad (\text{eq 4.1})$$

Où $a_{gas/gas}$ est l'activité de la molécule analyte en phase gazeuse et $a_{gas/film}$

l'activité de la molécule analyte condensée dans le film. Ces activités dépendent de facteurs tels que la polarité, les interactions de liaison hydrogène, la dispersion et les effets de cavité. Il est clair que ces activités ont un impact direct sur les paramètres de solubilité, ainsi que sur le coefficient de diffusion d'une molécule analyte dans un matériau donné. Comme vu en Figure 4.6, des recherches antérieures ont établi une corrélation entre le paramètre de solubilité et le gonflement du PDMS lorsqu'il est exposé à des composés organiques volatils (COVs) en phase liquide et vapeur. Plus particulièrement, des travaux menés par Whitesides *et. al.* ont mis en évidence que le gonflement du PDMS immergé dans des solvants peut être associé aux paramètres de solubilité de Hildebrand, lesquels sont basés sur l'énergie cohésive des molécules [1]. Les COVs avec des paramètres de solubilité proches de ceux du PDMS provoquent un gonflement plus important. Toutefois, il convient de noter que des COVs présentant des paramètres de solubilité similaires n'induisent pas systématiquement le même degré de gonflement du PDMS, en raison de différences dans leur polarité.

Le PDMS est intrinsèquement hydrophobe et ne gonfle que marginalement en présence de solvants polaires courants [1]. En revanche, il manifeste une forte affinité envers de nombreux solvants non polaires [2]. Les paramètres de solubilité de Hildebrand, bien qu'efficaces pour évaluer la compatibilité du PDMS avec des solvants non polaires ou légèrement polaires, se révèlent inappropriés pour les solvants polaires. Ainsi, les paramètres de solubilité de Hansen (δt) ont été proposés par Hansen, englobant les interactions de dispersion (δd), les interactions dipolaires (δp) et les interactions de liaison hydrogène (δh) pour fournir une corrélation plus précise avec le degré de gonflement du PDMS [3].

Dans cette perspective, nous avons mené une étude du comportement des angles de rotation de nos actionneurs, en fonction des paramètres de solubilité de Hansen correspondant à diverses vapeurs de solvants (Figure 4.14). Même si des études antérieures ont suggéré une corrélation linéaire entre le gonflement du PDMS exposé à des vapeurs organiques et les paramètres de solubilité de Hansen [4], nous avons constaté ici une certaine divergence vis-à-vis de la réponse linéaire attendue concernant les angles de torsion de divers actionneurs souples exposés à des vapeurs saturées de solvants et aux paramètres de solubilité de Hansen associés. Ces observations suggèrent que d'autres paramètres, comme la pression partielle des vapeurs de solvant, pourraient influencer la réponse cinétique de nos actionneurs.

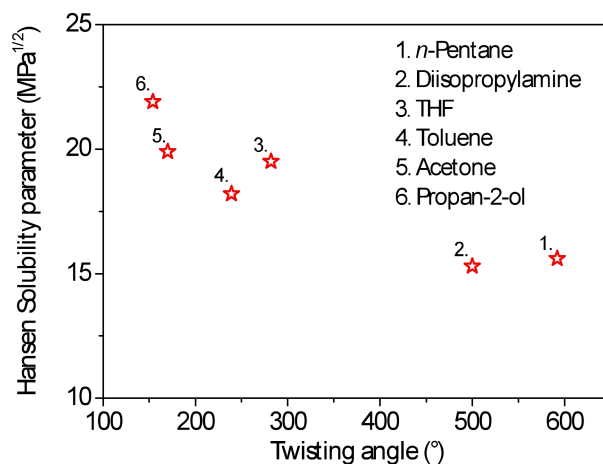


Figure 4.14 Corrélation entre l'angle de rotation des actionneurs souples exposés à diverses vapeurs de solvants à 30 minutes et leurs paramètres de solubilité de Hansen respectifs.

Comme attendu, nous pouvons cependant observer que l'amplitude de la torsion de nos actionneurs augmente lorsque les paramètres de solubilité de Hansen (δt) se rapprochent de celui du PDMS ($\delta t = 16,6$) (Tableau 4.1). Toutefois, cette relation entre l'angle de rotation et les paramètres de solubilité peut présenter des écarts, comme il a été documenté précédemment [1]. Par exemple, bien que le *n*-pentane et la diisopropylamine affichent des valeurs de δt similaires (respectivement 15,6 et 15,3), une distinction significative peut être observée dans leur rotation respective (599° pour le *n*-pentane et 533° pour la diisopropylamine). Cette divergence est attribuée à la pression partielle particulièrement élevée (57,9 kPa) du *n*-pentane par rapport à la diisopropylamine (9,3 kPa).

Dans le cas du THF et de l'acétone, deux solvants dotés de valeurs δt et de pressions partielles quasi identiques (se référer au Tableau 4.1), les actionneurs exposés aux vapeurs de THF subissent une rotation de 280°, alors qu'une rotation de 170° est observée dans le cas d'exposition à l'acétone. Cette différence peut être attribuée par la disparité de polarité entre les solvants, mesurée à 0,207 pour le premier et 0,355 pour le second. Il convient de noter que le paramètre global de solubilité δt , défini par Hansen, est une combinaison des interactions de dispersion (δd), des interactions dipolaires (δp) et des interactions de liaison hydrogène (δh) au sein du matériau. Par conséquent, bien que deux solvants puissent afficher des valeurs δt semblables, les proportions relatives de δd , δp et δh qui contribuent à la valeur identique de δt peuvent varier et conduire à des taux de gonflement différents.

Finalement, la taille moléculaire de l'analyte peut également influencer les variations de gonflement, puisque les molécules plus imposantes nécessitent davantage de temps pour atteindre l'état d'équilibre. En somme, nos résultats suggèrent que l'ordre d'importance des facteurs qui influencent le gonflement du PDMS, et par extension l'angle de rotation de notre actionneur, peut être classé comme suit : paramètres de solubilité > polarité > pression partielle.

Solvant	$\delta_t^{[9,10]}$	Pression Partiel (Pa) <i>[9,10]</i>
<i>n</i> -Pentane	15.6	57900
Diisopropylamine	15.3	9300
THF	19.5	19300
<i>m</i> -xylene	N/A	N/A
Toluene	18.2	2900
Acetone	19.9	22800
Propoan-2-ol	21.9	4400

Tableau 4.1 Paramètres de solubilité de Hansen totaux et pression partielle des vapeurs de solvants testées.

Afin d'approfondir la compréhension de la cinétique de l'actionnement engendrée par le gonflement du PDMS, nous avons employé des fits analytiques reposant sur un modèle de diffusion à deux vitesses pour décrire la cinétique de torsion de notre actionneur lorsqu'il est exposé aux vapeurs saturées de COVs, comme démontré dans la Figure 4.15. Cette approche rend compte de l'absorption globale de masse de molécules à travers le film de PDMS, combinant à la fois l'adsorption à la surface du film et la diffusion à travers celui-ci, comme formulé dans l'équation 4.2. De manière similaire, l'équation 4.3 s'avère pertinente pour décrire analytiquement le processus de désorption.

$$\theta_{up} = A_1(1 - e^{\frac{-t}{\tau_{res1}}}) + A_2(1 - e^{\frac{-t}{\tau_{res2}}}) \quad (\text{eq 4.2})$$

$$\theta_{down} = B_1 e^{\frac{-t}{\tau_{rec1}}} + B_2 e^{\frac{-t}{\tau_{rec2}}} \quad (\text{eq 4.3})$$

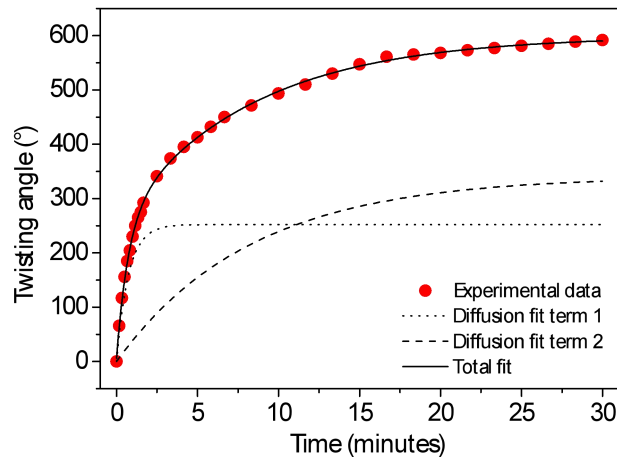


Figure 4.15 Réponse et double fits analytiques de la torsion d'un actionneur souple exposé aux vapeurs saturées de *n*-pentane pendant 30 minutes.

Chacun des termes dans les équations 4.2 et 4.3 dépend d'une combinaison des paramètres de solubilité, de la polarisabilité, du coefficient de partition avec le PDMS, de la pression partielle et de la configuration géométrique spécifique de l'actionneur. Lorsque le PDMS entre en contact avec les COVs, les molécules sont d'abord adsorbées à sa surface avant d'être absorbées à l'intérieur du matériau. Ces molécules peuvent présenter des affinités différentes, certaines étant piégées dans des sites d'adsorption spécifiques tandis que d'autres diffusent plus librement dans la structure. Le comportement de transport d'une molécule diffère selon le polymère considéré. Ces propriétés de transport sont influencées par le volume libre à l'intérieur du polymère ainsi que par la mobilité des chaînes du polymère [5]. De manière concrète, la Figure 4.16a illustre l'évolution de l'angle de torsion de l'actionneur lors de l'absorption globale et la désorption de *n*-pentane. De même, les réponses de mouvement d'actionnement obtenues à partir d'un même actionneur pour les différentes vapeurs de solvants testées sont présentées en Figure 4.16b. La cinétique de déformation est caractérisée par une augmentation rapide de l'angle de torsion en fonction du temps jusqu'à atteindre un premier niveau de saturation autour de la quatrième minute (Figure 4.15). Le premier terme du coefficient de diffusion, T_{res1} , décrit conjointement l'adsorption et l'absorption, contribuant ainsi au gonflement significatif du film durant les premières minutes. Il est supposé que la diffusion des molécules à l'intérieur du film devienne plus rapide avant que l'état gonflé soit atteint. Les premières molécules absorbées ouvrent la voie aux suivantes, ce qui accélère leur pénétration dans le film puis ensuite se ralentit au fur et à mesure que le film est rempli. Par conséquent, une autre cinétique, T_{res2} , se produit à un rythme plus lent, environ un ordre de grandeur supérieur à T_{res1} ,

et reflète la réorganisation des chaînes polymères due à la pénétration diffuse [6]. Les espaces vides dans la structure du PDMS sont en perpétuel réajustement, et cet ajustement est accéléré par l'augmentation de volume résultant du gonflement, ce qui crée une interaction mutuelle entre les deux phénomènes.

Pour chaque solvant testé, nous avons ajusté les courbes d'absorption et de désorption à l'aide du modèle de diffusion à deux vitesses décrit par les équations 4.2 et 4.3. Ce processus a permis d'obtenir les coefficients de temps de diffusion T_{res1} et T_{res2} , les coefficients de temps de désorption T_{rec1} et T_{rec2} , ainsi que les amplitudes des angles A_1 , A_2 , B_1 et B_2 , dont les valeurs sont listées dans le Tableau 4.2. Le fit obtenu basé sur ces paramètres cinétiques reflétant les dynamiques d'actionnement, concorde bien avec nos données expérimentales.

Solvent	Twisting angle (°)	τ_{res1} (s)	A_1 (°)	τ_{res2} (s)	A_2 (°)	τ_{rec1} (s)	B_1 (°)	τ_{rec2} (s)	B_2 (°)
<i>n</i> -Pentane	599	44.3	251	459.9	341	39.4	615	N/A	N/A
Diisopropylamine	533	51.9	192	837.9	326	29.4	212	156.4	267
THF	283	41.8	124	535.9	150	59	67	330	67
<i>m</i> -xylene	227	43.9	45	622.0	190	570	113	685	113
Toluene	230	34.4	101	387.6	125	54	170	748	62
Acetone	175	103.8	69	551.0	99	21	114	42	56
Propoan-2-ol	164	23.0	27	709.9	136	N/A	N/A	N/A	N/A

Tableau 4.2 Valeurs caractéristiques des paramètres cinétiques pour les vapeurs de solvants testées.

Par ailleurs, il est à noter que pour un même solvant les cinétiques d'absorption et de désorption diffèrent comme illustré par la Figure 4.16b et le Tableau 4.2. Les dynamiques d'adsorption et de désorption sont régies par une relation d'équilibre qui implique les constantes cinétiques d'absorption (K_a) et de désorption (K_d). Il convient de noter que K_a est influencée par la température et la pression partielle de la vapeur, tandis que K_d dépend uniquement de la température. Cette distinction peut expliquer la variation dans les constantes de temps observées entre les processus d'absorption et de désorption. Dans le cas de la désorption, la répartition des molécules analytes déjà absorbées dans le volume se révèle négligeable. Leur dégagement du PDMS lors du processus de désorption accélère le

réarrangement des chaînes polymères. Cela est illustré par la Figure 4.17, qui démontre la reproductibilité d'un actionnement contrôlé. Un angle de torsion réversible et répétitif de $177^\circ \pm 3^\circ$ a été enregistré après 100 cycles d'exposition à des vapeurs saturées de toluène pendant 5 minutes.

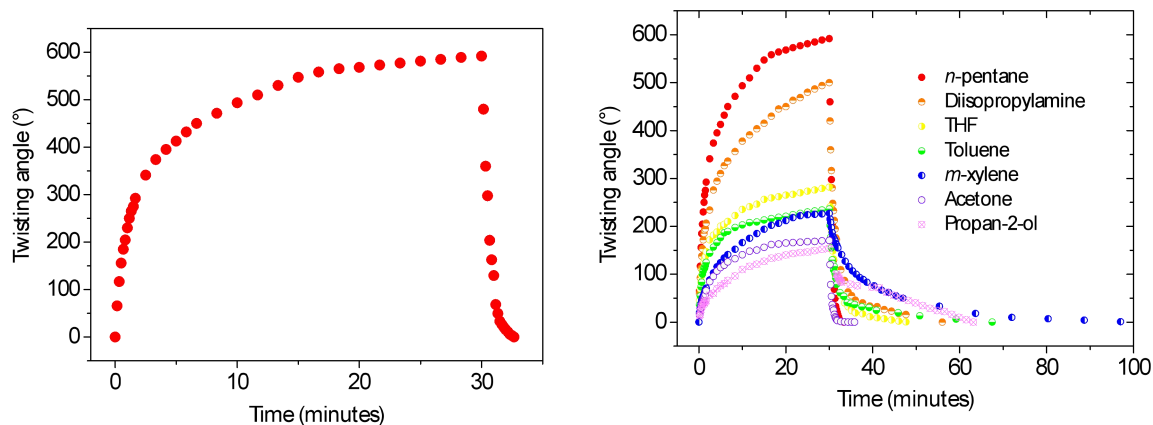


Figure 4.16 a) Réponses transitoires d'un actionneur souple exposé aux vapeurs saturées de n-pentane, puis à l'air, b) Réponses transitoires d'un actionneur souple exposé aux vapeurs saturées des différents solvants, puis à l'air.

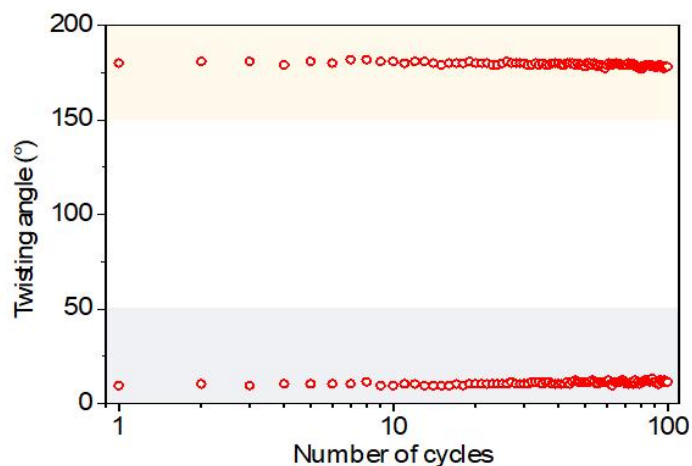


Figure 4.17 Actionnement de torsion réversible et reproductible d'un actionneur exposé aux vapeurs de toluène pendant 5 minutes, suivi d'une exposition à l'air pendant 100 cycles.

4.4.2 De l'actionneur au capteur

De manière réciproque, les mouvements de torsion observés dans ces actionneurs flexibles offrent la possibilité de détecter et de partiellement différencier diverses vapeurs de solvants présentes dans leur environnement. Comme décrit précédemment, l'interaction entre une molécule et la couche sensible dépend des paramètres de solubilité, de polarité et de coefficient de partage, ce qui se traduit par des caractéristiques distinctes de régimes transitoires. Les paramètres cinétiques (angle de torsion (θ), vitesse de l'extrémité de la pointe (V_i), T_{res1} , T_{res2} , A_1 , A_2 , T_{rec1} , T_{rec2} , B_1 et B_2) énumérés dans le Tableau 4.2 ont été utilisés pour créer une matrice 7×9 (7 molécules analytes et 9 paramètres) qui a servi d'entrée pour une analyse en composantes principales (ACP) afin de générer un graphique facilitant la distinction entre les molécules analytes [7, 8]. La Figure 4.18 révèle que quatre groupes d'analytes sont réparties de manière distincte dans l'espace de l'ACP. Plus précisément, la diisopropylamine, l'acétone, le toluène et le n-pentane occupent respectivement le premier, le deuxième, le troisième et le quatrième quadrant, ce qui facilite leur discrimination. Le THF est situé proche du centre, tandis que le m-xylène et le propan-2-ol se regroupent près de la zone de chevauchement entre les régions I et II, rendant leur identification plus complexe.

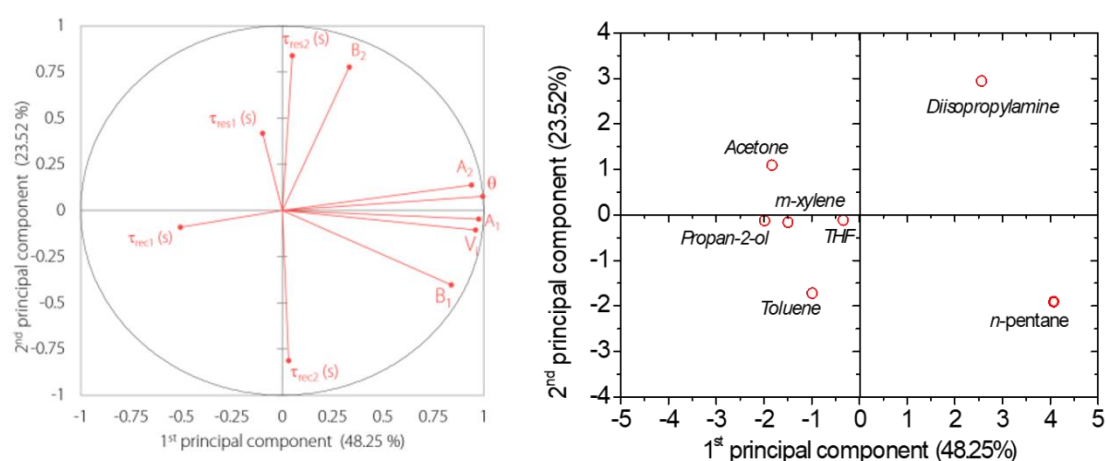


Figure 4.18 Graphique obtenu grâce à l'analyse de composantes principales réalisée sur les résultats des paramètres cinétiques de détection des vapeurs de solvants pour sept molécules analytes à gauche et graphique illustrant la corrélation entre les variables et les facteurs dans l'Analyse en composantes principales à droite.

4.4.3 Vers la détection de faibles concentrations

Dans le but de détecter des concentrations de solvants encore plus faibles, nous avons entrepris des expérimentations visant à explorer la détection à des niveaux de concentration réduits. Guidés par nos observations des tests en vapeurs saturées de solvants et notre compréhension des mécanismes de diffusion et de gonflement responsables de la déformation des actionneurs, nous avons cherché à étendre notre méthode de détection à des concentrations plus basses.

Nous avons procédé à l'évaluation des concentrations en parties par million (ppm) de solvants dans les vapeurs saturées dans notre système. En utilisant la concentration gazeuse et la quantité de matière, et en supposant qu'il existe initialement suffisamment de solvant pour atteindre la saturation en vapeur, nous pouvons déduire que, à l'état final, la pression partielle du solvant correspond à sa pression de vapeur saturante. Cette approche nous a permis de déterminer les ppm de solvant présents en phase gazeuse dans notre système, et les résultats sont répertoriés dans le tableau 4.3 ci-dessous.

Solvants	ppm
toluene	29491
acetone	384009
diisopropylamine	101249
THF	236156
<i>n</i> -pentane	1000000
isopropanol	45447

Tableau 4.3 Liste des solvants et leur quantité calculée et exprimée en ppm en phase gazeuse dans notre système.

Ces valeurs sont remarquablement élevées et restent constantes en présence de l'actionneur, qui continue d'absorber ces molécules jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. Nous avons décidé de mettre à l'épreuve la limite de détection de notre actionneur en commençant avec des concentrations de toluène allant de 10 à 100 ppm. Ces tests ont été effectués en maintenant un débit constant dans une chambre de ligne de gaz pour l'actionneur double face. Après 2 heures de test, nous n'avons pas constaté de mouvement de

détection. De même, avec un actionneur en bilame capable de générer un mouvement d'amplitude plus importante, aucun déplacement n'a été observé. Lorsque les concentrations sont à un niveau aussi faible que quelques dizaines de ppm, la pression partielle des molécules gazeuses de solvant devient très basse. Deux hypothèses ont été formulées pour expliquer l'absence de détection dans ces conditions. Premièrement, il est possible que la pression dans l'environnement ne soit pas suffisante pour déclencher l'absorption des molécules et ainsi provoquer un gonflement du PDMS. Deuxièmement, il se peut que le volume total de l'actionneur soit considérablement supérieur à la quantité de matière des molécules de solvant gazeux présentes. Ces molécules n'ont peut-être pas eu suffisamment de temps, en seulement 2 heures, pour être absorbées en surface et entraîner un gonflement.

Par la suite, nous avons exploré une méthode basée sur la loi d'Henry pour créer des environnements avec des concentrations de toluène en ppm plus élevées. Elle consiste à dissoudre le solvant dans l'eau et, en fonction de la quantité de solvant soluble, où l'équilibre d'activité atteint dans un volume fermé donne la valeur en ppm du solvant en phase gazeuse. Cette approche nous a permis d'obtenir une plage de ppm plus large pour nos tests. La constante d'Henry pour le toluène à 20°C est de 0.221 Cg/Caq et la solubilité du toluène dans l'eau est de 0.53 g/L. En utilisant ces valeurs, nous avons préparé une solution mère avec une concentration en solvant de 500 mg/L dans un flacon rempli à ras bord et soumis à des vibrations ultrasoniques pendant 20 minutes. Après une nuit de repos, nous avons obtenu une solution mère.

En diluant cette solution mère avec de l'eau, nous avons pu atteindre différentes concentrations de ppm. Nous avons observé de très faibles déplacements, de l'ordre de quelques degrés, même avec une concentration maximale de 16600 ppm et en utilisant l'actionneur le plus fin (10 μ m). Cependant, il est important de noter que dans ce test, il n'y avait pas de débit continu à une concentration de ppm constante. Les mouvements observés sont attribuables à l'absorption des molécules présentes. Pour détecter des concentrations aussi faibles que quelques ppm de solvants et obtenir un mouvement de déplacement significatif, il serait nécessaire que les actionneurs soient suffisamment petits et dimensionnés en adéquation avec les taux de ppm.

4.5 Vers des géométries et des mouvements plus complexes

En vue d'explorer davantage les possibilités de ces actionneurs souples, nous avons enfin entrepris la fabrication de structures souples à double face, sous différents designs tels qu'une croix, un triangle, un cercle et une étoile (Figure 4.19 a, b, c et d). Ces structures se courbent en réponse à l'absorption de vapeurs de solvant. Une observation intrigante est que, lorsqu'elles sont exposées au *n*-pentane pendant une minute, leur activation tend à se dérouler le long de l'axe le plus long de la structure, avant de diminuer. Cette observation démontre concrètement que le choix judicieux de la forme de la structure permet de diriger son mouvement de manière contrôlée.

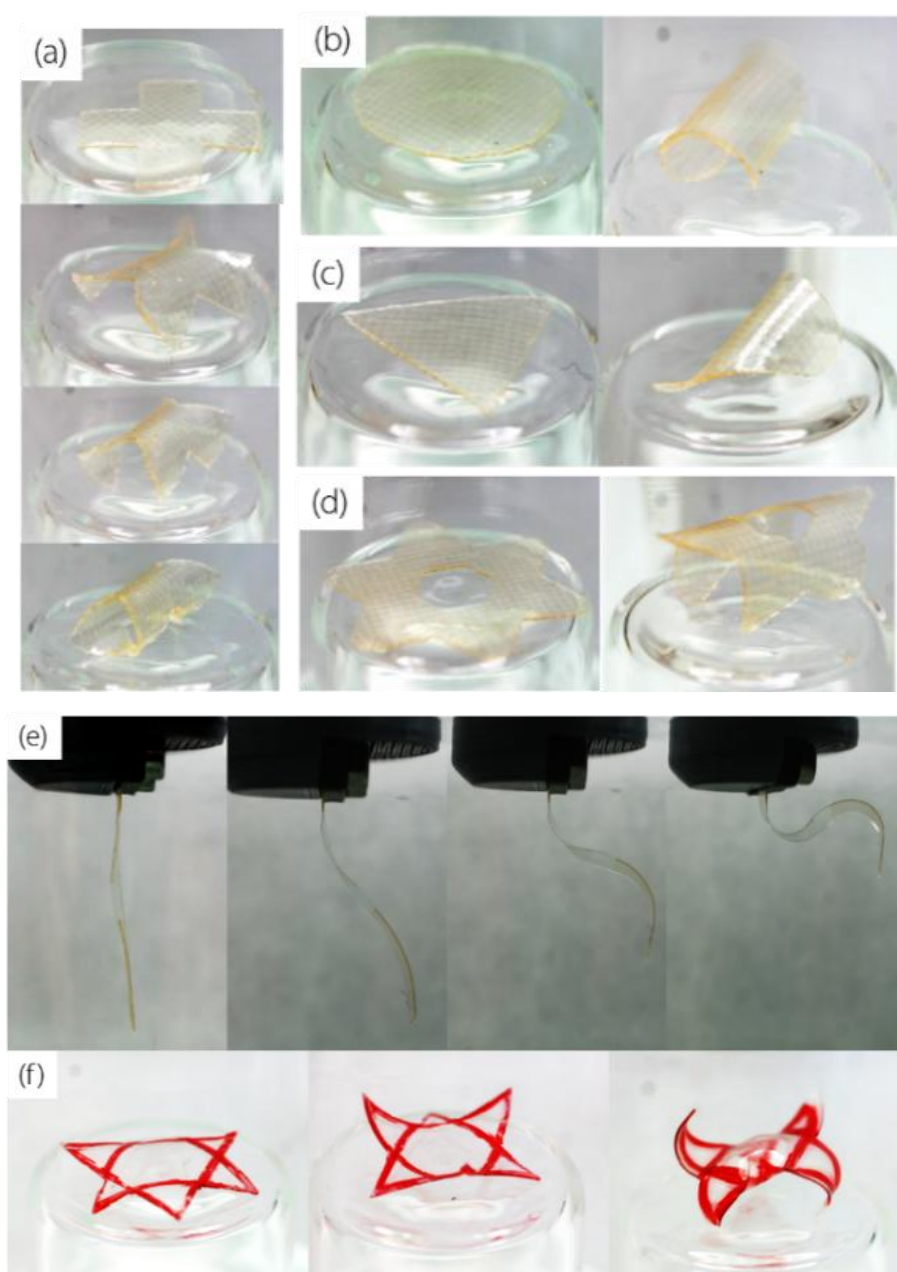


Figure 4.19 Actionneurs souples basés sur l'origami. Images optiques de structures souples à double face, de diverses formes telles que (a) la croix, (b) le cercle, (c) le triangle, (d) l'étoile à l'état initial et après une exposition d'une minute aux vapeurs de n-pentane, (e) images optiques de l'évolution de la déformation ondulée d'un actionneur souple de type « serpent » exposé aux vapeurs de n-pentane pendant 60 secondes et (f) images optiques de l'actionneur souple à double sens exposé aux vapeurs de n-pentane pendant 60 secondes.

Pour étendre les possibilités de formes tridimensionnelles des actionneurs souples activés avec les vapeurs des solvants, nous avons également envisagé une approche inspirée de l'origami en introduisant des plis agissant comme des articulations dans les structures. Cela offre une flexibilité accrue et génère de nouveaux mouvements contrôlés dans des directions spécifiques. La Figure 4.19e présente un exemple d'actionneur souple en forme de serpent, conçu de manière à créer des courbures continues en forme de "S" le long de sa longueur lorsqu'il est exposé à des COVs. Dans ce cas, l'approche origami consistait à structurer la moitié de l'actionneur avec une couche inerte en SU-8 d'un côté, et à associer de l'autre côté une autre couche en SU-8 de même épaisseur pour la deuxième moitié de l'actionneur. Cette conception origamique introduit une redondance qui augmente le nombre de degrés de liberté, permettant ainsi une déformation ondulatoire le long de la longueur de l'actionneur. Cela entraîne des profils de flexion variables, conférant ainsi des fonctionnalités spécifiques aux actionneurs souples. Contrairement aux actionneurs pneumatiques où chaque section est actionnée depuis la base, nos actionneurs souples biomimétiques à activation moléculaire présentent des degrés de liberté déterminés par leur motif, sans être contraints par leur taille.

De plus, nous avons fabriqué un actionneur souple à double 'walker-gripper', illustré en Figure 4.19 f. Ce dispositif, prenant la forme d'une étoile, consiste en un film en PDMS pris en sandwich entre deux triangles creux. Les extrémités des triangles intègrent de fines lignes en SU-8 agissant comme des articulations. Lors de l'exposition aux vapeurs de solvant, les pointes de chaque triangle se plient dans des directions opposées, simulant ainsi le mouvement des jambes ou des bras, offrant ainsi une fonctionnalité de déplacement. De tels dispositifs souples présentent des applications prometteuses en tant que manipulateurs ou pinces capables de saisir et de relâcher des objets. Ils peuvent également fonctionner comme des 'walker',

grâce à leur capacité de se déplacer à travers des cycles répétés d'exposition aux COVs.

Références

- [1] J. N. Lee, C. Park, and G. M. Whitesides, Solvent Compatibility of Poly(dimethylsiloxane)-Based Microfluidic Devices, *Analytical Chemistry* **75**, 6544-6554, (2003)
- [2] J. Pawliszyn, Theory of solid-phase microextraction, *J. Chromatogr. Sci.* **38**, 270-278, (2000)
- [3] C. M. Hansen, Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook, CRC press, (2007)
- [4] C. V. Rumens, M. A. Ziai, K. E. Belsey, J. C. Batchelor and S. J. Holder, Swelling of PDMS networks in solvent vapours; applications for passive RFID wireless sensors, *J. Mater. Chem. C* **3**, 10091, (2015)
- [5] S. C. George, S. Thomas, Transport phenomena through polymeric systems, *Prog. Polym. Sci* **26**, 985-1017, (2001)
- [6] J. E. Saunders, H. Chen, C. Brauer, M. Clayton and H.-P. Looock, Two distinct mechanisms upon absorption of volatile organic compounds into siloxane polymers, *Soft Matter* **14**, 2206-2218, (2018)
- [7] Selective Discrimination of VOCs Applying Gas Sensing Kinetic Analysis over a Metal Oxide-Based Chemiresistive Gas Sensor, *ACS Sens.* **6**, 2218–2224, (2021)
- [8] Application of principal component analysis to gas sensing characteristics of Cr_{0.8}Fe_{0.2}NbO₄ thick film array, *Analytica Chimica Acta* **892**, 175-182, (2015)
- [9] E. Boscaini, M. L. Alexander, P. Prazeller and T. D. Mark, Investigation of fundamental physical properties of a polydimethylsiloxane (PDMS) membrane using a proton transfer reaction mass spectrometer (PTRMS), *Int. J. Mass spectrom.* **239**, 179–186, (2004)
- [10] S. J. Lue, S. F. Wang, L. D. Wang, W. W. Chen, K.-M. Du and S. Y. Wu, Diffusion of multicomponent vapors in a poly(dimethyl siloxane) membrane, *Desalination*, **233**, 277–285, (2008)

Chapitre 5. Conclusion générale et perspectives

5.1 Conclusion

Dans ce manuscrit, structuré en quatre chapitres, nous avons d'abord exposé les objectifs et les enjeux de notre projet visant à démontrer le concept d'actionneur biomimétique sensible à de multiples stimuli chimiques provenant de vapeurs de solvants organiques. Une étape essentielle de notre démarche a consisté à répertorier les différents types d'actionneurs activés par divers stimuli physiques et chimiques, voire par plusieurs stimuli simultanés, en examinant leurs applications et les méthodes de fabrication associées. Cette exploration nous a orienté vers l'utilisation de plusieurs matériaux polymères sensibles aux composés organiques volatils, ainsi que des polymères plus rigides servant de substrat. Dans le but de permettre des déformations complexes, nous avons également exploré différents designs et micro structurations des actionneurs en polymères et leurs mouvements associés.

Pour concevoir notre prototype d'actionneur à la suite de l'étude de l'état de l'art, nous avons initialement créé un modèle numérique de diverses formes d'actionneurs en utilisant la méthode des éléments finis. Ce modèle nous a servi à mener une étude paramétrique complète en flexion, allant d'un modèle bilame 2D simple générant un mouvement d'actionnement à l'établissement d'un modèle numérique en 3D pour des formes complexes. Cette approche a guidé la réalisation expérimentale d'un prototype d'actionneur viable.

Ensuite, nous avons entrepris plusieurs essais de prototypes d'actionneurs en utilisant différentes combinaisons de matériaux actifs et de substrats afin de déterminer une combinaison appropriée de PDMS/SU-8, ainsi qu'une méthode de fabrication adéquate pour les motifs, par photolithographie. Ces essais ont permis de valider les mouvements observés lors de nos simulations numériques. Nous avons également conçu notre propre banc de caractérisation automatisé basé sur la détection optique, avec des programmes développés en langage Python pour l'automatisation des mesures. Ces expériences ont abouti à des résultats satisfaisants en termes

d'amplitude, de réversibilité des mouvements et de création de formes biomimétiques en présence de divers composés organiques volatils. De plus, nous avons examiné les phénomènes expliquant les tendances observées et exploré la possibilité de développer des actionneurs de type origami. En perspective, nous envisageons de réaliser une preuve de concept pour le contrôle supplémentaire de notre actionneur en utilisant une commande électrique avec l'incorporation d'un matériau électrostrictif additionnel.

5.2 Perspectives

5.2.1 Vers une approche de capteurs/actionneurs avec stimulus et contrôle supplémentaire

Comme évoqué précédemment, la quantification précise de la quantité de COVs absorbés par nos actionneurs n'est pas simple à déterminer. Pour favoriser cette détection et instaurer un meilleur contrôle sur ces actionneurs, nous envisageons d'introduire une couche de matériau additionnel, peu réactive aux VOCs, mais pouvant être contrôlée au moyen d'un stimulus électrique calibré.

Parmi les choix possibles, les matériaux électrostrictifs se distinguent, étant fréquemment utilisés dans le domaine des actionneurs à grands déplacements. Ces matériaux sous l'effet d'un champ électrique appliqué présentent des déformations de l'ordre de quelques pourcents. Le terpolymère poly (vinylidene fluoride-ter-trifluoroethylene-ter-chloro trifluoro ethylene) P(VDF-TrFE-CTFE) est à notre disposition, un matériau électrostrictif que nous maîtrisons en termes de procédé de fabrication, a été retenu pour cette approche. Il offre des déformations supérieures aux matériaux piézoélectriques et présentent une résistance de claquage plus élevée que ces derniers.

5.2.2 Fabrication du bi-actionneur

En ce qui concerne la fabrication, notre objectif initial n'est pas de créer des formes complexes, mais plutôt de développer un principe simple d'actionneur en bilame pour la flexion. Nous avons constaté qu'un actionneur en bilame composé de PEN (polyéthylène naphtalate) d'une épaisseur de 25 μm et de PDMS d'une épaisseur de 40 μm se révèle fonctionnel. Pour ce faire, des électrodes en PEDOT:PSS conductifs sont déposées sur un côté par impression sérigraphie (*screen printing*), puis le terpolymère en phase liquide

est déposé par la technique d'impression par écran en inox (*stencil printing*) à une épaisseur de 10 μm entre les électrodes. Par la suite, le PDMS est déposé sur la face arrière du substrat, donnant ainsi forme à l'actionneur bilame.

Les impressions par sérigraphie sont réalisées dans la salle blanche ELORPrintTec, où le substrat est maintenu en place par le vide sur un plateau, et les écrans sont fixés une fois que l'alignement des masques a été effectué. Les encres (PEDOT:PSS et P(VDF-TrFE-CTFE)) sont ensuite versées sur l'écran, et le plateau est relevé jusqu'à l'écran. Une première racle exerce une pression en glissant le long de l'écran pour déposer l'encre sur le substrat. Ensuite, le plateau redescend, et une seconde racle ramène l'encre résiduelle à sa position initiale, permettant ainsi de répéter les impressions ou de changer d'écran (voir Figure 5.1). Le processus est le même pour l'impression par écran et l'impression par pochoir, la différence étant que l'impression par pochoir utilise un écran en acier inoxydable et une racle en acier inoxydable pour le dépôt, tandis que l'impression par écran utilise un écran en maille de tissu et des racles en polymères.

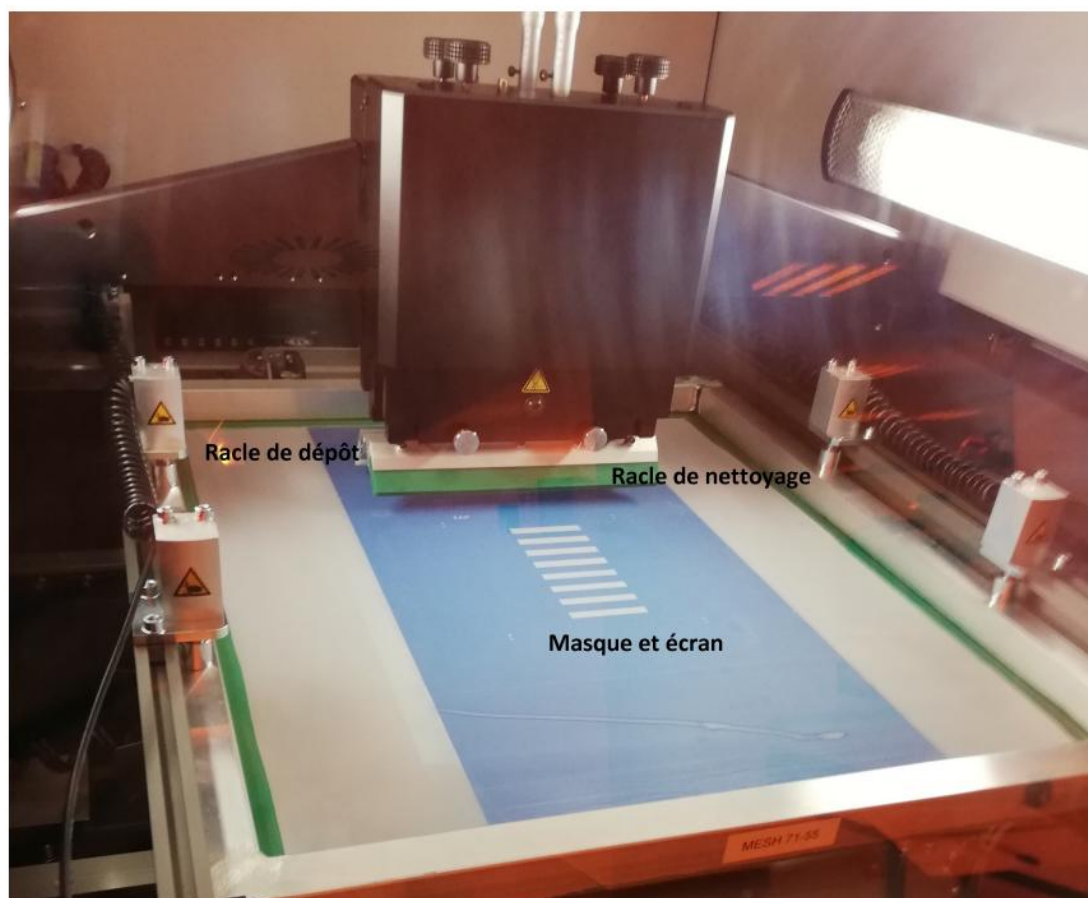


Figure 5.1 Impression sérigraphie avec les racles de dépôt, nettoyage avec le

masque et l'écran.

En procédant à des mesures simples sur un actionneur en terpolymère sans PDMS, nous avons relevé le degré de courbure du bilame sous champ électrique pour différentes épaisseurs du substrat PEN. Les résultats sont présentés en Figure 5.2.

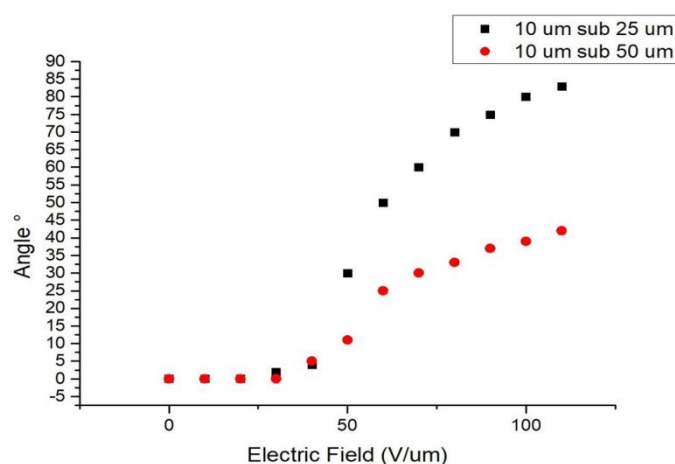


Figure 5.2 Mesure de l'angle de déformation en bout d'actionneurs bilame en P(VDF-TrFE-CTFE) en fonction du champ électrique appliqué.

Nous observons qu'avec le même substrat en PEN d'épaisseur de 25 μm et 50 μm un déplacement deux fois plus élevé est obtenu pour un champ appliqué à 100V/ μm pour les substrats les plus fins (25 μm). Considérant les modules d'Young du terpolymère et du PEN de 200 MPa et 4 GPa respectivement ces résultats de déformations sont cohérents avec les simulations numériques réalisées.

5.2.3 Tests et Résultats

Dans le cas de nos actionneurs combinés, l'addition de l'épaisseur du PDMS (40 μm) au substrat PEN (25 μm) résulte en une épaisseur totale de 65 μm ajoutée au terpolymère. La réalisation de mesures parallèles des deux stimuli au sein de nos chambres environnementales s'avère difficile, en grande partie en raison de l'espace requis par notre banc de tests électriques.

Dans notre cas, nous positionnons un récipient rempli de solvant sous l'actionneur, avec la face en PDMS en contact direct avec les vapeurs. Bien que les valeurs exactes de déplacement restent imprécises en raison des oscillations des mouvements et des limitations de notre banc de mesure

précédent, la validation de notre concept est indiscutable. En effet, lors de la courbure de l'actionneur du côté du PDMS en présence de vapeurs, l'application de tensions sur la partie à électrostriction de l'actionneur nous permet de compenser le déplacement, ramenant ainsi l'actionneur à sa position initiale (Figure 5.3).

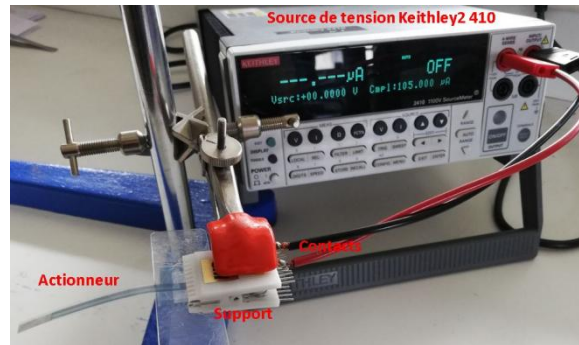


Figure 5.3 Banc de test électriques des actionneurs terpolymères.

Cette approche ouvre la voie à de nouvelles perspectives, notamment :

- Détermination précise du déplacement de la partie en PDMS de l'actionneur en fonction de la tension électrique, réalisée en mesurant et étalonnant le déplacement de l'actionneur.

- Remplacement du PDMS par un autre matériau capable d'induire des déplacements similaires en réponse à un autre stimulus, cette méthode peut servir à mesurer avec plus de précision la tension générée par le déplacement du terpolymère.

- Contrôle d'actionneurs autrement non contrôlables face à un stimulus. Par exemple, en introduisant différentes configurations de terpolymère, des motifs et des déplacements plus complexes pourront être créés, enrichissant ainsi les possibilités de conception et d'application de ces dispositifs.

5.2.4 Vers d'autres perspectives

Une perspective additionnelle consiste à explorer la fabrication de matériaux à gradients afin de programmer des déplacements précis dans des zones spécifiques d'une structure d'actionneur, permettant ainsi la création de

formes origamiques complexes. Tout comme nos expérimentations avec des matériaux tels que le PDMS ou le terpolymère ont démontré, différentes épaisseurs de couche active combinées à divers substrats placés dans des zones distinctes permettent la création de géométries bien plus élaborées. Cependant, il est important de noter que la réalisation de simulations numériques en 3D en amont de ces expérimentations peut être extrêmement exigeante. De plus, les procédés de fabrication de structures à faible épaisseur représentent des défis significatifs, et la reproductibilité des mesures, des procédés et les considérations relatives au coût des matériaux doivent également être soigneusement pris en compte.

Une dernière perspective sera l'ajout de molécules et notamment des triphénodioxazines (TDPO) sensibles à l'hydrogène dans le PDMS pour permettre un changement de couleur lors de la détection sous l'exposition d'autres types de gaz afin d'avoir un changement visuel plus marquant. Des premiers tests ont été réalisés sur un bloc de PDMS chargé en TIPS-TDPO-4CN exposé au dihydrogène (H_2) comme illustré Figure 5.4.

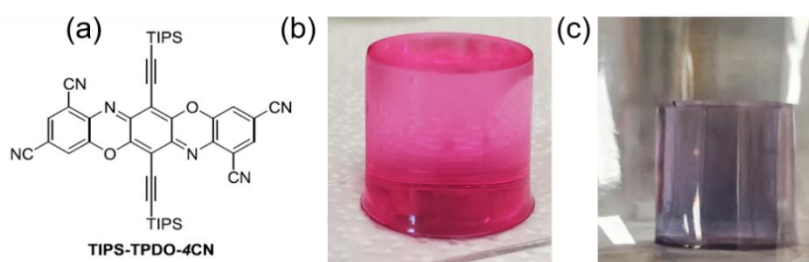


Figure 5.4 (a) Structure chimique du TIPS-TPDO-4CN utilisé comme molécule sensible au H_2 dans une matrice PDMS, (b) bloc de PDMS à l'état initial et (c) exposé à l' H_2 .

En définitive, le développement d'actionneurs souples pour des applications d'électronique imprimée et de robotique souple est en pleine expansion et devrait à terme remplacer de nombreux dispositifs inorganiques existants voir ouvrir de nouvelles opportunités innovantes.

Articles dans journaux scientifiques internationaux :

Q Sun, C Ayela, D Thuau, Solvent - Driven Biomimetic Soft Sensors and Actuators, *Advanced Materials Interfaces* 10 (1), 2201349 (2022)

Communications dans conférences internationales:

Q Sun, C Ayela, D Thuau, Molecularly driven bioinspired soft actuators, 48th international conference on Micro and Nano Engineering - Eurosensors (MNE-ES), Leuven, September 2022