



HAL
open science

Etude et développement de capteurs / effecteurs filamentaires de faibles diamètres intégrables dans des structures textiles

Mohamed Bouraoui Kechiche

► **To cite this version:**

Mohamed Bouraoui Kechiche. Etude et développement de capteurs / effecteurs filamenteux de faibles diamètres intégrables dans des structures textiles. Autre. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2012. Français. NNT : 2012MULH4084 . tel-00844135

HAL Id: tel-00844135

<https://theses.hal.science/tel-00844135>

Submitted on 12 Jul 2013

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 HAUTE ALSACE
ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE D'INGÉNIEURS SUD ALSACE
LABORATOIRE DE PHYSIQUE ET MÉCANIQUE TEXTILES

THÈSE

Pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE HAUTE ALSACE

DISCIPLINE : MÉCANIQUE

Par

Mohamed Bouraoui KECHICHE

**ETUDE ET DEVELOPPEMENT DE CAPTEURS /
EFFECTEURS FILAMENTAIRES DE FAIBLES
DIAMETRES INTEGRABLES DANS DES
STRUCTURES TEXTILES**

Soutenu le 8 Novembre 2012 devant le jury suivant :

Professeur Daniel GUYOMAR
Professeur. Daniel. DUPONT
Docteur. François. BAUER
Professeur Jean-Yves DREAN
Docteur Omar HARZALLAH

INSA Lyon
Hautes Etudes Industrielles
AIFP Saint Louis
Université de Haute Alsace
Université de Haute Alsace

Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Directeur
Co-directeur

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Physique et Mécanique Textiles (LPMT) de l'Université de Haute Alsace à l'Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs Sud Alsace (ENSISA) à Mulhouse.

Je tiens tout d'abord à remercier M. Jean-Yves DREAN, Professeur à l'ENSISA et Directeur du LPMT, pour la confiance qu'il m'a accordé en me proposant de réaliser cette thèse au sein du Laboratoire de Physique et Mécanique Textiles. De plus, son enthousiasme pour la mécanique et le textile m'ont donné les motivations nécessaires pour réaliser ces travaux. Je n'oublie pas la grande disponibilité dont il a fait preuve et qui m'a permis de passer ces trois années en toute sérénité. Voyez en ces quelques mots le plaisir que j'ai eu à travailler sous sa responsabilité.

Je remercie également M. Omar HARZALLAH, Maître de conférences, codirecteur de ce projet, pour les divers échanges très instructifs que nous avons eu au cours de ces trois années de thèse.

Je tiens à remercier M. Daniel GUYOMAR, Professeur à l'Institut Nationale des Sciences Appliquées de Lyon qui m'a fait l'honneur de présider ce jury de thèse.

M. Daniel DUPONT, Professeur à la Hautes Etudes Industrielles, d'avoir été rapporteur de ce travail de thèse, qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je remercie aussi M. François BAUER, Docteur d'état, pour sa disponibilité, son aide précieuse et surtout pour avoir accepté d'examiner et de juger ce travail.

M. DOS SANTOS, M. Jean-Fabien CAPSAL et Mlle Cindy MURE de l'entreprise PIEZOTECH pour leur aide.

Je remercie aussi Mme Stéphanie FREITAG Maître de Conférences à l'ENSCMU et M. Loïc VIDAL de l'IS2M, pour leur aide et leur professionnalisme.

De même je remercie très vivement M. Artan SINOIMERI, Professeur à l'ENSISA, tuteur pédagogique et surtout ami, qui m'a tant transmis pendant ma mission d'enseignement et qui était là pour moi au-delà du cadre universitaire.

Je tiens également à remercier toutes les personnes du LPMT et de l'ENSISA, le service administratif et technique, Mme SCHWOB, Mme EDIGHOFFER, M. JORDAN, Christian, Philippe, Sébastien et Jérôme,...etc, qui ont toujours su être là pour répondre à mes questions et me faire part de leurs bons conseils.

Je n'allais pas oublier bien sûr mes chers collègues thésards. Ceux qui sont déjà docteurs Nabil, Daniel, Abdessalem,...et ceux qui sont en pleine rédaction Riaz, Dallel, Foued..., avec qui nous nous sommes souvent creusés la tête en jouant aux cartes. Aussi tous mes encouragements à la nouvelle génération Pauline, Safi, Matthieu, Aurélie,...etc.

Enfin, je tiens à remercier ma famille qui m'a toujours laissé la liberté dans le choix de mon cursus scolaire et qui m'a toujours soutenu moralement pour arriver à ce diplôme final. Qu'elle trouve, dans ce manuscrit, le témoignage de toute la reconnaissance et de l'amour que je leur porte. Merci à ma femme Maud qui m'a toujours soutenu, surtout dans les moments les plus difficiles.

Sommaire

Remerciements	3
Liste des figures.....	11
Liste des tableaux	15
Introduction générale.....	17
Chapitre 1 : Synthèse bibliographique	21
I. Les structures textiles.....	21
1. Présentation	21
2. Les différents processus de production des structures textiles	21
2.1. Le tissage.....	21
2.2. Le tricotage.....	24
2.3. Les non-tissés	25
2.4. Autres types de structures textiles	26
II. Piézoélectricité et ferroélectricité	27
1. Introduction	27
2. Définition de la piézoélectricité.....	28
3. La piézoélectricité naturelle	28
4. Les matériaux piézoélectriques	29
5. Les principaux matériaux piézoélectriques	30
6. Les équations de la piézoélectricité (relations et définitions).....	31
6.1. Permittivité diélectrique	31
6.2. Compliance et raideur.....	32
6.3. Piézoélectricité	32
6.4. Pyroélectricité.....	32
6.5. Effet électrostrictif.....	33
6.6. Couplage électromécanique.....	33
6.6.1. Variables T et E en fonction de S et D	35
6.6.2. Variables S et D en fonction de T et E	35
6.6.3. Variables S et E en fonction de T et D	35
6.6.4. Variables T et D en fonction de S et E	35
6.6.5. Relations entre constantes mécaniques et électriques	36
7. L'effet du couplage électromécanique en fonction du matériau	37
7.1. Les céramiques piézoélectriques	37
7.2. Les polymères piézoélectriques.....	38

III. La polarisation des matériaux ferroélectriques.....	38
1. Introduction	38
2. Les différents types de polarisation.....	41
2.1. Polarisation atomique	41
2.2. Polarisation électronique	42
2.3. Polarisation d'orientation	42
2.4. Polarisation interfaciale	43
3. Quelques principes de polarisation.....	44
3.1. Polarisation par effet corona.....	44
3.2. Polarisation par champ alternatif.....	44
IV. Développement d'un capteur piézoélectrique.....	50
1. Principe.....	50
2. Développement de capteur filamenteux piézoélectrique.....	51
2.1. Introduction	51
2.2. Les différentes techniques de filage	52
2.2.1. Introduction au filage	52
2.2.2. Filage en solution	53
2.2.3. Filage par voie fondue.....	54
2.2.4. Filage par « electrospinning »	55
2.2.5. Choix du processus de filage à utiliser	55
2.3. Conclusion.....	56
Chapitre 2 : Techniques de caractérisations et matériaux	57
I. Introduction.....	57
II. Techniques de caractérisations	57
1. Rhéologie.....	57
1.1. Introduction à la rhéologie des polymères.....	57
1.2. Les différents types de comportements rhéologiques.....	58
1.2.1. Comportement newtonien et non-newtonien.....	58
1.2.2. Comportements thixotropique et anti-thixotropique	58
1.3. Rhéologie des polymères à l'état fondu	59
1.3.1. Sollicitation en régime statique ou permanent	59
1.3.2. Sollicitation en régime dynamique	60
1.4. Outil de mesures (Le Rhéomètre Physica)	61
2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	62
3. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	63

III. Matériaux.....	64
1. Le Polyfluorure de Vinylidène et ses copolymères.....	64
1.1. Introduction	64
1.2. Quelques rappels de chimie.....	65
1.2.1. La polymérisation.....	65
1.2.2. La copolymérisation.....	66
1.3. Présentation du Polyfluorure de Vinylidène ou (PVDF).....	67
1.4. Présentation du Poly(Fluorure de Vinylidène-Trifluoroéthylène) ou P(VDF-TrFE)....	68
1.5. Analyse du P(VDF ₇₀ -TrFE ₃₀).....	72
1.5.1. Propriétés thermiques.....	72
1.5.2. Indice de fluidité à chaud	74
1.5.3. Propriétés rhéologiques	75
1.5.4. Détermination de l'énergie d'activation.....	77
2. Filament de cuivre (électrode interne).....	78
2.1. Mesure du diamètre.....	79
2.2. Mesure du titre.....	79
2.2.1. Mesure expérimentale	80
2.2.2. Calcul théorique.....	80
2.3. Test de traction	81
2.3.1. Principe.....	81
2.3.2. Essais expérimentaux	81
3. Conclusion.....	83
Chapitre 3 : Développement du filament composite à base de P(VDF ₇₀ -TrFE ₃₀).....	85
I. Introduction.....	85
II. Matériel utilisé (machine de filage par voie fondue).....	85
1. Présentation de la machine de filage	85
1.1. La tête de filage	87
1.2. Le système de bobinage.....	88
1.3. Le système de pilotage informatique.....	89
III. Mise au point du composite.....	90
1. Développement de mono filament de P(VDF ₇₀ -TrFE ₃₀).....	90
1.1. Mise au point du mono filament.....	90
1.2. Caractérisation du mono filament de P(VDF ₇₀ -TrFE ₃₀).....	90
1.2.1. Mesure du diamètre	90
1.2.2. Mesure du titre.....	92
1.2.2.1. Mesure expérimentale	92

1.2.2.2. Calcul théorique	92
1.2.3. Essais de traction simple	93
2. Développement du composite (problèmes rencontrés et solutions adoptées)	94
2.1. Centrage du filament	94
2.2. Blocage du cuivre dans le four	101
3. Réalisation de l'électrode externe	105
IV. Caractérisation du composite obtenu	106
1. Evaluation de la cristallinité par analyse calorimétrique différentielle (DSC).....	106
1.1. But de l'analyse	106
1.2. Résultats et discussions	106
1.3. Récapitulatif	108
2. Mesure du diamètre	109
3. Mesure du titre.....	110
3.1. Mesures expérimentales	110
3.2. Calcul théorique.....	110
4. Essais de traction simple	111
4.1. Mesure expérimentale du module de Young.....	111
4.2. Calcul théorique du module du composite	112
5. Essais de flexion.....	113
5.1. Définition de la rigidité à la flexion	113
5.2. Matériel utilisé (chaîne de mesure Kawabata)	114
5.3. Résultats et discussion.....	117
V. Récapitulatif de la caractérisation pour les différents filaments.....	120
1. Mesure du diamètre	120
2. Mesure du titre des filaments	120
3. Essais de traction simple	121
Chapitre 4 : Polarisation et validation du fonctionnement	123
I. Polarisation.....	123
1. Matériels.....	123
2. Principe de polarisation.....	125
3. Résultats expérimentaux de polarisation.....	126
4. Conclusion.....	130
II. Validation du comportement contrainte/charge.....	130
1. Validation pour le composite filamentaire	130
2. Intégration et validation du fonctionnement dans une structure textile (tissu).....	133
2.1. Instrumentation d'un tissu	133

2.2. Validation du fonctionnement dans un tissu.....	135
III. Modélisation et caractérisation du composite	136
1. Modélisation du composite.....	136
1.1. Equations d'équilibre et écritures des contraintes	137
2. Détermination de la permittivité diélectrique.....	144
3. Caractérisation des constantes piézoélectriques	145
Conclusion.....	147
Bibliographie	150
Annexes.....	159
I. Etude DSC.....	159
1. Essais sur granulés de P(VDF ₇₀ -TrFE ₃₀)	159
2. Essais sur prélèvement composite filamentaire (matrice du composite).....	160
3. Comparatif entre copolymère en granulés et prélèvements sur filaments composites	162
II. Essais de traction	163
1. Essais de traction sur filament de cuivre	163
2. Essais de traction sur filament de P(VDF ₇₀ -TrFE ₃₀)	165
3. Essais de traction sur filament de composite.....	168
III. Essais de rigidité à la flexion.....	169
IV. Polarisation.....	171
V. Mesure de la permittivité diélectrique	173
Résumé	175

Liste des figures

<i>Figure 1 : Schéma d'un tissu (toile) avec le sens chaîne (1) et le sens trame (2).....</i>	<i>22</i>
<i>Figure 2 : Schéma d'un processus de tissage</i>	<i>22</i>
<i>Figure 3 : Photographie d'un métier à tisser (métier à navette).....</i>	<i>23</i>
<i>Figure 4 : Photographie d'une navette pour machine à tisser traditionnelle.....</i>	<i>23</i>
<i>Figure 5 : Photographies d'une machine à tisser jet d'air de marque Sulzer G6500.....</i>	<i>23</i>
<i>Figure 6 : Quelques types d'armures tissées : (a) toile, (b) satin et (c) sergé.....</i>	<i>23</i>
<i>Figure 7 : Schéma de deux tricotés : (a) maille cueillie et (b) maille jetée.....</i>	<i>24</i>
<i>Figure 8 : Métier à tricoter rectiligne manuel (maille cueillie)</i>	<i>25</i>
<i>Figure 9 : Métier à tricoter circulaire (maille cueillie).....</i>	<i>25</i>
<i>Figure 10 : Métier à tricoter Chaîne (maille jetée)</i>	<i>25</i>
<i>Figure 11 : Métier à tricoter Rachel (maille jetée).....</i>	<i>25</i>
<i>Figure 12 : Photographie d'une structure non tissée</i>	<i>26</i>
<i>Figure 13 : Schéma de principe d'obtention de câble</i>	<i>26</i>
<i>Figure 14 : Photographies de machines de câblage.....</i>	<i>26</i>
<i>Figure 15 : Effet piézoélectrique direct</i>	<i>27</i>
<i>Figure 16 : Effet piézoélectrique inverse</i>	<i>27</i>
<i>Figure 17 : Piézoélectricité du quartz naturel à l'équilibre (a) et sous contrainte (b)</i>	<i>29</i>
<i>Figure 18 : Mode de couplage électromécanique.....</i>	<i>37</i>
<i>Figure 19 : Représentation planaire du processus de polarisation pour une céramique.....</i>	<i>39</i>
<i>Figure 20 : Cycle d'hystérésis caractéristique d'un matériau ferroélectrique</i>	<i>40</i>
<i>Figure 21 : Polarisation atomique.....</i>	<i>42</i>
<i>Figure 22 : Polarisation électronique.....</i>	<i>42</i>
<i>Figure 23 : Polarisation d'orientation ou de Debye.....</i>	<i>43</i>
<i>Figure 24 : Polarisation interfaciale</i>	<i>43</i>
<i>Figure 25 : Schéma de principe du protocole de polarisation par effet corona.....</i>	<i>44</i>
<i>Figure 26 : Courant total $i(t)$ et ellipse de la composante capacitive et résistive.....</i>	<i>49</i>
<i>Figure 27 : Courant et courbe de polarisation en fonction du champ appliqué.....</i>	<i>50</i>
<i>Figure 28 : Schéma illustratif du processus de polarisation à l'aide de deux électrodes</i>	<i>51</i>
<i>Figure 29 : Illustration du composite filamenteux à développer.....</i>	<i>52</i>
<i>Figure 30 : Filaments en sortie de filière</i>	<i>53</i>
<i>Figure 31 : Différentes géométries de filière</i>	<i>53</i>
<i>Figure 32 : Filaments de différentes géométries (en fonction des trous de filière).....</i>	<i>53</i>
<i>Figure 33 : Schéma du procédé de filage en solution par voie humide.....</i>	<i>53</i>
<i>Figure 34 : Schéma du procédé de filage en solution par voie sèche.....</i>	<i>54</i>
<i>Figure 35 : Schéma du procédé de filage par voie fondue</i>	<i>55</i>
<i>Figure 36 : Schéma de procédé de filage par electrospinning</i>	<i>55</i>
<i>Figure 37 : Rhéomètre MCR500 de PHYSICA</i>	<i>62</i>
<i>Figure 38 : Illustration d'un rhéomètre plan-plan</i>	<i>62</i>
<i>Figure 39 : Schéma de principe d'une calorimétrie différentielle à balayage DSC.....</i>	<i>63</i>
<i>Figure 40 : Schéma de principe du microscope électronique à balayage</i>	<i>64</i>

<i>Figure 41 : Schéma d'un sphérolite montrant la disposition des lamelles cristallines et la partie amorphe faisant les liaisons</i>	<i>67</i>
<i>Figure 42 : Schématisation de la réorientation des cristaux soumis à un étirage uniaxial</i>	<i>68</i>
<i>Figure 43 : Illustration de la conformation du copolymère P(VDF-TrFE).....</i>	<i>69</i>
<i>Figure 44 : Diagramme de phase du copolymère de P(VDF-TrFE)].....</i>	<i>70</i>
<i>Figure 45 : Thermogramme DSC du P(VDF₇₀-TrFE₃₀)</i>	<i>72</i>
<i>Figure 46 : Appareillage type pour la détermination de l'indice de fluidité à chaud</i>	<i>74</i>
<i>Figure 47 : Variation de la viscosité en fonction du gradient de vitesse pour différentes températures.....</i>	<i>76</i>
<i>Figure 48 : ln(η_0) en fonction de 1000/T</i>	<i>77</i>
<i>Figure 49 : Photographie Machine de tests de traction MTS 100 M</i>	<i>82</i>
<i>Figure 50 : Exemple de courbe contrainte / déformation pour un filament de cuivre</i>	<i>83</i>
<i>Figure 51 : Illustration du composite filamentaire à développer</i>	<i>85</i>
<i>Figure 52 : Photographie de la machine de filage FILATECH.....</i>	<i>86</i>
<i>Figure 53 : Schéma de principe de la machine de filage FILATECH.....</i>	<i>87</i>
<i>Figure 54 : Schéma de la partie extrusion.....</i>	<i>88</i>
<i>Figure 55 : Système de bobinage</i>	<i>89</i>
<i>Figure 56 : Capture d'écran du logiciel de Filage.....</i>	<i>89</i>
<i>Figure 57 : Schémas MEB d'un mono filament de P(VDF₇₀-TrFE₃₀)avec un diamètre d'environ 250 μm.....</i>	<i>90</i>
<i>Figure 58 : Exemple de courbe contrainte en fonction de la déformation pour un filament de copolymère P(VDF₇₀-TrFE₃₀).....</i>	<i>93</i>
<i>Figure 59 : Schéma de principe de la machine de filage après modifications</i>	<i>95</i>
<i>Figure 60 : Coupe transversale d'un composite PET / cuivre avec un défaut de centrage.....</i>	<i>96</i>
<i>Figure 61 : Schéma de Filière avant modification</i>	<i>96</i>
<i>Figure 62 : Photographie de la filière avant modification</i>	<i>96</i>
<i>Figure 63 : Filière mono-composant</i>	<i>97</i>
<i>Figure 64 : Photographies filière mono-composant.....</i>	<i>98</i>
<i>Figure 65 : Filière bi-composants en deux parties</i>	<i>99</i>
<i>Figure 66 : Photographie partie 1 de la filière bi-composants</i>	<i>99</i>
<i>Figure 67 : Photographie partie 2 de la filière bi-composants</i>	<i>100</i>
<i>Figure 68 : Filière bi-composants après assemblage.....</i>	<i>100</i>
<i>Figure 69 : Photographie de la filière bi-composants après assemblage</i>	<i>100</i>
<i>Figure 70 : Coupe transversale d'un composite Polyester/Cuivre avec un bon centrage</i>	<i>101</i>
<i>Figure 71 : Schématisation du blocage du filament de cuivre dans le four.....</i>	<i>102</i>
<i>Figure 72 : Schéma du principe de filage après les dernières modifications.....</i>	<i>104</i>
<i>Figure 73 : Aiguille utilisée pour le passage du filament de cuivre à travers le four</i>	<i>104</i>
<i>Figure 74 : Cliché MEB d'une coupe transversal d'un composite P(VDF₇₀-TrFE₃₀) / cuivre</i>	<i>105</i>
<i>Figure 75 : Cliché MEB de la surface externe d'un composite P(VDF₇₀-TrFE₃₀) / cuivre... ..</i>	<i>105</i>
<i>Figure 76 : Filament composite après métallisation</i>	<i>106</i>
<i>Figure 77 : Thermogramme DSC d'un échantillon de copolymère prélevé sur un composite de 250 μm.....</i>	<i>107</i>

<i>Figure 78 : Thermogramme comparatif entre un échantillon sous forme granulé (noir) et un prélèvement sur composite filamentaire d'un diamètre de 250 μm (rouge).....</i>	<i>108</i>
<i>Figure 79 : Exemple de courbe contrainte en fonction de la déformation pour un filament de composite.....</i>	<i>112</i>
<i>Figure 80 : Photographie du dispositif KES-SH utilisé pour les tests de flexion.....</i>	<i>115</i>
<i>Figure 81 : Illustration de l'effort de flexion imposé à l'échantillon.....</i>	<i>115</i>
<i>Figure 82 : Diagramme type d'un test de flexion.....</i>	<i>116</i>
<i>Figure 83 : exemple de courbe pour laquelle les essais ont été écartés.....</i>	<i>117</i>
<i>Figure 84 : Schéma MEB différence diamètre.....</i>	<i>117</i>
<i>Figure 85 : Diagramme de flexion sur un filament composite avec un diamètre de 300 μm.....</i>	<i>119</i>
<i>Figure 86 : Diagramme de flexion sur un filament composite avec un diamètre de 200 μm.....</i>	<i>119</i>
<i>Figure 87 : Circuit de polarisation extrait de [36].....</i>	<i>124</i>
<i>Figure 88 : Photographie du montage de polarisation (PIEZOTECH).....</i>	<i>124</i>
<i>Figure 89 : Photographie d'un métalliseur Polartron 5100.....</i>	<i>125</i>
<i>Figure 90 : Photographie d'un échantillon plongé dans un bain d'huile de silicone lors de la polarisation.....</i>	<i>126</i>
<i>Figure 91 : Courbe type obtenue lors d'une polarisation avec augmentation progressive du champ appliqué.....</i>	<i>127</i>
<i>Figure 92 : Cycle hystérésis et courant de polarisation pour un échantillon de 225μm.....</i>	<i>127</i>
<i>Figure 93 : Cycle hystérésis et courant de polarisation pour un échantillon de 300μm.....</i>	<i>128</i>
<i>Figure 94 : Cycle hystérésis et courant de polarisation pour un échantillon de 330 μm.....</i>	<i>128</i>
<i>Figure 95 : Evolution de la polarisation rémanente en fonction des diamètres des composites.....</i>	<i>129</i>
<i>Figure 96 : Schéma du montage d'un capteur filamentaire aux bornes d'un oscilloscope... ..</i>	<i>130</i>
<i>Figure 97 : Photographies du montage d'un capteur aux bornes de l'oscilloscope.....</i>	<i>131</i>
<i>Figure 98 : Signal bruité.....</i>	<i>131</i>
<i>Figure 99 : Schéma d'un montage différentiel aux bornes de l'oscilloscope.....</i>	<i>131</i>
<i>Figure 100 : Montage de deux capteurs sur deux entrées différentes de l'oscilloscope.....</i>	<i>132</i>
<i>Figure 101 : Légère réduction du bruit grâce au montage différentiel.....</i>	<i>132</i>
<i>Figure 102 : Variation de tension suite à une pression appliquée sur le capteur.....</i>	<i>132</i>
<i>Figure 103 : Machine de tissage industrielle (MULLER NCE 10).....</i>	<i>133</i>
<i>Figure 104 : Schéma d'un processus de tissage.....</i>	<i>134</i>
<i>Figure 105 : Tissu instrumenté avec 3 capteurs composites sur machine de tissage.....</i>	<i>134</i>
<i>Figure 106 : Photographie d'un tissu avec 2 capteurs composites filamenteux.....</i>	<i>134</i>
<i>Figure 107 : Schéma d'une coupe transversal d'un tissu équipé d'un capteur / effecteur composite.....</i>	<i>135</i>
<i>Figure 108 : Effet du blindage sur la réduction du bruit.....</i>	<i>135</i>
<i>Figure 109 : Connexion avec fils blindés.....</i>	<i>135</i>
<i>Figure 110 : Différents signaux détectés suite à la mise sous contrainte d'un tissu instrumenté avec nos filaments composites filamenteux.....</i>	<i>136</i>
<i>Figure 111 : Illustration de forme et de contrainte subit par nos composites.....</i>	<i>137</i>

Liste des tableaux

Tableau 1 : Hiérarchie des 32 classes cristallines	30
Tableau 2 : Glossaire des symboles régissant la piézoélectricité.....	34
Tableau 3 : Données pour des films copolymères $P(\text{VDF}_{70}\text{-TrFE}_{30})$ de 100 μm d'épaisseur.	71
Tableau 4 : Données de calcul de l'enthalpie de fusion du $P(\text{VDF}_{70}\text{-TrFE}_{30})$	73
Tableau 5 : Valeurs moyennes extraites des thermogrammes DSC obtenus pour des granulés de $P(\text{VDF}_{70}\text{-TrFE}_{30})$	73
Tableau 6 : Viscosité Newtonienne en fonction de la température.....	77
Tableau 7 : Caractéristiques du filament de cuivre	78
Tableau 8 : Valeur expérimental du diamètre du mono filament de cuivre.....	79
Tableau 9 : Mesure du titre du mono filament de cuivre	80
Tableau 10 : Récapitulatif des tests de traction sur filament de cuivre.....	82
Tableau 11 : Valeur expérimentale du diamètre du mono filament de $P(\text{VDF}_{70}\text{-TrFE}_{30})$	91
Tableau 12 : Valeur expérimentale du diamètre du mono filament de $P(\text{VDF}_{70}\text{-TrFE}_{30})$ en fonction des différentes productions	91
Tableau 13 : Mesure du titre du mono filament de $P(\text{VDF}_{70}\text{-TrFE}_{30})$	92
Tableau 14 : Récapitulatif des tests de traction sur filament de copolymère $P(\text{VDF}_{70}\text{-TrFE}_{30})$	93
Tableau 15 : Valeurs moyennes extraites des thermogrammes DSC obtenus pour des prélèvements filamenteux de $P(\text{VDF}_{70}\text{-TrFE}_{30})$ à partir des composites développés	107
Tableau 16 : Récapitulatif des valeurs extraites des thermogrammes pour échantillons sous forme de granulés et prélèvements à partir de composite filamenteux	108
Tableau 17 : Valeur expérimentale du diamètre du composite	109
Tableau 18 : Valeur expérimentale du diamètre du composite pour différentes productions.....	109
Tableau 19 : Mesure du titre du composite.....	110
Tableau 20 : Récapitulatif tests de traction sur filament composite.....	111
Tableau 21 : Résultats expérimentaux des essais de flexion sur filaments composites	118
Tableau 22 : Diamètres du cuivre et des différents filaments obtenus	120
Tableau 23 : Valeurs théoriques et expérimentales des titres des différents filaments	120
Tableau 24 : Récapitulatif des essais de traction sur les filaments de cuivre, $P(\text{VDF}\text{-TrFE})$ et composite.....	121
Tableau 25 : Récapitulatif des valeurs extraites des courbes de polarisation.....	128
Tableau 26 : Détermination expérimentale de la permittivité relative du $P(\text{VDF}_{70}\text{-TrFE}_{30})$	144

Introduction générale

De nos jours les structures textiles ne cessent d'évoluer. Elles occupent notre vie de tous les jours et sont présentes dans tous les domaines (transport, médical, sécurité, habillement, sport, plaisance, construction, agriculture, etc). Leurs légèretés, flexibilités ainsi que leurs propriétés mécaniques leur permettent de rivaliser avec les matériaux les plus résistants pour les applications les plus exigeantes.

Pour fabriquer ces structures, des cahiers des charges sont définis pour répondre à une application donnée qui nécessite des exigences bien spécifiques, ce qui implique un choix de matériaux et un type de structure défini à mettre en production. L'ensemble des matériaux utilisés et le type de structure permettent de répondre aux exigences de propriétés mécaniques, de flexibilité et de légèreté recherchée.

Les propriétés mécaniques étant définies lors de la mise en production, il est possible de caractériser ces structures en fin de production avant leurs mises en application. En revanche, nous ne disposons pas d'informations permettant leurs caractérisations pendant l'utilisation, comme par exemple les déformations subies suite à des contraintes appliquées ou bien le changement de comportement suite à un changement de température (milieu d'utilisation). En effet, à ce jour pour relever ce genre d'information, nous utilisons des systèmes destructifs comme les jauges de déformation ou les capteurs de température qui sont rajoutés à la surface des structures textiles ou encore des enductions avec des films polymères qui jouent le rôle de capteurs. Ces principes peuvent être critiqués puisque les informations fournies ne reflètent pas le comportement interne des structures. Ces systèmes sont généralement à usage unique car l'allongement des structures provoque leurs destructions.

Une autre caractéristique des structures textiles, est leurs propriétés mécaniques qui sont figées. Pour synthétiser, une structure développée pour une application donnée ne peut être utilisée pour d'autres applications (nous ne pouvons pas intervenir sur les propriétés mécaniques comme par exemple le module de Young). Le seul moyen de pallier ce problème, passe soit par le changement des matériaux utilisés ou par le changement du type de structure (par exemple pour un tissu, nous pouvons choisir un entrecroisement (armure) en satin, toile, sergé, ...etc) pour modifier les propriétés mécaniques.

Le but de ce projet est donc de trouver un moyen pour remonter des informations telles que les déformations en fonction des contraintes ou de la température du milieu d'utilisation ainsi que d'essayer de trouver un moyen d'agir sur les propriétés mécaniques des structures pendant leurs utilisations (sans avoir à changer le matériau ou le type de structure).

Le but principal de cette étude sera de pouvoir instrumenter les structures textiles In situ avec des capteurs / effecteurs. Cette instrumentation permettra alors de relever des informations de déformations, de changements de températures (capteurs) ou encore de modifier leurs propriétés mécaniques (effecteurs).

Pour répondre à ces deux problématiques, nous avons imaginé la mise au point de capteurs / effecteurs filamenteux composites souples de faibles diamètres intégrables dans les différents types de structures textiles. Ces composites filamenteux doivent répondre à des exigences de légèreté et de flexibilité pour ne pas interférer dans le fonctionnement des structures à instrumenter.

Les composites filamenteux seront mis au point en utilisant le filage par voie fondue. Cette technique permet de transformer des granulés de polymère en filament avec des dimensions définies. Pour réaliser notre capteur / effecteur filamenteux, nous utiliserons un polymère ferroélectrique (piézoélectrique et pyroélectrique) qui sera instrumenté avec deux électrodes internes et externes qui serviront en premier lieu à fonctionnaliser nos composites par procédé de polarisation et ensuite comme collecteurs de charges aux bornes des composites filamenteux.

Ce mémoire est structuré en quatre chapitres :

Dans le premier chapitre, nous présenterons les structures textiles et le mode de leurs obtentions. Nous reviendrons aussi sur les notions de base de la piézoélectricité, de la ferroélectricité et sur les équations qui gèrent le couplage électromécanique. Nous présenterons également quelques matériaux piézoélectriques ainsi que le principe de leur polarisation et la constitution nécessaire à la réalisation des capteurs piézoélectriques.

Le second chapitre sera consacré à la présentation des différentes techniques de caractérisations et matériaux utilisés au cours de cette étude.

La mise au point et le développement des composites filamenteux seront exposés dans un troisième chapitre par la mise en exergue du matériel utilisé et les modifications réalisées sur ce dernier pour résoudre les problèmes rencontrés lors de cette mise au point. Enfin les composites développés seront caractérisés.

Le quatrième et dernier chapitre sera quant à lui consacré à la fonctionnalisation (polarisation) des composites et la validation de leurs fonctionnements en dehors des structures (sur filament composite) et dans les structures textiles (dans le cadre de notre étude, une structure tissée).

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

I. Les structures textiles

1. Présentation

Les structures textiles existent depuis l'antiquité. Leurs souplesses, flexibilités et leurs légèretés ont fait d'elles une alternative aux matériaux traditionnels comme les métaux. L'avantage de pouvoir en produire sous différentes formes (1D, 2D et 3D) a rendu leur utilisation indispensable dans pratiquement tous les domaines de la vie courante (transport, médical, construction, sport, habillement, plaisance, agriculture, sécurité,...etc.).

Aujourd'hui dans un souci de maîtrise de la consommation énergétique, l'allègement des systèmes et des objets comme par exemple dans le domaine automobile, est indispensable. Ce gain en poids et cet allègement passent par le remplacement des métaux standards par des structures textiles ayant des propriétés mécaniques proches et parfois meilleures que celles des métaux utilisés.

Pour obtenir ces structures, il existe plusieurs processus de fabrication qui n'ont pas cessé d'évoluer au fil des années et du progrès technologique, comme l'informatique et l'automatique qui ont permis d'avoir des machines de production autonomes et plus rapides.

2. Les différents processus de production des structures textiles

2.1. Le tissage

C'est le mode de production de structure textile à partir d'entrecroisement de deux ensembles de fils [1], représenté dans la figure 1 avec la chaîne dans le sens longitudinal (1) et la trame dans le sens transversal (2).

Pour ce type de production, les fils de chaîne dont le mouvement est géré par des cadres (figure 2), sont séparés en deux couches permettant ainsi l'insertion de la trame. Ensuite la fermeture et l'ouverture de la chaîne dans l'autre sens (ensemble du haut vers le bas et vice versa) permettent le blocage de la trame dans le tissu.

Au cours des années l'évolution technologique a permis d'augmenter la productivité des machines utilisées. En effet, pour les premières machines à tisser appelées métiers à navette, (figure 3) l'insertion de la trame se faisait à l'aide d'un tube en bois appelé navette (figure 4) dans lequel une longueur limitée de fils de trame pouvait être stockée. Une fois le tube vide, la machine était arrêtée pour recharger la navette. Aujourd'hui des machines à lances, à

projectiles, à jet eau et à jet d'air (figure 5) permettent une insertion infinie de longueur de fil avec des vitesses d'insertion 5 fois plus élevées (1000 coups par minute ou 1000 trames par minute pour les machines à jet d'air). D'autres avancées technologiques ont permis d'améliorer la gestion des fils de chaîne telle que la levée fil à fil (technique Jacquard) et non pas par ensemble de fils, ce qui permet d'avoir différents dessins (armures (figure 6)) de tissage. Ce type de machine est utilisée pour les textiles techniques tels que les airbags, les ceinture de sécurité, ...etc.

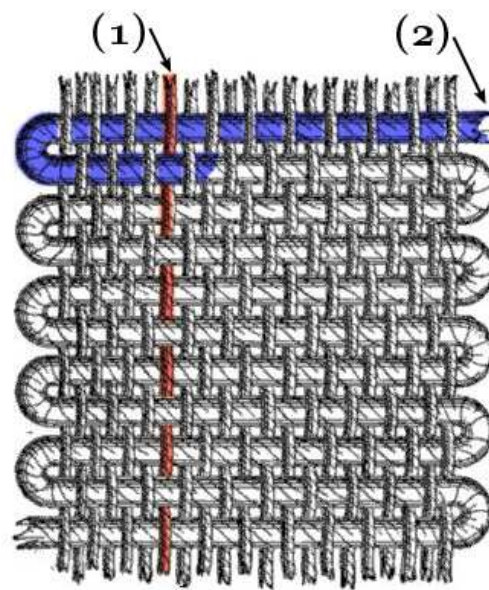


Figure 1 : Schéma d'un tissu (toile) avec le sens chaîne (1) et le sens trame (2)

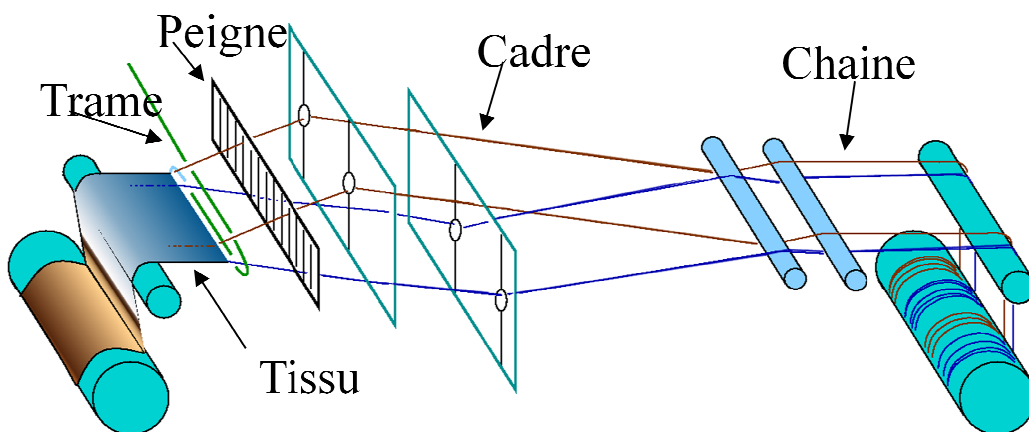


Figure 2 : Schéma d'un processus de tissage



Figure 3 : Photographie d'un métier à tisser (métier à navette)



Figure 4 : Photographie d'une navette pour machine à tisser traditionnelle



Figure 5 : Photographies d'une machine à tisser jet d'air de marque Sulzer G6500

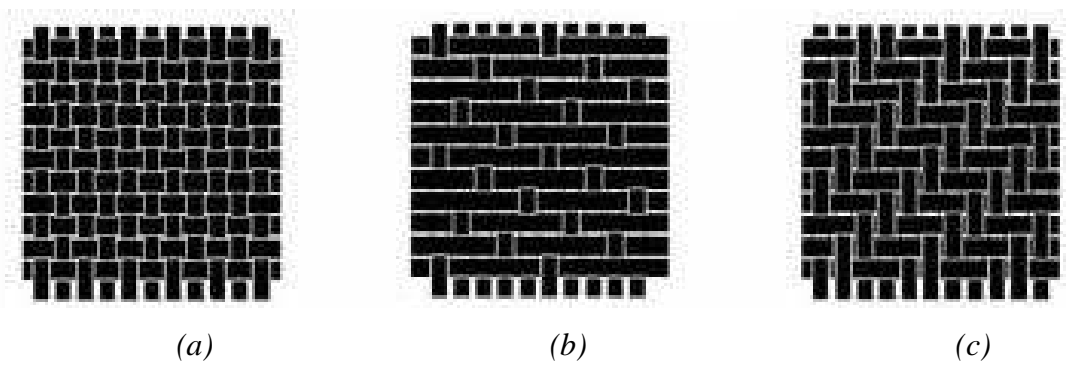


Figure 6 : Quelques types d'armures tissées : (a) toile, (b) satin et (c) sergé

2.2. *Le tricotage*

C'est la production d'une structure textile à partir d'entrelacements de boucles (mailles) [2-3] de fils les unes dans les autres (figure 7). Dans cette technique un ensemble d'aiguilles positionnées les unes à côté des autres permet de former la maille qui sera glissée dans une autre maille déjà formée au passage précédent. Il existe deux types de tricots différents : la maille cueillie (démaillable, exemple Pull) et la maille jetée (indémaillable, exemple dentelle, prothèse médicale).

Pour la maille cueillie, ce sont les aiguilles qui sont en mouvement et le fil qui est fixe, alors que pour le tricotage par maille jetée, ce sont les aiguilles qui sont fixes et le fil est en mouvement (jeté autour de l'aiguille).

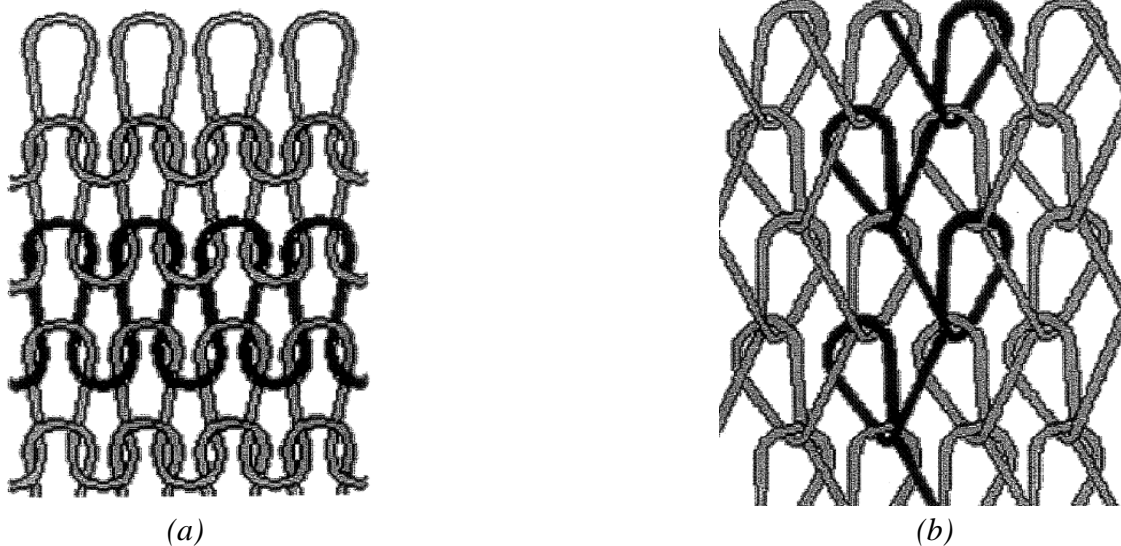


Figure 7 : Schéma de deux tricots : (a) maille cueillie et (b) maille jetée

Pour les tricots en maille cueillie, nous parlons soit de métier rectiligne (figure 8) soit de métier circulaire (figure 9) où le mouvement des aiguilles est géré par le passage des talons d'aiguilles dans un chemin assurant la montée et la descente. Pour la maille jetée, nous parlons soit de métier chaîne (figure 10), soit de métier Rachel (figure 11) où la jetée du fil se fait en suivant le profil d'une chaîne à maillons.

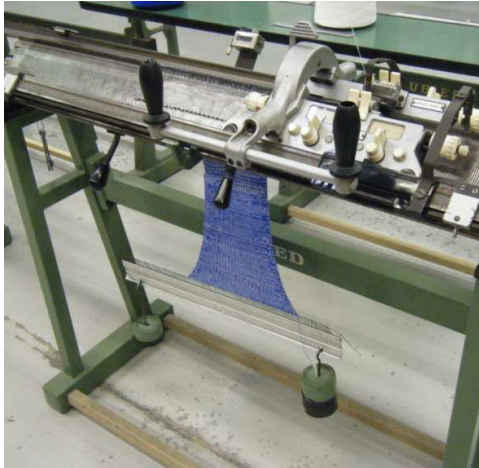


Figure 8 : Métier à tricoter rectiligne manuel (maille cueillie)



Figure 9 : Métier à tricoter circulaire (maille cueillie)



Figure 10 : Métier à tricoter Chaîne (maille jetée)



Figure 11 : Métier à tricoter Rachel (maille jetée)

2.3. Les non-tissés

C'est la production d'une structure textile par entrelacement aléatoire d'un ensemble de fils ou de fibres (figure 12) [4-5]. Dans ce principe, la formation de la structure est due à la friction et au contact entre fils qui sont soit aiguilletés (enchevêtrés les un dans les autres à l'aide d'aiguilles), soit chimiquement liés (traitement chimique pour créer la liaison) ou bien traités thermiquement (chauffage jusqu'à fusion pour former un lien entre les fils). Les non-tissés sont utilisés dans des applications comme les renforts de sols, les lingettes démaquillantes, les couches, la filtration d'air ou d'eau,...etc.



Figure 12 : Photographie d'une structure non tissée

2.4. Autres types de structures textiles

En plus des tissus, tricotés et non-tissés, il existe d'autres structures textiles utilisées, comme les câbles et les tresses (figure 13) [6]. Ce sont des structures linéiques obtenues par retordage (figure 13) d'un ensemble de fils. Ces structures sont utilisées dans la plaisance comme par exemple les cordes pour bateaux ou bien dans l'automobile comme renfort pour les pneus,...etc.

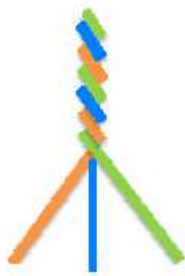


Figure 13 : Schéma de principe d'obtention de câble



Figure 14 : Photographies de machines de câblage

II. Piézoélectricité et ferroélectricité

Cette partie commencera par un rappel concernant la piézoélectricité, la ferroélectricité et les conditions nécessaires pour qu'un matériau présente l'effet ferroélectrique. Nous évoquerons également les équations régissant la piézoélectricité, les différents états des matériaux piézoélectriques et la méthodologie de leur polarisation.

1. Introduction

L'effet piézoélectrique a été découvert il y a plus d'un siècle. En effet, c'est en 1880 que la première démonstration de l'effet piézoélectrique direct (figure 15) est découverte par les frères Pierre et Jacques Curie [7]. En combinant leurs connaissances de la pyroélectricité et de la structure cristalline, ils prédirent et démontrèrent l'existence de la piézoélectricité sur des cristaux de quartz et de sel de Rochelle. L'année suivante l'effet piézoélectrique inverse (figure 16) fut prédit par Gabriel Lippman [8] sur la base de calculs thermodynamiques immédiatement vérifiés par les frères Curie.

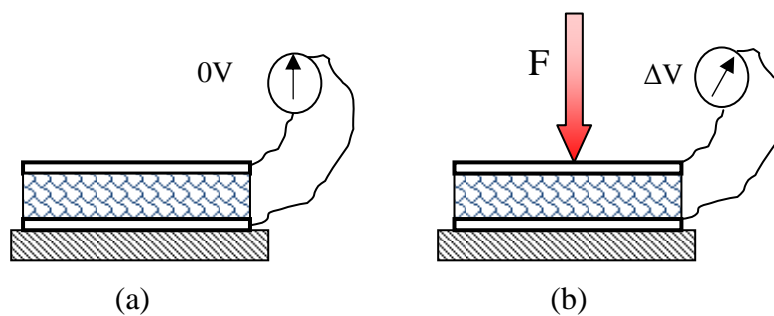


Figure 15 : Effet piézoélectrique direct

(a) sans contrainte $\rightarrow 0V$, (b) sous contrainte $\rightarrow \Delta V$

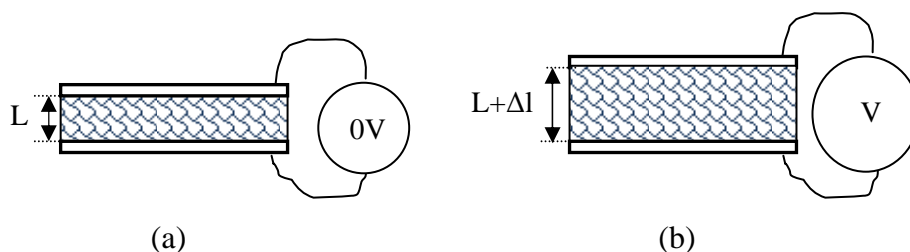


Figure 16 : Effet piézoélectrique inverse

(a) sans tension \rightarrow pas de déformation, (b) sous tension \rightarrow déformation

Cette découverte resta au sein des laboratoires durant une trentaine d'années. Elle permit la mise en place d'études théoriques sur les structures cristallines possédant cette propriété piézoélectrique, qui ont données lieux en 1910 à la publication par Woldemar Voigt [9] des vingt classes cristallines piézoélectriques, et ont permis de définir les constantes piézoélectriques dans le formalisme de l'analyse tensorielle.

En 1917 Paul Langevin [10] et ses collaborateurs mettent pour la première fois l'effet piézoélectrique en application en se servant de cristaux de quartz pour engendrer des ondes de pressions. Puis dans les années 40 la découverte des sels piézoélectriques comme le B_aTiO_3 a permis d'augmenter le couplage électromécanique utilisé pour les sonars.

Les premiers composites ferroélectriques ont été mis au point dès 1976 sur des systèmes de type époxy/Titano-Zirconate de Plomb (PZT) par Furukawa et al. [11]. Dès 1989 K.A Hanner et al. [12], [13] ont proposé un exemple d'application à base de peinture électroactive.

2. Définition de la piézoélectricité

La piézoélectricité (du grec piézein : presser, appuyer) est la propriété attribuée à certains corps de se polariser électriquement sous l'action d'une contrainte mécanique où l'on parle d'effet piézoélectrique direct et réciproquement de se déformer lorsque nous leur appliquons un champ électrique où l'on parle d'effet piézoélectrique inverse. Pour l'effet direct, la charge électrique est proportionnelle à la contrainte mécanique imposée.

3. La piézoélectricité naturelle

Plusieurs cristaux naturels possèdent les propriétés piézoélectriques. Parmi les plus connus nous trouvons, le quartz, la tourmaline, la topaze, la berlinite ou le sucre.

Pour mieux comprendre l'effet piézoélectrique, nous pouvons nous pencher sur une maille de cristal de quartz (figure 17). Cette maille est composée d'atomes de silicium chargés positivement et d'atomes d'oxygène chargés négativement. Nous observons dans la figure 17(a) qu'en l'absence de déformation, le barycentre des charges positives est confondu avec celui des charges négatives représenté par le carré noir. Si nous appliquons une contrainte mécanique de compression comme illustrée dans la figure 17(b), la maille cristalline se déforme de telle manière que les barycentres des charges positives et négatives s'écartent. Ainsi, un dipôle électrique est créé, laissant apparaître des charges de signes opposés sur les

deux électrodes. C'est ce que nous appelons l'effet piézoélectrique direct. Dans le cas contraire, si nous créons une différence de potentiel entre les électrodes, alors, pour rétablir l'équilibre des forces électrostatiques, c'est la maille cristalline qui se déformera. Nous observons alors l'effet inverse de la piézoélectricité.

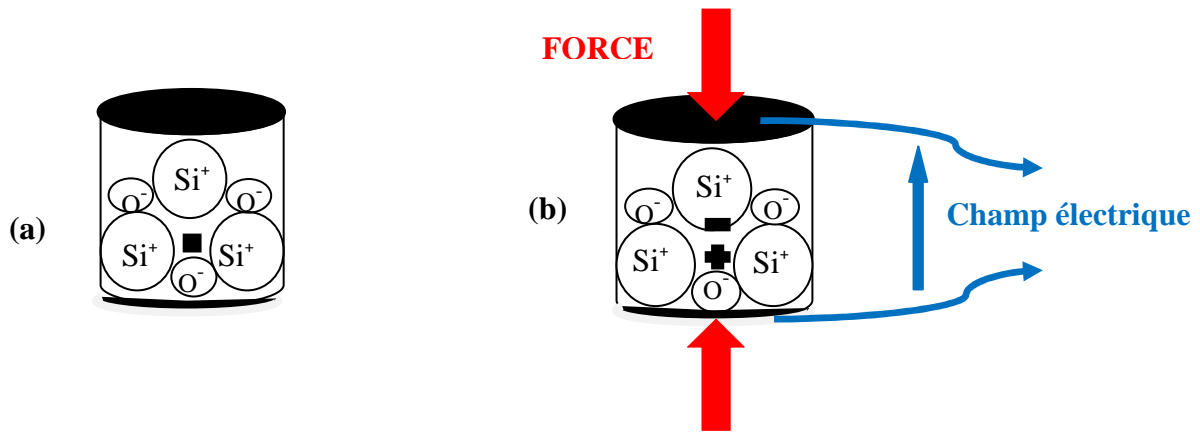


Figure 17 : Piézoélectricité du quartz naturel à l'équilibre (a) et sous contrainte (b)
Piézoélectricité directe

4. Les matériaux piézoélectriques

L'effet piézoélectrique dans un cristal résulte principalement de l'existence de dipôles électriques internes. Ces dipôles sont créés par la séparation à l'échelle de la maille du centre de gravité des charges positives de celui des charges négatives sous l'effet d'une contrainte externe. Pour qu'un matériau soit piézoélectrique, il faut alors que dans un premier temps sa maille cristalline ne possède pas de centre de symétrie. Ainsi, tous les matériaux piézoélectriques sont anisotropes et selon la direction prise en compte, leurs propriétés physiques changent.

Il existe 32 classes cristallines (tableau 1) dont 21 non centrosymétriques. Parmi ces 21 classes, 20 sont piézoélectriques, dont 10 dites polaires et présentent ainsi une polarisation électrique spontanée. Ces cristaux sont dits pyroélectriques en raison de leur polarité qui dépend de la température. Parmi les cristaux pyroélectriques certains sont dits ferroélectriques. Ils se caractérisent par la possibilité de renverser leur polarisation électrique permanente en appliquant un champ électrique assez fort dans le sens opposé.

Tableau 1 : Hiérarchie des 32 classes cristallines

32 Classes cristallines		
21 Non centrosymétriques		11 Centrosymétriques
20 Piézoélectriques		1 Non piézoélectrique 11 Non piézoélectriques
10 Pyroélectriques	10 Non pyroélectriques	12 Non piézoélectriques
Ferroélectriques et non ferroélectriques		

5. Les principaux matériaux piézoélectriques

Les matériaux piézoélectriques peuvent appartenir à l'un des trois groupes suivant :

- Les cristaux
- Les céramiques
- Les polymères et copolymères

➤ Les cristaux : ils sont utilisés pour des applications telles que les générateurs d'ultrasons. Leurs défauts, sont une constante diélectrique et des constantes piézoélectriques très faibles, ainsi qu'un coefficient de couplage électromécanique peu élevé.

➤ Les céramiques : elles sont obtenues par frittage d'un mélange d'oxydes. En faisant varier la composition chimique et les paramètres de fabrication, nous ajustons leurs propriétés diélectriques, mécaniques et piézoélectriques

➤ Les polymères et copolymères : comme respectivement le Poly (Vinylidène-Difluoridène), Poly (Vinylidène Fluoride) ou PVDF et le Poly (Fluorure de Vinylidène-Trifluoroéthylène) ou P(VDF-TrFE) partiellement cristallisés peuvent permettre d'obtenir des matériaux plus compliants, mécaniquement adaptés aux grandes déformations ou à l'acoustique sous-marine en réception. Le PVDF en est le représentant le plus connu. Les chaînes de polymères peuvent s'orienter lorsque nous appliquons un champ électrique.

6. Les équations de la piézoélectricité (relations et définitions)

6.1. Permittivité diélectrique

Lorsqu'un champ électrique E_j ($V.m^{-1}$) est appliqué sur un matériau isolant et polarisable, un dipôle électrique par unité de volume est induit. Connu sous le nom de polarisation diélectrique P_i ($C.m^{-2}$) il est exprimé comme suit :

$$P_i = \chi_{ij}E_j \quad (Eq. 1)$$

Avec, χ_{ij} ($F.m^{-1}$) : Le tenseur de second rang représentant la sensibilité diélectrique du matériau.

Cette relation est valable pour un comportement linéaire entre la polarisation P_i et le champ appliqué E . Dans le cas où la variation de P est non linéaire en fonction du champ appliqué, l'induction électrique appliquée est donnée par le vecteur déplacement D_i ($C.m^{-2}$), exprimé comme suit :

$$D_i = \epsilon_0 \cdot E_i + P_i \quad (Eq. 2)$$

Avec, $\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12}$ ($F.m^{-1}$), la permittivité diélectrique du vide.

D'après Eq.1 et Eq.2, nous pouvons écrire :

$$D_i = \epsilon_0 \cdot E_i + \chi_{ij} \cdot E_j = (\epsilon_0 \cdot \delta_{ij} + \chi_{ij})E_j = \epsilon_{ij} \cdot E_j \quad (Eq. 3)$$

Avec, ϵ_{ij} la permittivité diélectrique du matériau et δ_{ij} la constante de Kronecker où $\delta_{ij} = 1$ pour $i = j$ et $\delta_{ij} = 0$ pour $i \neq j$

En pratique, c'est la permittivité diélectrique relative K_{ij} connue comme la constante diélectrique du matériau qui est la plus utilisée.

$$K_{ij} = \frac{\epsilon_{ij}}{\epsilon_0} \quad (Eq. 4)$$

6.2. Compliance et raideur

La relation entre la contrainte X_{ij} ($N \cdot m^{-2}$) appliquée sur un matériau et la réponse en déformation x_{ij} est donnée par :

$$x_{ij} = S_{ijkl} \cdot X_{kl} \quad (Eq.5)$$

Avec, S_{ijkl} ($m^2 \cdot N^{-1}$) le tenseur de rang 4 présentant la compliance.

On peut aussi écrire :

$$X_{ij} = C_{ijkl} \cdot x_{kl} \quad (Eq.6)$$

Avec, C_{ijkl} ($N \cdot m^{-2}$) le tenseur de la raideur, la compliance et la raideur sont liées par la relation :

$$C_{ijkl} \cdot S_{klmn} = S_{ijkl} \cdot C_{klmn} = \delta_{im} \cdot \delta_{jn}$$

6.3. Piézoélectricité

En plus de la polarisation sous champ électrique, un matériau piézoélectrique peut se polariser sous l'effet d'une contrainte mécanique. La relation entre contrainte X_{ij} ($N \cdot m^{-2}$) et induction électrique D_i est donnée par l'équation :

$$D_i = d_{ijk} \cdot X_{jk} \quad (Eq.7)$$

Avec, d_{ijk} ($C \cdot N^{-1}$) le tenseur du coefficient piézoélectrique de rang 3.

Les matériaux piézoélectriques ont d'autres propriétés comme la déformation sous l'effet d'un champ électrique qui s'exprime par la relation suivante :

$$x_{ij} = d_{kij} \cdot E_k = d_{ijk}^t \cdot E_k \quad (Eq.8)$$

6.4. Pyroélectricité

La pyroélectricité (du grec Pyr, feu) est la propriété d'un matériau dans lequel un changement de température entraîne une variation de polarisation électrique. Cette variation de polarisation crée une différence de potentiel temporaire qui disparaît après le temps de relaxation. Les matériaux dits polaires ou pyroélectriques présentent un moment dipolaire électrique même en l'absence de champ électrique externe. La polarisation associée à cette forme de moment dipolaire spontané est la polarisation spontanée P_s .

La polarisation spontanée dépend du milieu dans lequel se trouve le matériau. Elle peut être définie en fonction de la température par l'équation :

$$P_i = \frac{\partial P_{s,i}}{\partial T} \quad (\text{Eq. 9})$$

Avec, P_i ($\text{C} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$) le vecteur du coefficient pyroélectrique.

$$D_i = \Delta P_{s,i} = P_i \cdot \Delta T \quad (\text{Eq. 10})$$

Avec, D_i l'induction électrique résultante d'un changement de température ΔT .

Les matériaux pyroélectriques sont utiles pour la détection de radiations, ils sont tout particulièrement utilisés dans certains détecteurs infrarouges.

6.5. Effet électrostrictif

L'effet électrostrictif est un exemple de couplage non linéaire entre le comportement élastique et électrique. Si un champ E_i est appliqué sur un matériau, la déformation électrostrictive x est définie par :

$$x_{ij} = M_{ijkl} \cdot E_k \cdot E_l \quad (\text{Eq. 11})$$

D'après, (Eq.1) et (Eq.11) on peut écrire :

$$x_{ij} = Q_{ijkl} \cdot P_k \cdot P_l \quad (\text{Eq. 12})$$

Avec, M_{ijkl} et Q_{ijkl} les coefficients électrostrictifs sont liés par la relation suivante :

$$M_{ijkl} = \chi_{km} \cdot \chi_{ln} \cdot Q_{ijkl}$$

6.6. Couplage électromécanique

Les équations constitutives de la piézoélectricité peuvent être représentées sous quatre formes différentes en fonction des variables (tableau 2) [14] d'entrée/sortie choisies. Les variables S (déformation) et D (induction) sont des variables extensives et les variables T (contrainte) et E (champ électrique) sont des variables intensives.

Tableau 2 : Glossaire des symboles régissant la piézoélectricité

Abréviations	Définitions	Type d'énergie	Taille des matrices
S	Déformation relative	Mécanique	(6,1)
T	Contrainte en ($\mathbf{N} \cdot \mathbf{m}^{-2}$)		(6,1)
s	Compliance en ($\mathbf{m}^2 \cdot \mathbf{N}^{-1}$)		(6,6)
c	Raideur élastique ($\mathbf{N} \cdot \mathbf{m}^{-2}$)		(6,6)
D	Induction électrique ($\mathbf{C} \cdot \mathbf{m}^{-2}$)	Electrique	(3,1)
E	Champ électrique en ($\mathbf{V} \cdot \mathbf{m}^{-1}$)		(3,1)
β	Constante d'imperméabilité diélectrique en ($\mathbf{m} \cdot \mathbf{F}^{-1}$)		(3,3)
ϵ	Permittivité électrique en ($\mathbf{F} \cdot \mathbf{m}^{-1}$)		(3,3)
d	Constante piézoélectrique : proportionnalité entre la charge et la contrainte à champ nul ou constant en ($\mathbf{C} \cdot \mathbf{N}^{-1}$) ou ($\mathbf{m} \cdot \mathbf{V}^{-1}$)	Piézoélectrique	(3,6)
e	Constante piézoélectrique : proportionnalité entre la charge et la déformation à champ nul ou constant en ($\mathbf{C} \cdot \mathbf{m}^{-2}$)		(3,6)
g	Constante piézoélectrique : proportionnalité entre la contrainte et le champ à induction nulle ou constante en ($\mathbf{m}^2 \cdot \mathbf{C}^{-1}$)		(3,6)
h	Constante piézoélectrique : proportionnalité entre la déformation et le champ à induction nulle ou constante en ($\mathbf{V} \cdot \mathbf{m}^{-1}$) ou ($\mathbf{N} \cdot \mathbf{C}^{-1}$)		(3,6)

6.6.1. Variables T et E en fonction de S et D .

$$T = [c^D]S - [h]^t D \quad (\text{Eq. 13})$$

$$E = -[h]S + [\beta^S]D \quad (\text{Eq. 14})$$

Avec :

- $[c^D]$: la rigidité à déplacement électrique constant $[N \cdot m^{-2}]$
- $[h]$: la constante piézoélectrique $[N \cdot C^{-1}]$ ou $[V \cdot m^{-1}]$
- $[\beta^S]$: l'imperméabilité diélectrique à déformation constante $[m \cdot F^{-1}]$

6.6.2. Variables S et D en fonction de T et E

$$S = [s^E]T + [d]^t E \quad (\text{Eq. 15})$$

$$D = [d]T + [\mathcal{E}^T]E \quad (\text{Eq. 16})$$

Avec :

- $[s^E]$: la souplesse à champ électrique constant $[m^2 \cdot N^{-1}]$
- $[d]$: la constante de charge $[C \cdot N^{-1}]$ ou $[m \cdot V^{-1}]$
- $[\mathcal{E}^T]$: la permittivité diélectrique à contrainte constante $[F \cdot m^{-1}]$

6.6.3. Variables S et E en fonction de T et D

$$S = [s^D]T + [g]^t D \quad (\text{Eq. 17})$$

$$E = -[g]T + [\beta^T]D \quad (\text{Eq. 18})$$

Avec :

- $[s^D]$: la souplesse à déplacement électrique constant $[m^2 \cdot N^{-1}]$
- $[g]$: la constante de tension $[m \cdot V \cdot N^{-1}]$ ou $[m^2 \cdot C^{-1}]$
- $[\beta^T]$: l'imperméabilité diélectrique à contrainte constante $[m \cdot F^{-1}]$

6.6.4. Variables T et D en fonction de S et E

$$T = [c^E]S - [e]^t E \quad (\text{Eq. 19})$$

$$D = [e]S + [\mathcal{E}^S]E \quad (\text{Eq. 20})$$

Avec :

- $[c^E]$: la rigidité à déformation constante $[N \cdot m^{-2}]$
- $[e]$: la constante piézoélectrique $[C \cdot m^{-2}]$ ou $[N \cdot m^{-1} \cdot V^{-1}]$
- $[\mathcal{E}^S]$: la permittivité diélectrique à déformation constante $[F \cdot m^{-1}]$

6.6.5. Relations entre constantes mécaniques et électriques

➤ Constantes mécaniques :

$$\begin{aligned} [c^E] &= [s^E]^{-1} \\ [c^D] &= [s^D]^{-1} \\ [S^D] &= [s^E] - [d]^t[\beta^T][d] \end{aligned}$$

➤ Constantes diélectriques :

$$\begin{aligned} [\beta^T] &= [\mathcal{E}^T]^{-1} \\ [\beta^S] &= [\mathcal{E}^S]^{-1} \\ [\mathcal{E}^S] &= [\mathcal{E}^T] - [d][c^E][d]^t \end{aligned}$$

➤ Constantes piézoélectriques :

$$\begin{aligned} [g] &= [\beta^T][d] \\ [e] &= [d][c^E] \\ [h] &= [\beta^S][e] \end{aligned}$$

L'ordre des tenseurs ainsi que leur nombre impliquent un nombre important de scalaires nécessaires pour décrire le phénomène piézoélectrique. Les symétries permettent de réduire le nombre de ces constantes.

La mise sous forme matricielle des coefficients élastiques, piézoélectriques et diélectriques pour un matériau possédant un axe de symétrie sénaire et six plans de symétrie, donne le système ci-dessous.

$$\begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & S_{13} & 0 & 0 & 0 \\ S_{13} & S_{13} & S_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{66} \end{pmatrix}$$

Matrice des coefficients élastiques (la même chose pour S^E , S^D , C^E et C^D)

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Matrice des coefficients piézoélectriques (la même chose pour d, e, g et h)

$$\begin{pmatrix} \mathcal{E}_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \mathcal{E}_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \mathcal{E}_{33} \end{pmatrix}$$

Matrice des coefficients diélectriques (la même chose pour \mathcal{E}^S , \mathcal{E}^T , β^S et β^T)

7.L'effet du couplage électromécanique en fonction du matériau

En fonction du matériau piézoélectrique utilisé (céramique ou polymère), les équations de couplages font ressortir un nombre donné de couplages électromécaniques et de fonctionnements possibles.

7.1. Les céramiques piézoélectriques

Pour les matériaux ferroélectriques polycristallins et initialement isotropes comme le PZT obtenus par frittage, la structure n'a aucune direction privilégiée. Dans ces composés, l'effet piézoélectrique apparaît après l'application d'un champ électrique fort qui provoque l'anisotropie, orientant les dipôles dans une même direction et polarisant ainsi le matériau. Ce qui fait qu'un échantillon de céramique piézoélectrique possède des axes électriques et mécaniques prédéfinis [15]. La figure 18 illustre trois modes de couplages électromécaniques possibles dans le cas d'un barreau parallélépipédique de céramique PZT [16].

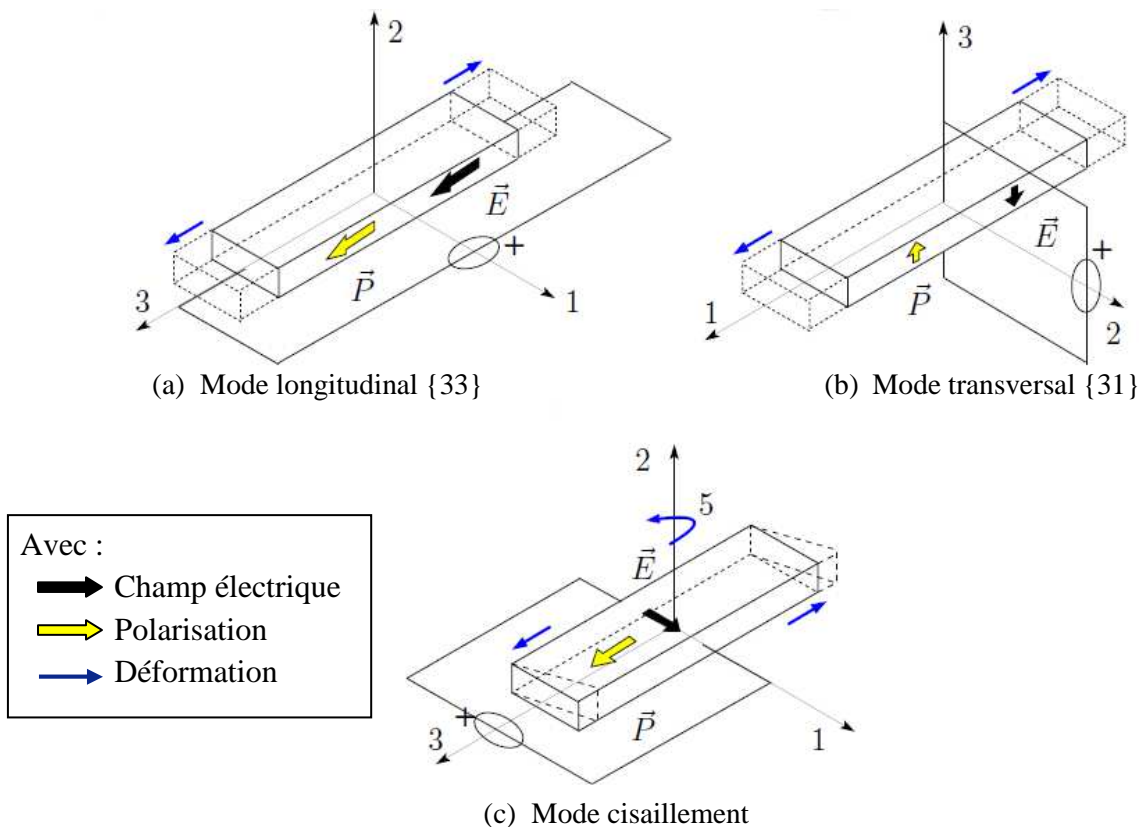


Figure 18 : Mode de couplage électromécanique extrait de *Technique de l'ingénieur* [16]

Avec,

- Mode longitudinal {33} (figure 18(c)) : pour une céramique piézoélectrique, le coefficient d_{33} étant positif, le champ électrique et la déformation mécanique sont dans le même sens.
- Mode transversal {31} (figure 18(b)) : avec le coefficient d_{31} qui est négatif, le champ électrique et la déformation sont de sens opposé.
- Mode de cisaillement {15} (figure 18(a)) : l'application du champ électrique suivant l'axe 1, transversal à la polarisation, conduit à une déformation de cisaillement autour de l'axe 2.

Remarque :

Les deux modes de couplage {33} et {31} coexistent dans le même échantillon, mais le mode longitudinal est favorisé du fait des grandes dimensions de l'échantillon dans l'axe de polarisation. Le mode {31} est utilisé pour les matériaux de faibles épaisseurs suivant l'axe de polarisation.

7.2. Les polymères piézoélectriques

Les polymères et copolymères respectivement le PVDF et le P(VDF-TrFE) sont des thermoplastiques semi-cristallins. Ils présentent une phase amorphe et une phase cristalline. La phase amorphe est formée de chaînes moléculaires désordonnées. La phase cristalline est formée de régions ordonnées plus compactes avec des structures polaires (dont la phase β) et des structures non-polaires (phase α).

La ferroélectricité de ces matériaux provient des structures polaires (phase β) [17], [18] et [19] qui le composent. Le plus souvent cette phase est minoritaire. Pour augmenter les propriétés piézoélectriques, les polymères doivent donc être étirés mécaniquement puis soumis à un champ.

III. La polarisation des matériaux ferroélectriques

1. Introduction

A l'origine le terme ferroélectrique a été choisi par Muller en 1935 [20] par analogie au comportement des ferromagnétiques sous champ magnétique et au comportement hystérique de la polarisation électrique macroscopique en fonction du champ électrique appliqué.

La polarisation des matériaux ferroélectriques apparaît spontanément à l'échelle microscopique, en raison de l'existence de domaines ferroélectriques. Cependant ces domaines sont orientés de manière aléatoire avec comme résultante une polarisation macroscopique nulle (figure 19). L'application du champ externe permet de donner une orientation aux dipôles et d'obtenir une polarisation macroscopique [21].

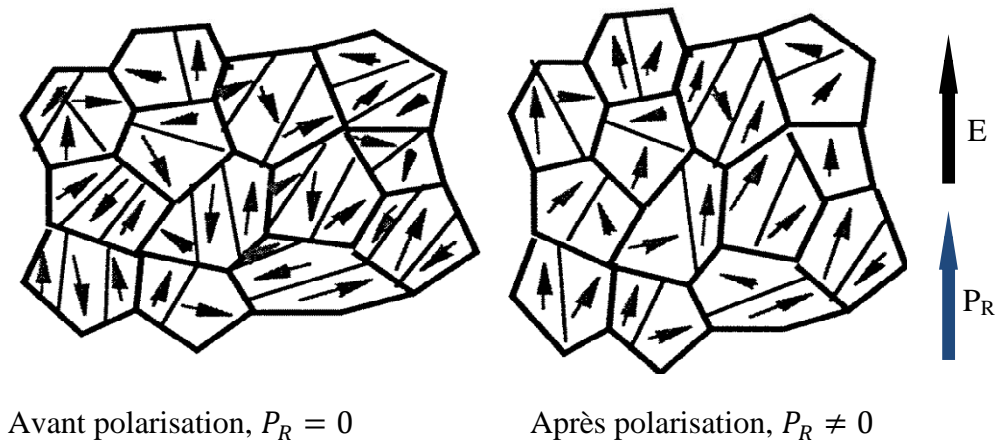


Figure 19 : Représentation planaire du processus de polarisation pour une céramique d'après Damjanovic [21] avec E le champ appliqué et P_R la polarisation rémanente

En absence de champ électrique externe un matériau ferroélectrique présente une polarisation rémanente P_R ($C.m^2$) qui peut être inversée avec l'application d'un champ électrique E ($V.m^{-1}$) supérieur à une valeur critique E_C appelée champ coercitif.

Le champ coercitif E_C est le champ électrique externe nécessaire pour la réorientation des dipôles d'un matériau ferroélectrique. Sa direction d'application définit le nouvel axe de polarisation.

La plus importante caractéristique d'un matériau ferroélectrique est son aptitude à inverser le sens de sa polarisation sous l'effet d'un champ électrique. La mise sous champ électrique alternatif des domaines polaires d'un matériau ferroélectrique fait apparaître un cycle d'hystérésis (figure 20) qui peut être observé expérimentalement en utilisant un circuit de Sawyer-Tower [22].

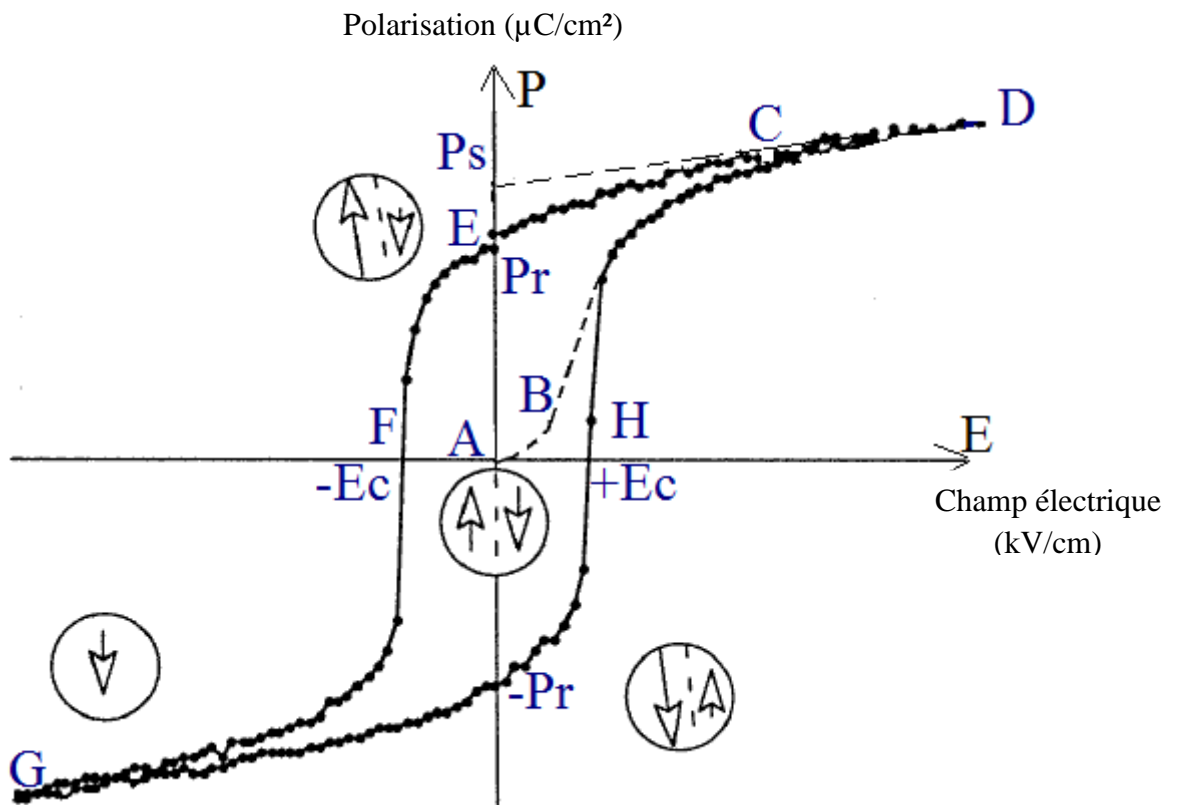


Figure 20 : Cycle d'hystérésis caractéristique d'un matériau ferroélectrique avec (P_s : Polarisation spontanée, P_r : Polarisation rémanente et E_c : Champ coercitif)

La courbe d'hystérésis de polarisation se compose de différentes parties :

- Segment AB : Pour de faibles valeurs de champ électrique, une augmentation linéaire (suivant Eq.1) de la polarisation sans aucun changement sur l'orientation des domaines.
- Segment BC : l'augmentation du champ électrique est accompagnée par une augmentation rapide et non linéaire de la polarisation. Cette augmentation est due à l'inversion du sens de polarisation pour les domaines ayant une polarisation inverse au champ électrique, dans cette région l'Eq.1 n'est plus valable.

- Segment CD : alignement de tous les domaines dans le même sens que le champ E avec une variation linéaire de P en fonction du champ appliqué. La projection de ce segment sur l'axe des ordonnées donne accès à la polarisation spontanée, appelée aussi polarisation de saturation et notée P_S .
- Segment DE : une diminution du champ est accompagnée par un retour de quelques domaines à leurs polarisations initiales. Le point (E) correspond à une polarisation dite rémanente et noté P_R correspondant un champ électrique $E = 0$.
- Segment EF : un inversement du sens du champ permet de réorienter les domaines dans une nouvelle direction et d'atteindre une polarisation nulle au point (F).
- Segment FG : changement du sens de polarisation de tous les domaines dans la nouvelle direction.
- Segment GH : diminution et inversement du champ pour finaliser le cycle d'hystérésis.

Remarque :

Les valeurs de E_C , P_R et P_S peuvent changer en fonction de l'épaisseur de l'échantillon à polariser, des conditions de préparation, du traitement thermique et d'autres facteurs.

Pour créer une polarisation macroscopique de polymères ou de composites électroactifs, il existe plusieurs protocoles de polarisation.

2. Les différents types de polarisation

On peut distinguer quatre types de polarisation [23] : atomique, électronique, d'orientation et interfaciale.

2.1. Polarisation atomique

Si deux atomes différents coexistent grâce à une liaison de valence dans une même molécule, alors les électrons de cette liaison auront une position préférentielle vers l'atome le plus électronégatif, ce qui donnera un comportement dipolaire.

Si pour des raisons de symétrie, la résultante des moments dipolaires est nulle, la molécule ne possédera pas de moment dipolaire permanent. L'application d'un champ

électrique provoquera donc un déplacement des atomes les uns par rapport aux autres (figure 21) et donnera naissance à une polarisation atomique.

La polarisation atomique se superpose à la polarisation électronique. Dans les polymères la polarisation atomique représente 5 à 10 % de la polarisation électronique.

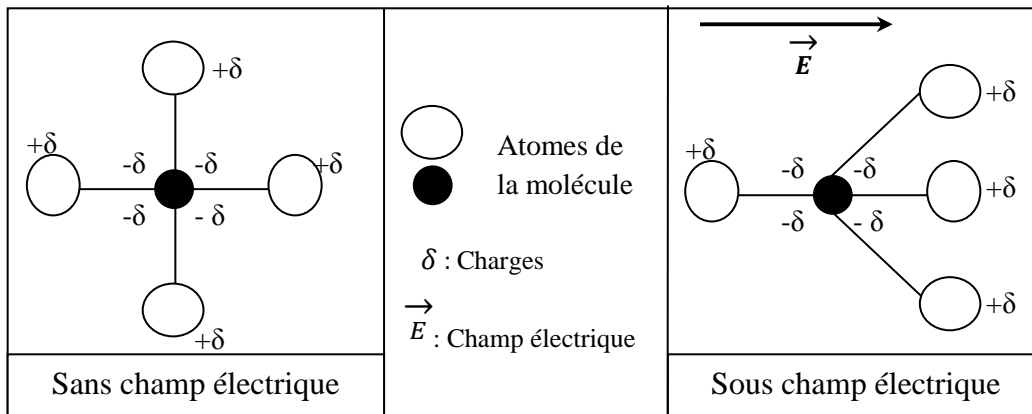


Figure 21 : Polarisation atomique

2.2. Polarisation électronique

Si un champ électrique constant E est appliqué à un matériau, le nuage électronique dans chaque atome est déplacé légèrement par rapport au noyau (figure 22) formant un dipôle induit, c'est la polarisation électronique.

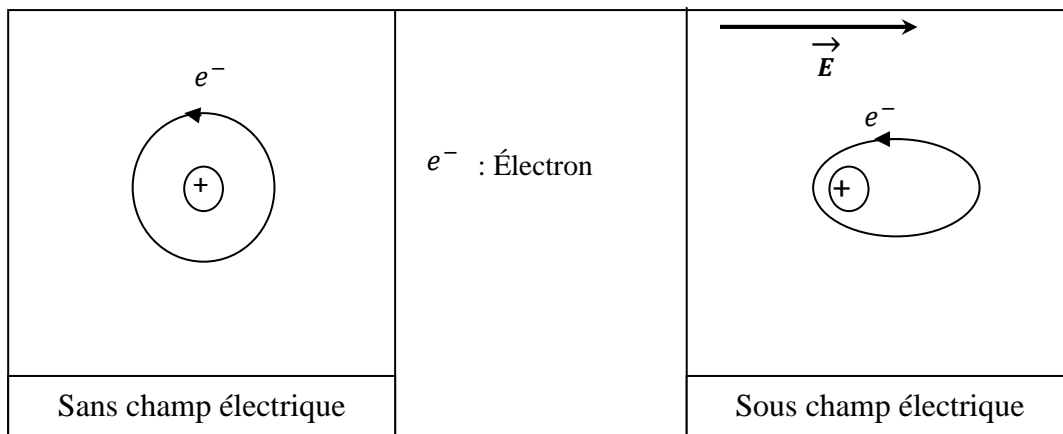


Figure 22 : Polarisation électronique

2.3. Polarisation d'orientation

Ce type de polarisation est appelé aussi polarisation de Debye. Si dans une molécule la résultante des différents moments dipolaires est non nulle, alors la molécule possède un moment dipolaire permanent. Lorsque la molécule est soumise à un champ électrique elle tend à s'orienter dans le même sens que le champ appliqué (figure 23). C'est la polarisation

d'orientation. Elle n'apparaît que si une molécule d'un groupement d'atomes possède un moment dipolaire permanent qui puisse s'orienter dans le sens du champ appliqué.

Cela implique que la polarisation d'orientation n'apparaît que si le monomère de base présente une structure dissymétrique. Cette condition est vérifiée pour le PVDF et le copolymère P(VDF-TrFE).

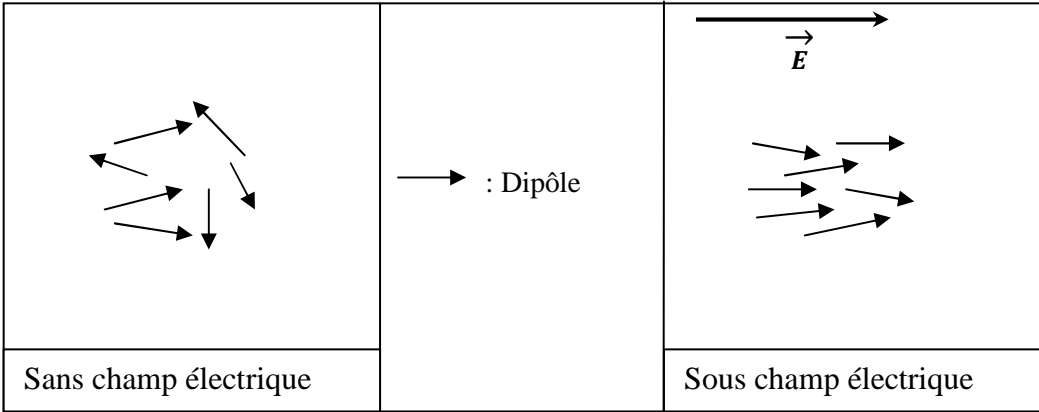


Figure 23 : Polarisation d'orientation ou de Debye

2.4. Polarisation interfaciale

Ce type de polarisation existe pour les matériaux hétérogènes. Cette polarisation provient de l'accumulation des charges aux interfaces (figure 24) des différentes phases du matériau lorsqu'il est constitué de différentes permittivités et conductivités comme c'est le cas du PVDF et de ces copolymères.

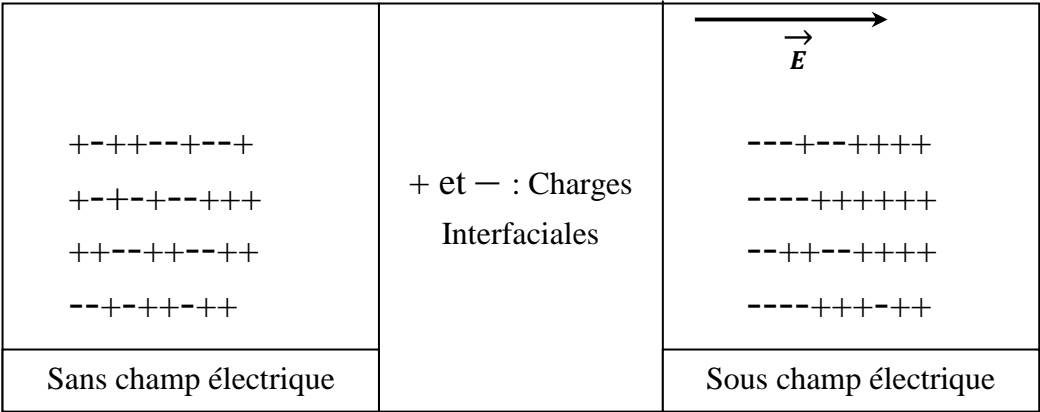


Figure 24 : Polarisation interfaciale

3. Quelques principes de polarisation

3.1. Polarisation par effet corona

La polarisation corona est utilisée depuis des décennies pour charger et modifier des polymères et des métaux en surfaces [24], [25] et [26]. Ce type de polarisation a été développé et adapté au milieu industriel [27], [28], [29], [30], [31], [32] et [33]. Le principe de ce traitement (figure 25) consiste à lier une des surfaces de l'échantillon à polariser avec un plateau mobile relié à la masse et de laisser l'autre surface libre. Le dispositif est constitué d'une pointe portée à un potentiel élevé (≈ 20 kV) produisant une ionisation de l'air. Une grille avec un potentiel inférieur à celui de la pointe (< 10 kV) permet l'uniformisation des charges drainées entre la pointe et la surface libre de l'échantillon. Les charges s'accumulent sur la surface libre de l'échantillon créant une différence de potentiel entre la surface libre et la surface connectée à la masse. Dans certain cas l'utilisation d'une plaque chauffante [34], permet de contrôler la température de polarisation.

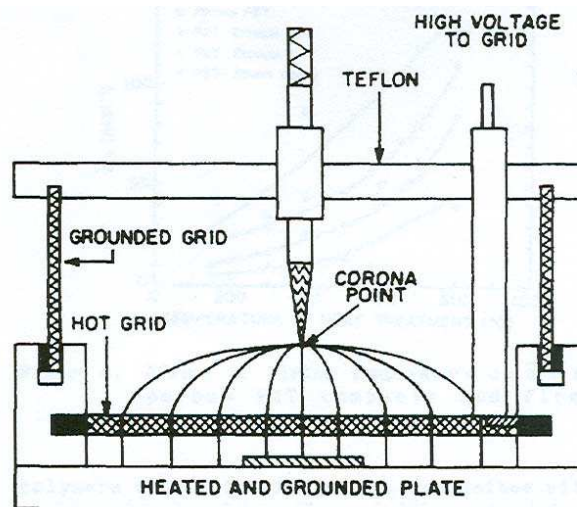


Figure 25 : Schéma de principe du protocole de polarisation par effet corona selon Bamji [34]

3.2. Polarisation par champ alternatif

Cette méthode de polarisation a été développée par l'Institut Franco-Allemand de Saint-Louis (ISL) [35]. Elle consiste en l'application d'un champ alternatif basse fréquence (entre 0,001 et 1 Hz) [36] sur un échantillon muni de deux électrodes. Le champ alternatif à haute tension augmente progressivement en faisant des cycles jusqu'à atteindre une valeur supérieure au champ coercitif. Une fois cette valeur légèrement dépassée un cycle hystérésis apparaît entre la polarisation et le champ électrique appliqué. Une augmentation progressive

du champ d'environ 50000 V/cm/min permet d'obtenir une polarisation reproductible et homogène dans le matériau. Cette méthode permet aussi de mesurer la valeur de la polarisation rémanente.

L'augmentation progressive du champ appliqué permet d'éviter les phénomènes de claquage électrique.

Dans cette technique l'échantillon est coincé entre deux électrodes et l'ensemble est plongé dans un bain diélectrique [37]. Pour les polymères et les copolymères la polarisation est faite à température ambiante ou à une température égale au milieu dans lequel le matériau sera utilisé. Pour les cristaux et les polycristaux la température de polarisation doit être proche ou légèrement supérieure à la température de Curie [38].

Pour un matériau avec une distribution volumique des charges et de dipôles uniformes dans tout plan d'abscisse z , l'expression de l'induction électrique à l'abscisse z s'écrit généralement comme suit:

$$D_{(z)} = \varepsilon_0 E_{(z)} + P_{(z)} \quad (Eq. 21)$$

Avec $E_{(z)}$ et $P_{(z)}$ respectivement le champ macroscopique et la polarisation à l'abscisse z , et ε_0 , la permittivité du vide.

On distingue deux types de polarisation :

- La polarisation dite « permanente » qui ne dépend pas du champ E , mais qui est présente dans les diélectriques polaires anisotropes
- La polarisation dite « induite » proportionnelle au champ macroscopique E

Si la polarisation par charges d'espaces est négligée, la polarisation P peut s'écrire, comme les sommes des polarisations d'orientations de la déformation induite par la distorsion des trajectoires électroniques et des déplacements des ions sous l'action du champ.

$$P_{(z)} = \sum_j (\mu_p(z))_j + \sum_k \alpha_k(z) (E_{loc}(z))_k \quad (Eq. 22)$$

Avec

$(\mu_p(z))_j$: Le moment permanent du dipôle permanent j ,

α_k : La polarisabilité dipolaire par déformation du dipôle induit k,

$(E_{loc}(z))_k$: Le champ agissant sur le dipôle induit k.

Considérons les dipôles permanents comme identiques, avec un moment dipolaire μ_p , le long de l'axe z. Soit N_p le nombre de dipôles permanents par unité de volume et N_i le nombre de dipôles induits par unité de volume de polarisabilité α supposé constante. L'équation (21) s'écrit :

$$P_{(z)} = N_p(z)\mu_p(z) + N_i(z)\alpha(z)E_{loc}(z) \quad (Eq. 23)$$

Pour déterminer l'expression de la polarisation macroscopique d'un diélectrique, il faut connaître le champ électrique local agissant à l'abscisse z du matériau [39], [40].

Dans le cas où le diélectrique est non polaire et si ses dipôles induits sont considérés comme ponctuels, ou encore si sa structure cristalline est cubique, alors le champ local ou champ de Lorentz s'écrit comme suit:

$$E_{loc} = E + \frac{P}{3}\epsilon_0 \quad (Eq. 24)$$

Dans le cas où le diélectrique est polaire mais ne possède pas de dipôles induits alors le champ local ou le champ d'Onsager s'écrit :

$$E_{loc} = \left(\frac{3\epsilon}{2\epsilon + \epsilon_0} \right) E \quad (Eq. 25)$$

Dans le cas où le diélectrique possède des dipôles permanents et induits alors le champ local s'écrit :

$$E_{loc} = E(z) + \frac{\beta(z)}{\epsilon_0} P(z) \quad (Eq. 26)$$

Avec $\beta(z)$ un coefficient dépendant de la géométrie du réseau cristallin.

Dans le cas général, d'après les équations (22) et (23), on obtient :

$$P(z) = \frac{N_p(z)\mu_p(z)}{1 - N_i(z)\alpha(z)\frac{\beta(z)}{\epsilon_0}} + \frac{N_i(z)\alpha(z)E(z)}{1 - N_i(z)\alpha(z)\frac{\beta(z)}{\epsilon_0}} \quad (Eq. 27)$$

Le premier terme correspond à la composante de la polarisation permanente notée P_p , qui s'écrit :

$$P_p(z) = \frac{N_p(z)\mu_p(z)}{1 - N_i(z)\alpha(z)\frac{\beta(z)}{\varepsilon_0}} \quad (Eq. 28)$$

Le deuxième terme correspond à la composante de la polarisation induite notée P_i , qui s'écrit :

$$P_i(z) = \frac{N_i(z)\alpha(z)E(z)}{1 - N_i(z)\alpha(z)\frac{\beta(z)}{\varepsilon_0}} \quad (Eq. 27)$$

Pour conclure, l'équation (21) de l'induction diélectrique peut s'écrire :

$$D(z) = \varepsilon_0 E(z) + P(z) = \varepsilon_0 E(z) + P_p(z) + P_i(z) \quad (Eq. 29)$$

Les matériaux ferroélectriques sont caractérisés par leurs cycles d'hystérésis, reliant leur polarisation au champ appliqué. Un montage expérimental classique permet d'obtenir la polarisation moyenne P d'un matériau soumis à un champ E , mais ne permet pas de connaître la valeur de la polarisation rémanente, d'où l'intérêt de la méthode mise au point par F. Bauer [36] qui permet la mesure de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué.

En appliquant un champ alternatif sinusoïdal à très basse fréquence entre les électrodes d'un élément à polariser, on mesure le courant de déplacement $i(t)$ traversant l'échantillon sur l'une des électrodes. La valeur maximale du champ électrique appliqué dépend du matériau à polariser.

La valeur maximale du courant $i(t)$ dépend de la fréquence de la tension de polarisation et de la surface de l'échantillon polarisé. Il correspond à la somme d'un courant de déplacement $i_D(t)$ résultant du mouvement de l'ensemble des dipôles élémentaires, des charges liées, des homocharges et des hétérocharges au sein du matériau et d'un courant dû à la résistance de fuite du matériau $i_R(t)$.

Sachant que :

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E} + \vec{P} \quad (Eq. 30)$$

On peut écrire que le courant dans le circuit entre l'échantillon sous haute tension et la masse est égal à :

$$i_D = S \frac{dD}{dt} + \frac{E}{R} \quad (\text{Eq. 31})$$

Avec :

S : L'aire de la surface polarisé

D : L'induction électrique qui est en fonction du temps

E : Le champ appliqué

R : La résistance de fuite du diélectrique

Soit V la tension appliquée, alors le courant de fuite est égal à $\frac{V}{R.e}$ (avec $E = \frac{V}{e}$)

Avec :

e : L'épaisseur du matériau

Alors :

$$i(t) = i_D(t) + i_R(t) \quad (\text{Eq. 32})$$

$i_D(t)$: Le courant de déplacement

$i_R(t)$: La composante résistive

On peut aussi écrire :

$$i(t) = C \left(\frac{dE}{dt} \right) + \left(\frac{dP}{dt} \right) + \frac{E}{R} \quad (\text{Eq. 33})$$

Ou

$$i(t) = S \frac{\epsilon}{e} \left(\frac{dV}{dt} \right) + S \left(\frac{dP}{dt} \right) + \frac{E}{R} \quad (\text{Eq. 34})$$

Avec,

- Le terme $S \frac{\epsilon}{e} \left(\frac{dV}{dt} \right) = i_C(t)$: Le courant de pertes capacitives liées au montage
- Le terme $\frac{E}{R} = i_R(t)$: Le courant de fuite en phase avec la tension qui varie linéairement dans le plan

- Le terme $S \frac{dP}{dt} = i_p(t)$: Le courant de polarisation obtenu par la différence du courant $i(t)$ mesuré avec la composante résistive, ainsi que la composante capacitive

Remarque :

Le courant de pertes capacitives ainsi que le courant de fuite sont présentés par une ellipse dans le plan (figure 26).

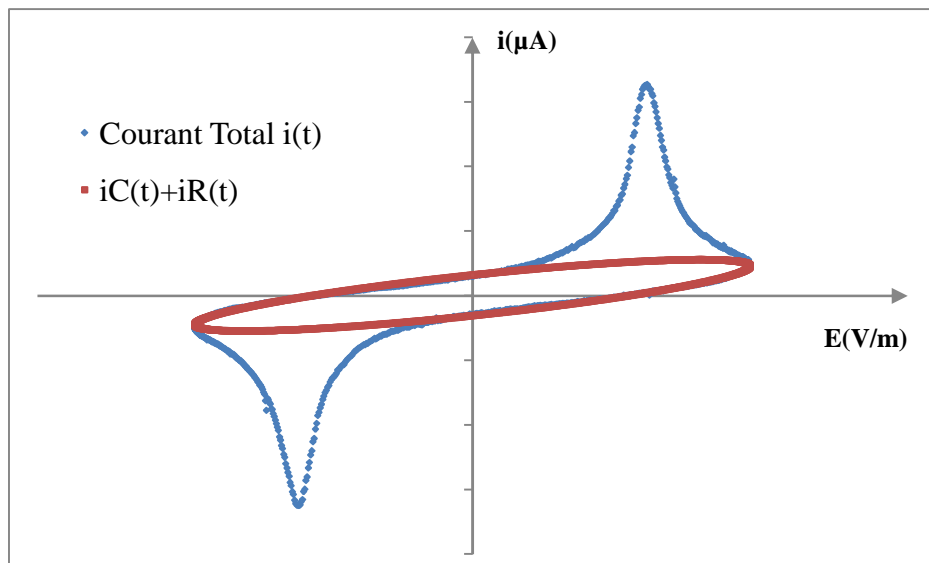


Figure 26 : Courant total $i(t)$ et ellipse de la composante capacitive et résistive

Ainsi, le courant $i(t)$ est la somme du courant de polarisation $i_p(t)$ et du courant $i_R(t)$, mettant en évidence, la capacité non nulle et la résistance non infinie de l'échantillon.

Le courant $i_p(t) = S \left(\frac{dP}{dt} \right)$ s'obtient en soustrayant le courant de fuite $i_R(t)$ et le courant de pertes capacitives du courant total $i(t)$. Le cycle hystérésis de la polarisation en fonction du champ appliqué est obtenu en intégrant le courant $i_p(t)$ par rapport au temps (Figure 27).

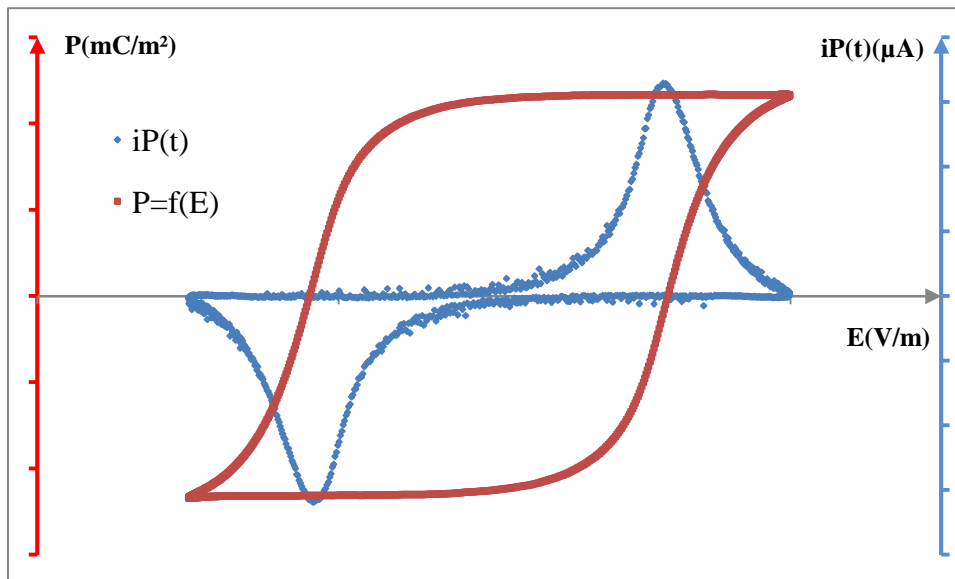


Figure 27 : Courant de polarisation $i_p(t)$ et courbe de polarisation en fonction du champ appliqué

IV. Développement d'un capteur piézoélectrique

1.Principe

Le développement d'un capteur piézoélectrique passe tout d'abord par le choix du matériau piézoélectrique à utiliser. Les caractéristiques de ce dernier conditionneront le comportement du capteur.

Comme nous l'avons expliqué précédemment (chapitre 1 / III / 1), à l'état brut (sous forme de poudre ou granulés) les matériaux piézoélectriques ont une polarisation rémanente macroscopique de résultante nulle due à l'orientation aléatoire des dipôles constituant le matériau. Pour avoir une polarisation rémanente non nulle, il est nécessaire de réarranger (orienter dans un sens privilégié) les dipôles constituant le matériau en utilisant l'une des méthodes de polarisation citée précédemment (chapitre 1 / III / 3).

La polarisation du matériau se fait par l'application d'un champ électrique externe, d'où la nécessité de munir le matériau piézoélectrique de deux électrodes permettant de faire passer le courant à travers ce dernier.

Les capteurs piézoélectriques les plus courants se trouvent sous forme de film mince (figure.28) équipé de chaque côté d'un corps conducteur faisant office d'électrodes. En plus

de leur rôle dans le processus de polarisation, la présence des électrodes est indispensable dans l'utilisation comme capteur. En effet, dans le cas de la piézoélectricité directe ces deux électrodes ont pour rôle de collecter la variation de charge aux bornes du matériau (surfaces en contact avec les deux électrodes) et dans le cas de la piézoélectricité inverse, ces deux électrodes permettent la mise sous tension du matériau, provoquant ainsi sa déformation.

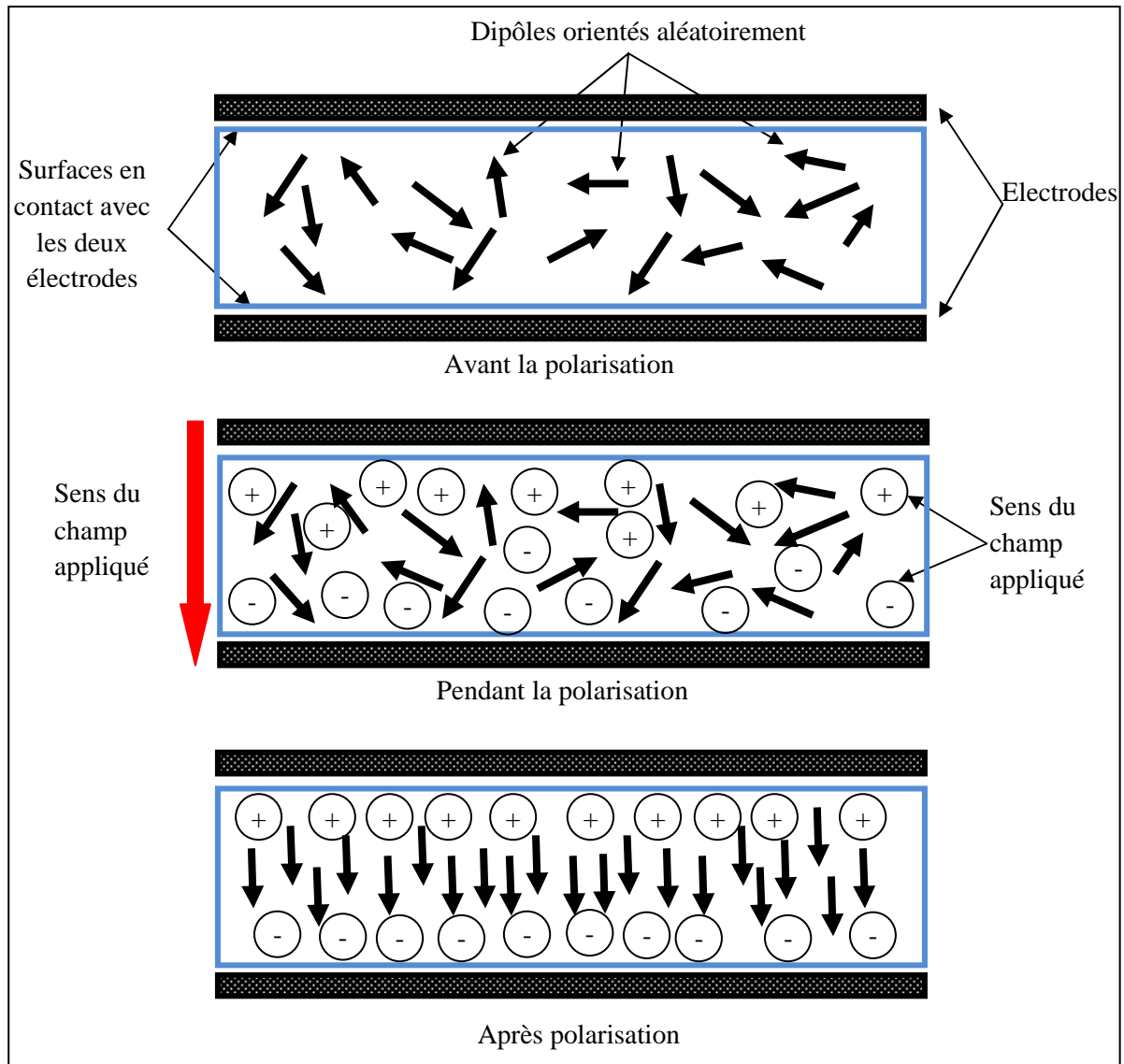


Figure 28 : Schéma illustratif du processus de polarisation à l'aide de deux électrodes

2. Développement de capteur filamenteire piézoélectrique

2.1. Introduction

De la même manière que pour les films minces, le développement de capteurs filamenteires nécessite leur instrumentation avec deux électrodes. Pour les films, l'instrumentation est réalisée par un dépôt de couches conductrices d'un côté et de l'autre du

film. Ce qui n'est pas le cas pour un capteur filaire, étant donné sa forme cylindrique qui ne permettrait pas d'avoir deux électrodes indépendantes sur une circonférence circulaire.

Dans le cadre de notre étude, nous avons pensé à mettre au point des capteurs filaires composites (figure 29) avec une des électrodes comme âme du composite. La deuxième électrode quant à elle sera obtenue par un dépôt de couches conductrices sur le contour externe du composite.

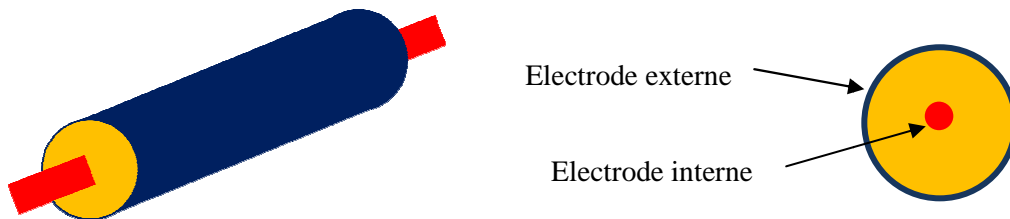


Figure 29 : Illustration du composite filaires à développer

Pour obtenir le filament composite nous utilisons l'une des techniques de filage qui permettrait de filer le copolymère piézoélectrique et d'y intégrer simultanément l'âme conductrice qui fera office d'électrode interne.

2.2. Les différentes techniques de filage

2.2.1. Introduction au filage

Le filage [41] est le terme utilisé pour le procédé d'obtention des fibres (filaments) artificielles ou synthétiques. Dans ce genre de procédé nous parlons souvent de filage par extrusion. Il s'agit de la transformation de la matière sous forme de granulés ou de poudre en filaments ou fibres (après coupe ou craquage).

Cette technique consiste à amener la matière d'entrée soit à l'état visqueux soit à l'état fondu. Dans le premier cas, nous parlons de filage en solution quand la matière est mise en solution dans un solvant, alors que pour le filage par voie fondue, la matière est chauffée jusqu'à fusion.

Pour obtenir des filaments, le polymère passe à travers des filières (figure 30) où les trous d'extrusion sont de différentes formes et dimensions (figure 31). Le choix de la géométrie des trous de filière permet d'obtenir des multifilaments de géométrie définie (ronds, triangulaires, creux...etc) (figure 32).



Figure 30 : Filaments en sortie de filière

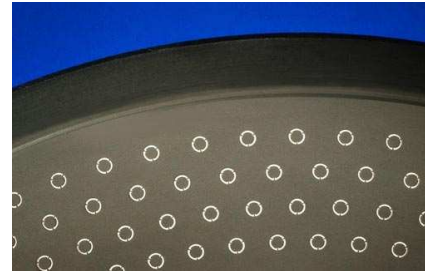


Figure 31 : Différentes géométries de filière



Figure 32 : Filaments de différentes géométries (en fonction des trous de filière)

2.2.2. Filage en solution

Pour ce type de filage, on parle soit de filage en solution par voie humide, soit de filage en solution par voie sèche. Ce sont deux techniques différentes [42].

Le filage en solution par voie humide est la technique la plus ancienne. Le polymère est mis en solution dans un solvant. La solution obtenue passe à travers une filière immergée dans un bain de coagulation (bain chimique permettant de précipiter et de solidifier le filament). Ce type de filage (figure 33) est le procédé permettant d'obtenir les filaments de viscose, d'acrylique ou d'aramide.

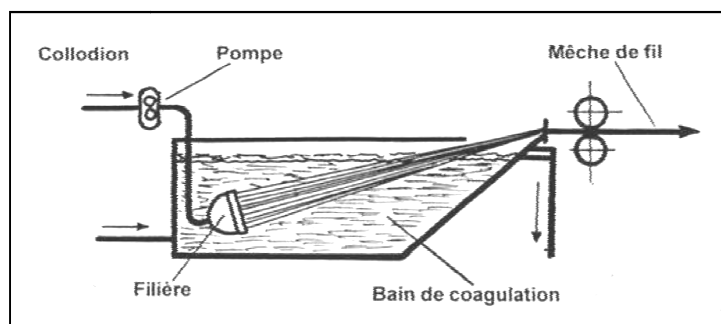


Figure 33 : Schéma du procédé de filage en solution par voie humide

La seconde technique est le filage en solution par voie sèche. Dans ce procédé le polymère est aussi mis en solution dans un solvant, mais les filaments sont formés en évaporant le solvant à l'aide d'un flux d'air (figure 34), d'où l'appellation « voie sèche ». Cette méthode est utilisée pour filer de l'acétate, du triacétate et de l'acrylique.

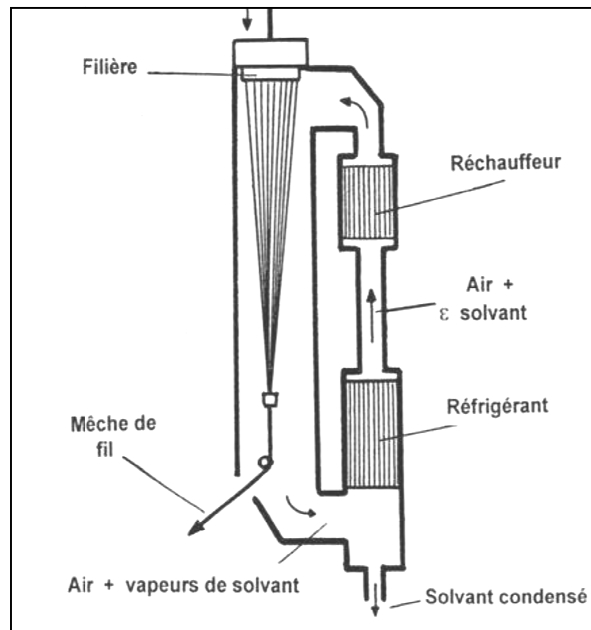


Figure 34 : Schéma du procédé de filage en solution par voie sèche

2.2.3. Filage par voie fondue

Dans ce procédé [43], le polymère est dans un premier temps amené à l'état fondu, puis à l'aide d'une extrudeuse à piston ce polymère est poussé à travers la filière pour obtenir les multifilaments qui sont soit stockés sur des bobines à haute vitesse (de l'ordre de quelques milliers de mètres par minute), soit passés dans un système d'étirage qui permet l'amélioration des propriétés mécaniques des filaments avant l'étape de stockage (figure 35). C'est avec ce type de procédé que sont obtenus les monofilaments de thermoplastiques (polyester, polyamides, polypropylène,...etc).

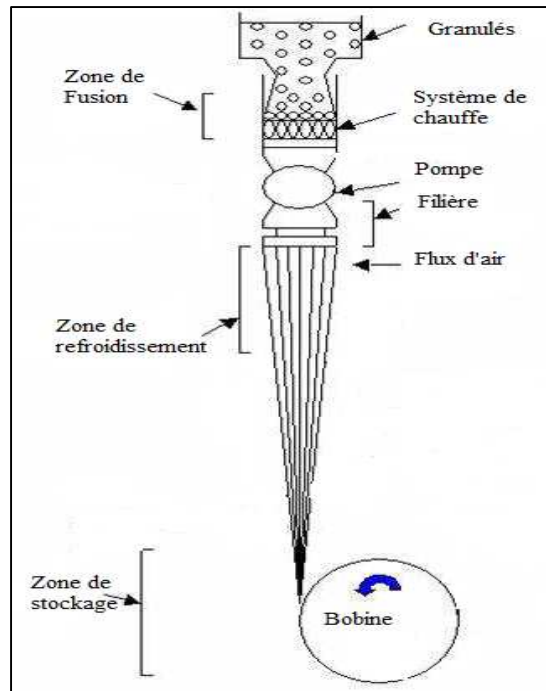


Figure 35 : Schéma du procédé de filage par voie fondue

2.2.4. Filage par « electrospinning »

Cette technique est utilisée pour produire des filaments avec un diamètre nanométrique. Ce procédé utilise un champ électrique à haute tension pour produire un jet électriquement chargé d'un solvant de polymère. Les fibres hautement chargées sont envoyées vers un collecteur dont la charge est opposée (figure 36).

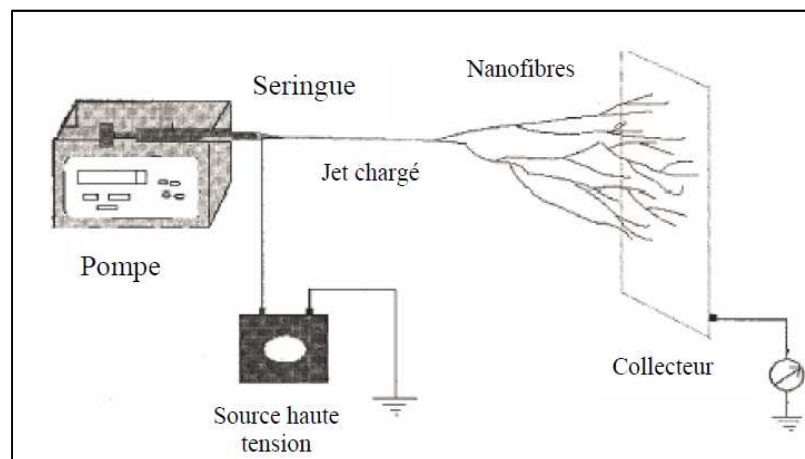


Figure 36 : Schéma de procédé de filage par electrospinning

2.2.5. Choix du processus de filage à utiliser

Parmi toutes les techniques de filage citées précédemment, notre choix s'est porté sur le filage par voie fondue. En effet, en plus du fait que nous disposons dans notre laboratoire de

ce type de machine, cette technique permet de filer le copolymère piézoélectrique sans utiliser de solvant. La configuration et la constitution mécanique de ce type de machine reste de loin les plus simples pour d'éventuelles modifications qui permettraient de développer le composite.

2.3. *Conclusion*

Pour produire ce composite, il est indispensable de faire un travail en amont pour étudier et caractériser les matériaux à utiliser dans le développement. Une étude thermique et rhéologique nous apportera les connaissances nécessaires pour l'optimisation du processus de filage.

Une fois le composite obtenu, nous effectuerons une caractérisation dimensionnelle et mécanique sur le composite, ce qui nous permettra de faire ressortir les réglages qui conditionnent les dimensions du capteur et ses propriétés mécaniques.

Chapitre 2 : Techniques de caractérisations et matériaux

I. Introduction

Dans la suite de ce travail, nous allons produire des filaments composites en utilisant le filage par voie fondue. Pour mener à bien ce développement, il est nécessaire de caractériser les matériaux à utiliser lors du développement ainsi que le composite obtenu après filage. Pour cela nous utilisons différentes techniques de caractérisation.

II. Techniques de caractérisations

Pour étudier les propriétés du matériau utilisé, nous avons employé plusieurs techniques de caractérisations : la rhéologie, la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

1. Rhéologie

La rhéologie est la science qui étudie l'écoulement et la déformation de la matière, des contraintes qui en résultent et des efforts qu'il faut lui appliquer pour les obtenir [44]. Ce comportement est généralement caractérisé par la viscosité (η).

1.1. Introduction à la rhéologie des polymères

Les polymères sont des matériaux qui ont des propriétés rhéologiques complexes liées au fait qu'ils présentent à la fois des propriétés élastiques et visqueuses, sous différentes conditions de contraintes, de températures et de déformations. Afin de bien comprendre leur comportement, il est primordial de connaître leurs propriétés rhéologiques sous différentes conditions de contraintes et de déformations en fonction des facteurs temps et températures. Certains types de mesures permettent de connaître le comportement rhéologique de ces matériaux au cours de leurs élaborations et en fonction de leurs conditions d'utilisations.

Pour déterminer ces propriétés rhéologiques, il existe différents outils de mesures. Les rhéomètres à contrainte ou à déformation imposées sont utilisés pour mesurer des propriétés telles que :

- La viscoélasticité (G' , G'' , $\text{tg}(\delta)$) en fonction de la fréquence (temps) et de la température en régime dynamique.
- L'influence de la ramification des longues chaînes sur les propriétés viscoélastiques linéaires (viscosité à gradient nul, module de complaisance en régime permanent).
- L'Architecture moléculaire des polymères (masse moléculaire, distribution de masse moléculaire, ramification) en utilisant les balayages en fréquence et des tests de fluage et de relaxation.

1.2. *Les différents types de comportements rhéologiques*

Pour les comportements rhéologiques, on parle soit de comportement newtonien, non-newtonien, thixotropique ou bien anti-thixotropique

1.2.1. *Comportement newtonien et non-newtonien*

Les fluides newtoniens sont des fluides pour lesquels la viscosité ne dépend ni de la contrainte ou du gradient de vitesse ni du temps de sollicitation.

Dans le cas des fluides non-newtoniens, la viscosité est fortement liée à la contrainte et/ou à la durée de sollicitation. La nature du comportement d'un fluide est alors déterminée grâce à la variation de la viscosité en fonction du gradient de vitesse ou de la contrainte de cisaillement. Si la viscosité augmente lorsque la contrainte augmente, on parle de comportement rhéoépaississant. Dans le cas contraire si elle diminue, le fluide a un comportement rhéofluidifiant.

Dans la plus part des cas, une solution de polymère à faible gradient de vitesse présente un plateau newtonien suivi d'une décroissance de la viscosité pour des valeurs de gradient élevé. D'autres comportements peuvent être observés pour des polymères plus complexes.

1.2.2. *Comportements thixotropique et anti-thixotropique*

On parle de thixotropie ou d'anti-thixotropie si la durée du cisaillement influe sur le comportement du fluide. On parle de thixotropie si la viscosité diminue au cours du temps sans aucune intervention sur les paramètres expérimentaux. Le phénomène inverse où la viscosité augmente avec le temps est dénommé anti-thixotropie ou rhéopexie. Les premiers travaux réalisés sur la thixotropie remontent au début du siècle. Au cours des recherches sur la peinture en 1932, McMillen cité par Barnes [45] a observé que la fluidité des systèmes dépend de la durée du cisaillement. Ce type de comportement apparaît nettement au cours d'une variation (montée ou descente) en contrainte.

Dans le cas d'un fluide thixotropique ou anti-thixotropique une boucle d'hystérésis apparaît (le sens de la boucle donne le type de comportement correspondant), alors que pour les fluides n'ayant pas ces propriétés le chemin de retour est confondu avec l'évolution initiale.

1.3. Rhéologie des polymères à l'état fondu

La caractérisation d'un polymère fondu est fortement liée à sa viscosité (η), qui dans le cas des fluides newtoniens, dont la viscosité est indépendante du gradient de vitesse et de la durée de cisaillement, s'exprime avec une relation de proportionnalité entre la contrainte (τ) et le gradient de cisaillement $\dot{\gamma}$ du fluide.

1.3.1. Sollicitation en régime statique ou permanent

Si le plan supérieur est soumis à une force \vec{F} , la contrainte de cisaillement est :

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (\text{Eq. 35})$$

Avec σ qui s'exprime en Pa

Le plan supérieur se déplace à la vitesse U et dans le repère $Oxyz$, le gradient de vitesse $\dot{\gamma}$ (s⁻¹) est donné par :

$$\dot{\gamma} = \frac{du}{dz} = \frac{U}{h} \quad (\text{Eq. 36})$$

Où u est la vitesse d'une particule fluide.

La déformation de cisaillement γ est le gradient de déplacement :

$$\gamma = \frac{dx}{dz} \quad (\text{Eq. 37})$$

Le rapport de la contrainte à la vitesse de cisaillement donne la viscosité :

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \quad (\text{Eq. 38})$$

Avec η s'exprimant en Pa.s.

Dans le cas des dispersions et des solutions, on définit la viscosité relative η_r comme le rapport de la viscosité η de la dispersion à celle du liquide dispersant η_s .

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_s} \quad (\text{Eq. 39})$$

Cette viscosité relative dépend de la concentration c en particules ou en macromolécules. Pour déterminer la contribution d'une molécule solubilisée ou d'une particule isolée à la viscosité de la dispersion. On considère la viscosité intrinsèque $[\eta]$ définie par :

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{\eta - \eta_s}{c\eta_s} \quad (\text{Eq. 40})$$

Où $\eta_{sp} (= \frac{\eta - \eta_s}{\eta_s})$ désigne la viscosité spécifique

Elle est déterminée expérimentalement par la pente initiale de la courbe représentant la viscosité relative en fonction de la concentration ou de la fraction volumique Φ . D'un point de vue théorique, la viscosité intrinsèque $[\eta]$ a été calculée pour des géométries simples : sphère, ellipsoïde allongée ou aplatie [46, 47]. Ces calculs théoriques supposent certaines conditions particulières comme l'existence d'un écoulement stable et laminaire ainsi qu'une dilution telle que chaque particule peut être considérée comme isolée.

1.3.2. Sollicitation en régime dynamique

Dans ce mode de sollicitation, le fluide est soumis à une déformation (ou à une contrainte) sinusoïdale qui s'écrit :

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (\text{Eq. 41})$$

$$\text{Ou } \sigma = \sigma_0 \sin(\omega t) \quad (\text{Eq. 42})$$

ω étant la fréquence angulaire de la sollicitation.

Si nous nous trouvons dans le domaine de la viscosité linéaire, la réponse du fluide à la déformation périodique décrite précédemment sera sinusoïdale avec un déphasage δ par rapport à la sollicitation. La contrainte qui en résulte peut s'écrire sous la forme :

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t - \delta) \quad (\text{Eq. 43})$$

Ou, dans le cas d'une sollicitation, la déformation qui en résulte sera donnée par :

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t - \delta) \quad (\text{Eq. 44})$$

En adoptant une notation complexe, le module de cisaillement peut s'écrire :

$$G^* = \frac{\sigma^*}{\gamma^*} = G' + iG'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} (\cos \delta + i \sin \delta) \quad (\text{Eq. 45})$$

D'où

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta \quad (\text{Eq. 46})$$

$$G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta \quad (\text{Eq. 47})$$

Avec G' , le module de conservation qui représente l'énergie accumulée sous forme élastique, et G'' , le module de perte qui détermine la dissipation d'énergie sous forme visqueuse lors de la déformation. Ces modules sont reliés aux coefficients de la viscosité dynamique par :

$$\eta' = \frac{G''}{\omega} \quad \text{et} \quad \eta'' = \frac{G'}{\omega}$$

1.4. Outil de mesures (*Le Rhéomètre Physica*)

L'étude des propriétés rhéologiques sur notre copolymère a été effectuée à l'aide d'un rhéomètre MCR500 (figure 37) à gradient de vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ imposé allant de 0 à 1000 s^{-1} . Cet instrument est piloté par un ordinateur par le biais d'un logiciel US200 permettant de traiter et d'analyser les résultats. Ce rhéomètre, équipé de différents corps de mesure, permet de réaliser les essais dans une large gamme de fréquences et de températures avec une haute sensibilité. Avec cet instrument, trois modes de fonctionnement peuvent être envisagés : le mode continu, le mode transitoire et le mode dynamique.

Pour notre étude, les mesures ont été effectuées avec une géométrie plan-plan (figure 38). Le diamètre du plateau supérieur est de 25 mm et celui du plateau inférieur de 50 mm. L'entrefer entre les deux plateaux est de 1 mm.



Figure 37 : Rhéomètre MCR500 de PHYSICA

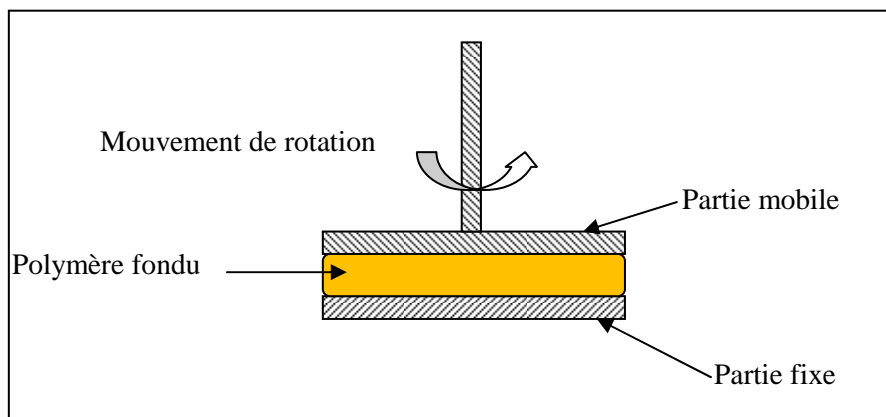


Figure 38 : Illustration d'un rhéomètre plan-plan

2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une technique qui permet de détecter les effets thermiques se produisant lors d'une évolution ou d'une transformation structurale. Le principe de mesure consiste à soumettre un échantillon à une variation (montée ou descente) programmée en température à une vitesse constante et d'en mesurer par la suite les variations d'enthalpie au cours de ce traitement thermique.

Ces transitions thermiques du matériau correspondant à des réactions chimiques ou à des changements d'état physique sont ainsi visibles et caractérisées par des pics endothermiques ou exothermiques sur le thermogramme fourni par DSC.

La figure 39 présente le schéma de principe du fonctionnement de la DSC [48]. Le système est constitué de deux boucles permettant le contrôle de chauffe. La première boucle « intégrale » permet d'assurer une montée linéaire de la température de référence (T_R) et de l'échantillon analysé (T_E) en fonction du temps. La deuxième boucle « différentielle » quant à

elle, permet l'ajustement de la puissance de chauffe pour l'échantillon afin d'avoir une égalité entre les deux températures T_E et T_R en compensant les effets de transitions thermiques résultant des changements de phases du matériau.

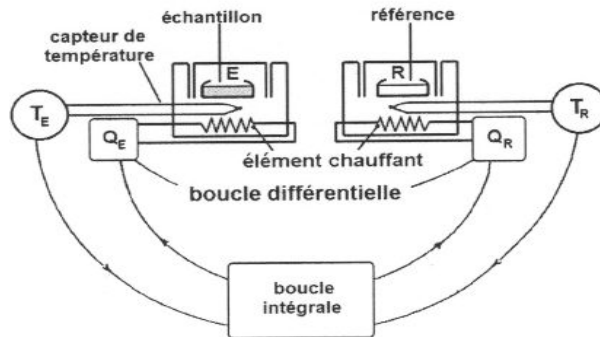


Figure 39 : Schéma de principe d'une calorimétrie différentielle à balayage DSC

Cet instrument permet de déterminer les températures de transition vitreuse, de cristallisation et de fusion du polymère ou copolymère à utiliser.

3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Cette technique de caractérisation est basée sur le principe des interactions électrons-matière. Le principe de balayage (figure 40) consiste à explorer dans un premier temps la surface de l'échantillon par des lignes successives et à transmettre par la suite le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Le microscope à balayage utilise un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon à analyser qui en réponse, réémet certaines particules.

Le MEB fournit des informations sous forme d'images, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon à étudier. Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet.

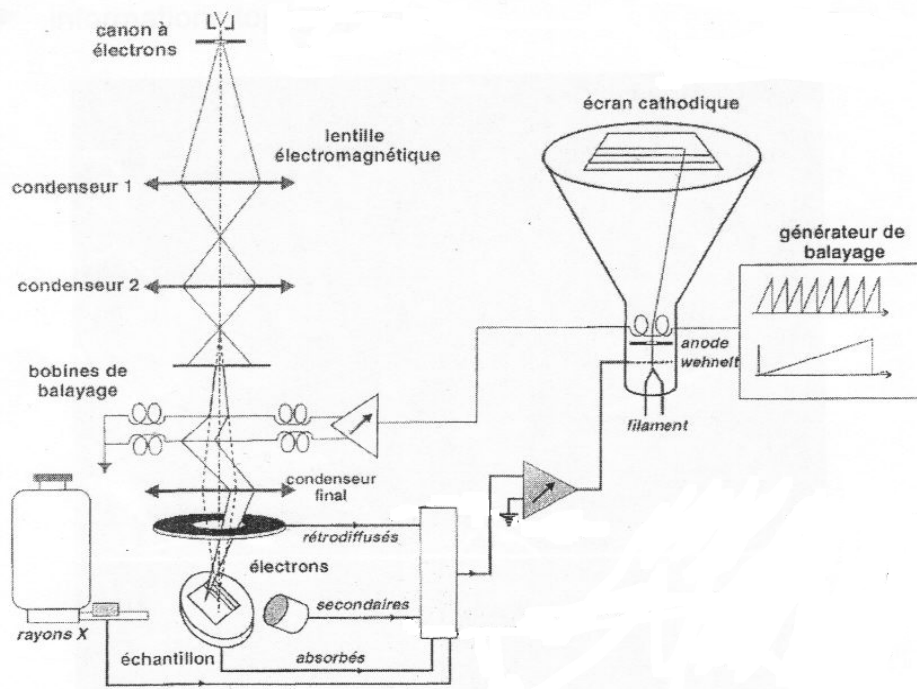


Figure 40 : Schéma de principe du microscope électronique à balayage

Au cours de notre travail, nous avons eu recours à cet instrument pour caractériser la régularité des filaments en termes de section, le centrage de l'âme de cuivre dans le filament composite et l'état de surface de ce dernier.

III. Matériaux

Comme nous l'avons expliqué précédemment dans le chapitre 1, pour développer nos composites filamentaires de faibles diamètres intégrables dans différents types de structures textiles, nous avons besoin de deux matériaux indispensables pour la constitution du composite, d'un polymère qui jouera le rôle de la matrice et d'une âme conductrice qui jouera le rôle d'une électrode. Par la suite nous présenterons les deux éléments utilisés pour notre projet.

1. Le Polyfluorure de Vinylidène et ses copolymères

1.1. Introduction

Le polyfluorure de Vinylidène (ou PVDF) est un matériau polymère thermoplastique très résistant et stable face aux agents chimiques les plus agressifs. Sa piézoélectricité a été découverte en 1969 par Kawai [49]. Il est doté d'une flexibilité et de performances

acoustiques qui ont fait de lui un matériau très utilisé dans différentes applications (capteur de pression, microphones, capteur d'onde de choc, capteur de déformation non destructif,...). Pour faire apparaître ces propriétés piézoélectriques, le PVDF doit être étiré et polarisé. Il se présente sous forme de feuilles en film, ce qui présente un inconvénient pour son utilisation dans certaines applications.

En 1978, les copolymères de fluorure de Vinylidène et de Trifluoroéthylène ou P(VDF-TrFE) ont vu le jour [50-51]. A l'inverse du PVDF, les copolymères de P(VDF-TrFE) présentaient l'avantage de cristalliser dans une phase polaire β directement à partir de l'état fondu. Cette phase correspond à la phase ferroélectrique pour le PVDF.

D'après les modèles de Tasaka et Miyata [52], et de Wada et Hayakawa [53,54], les origines physiques des propriétés piézoélectriques et pyroélectriques, sont liées aux dimensions géométriques, à la variation de polarisation et aux variations de permittivité du matériau.

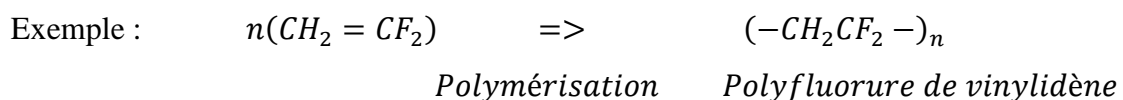
1.2. Quelques rappels de chimie

1.2.1. La polymérisation

Les polymères ferroélectriques sont obtenus par deux types de réactions de polymérisation [55], à savoir une polymérisation de condensation et une polymérisation additive.

Dans le cas de la condensation, après la polymérisation, en plus du polymère de nouveaux composés apparaissent. Ce sont généralement des petites molécules d'eau ou d'alcool.

Dans le cas de la polymérisation additive, le polymère est obtenu par rajout de monomère. Cette réaction est initiée à l'aide d'une substance qui crée un radical libre. La fin de la réaction est atteinte lorsqu'un poids moléculaire élevé est obtenu.

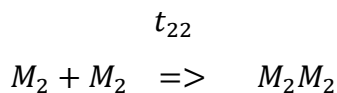
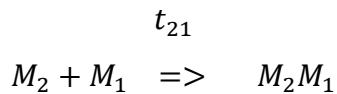
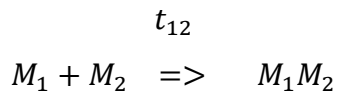
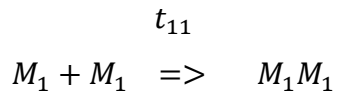


Le milieu de réaction, le catalyseur utilisé ainsi que la température jouent un rôle important sur les particules obtenues, les longueurs de chaînes et le degré de polymérisation.

Ce processus de polymérisation conditionne les propriétés mécaniques, thermiques et électriques du matériau à produire.

1.2.2. La copolymérisation

Soit deux monomères M_1 et M_2 . Quatre réactions sont possibles :



Avec t_{11} , t_{12} , t_{21} et t_{22} , les taux des différentes réactions.

Les propriétés d'un copolymère sont fortement liées à l'arrangement des différents monomères qui le constituent. Cet arrangement des différentes séquences dépend du taux de réaction des monomères entre eux.

On appelle taux de réaction le rapport : $r_1 = t_{11}/t_{12}$

Dans le cas du Polyfluorure de Vinylidène, l'addition de Trifluoroéthylène permet d'avoir un copolymère qui cristallise directement dans une phase polaire β , contrairement à l'homopolymère qui cristallise dans une phase non polaire α .

Les taux de réactivité du Trifluoroéthylène (VF_3) avec le fluorure de Vinylidène sont de 0,5 et 0,7, cela indique que les deux monomères réagissent aussi bien entre eux qu'avec eux-mêmes.

Il faut noter que certains copolymères présentent d'excellentes propriétés piézoélectriques.

1.3. Présentation du Polyfluorure de Vinylidène ou (PVDF)

C'est en 1901 que le PVDF (ou PVF2) a été synthétisé par Swarts. Il a été obtenu par polymérisation radicalaire du monomère ($\text{CH}_2 = \text{CF}_2$), le fluorure de vinylidène (ou difluoroéthylène). C'est un polymère semi-cristallin, avec une phase cristalline et une autre amorphe. La phase cristalline présente la moitié du volume du matériau et peut se présenter sous quatre phases différentes, 3 polaires (β , δ , γ) et 1 non polaire α . La partie amorphe quant à elle détermine les propriétés mécaniques du matériau.

Afin d'améliorer les propriétés mécaniques du PVDF, un étirage mécanique est nécessaire. En effet, sans étirage le polymère est formé de sphérolites de l'ordre du μm (Figure 41), composé d'une partie cristalline compacte se présentant sous forme de lamelles dans un arrangement radial et une partie amorphe liant les parties cristallines.

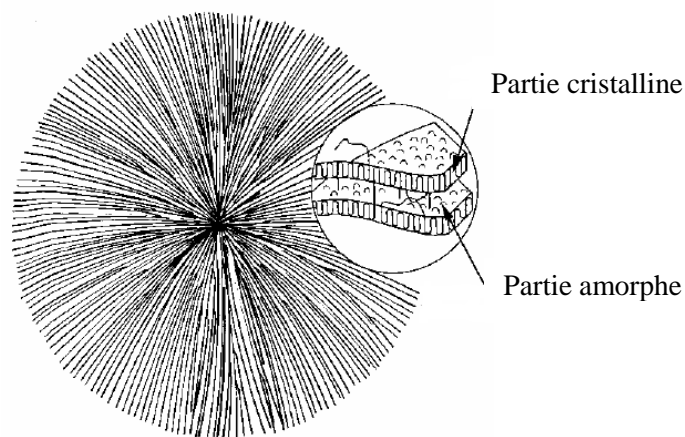


Figure 41 : Schéma d'un sphérolite montrant la disposition des lamelles cristallines et la partie amorphe faisant les liaisons

Généralement le PVDF se présente sous la forme d'une phase α , dite structure cristalline centrosymétrique, sans propriété piézoélectrique. L'étirement uniaxial ou biaxial engendre l'apparition d'une structure fibrillaire (figure 42) non centrosymétrique, dite phase β [56,57]. Il s'agit de la phase ayant l'activité piézoélectrique la plus élevée. Néanmoins, cette phase β peut être obtenue directement de l'état fondu mais avec des conditions de production très lourdes à mettre en place (une pression de 3500 bars et une température de 300°C)[58].

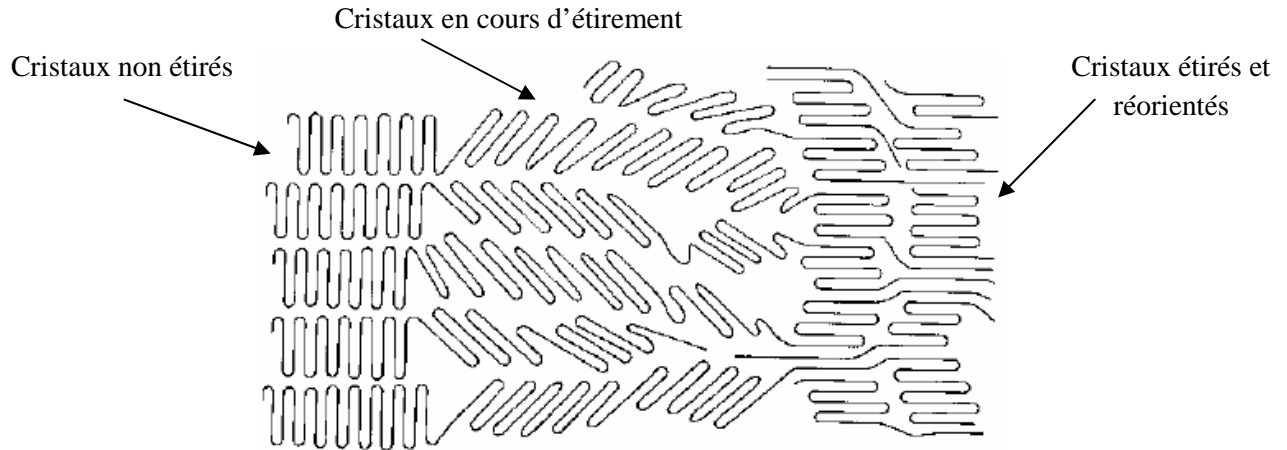


Figure 42 : Schématisation de la réorientation des cristaux soumis à un étirage uniaxial
 extrait de [59]

Indépendamment de la phase polaire présente (β , δ ou γ), les moments dipolaires du matériau étant orientés de manière aléatoire, la polarisation macroscopique du matériau est nulle [50]. L'obtention de l'activité piézoélectrique du PVDF, passe donc par la polarisation électrique de la phase β du matériau (cf. chapitre 1 / III).

1.4. Présentation du Poly(Fluorure de Vinylidène-Trifluoroéthylène) ou P(VDF-TrFE)

Le Poly(Fluorure de Vinylidène-Trifluoroéthylène) ou P(VDF-TrFE) est un copolymère thermoplastique semi-cristallin composé d'arrangements statiques de groupements VF_2 ou $(-\text{CH}_2 - \text{CF}_2-)$ et VF_3 ou $(-\text{CHF} - \text{CF}_2-)$. Ce sont des copolymères à chaînes linéaires avec les deux monomères qui sont repartis de façon aléatoire le long des chaînes [51] (figure 43). Les propriétés électroactives et la structure chimique de ce copolymère sont très proches de l'homopolymère PVDF $(-\text{CH}_2 - \text{CF}_2-)_n$ qui représente un matériau semi-cristallin qui cristallise dans une structure à conformation hélicoïdale [60].

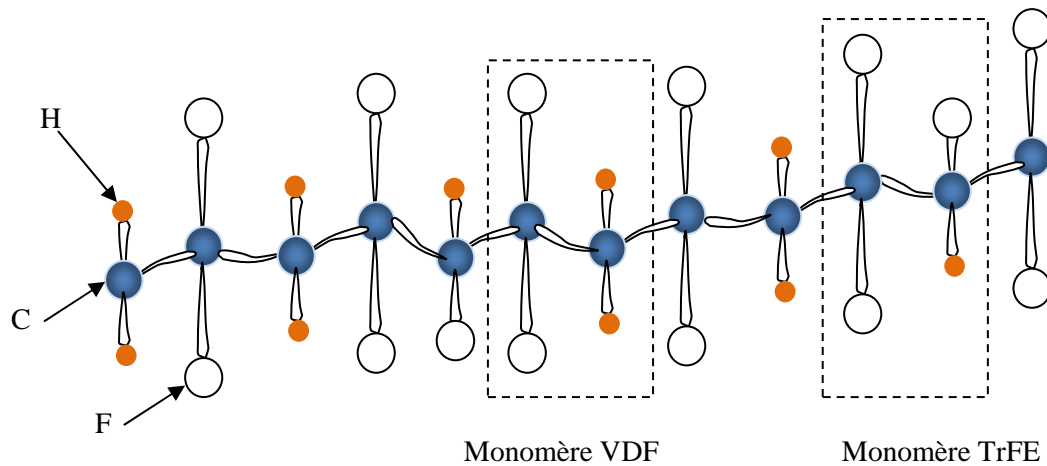


Figure 43 : Illustration de la conformation du copolymère P(VDF-TrFE)

La présence des monomères de TrFE le long des chaînes de PVDF joue le rôle de « défauts ». Si ces monomères sont suffisamment présents en nombre cela fait apparaître une phase paraélectrique entre la phase cristalline et la phase liquide. Cette phase intermédiaire ouvre un chemin de cristallisation direct en phase β sans action mécanique (étirage).

Le copolymère de P(VDF-TrFE) est obtenu par l'introduction de groupements Trifluoroéthylène ($-\text{CHF}-\text{CF}_2-$) lors de la synthèse par polymérisation en émulsion du PVDF. En effet un atome de fluor remplace un certain nombre d'atomes d'hydrogène du PVDF [61].

La composition de ces copolymères est donnée par les pourcentages molaires des deux monomères qui les constituent. Leurs taux de cristallinité dépendent du processus de production [62] ainsi que de leurs compositions.

D'après A.J. Lovinger et al [63], les copolymères P(VDF-TrFE) peuvent être divisés en trois groupes [64] selon le pourcentage molaire des monomères qui les constituent.

Groupe 1 : pourcentage en VF_2 de 0 à 60%

Groupe 2 : pourcentage en VF_2 de 60 à 82%

Groupe 3 : pourcentage en VF_2 de 82 à 100%

Les matériaux du groupe 3 cristallisent en phase α . Ils ont le même comportement en température que celui du PVDF avec en particulier des températures de fusion T_f très proches. L'obtention de la phase β pour les matériaux du groupe 3 passe par un traitement mécanique d'étirement, alors que pour le groupe 2, on obtient par refroidissement la phase β [65], [66], [67] directement à partir de l'état fondu.

La transition de Curie est observable pour un pourcentage en VF₂ allant de 50 à 80%. D'après G.T. Davis [68], la température de Curie augmente linéairement avec l'augmentation en pourcentage du monomère VF₂ (figure 44).

Le deuxième groupe présente une transition franche et une hystérésis thermique importante (pour une concentration en VF₂ de 70%, lors de la chauffe T_C = 100°C et un T_C = 70°C en refroidissement).

Les copolymères du deuxième groupe ont une cristallinité qui peut atteindre 90% alors que pour le PVDF (troisième groupe) cette cristallinité se limite au maximum à 55% [69], [70].

Pour le premier groupe T_C n'est observable qu'à partir d'un pourcentage en VF₂ de 50%.

En fonction du pourcentage en VF₂, ces copolymères peuvent être utilisés à des températures allant de 60°C jusqu'à 140°C [71]. Pour le PVDF (où le pourcentage en VF₂ est compris entre 82 et 100%) la température d'utilisation ne doit pas dépasser les 90°C au risque de dépolariiser le matériau.

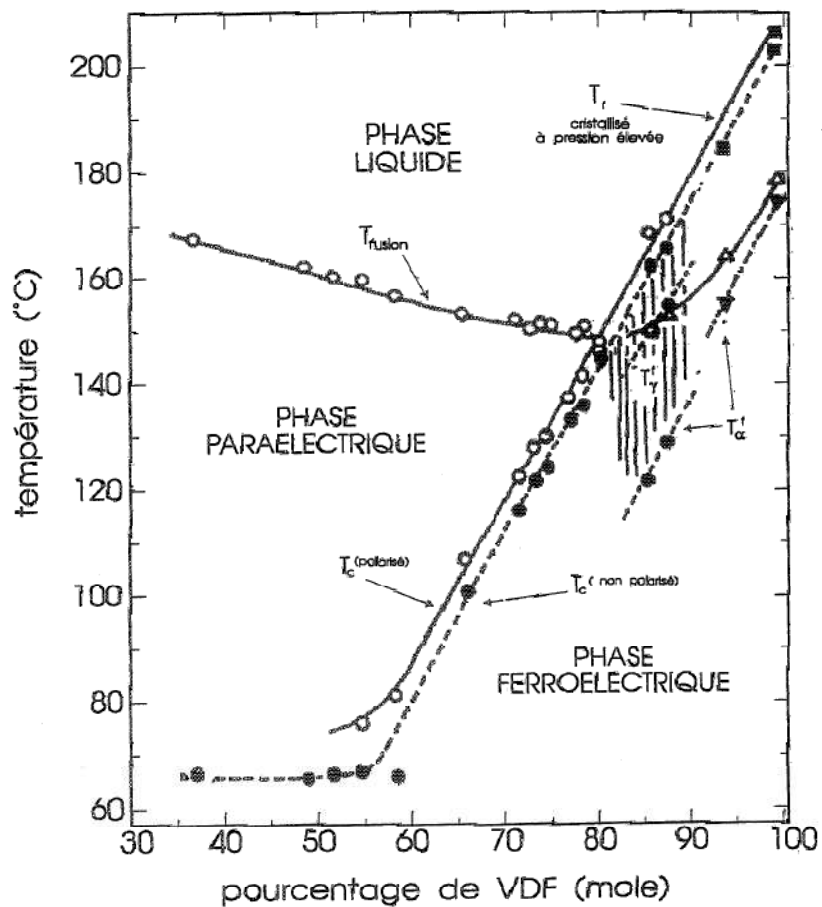


Figure 44 : Diagramme de phase du copolymère de P(VDF-TrFE), selon Pascale [72]

Ainsi, nous pouvons conclure que pour les copolymères de P(VDF-TrFE), les propriétés mécaniques, thermiques, piézoélectriques et de structure dépendent du pourcentage molaire du monomère de VF₂ dans le copolymère, du taux de cristallinité et de sa polarisation rémanente.

Pour avoir un copolymère cristallisant directement en phase β sans aucun traitement mécanique (étirage) ayant de bonnes propriétés piézoélectriques, il faudra choisir un copolymère appartenant au deuxième groupe (avec un pourcentage de VF₂ compris entre 60 et 82%).

Pour notre étude nous utiliserons un copolymère P(VDF-TrFE) 70-30 composé de 70% de VF₂ et de 30% de Trifluoroéthylène VF₃ (en pourcentage molaire) produit au sein de l'entreprise PIEZOTECH à HÉSINGUE en France. Pour des films minces de 100 μm ($\pm 10\%$) de P(VDF₇₀-TrFE₃₀), les propriétés piézoélectriques, pyroélectriques, mécaniques, diélectriques et de température annoncées par le fabricant sont données dans le tableau 3.

Tableau 3 : Données pour des films copolymères P(VDF₇₀-TrFE₃₀) de 100 μm ($\pm 10\%$) d'épaisseur

Propriétés piézo/pyroélectriques	
d ₃₃ (pC/N)	-20 \pm 10%
d ₃₁ (pC/N)	6 \pm 10%
d ₃₂ (pC/N)	6 \pm 10%
g ₃₃ (V.m/N) à 1KHz	0,2 \pm 20%
Propriétés mécaniques	
E (MPa)	1000 \pm 20%
Allongement (%)	60 \pm 30%
Résistance à la rupture (MPa)	60 \pm 15%
Propriétés diélectriques	
ϵ_r de 10 à 1 kHz	8 \pm 10%
tan δ à 1 kHz	0,016 \pm 10%
Propriétés thermiques	
Température de fusion (°C)	156 \pm 5%
Température de Curie (°C)	112 \pm 5%

1.5. Analyse du P(VDF₇₀-TrFE₃₀)

1.5.1. Propriétés thermiques

La figure 45 représente le thermogramme DSC du P(VDF₇₀-TrFE₃₀) sous forme de granulés, pour lequel le copolymère a été fondu à 200°C avec une rampe de montée en température de 10°C/min puis refroidi avec une rampe de descente de -10°C/min jusqu'à 60°C (limite de l'appareil) et ensuite refroidi à l'air ambiant jusqu'à 30°C.

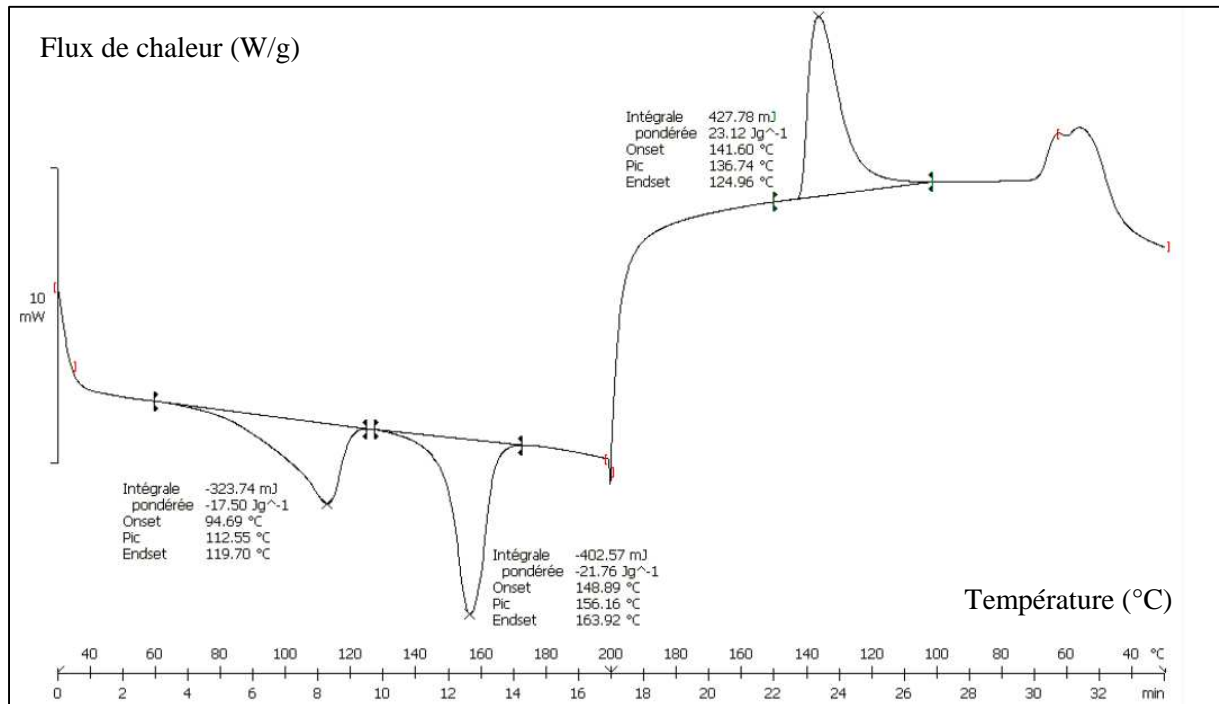


Figure 45 : Thermogramme DSC du P(VDF₇₀-TrFE₃₀) pour une vitesse de rampe de 10°C/min

D'après le diagramme, nous constatons une transition ferro/paraélectrique appelée aussi transition de Curie qui se manifeste sur la DSC par un pic endothermique aux alentours de 112°C. Comme énoncé dans la littérature [61], nous remarquons une hystérésis thermique d'environ 50°C lors du refroidissement de l'échantillon. La fusion apparait aux alentours de 155°C. En revanche, vu que notre DSC (avec un refroidissement à l'air ambiant à partir de 60°C) ne pouvait pas descendre à des températures en dessous de la température ambiante du laboratoire (30°C) nous n'avons pas pu voir la température de transition vitreuse qui était annoncée à -30°C par Ngoma [73]. Pour le calcul du taux de cristallinité des polymères ferroélectriques, le pic endothermique de transition ferro/paraélectrique est pris en compte.

$$\chi_c(\%) = \frac{\Delta H_f + \Delta H_{FP}}{\Delta H_\infty} * 100 \quad (\text{Eq. 48})$$

Où, ΔH_{FP} est l'enthalpie du pic associée à la transition de Curie ou transition ferro/paraélectrique et ΔH_f l'enthalpie de fusion.

ΔH_∞ est l'enthalpie de fusion du P(VDF-TrFE) 100% cristallin. Elle a été calculée par Clements et al. [74](Tableau 4). En utilisant la masse molaire, le rapport molaire de PVDF et le TrFE, on calcule l'enthalpie de fusion de P(VDF-TrFE) 100% cristallin.

Tableau 4 : Données de calcul de l'enthalpie de fusion du P(VDF₇₀-TrFE₃₀) 100% cristallin

$\Delta H_\infty \text{PVDF} = 1600 \text{ cal. mol}^{-1}$	$M_{\text{PVDF}} = 64,03 \text{ g. mol}^{-1}$
$\Delta H_\infty \text{TrFE} = 1300 \text{ cal. mol}^{-1}$	$M_{\text{TrFE}} = 81,02 \text{ g. mol}^{-1}$
$\Delta H_\infty \text{P(VDF - TrFE)} = 1510 \text{ cal. mol}^{-1}$ $= 6322 \text{ J. mol}^{-1}$	$M_{\text{P(VDF-TrFE)}} = 69,13 \text{ g. mol}^{-1}$
$\Delta H_\infty \text{P(VDF}_{70} - \text{TrFE}_{30}) = 91,05 \text{ j. g}^{-1}$	

Les moyennes des valeurs obtenues pour la température de fusion, de transition de Curie, de l'enthalpie de transition ferro/paraélectrique et de l'enthalpie de fusion sont données dans le tableau 5.

Tableau 5 : Valeurs moyennes extraites des thermogrammes DSC obtenus pour des granulés de P(VDF₇₀-TrFE₃₀)

T_f (°C)	ΔH_f (J. g ⁻¹)	T_C (°C)	ΔH_{FP} (J. g ⁻¹)
156	22,4	112	17,5

En utilisant l'équation 34 et les valeurs des tableaux 4 et 5, nous trouvons une cristallinité du P(VDF₇₀-TrFE₃₀) d'environ 43%. Cette valeur est inférieure à la valeur de 50% annoncée dans la littérature (chapitre 2 / II / 1).

Dans le chapitre 3, nous essayerons de comparer ce résultat de cristallinité (43%) des granulés utilisés avec celui du copolymère formant le corps du composite après le filage.

1.5.2. Indice de fluidité à chaud

L'indice de fluidité (ou MFI : Melt Flow Index) est un critère de mesure de degré de fluidité des polymères et il est inversement proportionnel à la viscosité à l'état fondu. Il permet de détecter la dégradation du polymère au cours des opérations de mise en forme. Il est également un bon indicateur sur l'histoire thermomécanique du polymère.

Les mesures ont été réalisées sur un appareil de laboratoire MFI-MVI 3350 selon la norme ISO 1133 (figure 46).

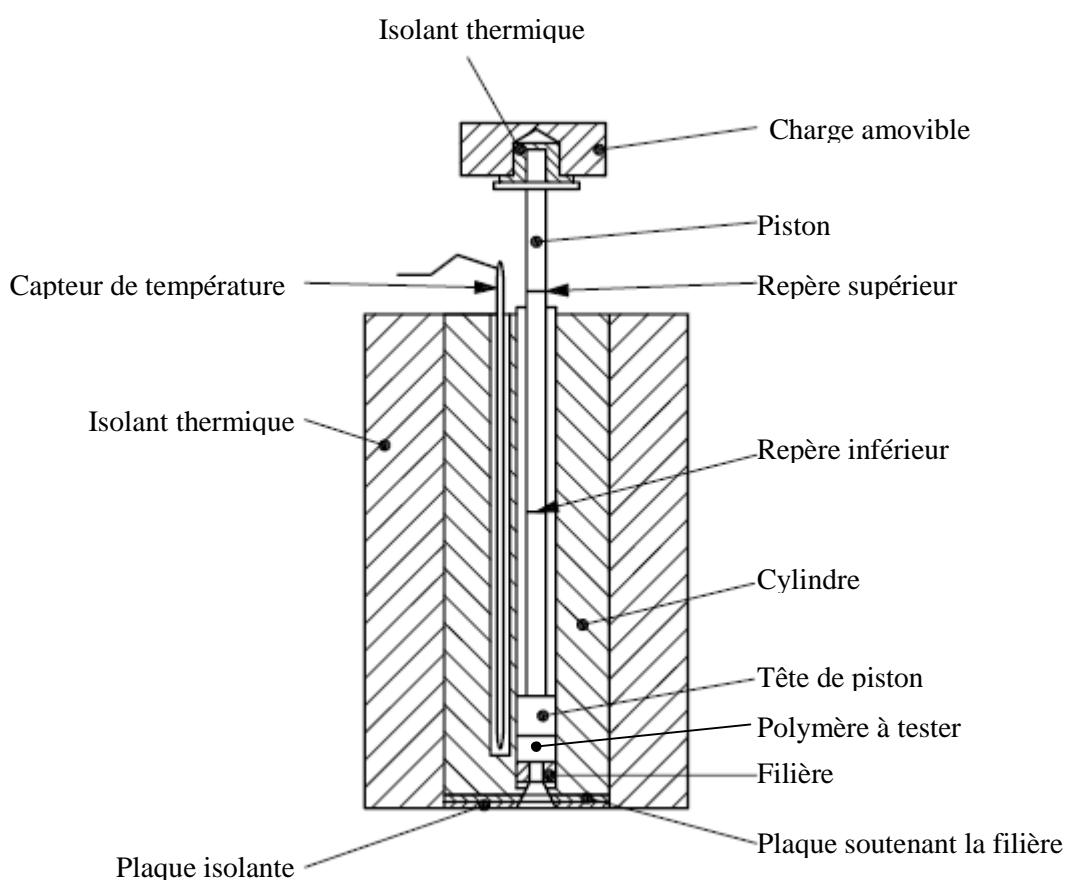


Figure 46 : Appareillage type pour la détermination de l'indice de fluidité à chaud

Conditions d'essais selon la norme ISO 1133 :

- ✓ Diamètre four : $9,55\text{mm} \pm 0,025\text{mm}$
- ✓ Longueur du four : Entre 115mm et 180mm
- ✓ Longueur tête de piston : $6,35\text{mm} \pm 0,1\text{mm}$
- ✓ Diamètre tête de piston : $9,475\text{mm} \pm 0,035\text{mm}$
- ✓ Longueur filière : $8\text{mm} \pm 0,025\text{mm}$
- ✓ Diamètre intérieur de filière : $2,095\text{mm} \pm 0,005\text{mm}$

Paramètres d'essais réels (sur machine d'essai MFI-MVI 3350) :

- ✓ Diamètre four : 9,534mm
- ✓ Longueur four : 180 mm
- ✓ Longueur tête de piston : 6,426mm
- ✓ Diamètre tête de piston : 9,485
- ✓ Longueur filière : 8mm
- ✓ Diamètre intérieur de filière : 2mm

Les granulés du polymère sont placés dans un four faisant 8 mm de diamètre à une température de 230°C. Après un temps de séjour de 5 min, nous appliquons une masse de 2,16 kg sur le piston. Le polymère fondu est ainsi extrudé à travers une filière avec un diamètre de sortie de 2 mm.

L'indice de fluidité correspond à la quantité de matière extrudée en gramme pendant 10 minutes suivant un choix de combinaisons (température, charge) qui ont été choisies selon la norme ISO 1133 MFI (T (°c), charge (kg)).

En prenant l'indice de fluidité comme étant la moyenne de trois mesures, nous avons trouvé la valeur suivante : (0,436 g/10min)

D'où MFI (230°C, 2.16 kg) = 0,436 g/10min

En effet, plus la viscosité est faible, plus l'indice de fluidité est élevé.

1.5.3. Propriétés rhéologiques

Lors du processus de filage par voie fondue, les granulés du polymère seront acheminés dans un four où ils seront fondus à une température légèrement supérieure à la température de fusion. Ensuite, ces mêmes granulés seront extrudés sous pression à travers une filière pour l'élaboration du filament. Il est donc intéressant d'étudier l'influence de la température sur le comportement rhéologique de notre copolymère lors d'une sollicitation en régime statique.

Dans le but de vérifier l'influence de la température sur la viscosité du P(VDF-TrFE), nous avons étudié le comportement de la viscosité en fonction de la température tout en réalisant des essais rhéologiques à des températures différentes (180, 200, 225, 250 et 280°C). Les courbes résultantes de cette étude sont représentées sur la figure 47. Les essais ont été effectués à des gradients de cisaillement allant de 0.1 à 1000 s⁻¹.

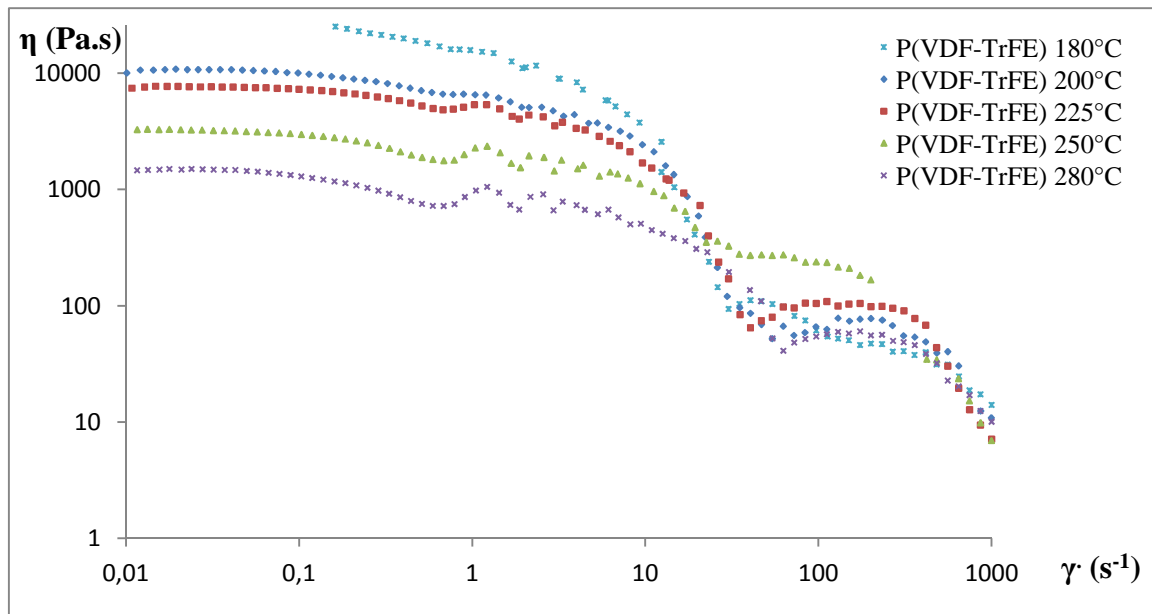


Figure 47 : Variation de la viscosité en fonction du gradient de vitesse pour différentes températures

Nous remarquons que pour les cinq essais réalisés la viscosité à gradient nul (η_0) diminue avec l'augmentation de la température. Ce phénomène peut être expliqué par la diminution des interactions entre chaînes macromoléculaires pour des températures plus élevées. Ce qui implique une plus grande mobilité du système et une plus faible viscosité.

La présence de deux plateaux différents sur les courbes correspond au comportement d'un matériau copolymère.

A partir d'un gradient de vitesse élevée la diminution de la viscosité est indépendante de la température. De ce fait le comportement est le même, d'où une similitude parfaite détectée en fin d'essais. Ceci peut être expliqué par le désenchevêtrement de la structure et par la non influence du paramètre température sur le comportement.

Il est important de connaître l'influence de la température sur la viscosité, étant donné que nous travaillons à des pressions d'extrusion faibles (nous ne dépassons pas le seuil de réofluidification). Le seul moyen pour contrôler la viscosité est de faire varier la température d'extrusion.

1.5.4. Détermination de l'énergie d'activation

Le tableau 6 suivant regroupe les valeurs de viscosité à gradient nul en fonction de la température.

Tableau 6 : Viscosité Newtonienne en fonction de la température

	180°C	200°C	225°C	250°C	280°C
Viscosité (Pa.s)	31550	10640	7660	3264	1480

Pour faire passer un polymère de l'état fondu à un autre état voisin, il est nécessaire de franchir une barrière énergétique qui présente l'énergie d'activation d'un polymère. Pour cela, si on considère que la viscosité à gradient nul (η_0) suit une loi d'Arrhenius :

$$\eta_0 = A e^{(E_a/RT)} \quad (Eq. 49)$$

Avec

E_a : Energie d'activation

R : Constante des gaz parfaits = $8,314472 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

T : Température en K

η_0 : Viscosité Newtonienne

Alors, l'énergie d'activation peut être déterminée à l'aide d'une courbe d'écoulement à différentes températures et viscosités Newtoniennes. Pour se faire, il suffit de tracer la courbe $\ln(\eta_0)$ en fonction de $1/T$ (figure 48). La pente obtenue correspond à E_a/R .

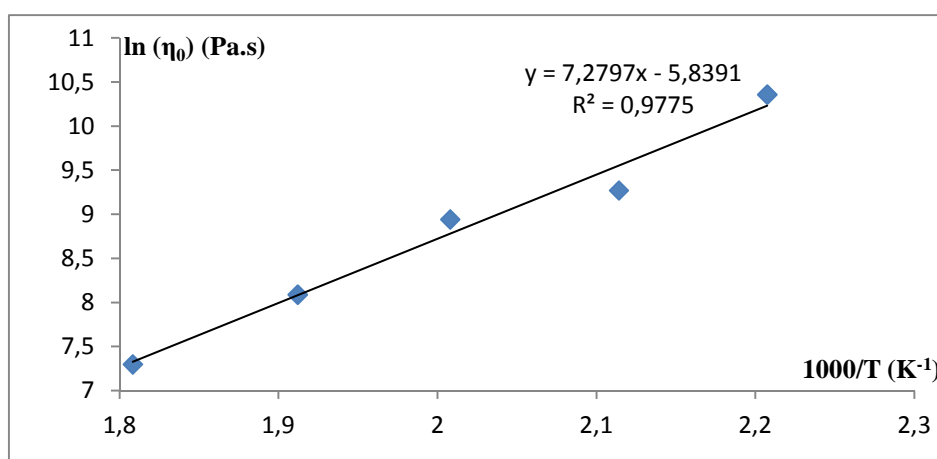


Figure 48 : $\ln(\eta_0)$ en fonction de $1000 / T$

Donc d'après cette courbe, nous pouvons déduire que la pente = $E_a/R = 7.27$.

L'énergie d'activation pour notre copolymère est donc de $60,52 \text{ kJ.mol}^{-1}$ soit $14,45 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ce qui est proche de la valeur 68 kJ.mol^{-1} annoncée dans la littérature [61].

2. Filament de cuivre (électrode interne)

Comme expliqué dans le chapitre 1, le développement des capteurs / effecteurs nécessite l'instrumentation des composites filamentaires avec deux électrodes indispensables pour la polarisation et la détection de variation de charges aux bornes du capteur pendant son utilisation. L'une des deux électrodes sera obtenue par co-extrusion lors du filage. En effet, elle sera intégrée directement dans le corps copolymère. Nous l'appellerons électrode interne.

Comme électrode interne, nous avons choisi un mono-filament de cuivre produit par la société Goodfellow dont les caractéristiques sont données dans le tableau 7.

Tableau 7 : Caractéristiques du filament de cuivre

Etat	Recuit
Pureté (%)	99,9
Diamètre (μm)	75
Densité à 20°C (g.cm^{-3})	8,96
Point d'ébullition ($^\circ\text{C}$)	2567
Point de fusion ($^\circ\text{C}$)	1083
Conductivité thermique de 0 à 100°C ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	401
Résistivité à 20°C ($\mu\text{Ohm.cm}$)	1,69
Résistance à la traction (MPa)	224
Tension de fluage (MPa)	54

Dans le but d'une analyse complète des matériaux utilisés nous avons effectué des mesures de diamètre, de titre ainsi que des tests de traction mécanique qui serviront à valider les informations données par le fabricant du mono filament mais également à analyser des composites filamentaires que nous développeront dans la suite de ces travaux.

2.1. Mesure du diamètre

La mesure de diamètre du filament de cuivre a été effectuée grâce à des clichés obtenus par microscopie électronique à balayage (MEB). Les clichés obtenus ont été exploités pour remonter au diamètre du mono filament. Les clichés ont été pris pour 30 échantillons et les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 8.

Tableau 8 : Valeur expérimental du diamètre du mono filament de cuivre

Filament	cuivre
Nombre de mesures	30
Diamètre Moyen (μm)	74,9
Ecart type	1,14
CV%	1,52

Nous remarquons que le diamètre mesuré est pratiquement le même que celui annoncé par le fabricant.

2.2. Mesure du titre

En textile, le titre (ou masse linéique) des filaments est un paramètre important. Il correspond à la masse (M) d'une longueur de fil (L) et s'exprime en (Tex). Ce paramètre est défini par les deux relations suivantes :

$$T = 1000 \frac{M}{L} \quad (\text{Eq. 50})$$

Et

$$T = 1000 * \rho * S = 1000 * \rho * \pi * r^2 \quad (\text{Eq. 51})$$

Avec :

- T : Le titre ou masse linéique en (tex)
- M : La masse de l'échantillon en (g)
- L : La longueur de l'échantillon (m)
- ρ : La masse volumique du matériau en ($g \cdot cm^{-3}$) ou ($kg \cdot m^{-3}$)
- S : La section du filament = πr^2 en (m^2 ou cm^2) où r est le rayon du filament

2.2.1. Mesure expérimentale

L'évaluation expérimentale du titre a été réalisée par la méthode gravimétrique. Le principe de cette méthode consiste à couper des tronçons de filaments d'une longueur précise et à les peser. Le tableau 9 présente la moyenne obtenue pour une mesure du titre effectuée sur 30 échantillons.

Tableau 9 : Mesure du titre du mono filament de cuivre

Filament	cuivre
Nombre de mesures	30
Titre Moyen (tex)	36
Ecart type	0,87
CV%	2,42

2.2.2. Calcul théorique

Pour vérifier la valeur expérimentale de 36 tex, nous avons effectué un calcul théorique du titre du mono filament de cuivre.

Avec,

$$\rho_{\text{cuivre}} = 8,96 \text{ g.cm}^{-3}$$

Et un diamètre moyen (mesure expérimentale) du filament de cuivre = 74,9 μm

L'équation 51, donne :

$$T = 1000 * 8,96 * 100 * \pi * (37,45 * 10^{-4})^2$$

$$\mathbf{T_{\text{cuivre}} = 39,5 \text{ tex}}$$

Nous remarquons que la valeur expérimentale de 36 tex est proche de la valeur théorique de 39,5 tex avec un écart d'environ 9%.

2.3. Test de traction

2.3.1. Principe

Cet essai destructif consiste à soumettre une éprouvette (un filament) à une déformation unidirectionnelle avec une vitesse de sollicitation constante. La réponse du matériau à cette déformation est présentée sous forme de courbe contrainte en fonction de la déformation.

Avec σ_R la contrainte à la rupture, c'est la contrainte nominale qui se calcule en faisant le rapport de la force de rupture F_R par la section initiale S_0 du filament :

$$\sigma_R = \frac{F_R}{S_0}; \left(\frac{N}{mm^2} \text{ ou } MPa \right) \quad (Eq. 52)$$

ε_R , la déformation à la rupture, qui est le rapport de l'allongement à la rupture Δl par la longueur initiale de l'éprouvette l_0 :

$$\varepsilon_R = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (Eq. 53)$$

Le module de Young E, ou bien le module initial correspond à la pente de la partie élastique linéaire de la courbe contrainte-déformation :

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon}; \left(\frac{N}{mm^2} \text{ ou } MPa \right) \quad (Eq. 54)$$

L'énergie spécifique à la rupture correspond à :

$$W = \frac{1}{2} \varepsilon_R \times \sigma_R; (\text{joules}) \quad (Eq. 55)$$

2.3.2. Essais expérimentaux

Les essais de traction ont été réalisés sur un dynamomètre MTS-Lhomargy 100 M piloté par le logiciel Testwork4 (figure 49). Le temps de rupture étant fixé à 20 s \pm 3 (suivant la norme NF-G07-002 [75]), la distance entre pinces a été fixée à 25 cm et une pré-tension de 0.5 cN/tex a été appliquée aux filaments. Nous avons utilisé un capteur de force de 10 N.



Figure 49 : Photographie Machine de tests de traction MTS 100 M

Pour pouvoir comparer les mesures, tous les essais ont été réalisés conformément à la norme NF G 00-003 [76] à une température de $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ et $65\% \pm 2\%$ d'humidité relative. Les essais pour lesquels la rupture se localise au niveau des pinces ont été éliminés.

Les essais ont été réalisés sur un ensemble de 30 échantillons (Annexe II) dans les conditions et selon les normes citées précédemment. Le tableau 10 présente un récapitulatif des moyennes obtenues ainsi qu'un exemple de courbe contrainte/déformation donnée dans la figure 50.

Tableau 10 : Récapitulatif des tests de traction sur filament de cuivre

	Diamètre (μm)	F_R (N)	σ_R (MPa)	Déformation	E (GPa)
Moyenne	74,93	1	232	0,2	47
Ecart type	1,14	0	7	0,02	6,52
CV%	1,52	0,47	3,1	9,75	13,37

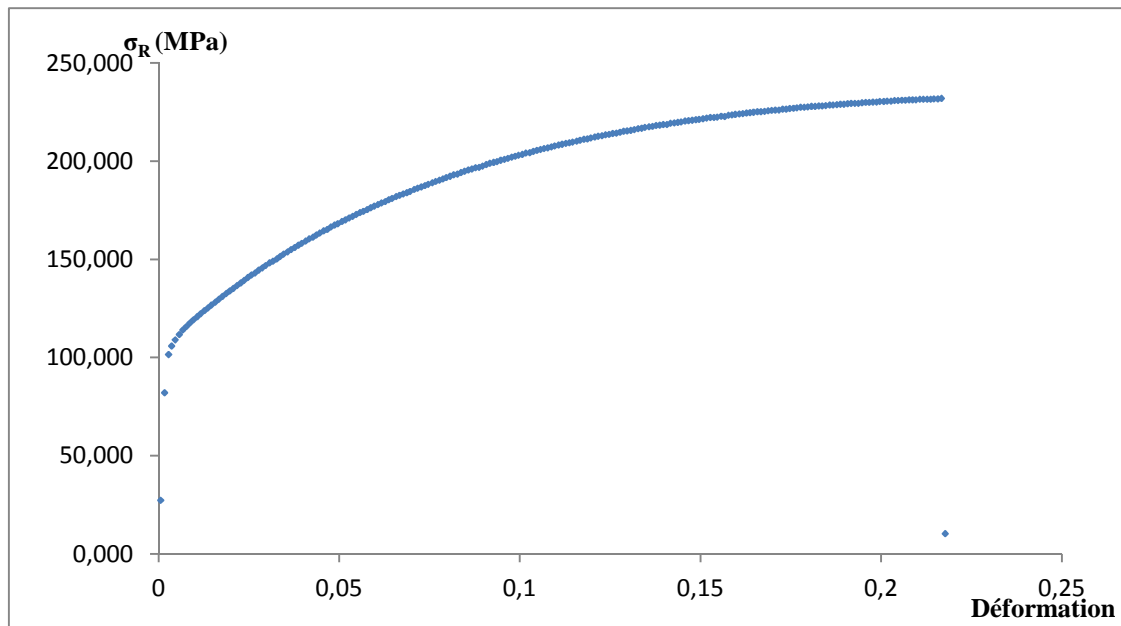


Figure 50 : Exemple de courbe contrainte / déformation pour un filament de cuivre

La courbe obtenue montre un comportement ductile pour de mono filament de cuivre

La valeur de la résistance à la traction obtenue expérimentalement, $\sigma_R = 232$ MPa, est proche de la valeur annoncée par le fabricant du filament de cuivre avec un écart de 3,5% (tableau 7) où $\sigma_R = 224$ MPa.

3. Conclusion

Ce chapitre nous a permis d'étudier et de caractériser les matériaux que nous utiliserons pour le développement des composites filamenteux. L'étude thermique et rhéologique effectuées sur le copolymère de P(VDF₇₀-TrFE₃₀) nous permettront d'optimiser le réglage de la machine de filage pour produire un composite ayant les propriétés mécaniques et dimensionnelles souhaitées. Les caractéristiques mécaniques et le diamètre du filament de cuivre donnés par le fabricant (Goodfellow) ont été vérifiés expérimentalement.

Dans le chapitre suivant nous utiliserons ces matériaux pour le développement des composites ainsi que les différentes techniques de caractérisation et de mesures pour les caractériser.

Chapitre 3 : Développement du filament composite à base de $P(VDF_{70}-TrFE_{30})$

I. Introduction

Comme nous l'avons expliqué précédemment, la première étape de ce projet est le développement des capteurs / effecteurs filaires de faibles diamètres. Les composites filaires (figure 51) seront constitués d'une âme conductrice en mono-filament de cuivre qui jouera le rôle de l'électrode interne, d'une matrice copolymère piézoélectrique en $P(VDF_{70}-TrFE_{30})$ pour le corps du composite et d'une couche externe conductrice qui sera utilisée comme électrode externe. Les filaments à développer doivent répondre à des exigences de dimension (diamètre $< 300 \mu\text{m}$) afin de pouvoir les intégrer par la suite dans différentes structures textiles sans gêner leurs fonctionnements ou leurs processus d'obtention (tissage, tricotage,...etc). Pour développer ces composites filaires nous utilisons le filage par voie fondue.

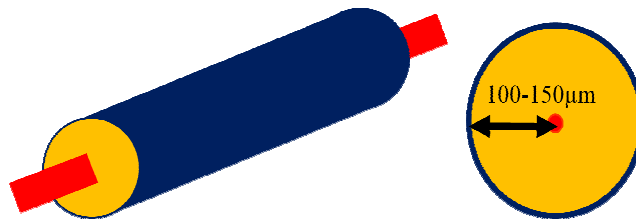


Figure 51 : Illustration du composite filaire à développer

II. Matériel utilisé (machine de filage par voie fondue)

1. Présentation de la machine de filage

Nous disposons au sein du LPMT d'une machine de filage de laboratoire (FILATECH) (Figure 52) qui a été conçue et fabriquée au sein de la société MATERIAU INGENIERIE. Cette machine permet de filer de petites quantités de matière première (polymère). La fonction de base de la machine consiste à filer et à bobiner des monofilaments continus par extrusion de polymères sous forme de granulés. Elle permet notamment la fabrication de filaments polymères thermoplastiques comme le polypropylène, le polyamide, le polyacrylonitrile, ainsi que de filaments minéraux tels que les verres.

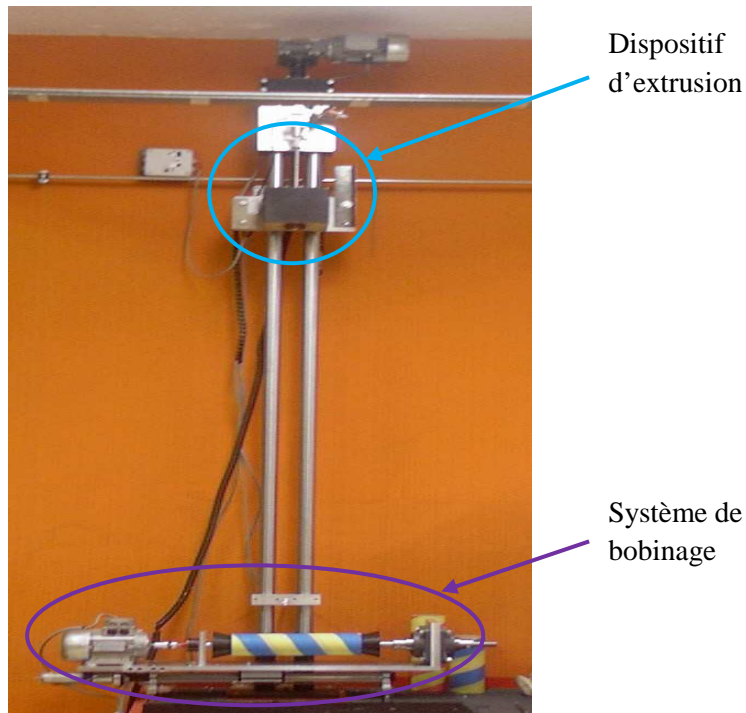


Figure 52 : Photographie de la machine de filage FILATECH

Le principe de cette machine (figure 53) consiste à chauffer les granulés du copolymère dans un four avant de les extruder pour obtenir un jonc qui sera étiré et refroidi par la suite pour obtenir un filament orienté avec un diamètre défini.

Cette machine présente un inconvénient qui oblige à produire des filaments continus mono-composants. Cependant d'autres travaux [77] au sein du laboratoire ont permis de mettre en place un système permettant d'alimenter la machine avec une âme qui sera intégrée à l'intérieur du corps polymère, ce qui permettra de produire des composites filamentaires.

Pour notre étude, nous essayerons d'utiliser et de perfectionner ce système afin d'introduire l'âme de cuivre (électrode interne) à l'intérieur de la matrice de P(VDF₇₀-TrFE₃₀).

Notre choix s'est porté sur cette technique car en sortie de filage notre machine nous permet d'étirer le filament obtenu. Ceci nous donnera la possibilité d'affiner le diamètre de nos composites et d'améliorer leurs propriétés mécaniques tout en augmentant la cristallinité de la partie copolymère qui représente un paramètre très important (chapitre 2) dans le processus de polarisation des capteurs / effecteurs.

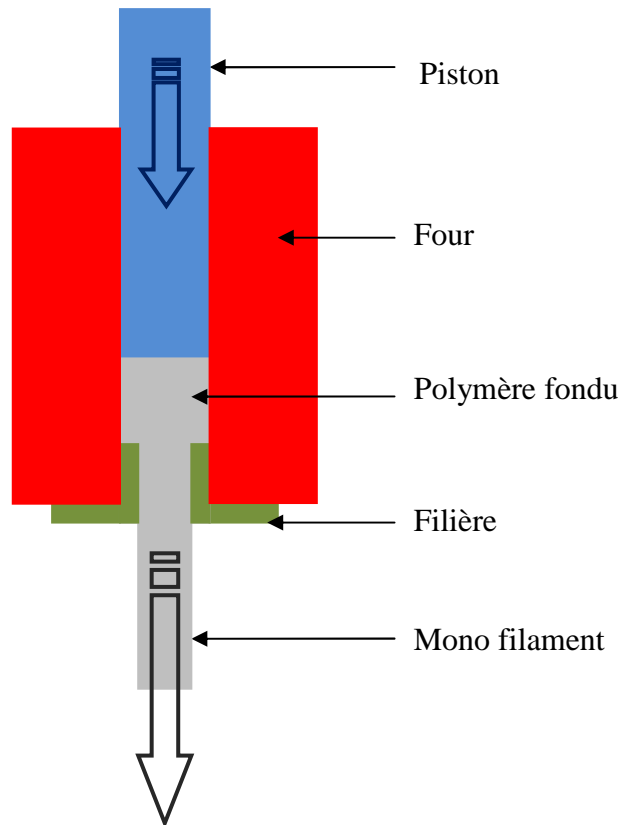


Figure 53 : Schéma de principe de la machine de filage FILATECH

La composition de cette machine de laboratoire peut être considérée comme trois parties séparées mécaniquement :

- La tête de filage (dispositif d'extrusion)
- Le système de bobinage
- Le système de pilotage

1.1. La tête de filage

Ce dispositif est constitué d'un four qui sert à chauffer le polymère à extruder, ainsi que d'un système de guidage du piston qui va exercer une force d'extrusion sur le polymère (figure 54). Tout le système est relié à la partie commande via un ensemble de capteurs qui permettent l'acquisition d'un certain nombre d'informations telles que la température du four, la vitesse de déplacement du piston et la force appliquée sur le polymère.

Les caractéristiques techniques de la partie extrusion sont :

- Une vitesse d'extrusion (descente du piston) : $3 < V < 400$ mm/min
- Une vitesse de réinitialisation (mise à zéro de la position du piston) : 200 mm/min (constante)

- Des filières interchangeables : (diamètre de filage) 1 ou 2 mm
- Un capteur de force (moyen de contrôle pour ne pas dépasser une pression limite dans le cas où le piston est mal engagé dans le four)
- Un capteur de position (donne la position du piston à l'intérieur du four)

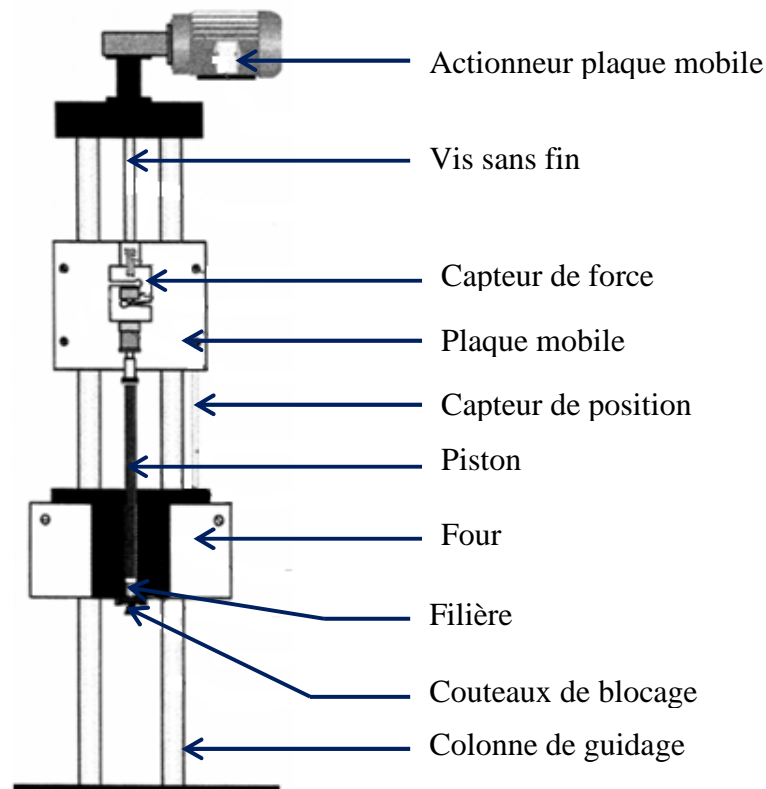


Figure 54 : Schéma de la partie extrusion

1.2. Le système de bobinage

Il s'agit d'un système qui est complètement indépendant du système de filage. Il sert à étirer le filament produit puis à le stoker (bobiner). Ce dispositif est placé sur le plan de travail en dessous du four à une distance d'un mètre. En plus de la rotation, le système de bobinage translate perpendiculairement par rapport à l'axe du four permettant ainsi d'avoir des spires espacées les unes des autres et de réaliser l'opération de trancanage (figure 55).

Les caractéristiques techniques de la partie bobinage sont :

- Une vitesse de rotation de la bobine : 10 à 100 tr/min
- Une vitesse de trancanage (bobinage spire par spire) : 4 à 10 mm/min
- Un diamètre de bobine supporté : 55 à 95 mm (bobine de travail 80 mm)

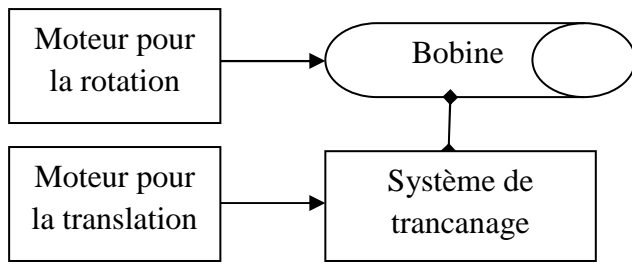


Figure 55 : Système de bobinage

1.3. Le système de pilotage informatique

La partie informatique permet de gérer à la fois le système d’extrusion et le système de bobinage. En effet, c’est un moyen d’acquisition des informations récoltées par les différents capteurs de positions, de forces et de températures. Il permet également le pilotage des différents organes (piston, vitesse de bobinage, etc.).

Une interface visuelle (figure 56) ainsi qu’un logiciel informatique permettent l’affichage des différents états des capteurs et leurs ajustements selon les expériences, ce qui fait de cette machine un très bon outil de recherche.

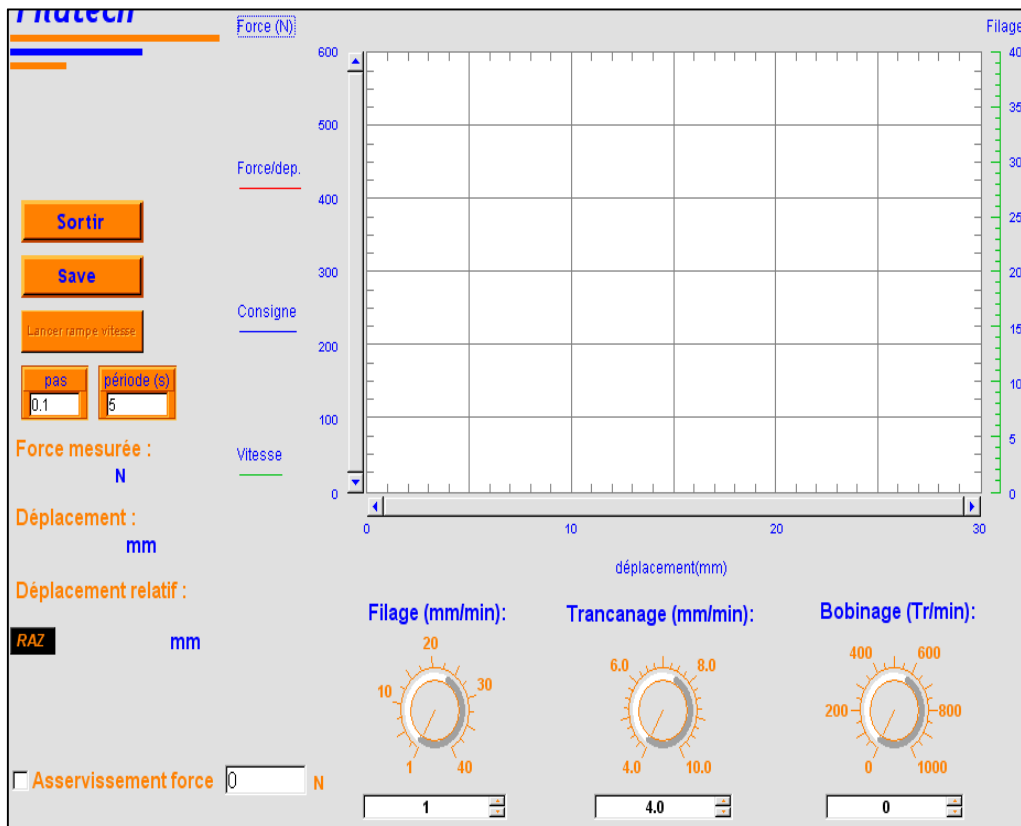


Figure 56 : Capture d’écran du logiciel de Filage

III. Mise au point du composite

1. Développement de mono filament de P(VDF₇₀-TrFE₃₀)

1.1. Mise au point du mono filament

Avant de produire le composite à base de P(VDF₇₀-TrFE₃₀) et de mono filament de cuivre, nous avons commencé par produire un mono filament de P(VDF₇₀-TrFE₃₀) (figure 57). Le but de ces essais était de déterminer les conditions de température, de vitesse de descente du piston, le diamètre de filière et la vitesse de bobinage les plus adéquates pour obtenir un filament régulier ayant un diamètre le plus petit possible.

Pour faire cet essai nous avons fixé la température du four à 300°C, un temps de séjour de 5 min, une vitesse de descente du piston à 5 mm/min, une filière d'un diamètre d'1 ou 2 mm et une vitesse de bobinage variable afin de déterminer les limites de la machine de point de vue diamètre filament à produire.

Ces essais nous ont permis de produire des filaments continus d'un diamètre minimal d'environ 150 µm (avec une filière d'un diamètre d'1 mm et un étirage de 10).

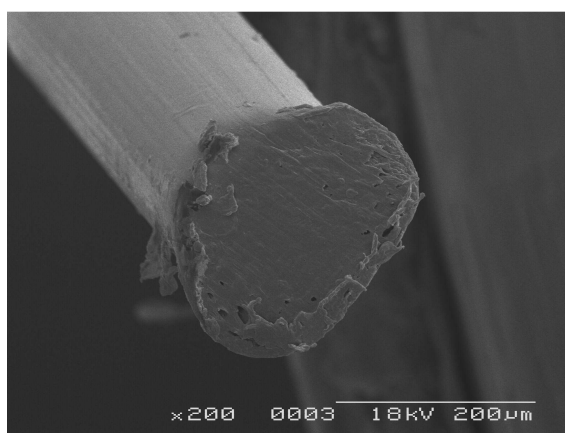


Figure 57 : Schémas MEB d'un mono filament de P(VDF₇₀-TrFE₃₀) avec un diamètre d'environ 250 µm

1.2. Caractérisation du mono filament de P(VDF₇₀-TrFE₃₀)

1.2.1. Mesure du diamètre

La mesure du diamètre du mono filament de P(VDF₇₀-TrFE₃₀) a été effectuée grâce à des clichés obtenus par microscopie électronique à balayage (MEB). Les clichés obtenus ont été exploités pour remonter au diamètre du mono filament de cuivre. Les clichés ont été pris

pour 40 échantillons (10 x 4 étirage différents) et les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 11.

Tableau 11 : Valeur expérimentale du diamètre du mono filament de P(VDF₇₀-TrFE₃₀)

Filament	P(VDF ₇₀ -TrFE ₃₀)
Nombre de mesures	40
Diamètre Moyen (µm)	230,7
Ecart type	39,24
CV%	17,15

Tableau 12 : Valeur expérimentale du diamètre du mono filament de P(VDF₇₀-TrFE₃₀) en fonction des différentes productions

Filament	P(VDF ₇₀ -TrFE ₃₀)			
N° de production	1	2	3	4
Nombre de mesures	10			
Diamètre Moyen (µm)	264	172	239,5	248
Ecart type	20,66	7,89	19,50	7,89
CV(%)	7,82	4,59	8,14	3,18

D'après le tableau 11, il semble que nos filaments de P(VDF₇₀-TrFE₃₀) soient irréguliers en terme de section puisque la valeur de CV% est de 17,15%. Cette irrégularité est due au fait que pour les mesures de diamètre la moyenne a été calculée pour un mélange de différentes productions (échantillons obtenus avec différents étirages). Si nous séparons les mesures en fonction des 4 différentes productions, les valeurs obtenues et données dans le tableau 12 nous montrent que pour un seul type de production le diamètre est plus régulier avec des valeurs de CV% inférieures à 9%. Pour un étirage fixe nous avons donc des productions de filaments de P(VDF₇₀-TrFE₃₀) avec un diamètre régulier.

1.2.2. Mesure du titre

1.2.2.1. Mesure expérimentale

Comme dans le cas de la mesure du titre pour le mono filament de cuivre, nous utilisons la méthode gravimétrique pour la mesure expérimentale. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 13. Ils présentent la moyenne pour 30 échantillons mesurés.

Tableau 13 : Mesure du titre du mono filament de P(VDF₇₀-TrFE₃₀)

Filament	P(VDF ₇₀ -TrFE ₃₀)
Nombre de mesures	30
Titre Moyen (tex)	76,9
Ecart type	14,54
CV(%)	18,92

Comme nous l'avons expliqué précédemment pour la régularité du diamètre, étant donné que les mesures sont effectuées sur des échantillons appartenant à des productions différentes, nous obtenons un CV% élevé.

1.2.2.2. Calcul théorique

Pour vérifier la valeur expérimentale de 76,9 tex, nous avons effectué un calcul théorique du titre du mono filament de P(VDF₇₀-TrFE₃₀).

Avec,

$$\rho_{P(VDF-TrFE)} = 1,9 \text{ g.cm}^{-3}$$

Et un diamètre moyen (mesure expérimentale) du filament de P(VDF₇₀-TrFE₃₀) = 236,8 μm

Donc d'après l'équation 51

$$T = 1000 * 1,9 * 10^6 * \pi * (118,4 * 10^{-6})^2$$

$$T_{P(VDF-TrFE)} = \mathbf{83,7tex}$$

Nous remarquons un écart de 8% entre la valeur expérimentale de 76,9 tex et la valeur théorique de 83,7 tex. Cette différence doit être due à l'irrégularité en section des échantillons testés.

1.2.3. Essais de traction simple

Les mesures ont été effectuées sur un ensemble de 40 échantillons (4 x 10) appartenant à 4 productions de diamètres différents (Annexe II) et dans les mêmes conditions que les tests de traction effectués sur le mono filament de cuivre. Ci-dessous dans le tableau 14 un récapitulatif des moyennes obtenues ainsi qu'un exemple de courbe contrainte/déformation dans la figure 58.

Tableau 14 : Récapitulatif des tests de traction sur filament de copolymère P(VDF₇₀-TrFE₃₀)

	Diamètre (μm)	F _R (N)	σ _R (MPa)	Déformation	E (GPa)
Moyenne	230,7	2,4	61,7	0,5	1,2
Ecart type	38,46	0,37	16,74	0,08	0,22
CV (%)	16,66	15,18	27,1	15,51	18,44

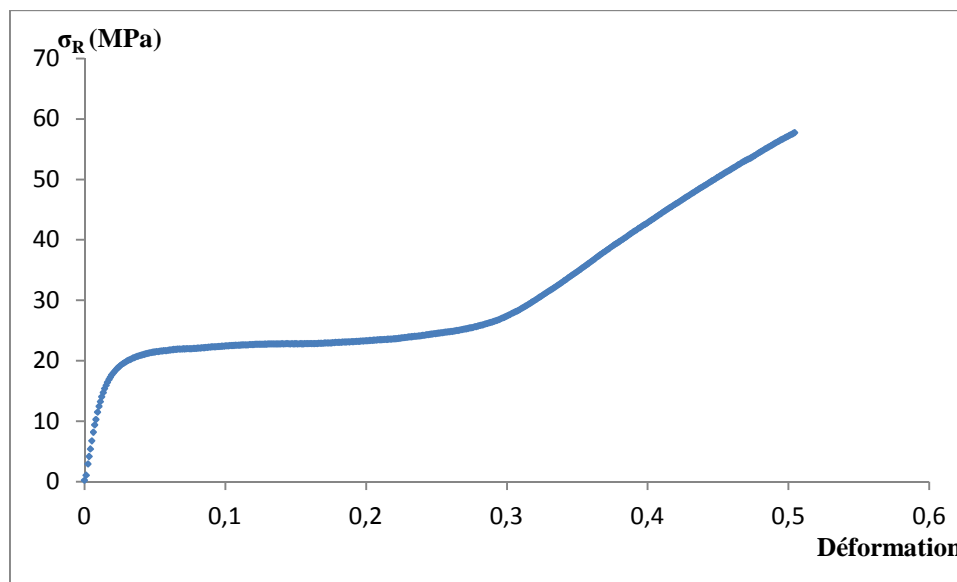


Figure 58 : Exemple de courbe contrainte en fonction de la déformation pour un filament de copolymère P(VDF₇₀-TrFE₃₀)

Le filament de P(VDF₇₀-TrFE₃₀) réagit comme un matériau partiellement étiré. En effet, nous pouvons très clairement identifier une zone de réorganisation de la structure avant une augmentation de la contrainte jusqu'à la rupture.

La valeur moyenne du module de Young ($E = 1,2 \text{ GPa}$) pour les tests de traction réalisés sur les monofilaments de P(VDF₇₀-TrFE₃₀) est très proche de la valeur donnée par le fabricant du copolymère (tableau 3) qui annonce un module de Young ($E = 1 \pm 0,2 \text{ GPa}$).

2. Développement du composite (problèmes rencontrés et solutions adoptées)

2.1. Centrage du filament

Comme expliqué précédemment, notre machine de filage nous permet seulement de produire du mono filament continu. La production de ce mono filament, est réalisée à l'aide de granulés qui, une fois placés dans le four, fondent et sont extrudés sous forme de jonc à l'aide d'un piston. Ce jonc polymère subit alors un étirage mécanique et un refroidissement qui conditionnent les propriétés mécaniques et les dimensions du mono filament.

Des travaux antérieurs au sein du laboratoire [77] ont permis d'apporter des modifications sur la machine de filage permettant d'obtenir des filaments composites (un polymère avec une âme filamentaire). Il s'agit de faire passer cette âme à l'intérieur du piston et de tirer sur l'ensemble polymère-âme pour obtenir le composite. Pour cela un nouveau système de délivrance a été développé et installé à l'entrée de la machine permettant de fournir l'âme filamentaire (figure 59). Une autre modification a également été effectuée sur le piston pour permettre le passage de l'âme métallique à travers.

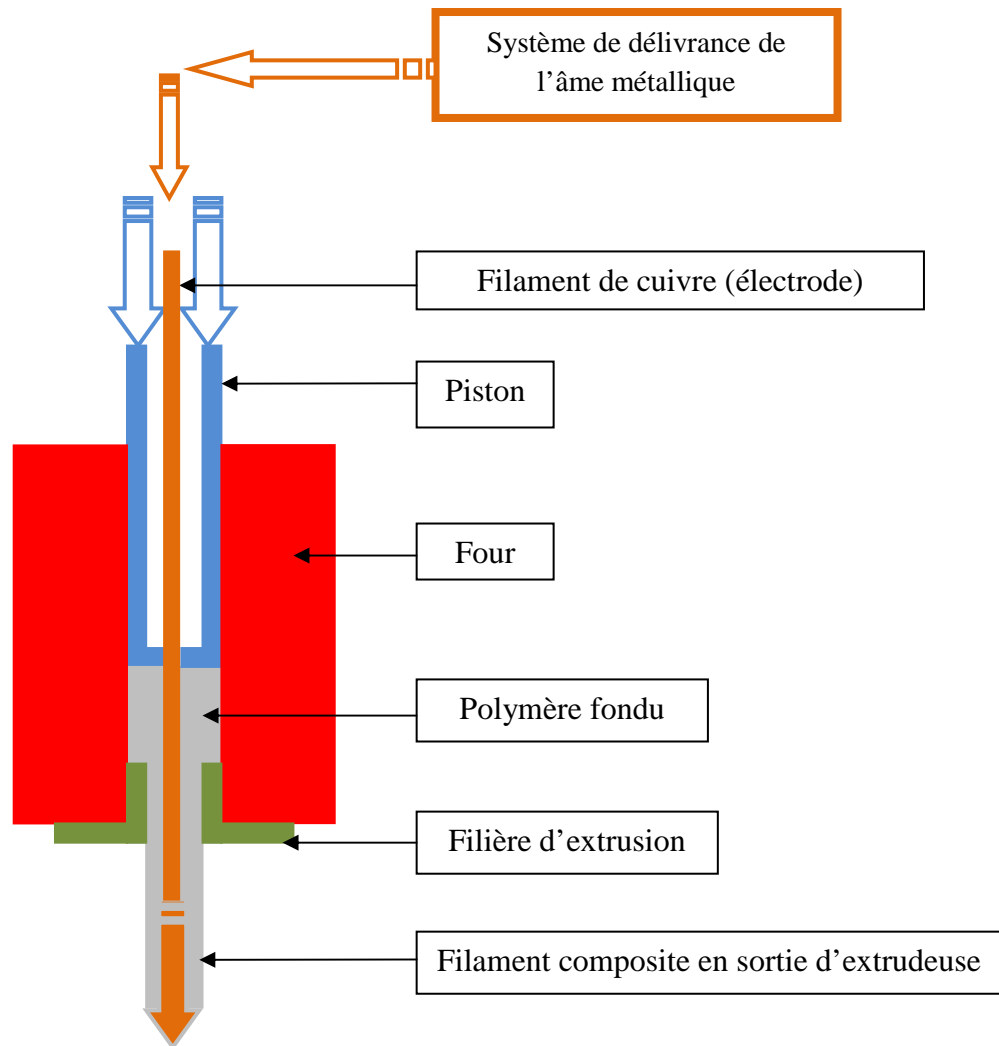


Figure 59 : Schéma de principe de la machine de filage après modifications

Ces modifications ont permis de produire des composite PET / cuivre [78], validant ainsi le principe mais non pas le produit obtenu. En effet, le composite produit d'un diamètre d'environ 250 μm présentait des irrégularités au niveau de la structure. Il s'est avéré que lors de la production il n'y avait aucun moyen de maîtriser la position (le centrage) de l'âme métallique à l'intérieur de la matrice de polymère.

Cette irrégularité a été détectée à l'aide de clichés réalisés avec le microscope électronique de balayage (figure 60) où nous pouvons voir très clairement un mauvais centrage du cuivre dans la matrice de polyester.

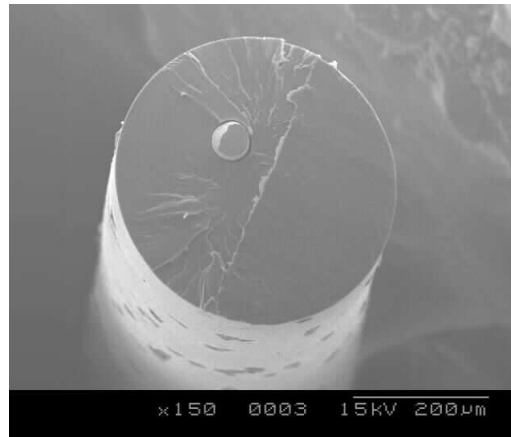


Figure 60 : Coupe transversale d'un composite PET / cuivre avec un défaut de centrage

Il était donc nécessaire de trouver une solution pour éviter ce défaut de centrage, en trouvant un moyen de contrôler la position de l'âme métallique à l'intérieur du four jusqu'à la sortie de filière. En effet, étant donné le déplacement du piston à l'intérieur du four, aucune modification mécanique ni dimensionnelle n'était envisageable. Pour palier ce problème nous sommes intervenus sur la filière (figures 61 et 62) pour assurer le centrage de l'âme dans la matrice polymère

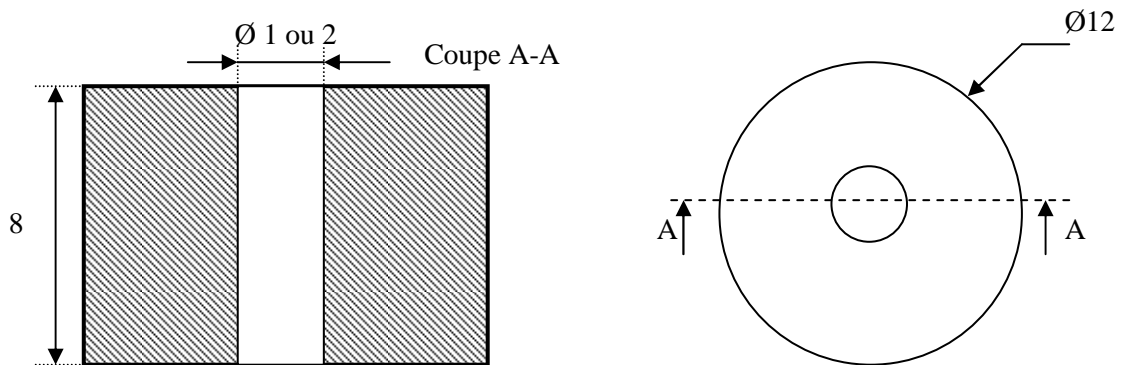


Figure 61 : Schéma de Filière avant modification

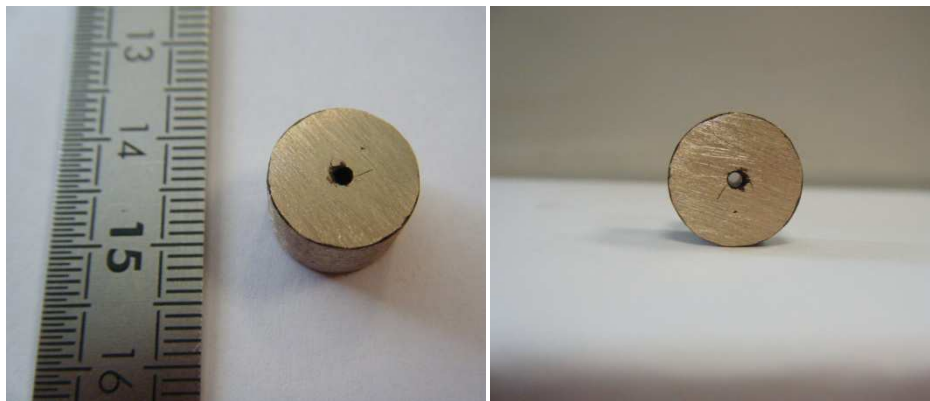


Figure 62 : Photographie de la filière avant modification

Pour pouvoir centrer l'âme métallique à l'intérieur du polymère, nous avons conçues deux nouvelles filières qui permettraient d'assurer le centrage à la sortie du four, le but étant de s'assurer qu'au niveau de la filière le centrage soit automatique sans nécessiter aucun contrôle. Pour assurer ce centrage nous avons dessiné deux filières, une mono composant et l'autre bi composants pour pouvoir comparer différentes solutions et surtout anticiper des problèmes de nettoyage avec la première solution.

La filière mono composant (figures 63-64) présente un trou de 100 μm qui recevra l'âme métallique et qui la guidera sur une distance de 2 mm. Ce trou est parfaitement coaxial et centré avec un autre trou de 2 mm d'une hauteur de 6 mm où l'ensemble polymère-âme métallique (composite) se forme dans la meilleure configuration de centrage possible (forme filière oblige).

NB : En sortie de filière le trou de 2 mm peut changer. Cela dépend du composite que nous voulons obtenir en fin de production. Nous avons choisi un trou de centrage d'un diamètre de 100 μm en sachant que notre âme métallique fera un diamètre de 75 μm maximum.

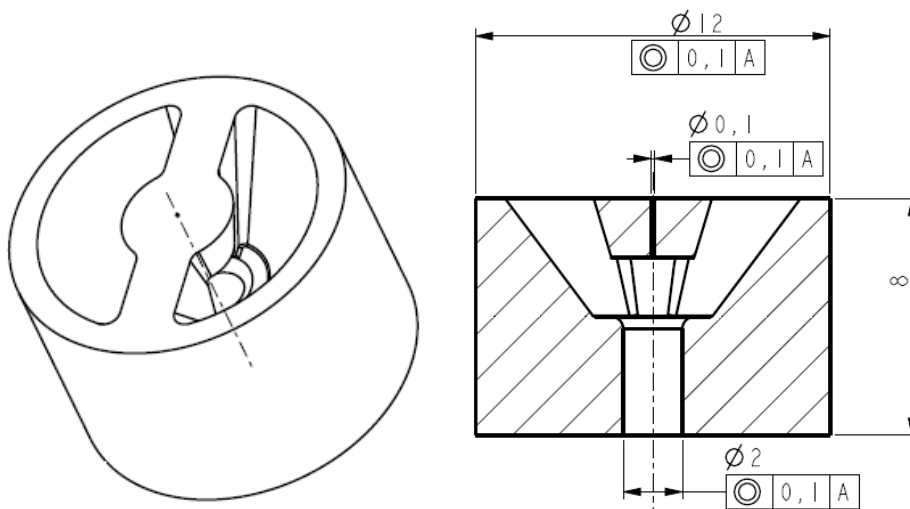


Figure 63 : Filière mono-composant

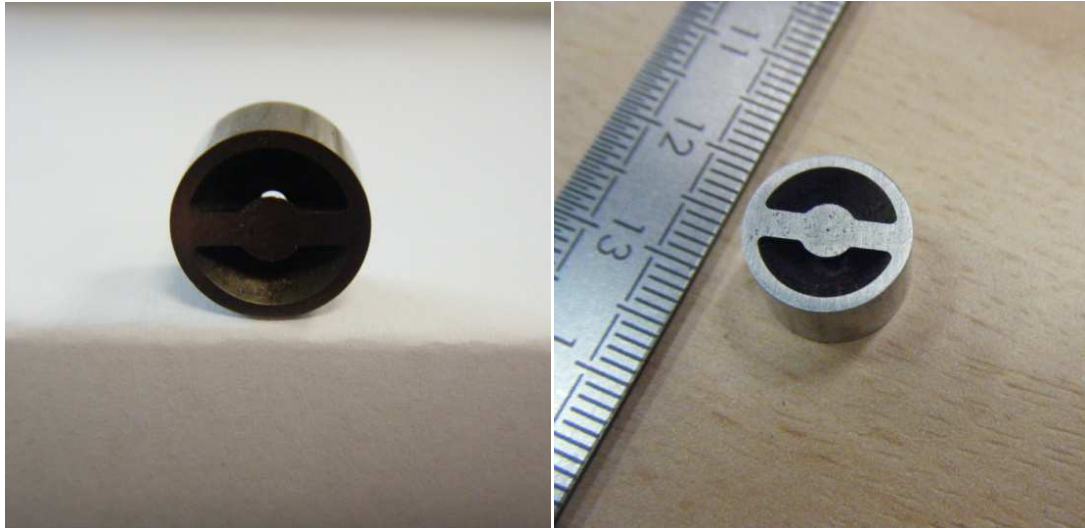


Figure 64 : Photographies filière mono-composant

La filière bi-composants a été conçue selon le même principe, avec une première partie (figure 65(a)-66) présentant un trou de 100 μm pour l'enfilage de la partie métallique et une deuxième partie (figure 65(b)-67) avec un trou choisi de 1 ou 2 mm pour former le jonc du composite.

Cette deuxième solution a été adoptée afin de faire une comparaison entre les deux filières mono et bi-composants surtout de point de vue nettoyage après production et de point de vue productivité, sachant qu'avec la filière bi-composants (figure 68-69), il nous suffit d'enlever la partie du haut et d'en ajouter une autre pour relancer un nouvel essai, alors qu'avec la filière mono composant il faut nettoyer toute la filière avant de relancer un nouvel essai.

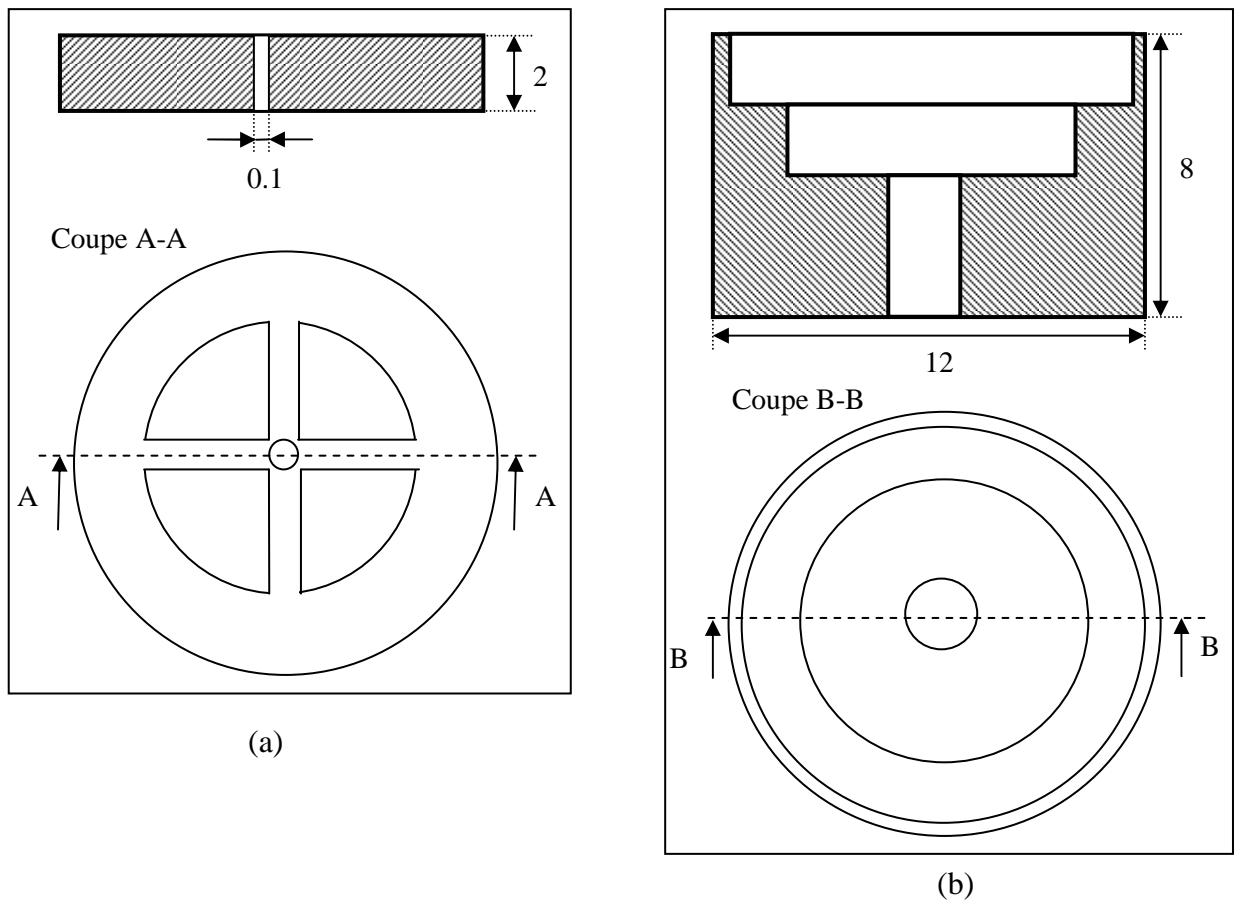


Figure 65 : Filière bi-composants en deux parties

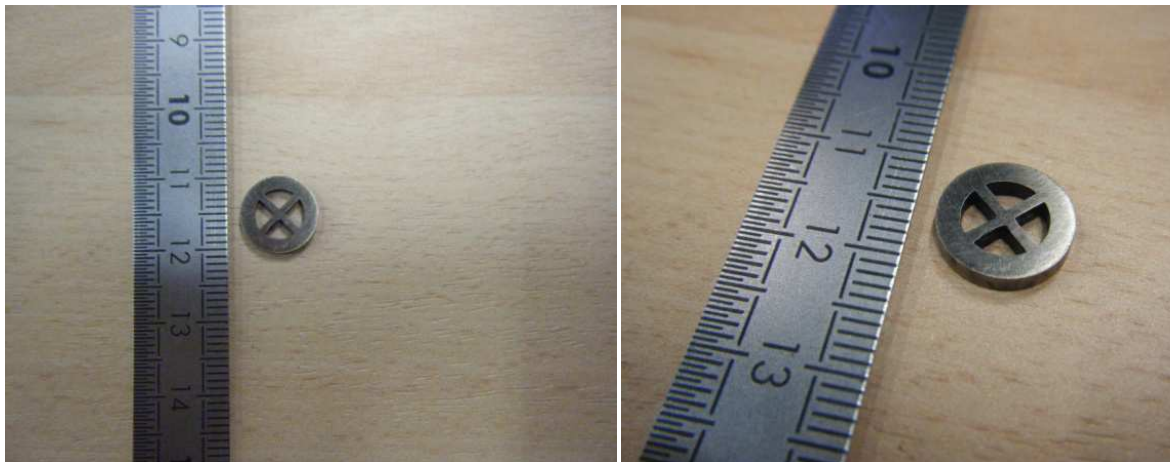


Figure 66 : Photographie partie 1 de la filière bi-composants

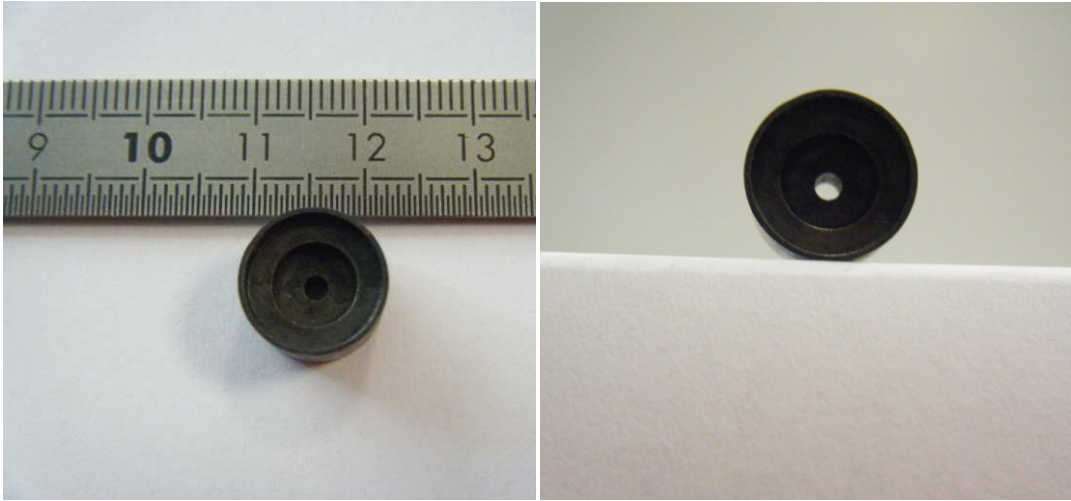


Figure 67 : Photographie partie 2 de la filière bi-composants

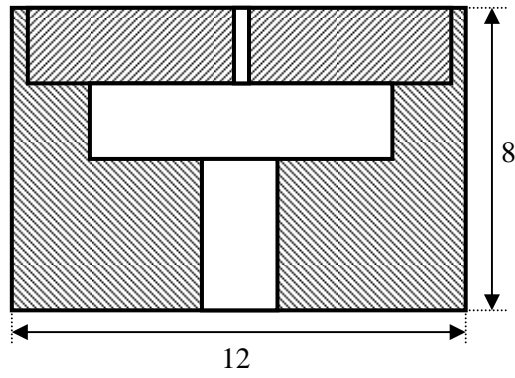


Figure 68 : Filière bi-composants après assemblage



Figure 69 : Photographie de la filière bi-composants après assemblage

Une fois l'usinage de ces pièces réalisé, nous avons produit de nouveaux composites à base de PET de chez Rhodia et d'une âme en cuivre d'un diamètre de 50 μm et d'une pureté de 99,9% de chez Goodfellow [79-80]. Le but de ce test était la vérification de l'impact des nouvelles filières sur le centrage de l'âme métallique dans la matrice polymère.

Les conditions d'essais étaient un temps de séjour de 5 min, une température de fusion de 280°C, une vitesse de descente du piston entre 10 et 100 mm/min, une filière de 1 mm de diamètre et une vitesse de bobinage de 10 m/min.

Comme nous pouvons le constater d'après le cliché MEB (figure 70) et après plusieurs essais réalisés, les composites obtenus ayant un diamètre compris entre 250 et 400 μm possèdent l'âme métallique parfaitement centrée dans la matrice polymère. Ainsi nous pouvions lancer les essais de développement de composites à base de copolymère de P(VDF₇₀-TrFE₃₀) et un mono filament de cuivre d'un diamètre de 75 μm .

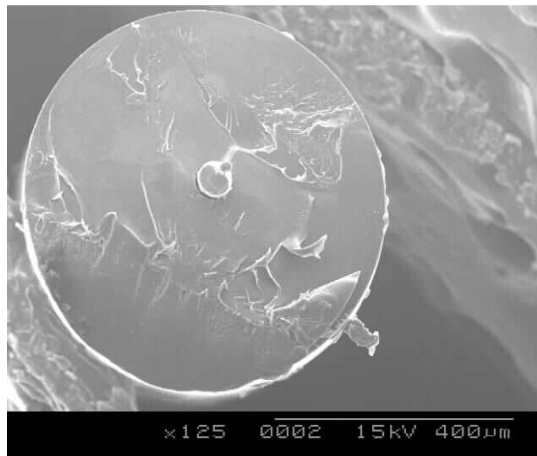


Figure 70 : Coupe transversale d'un composite Polyester/Cuivre avec un bon centrage

2.2. Blocage du cuivre dans le four

Une fois la faisabilité vérifiée pour le développement de mono filament de P(VDF₇₀-TrFE₃₀) et après avoir résolu le problème de centrage, nous commençons les essais de développement de composite (VDF₇₀-TrFE₃₀) / cuivre. La bobine de cuivre est montée sur le délivreur permettant d'alimenter la machine de filage en âme conductrice et de contrôler la tension exercée dessus. Ensuite le mono filament passe à travers le piston et à travers le four puis dans l'une des nouvelles filières (figure 64 et 69) que nous avons développées. Enfin il est attaché au système de bobinage qui assure l'appel à partir du délivreur.

Une fois le filament de cuivre installé, nous remplissons le four avec le copolymère assurant la fonction de matrice avec un temps de séjour de 5 minutes.

La vitesse de descente du piston est de 5 mm/min et la vitesse de bobinage reste variable en cours de production afin de définir la vitesse permettant d'obtenir le composite le plus fin possible, notre objectif étant d'arriver à faire un composite avec un diamètre inférieur à 300 μm .

Cet essai n'a pas été concluant puisque dès le démarrage de la descente du piston et l'activation de la rotation du système de bobinage, le mono filament de cuivre se cassait instantanément. En effet il s'est avéré que lors du remplissage du four avec les granulés de P(VDF₇₀-TrFE₃₀) le cuivre se retrouvait plaqué (coincé) contre ses parois (figure 71) fragilisant ainsi sa manipulation.

Pour résoudre ce problème nous avons essayé différentes solutions que nous expliquons ci-dessous.

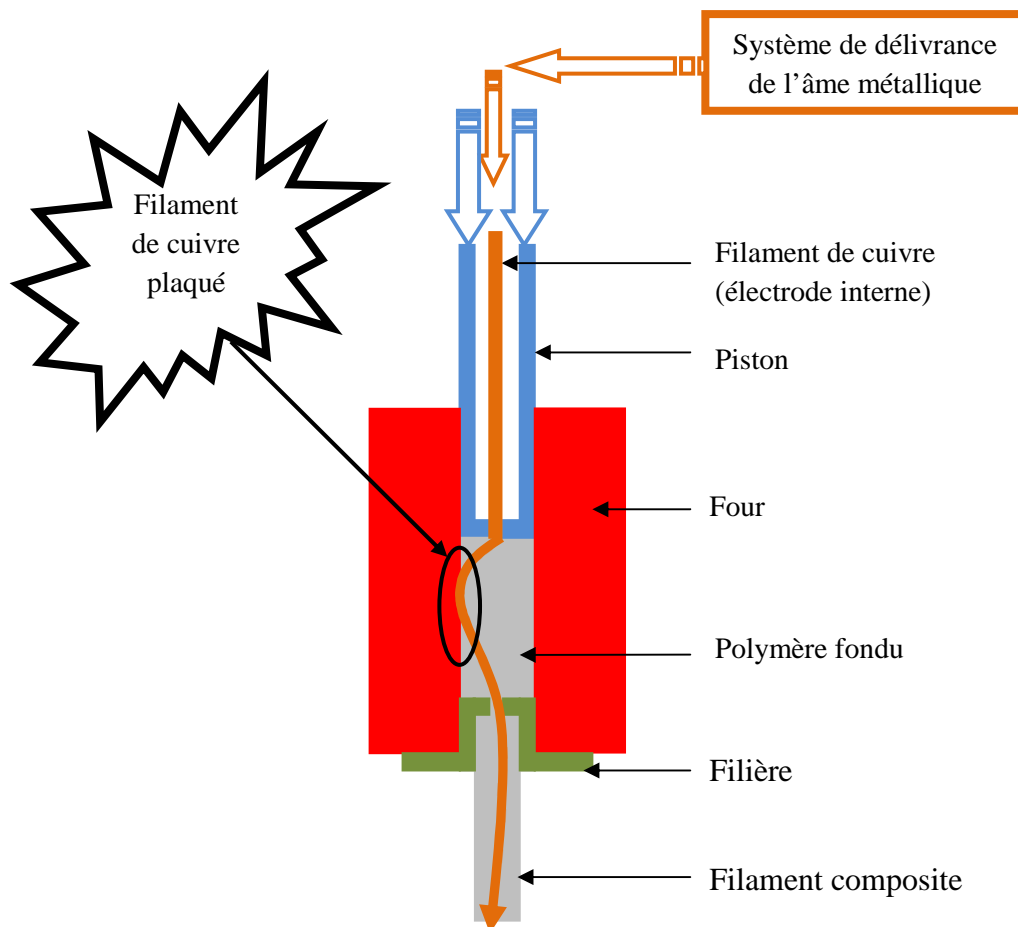


Figure 71 : Schématisation du blocage du filament de cuivre dans le four

Comme première tentative nous avons essayé de remplacer les granulés par du copolymère en poudre, ce qui nous a permis de positionner le cuivre plus facilement au centre du four avant que le polymère ne fonde. Cette solution s'est soldée par un nouvel échec dû à la poudre qui ne tenait pas dans le four et tombait instantanément à travers le trou de la filière (1 ou 2 mm).

La deuxième tentative a été effectuée en utilisant les granulés. Ce test consistait à remplir le four progressivement et en même temps à tirer continuellement le mono filament de cuivre pour le positionner et surtout créer un chemin de passage à travers le polymère fondu. Ce test s'est avéré fonctionnel, nous avons pu tirer le cuivre à travers le polymère, mais seulement pour une limite de couche copolymère fondu de 5mm. Au-delà de cette limite le cuivre se retrouvait à nouveau coincé et la force nécessaire pour le tirer à travers le copolymère était supérieur à sa force de rupture et entraînait alors sa cassure. Une telle couche de polymère étant insuffisante pour produire les composites, nous avons donc envisagé d'autres solutions pour pouvoir remplir le four et faire passer le cuivre.

Tous les essais réalisés ont permis de mettre en évidence un problème au niveau du contact cuivre / copolymère et une force de rupture du cuivre insuffisante pour le faire passer à travers le copolymère fondu avec une couche supérieur à 5 mm. La solution qu'il fallait envisager devait permettre d'éviter un contact de plus que 5 mm entre le cuivre et le copolymère. Cette hypothèse impliquait la nécessité de faire une modification mécanique à l'intérieur du four qui permettrait d'éviter tout contact entre l'âme en cuivre et le copolymère.

Pour résoudre ce problème nous avons imaginé un tube mince d'un diamètre interne de 500 μm et un diamètre externe d'1 mm pour faire passer le filament de cuivre au milieu du four (figure 72) sans gêner la descente du piston. Nous avons donc été obligés de remodifier la sortie du piston en faisant un trou d'1,1 mm, ce qui permettrait au tube d'y rentrer pendant la descente. Pour jouer le rôle du tube mince, nous avons choisi une aiguille d'un diamètre externe d'1 mm (figure 73). Le glissement du tube dans le piston et le fonctionnement ont été vérifiés et approuvés à vide (sans copolymère).

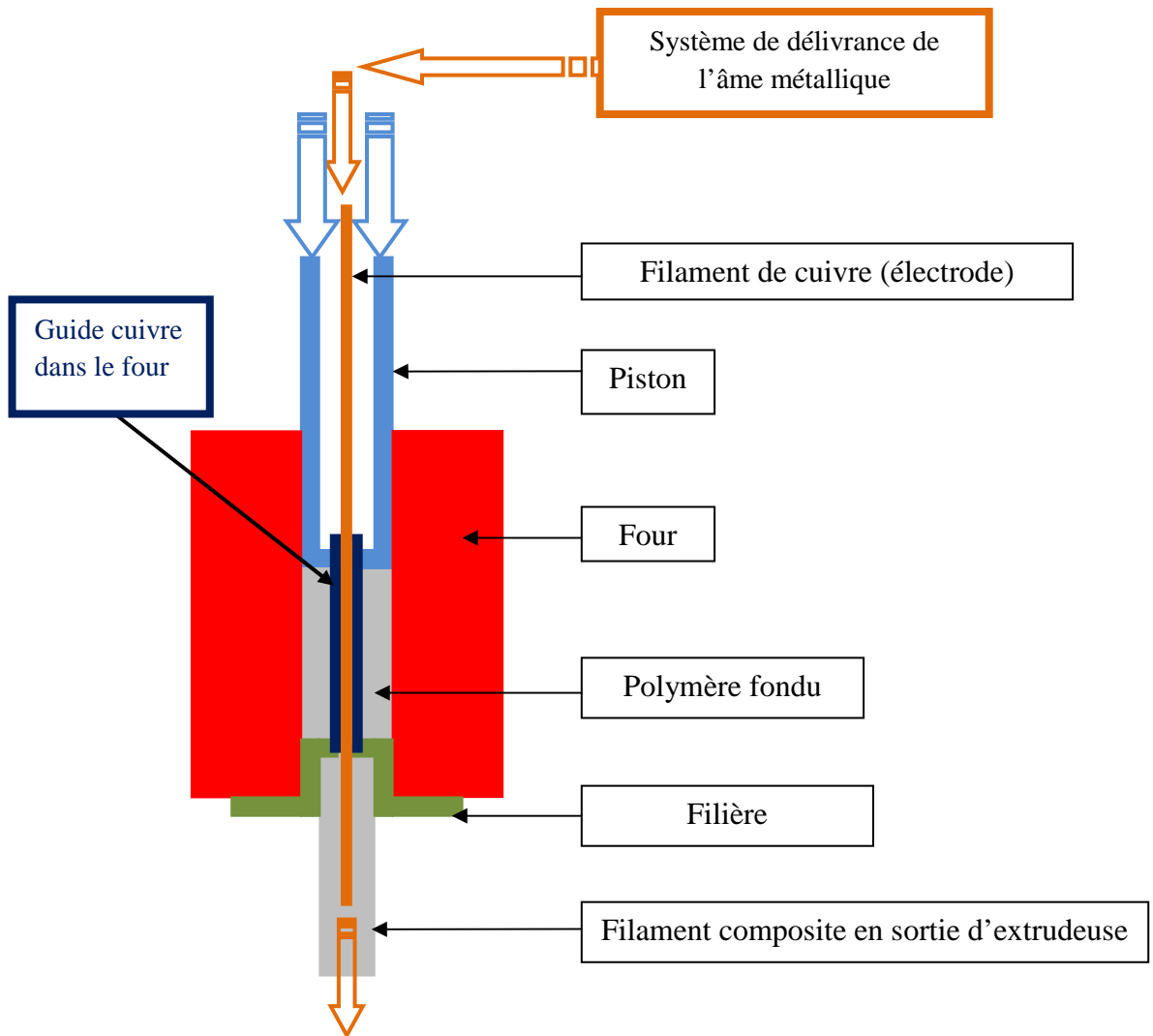


Figure 72 : Schéma du principe de filage après les dernières modifications

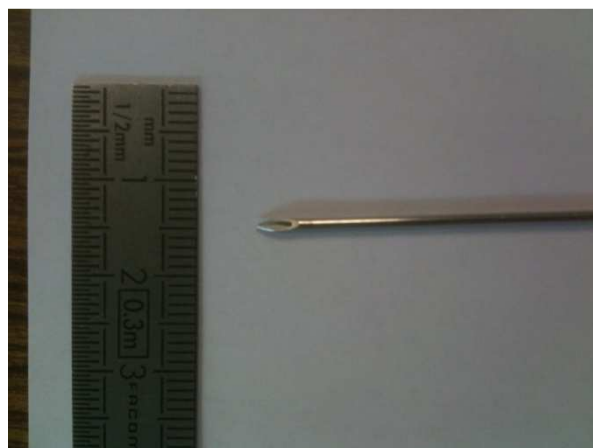


Figure 73 : Aiguille utilisée pour le passage du filament de cuivre à travers le four

Cette dernière modification a permis de résoudre le problème de filage du composite. De ce fait, nous avons réussi à produire des composites d'un diamètre final inférieur à 300 μm . Les composites ont été produit avec les filières d'1 mm de diamètre Ci-dessous dans les

figure 74 et 75 des clichés MEB permettant de voir le bon centrage du cuivre dans la matrice de P(VDF₇₀-TrFE₃₀) et un bon état de surface externe.

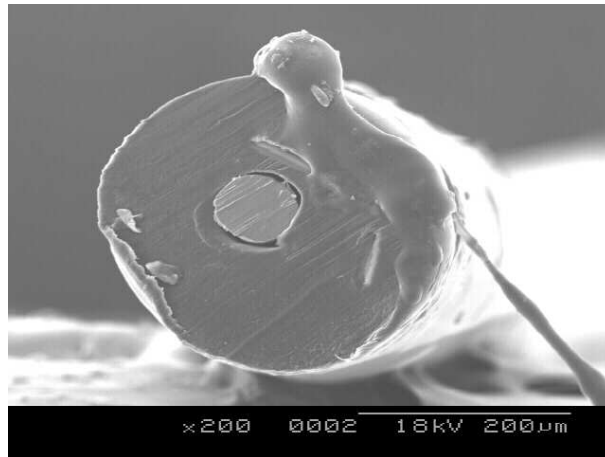


Figure 74 : Cliché MEB d'une coupe transversal d'un composite P(VDF₇₀-TrFE₃₀) / cuivre

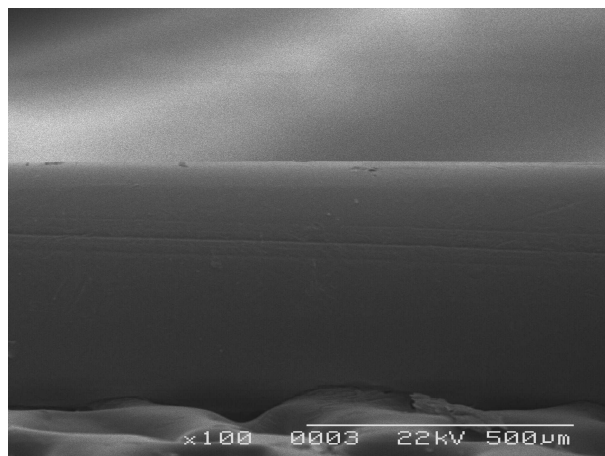


Figure 75 : Cliché MEB de la surface externe d'un composite P(VDF₇₀-TrFE₃₀) / cuivre

3. Réalisation de l'électrode externe

Comme nous l'avons décrit précédemment, la fonctionnalisation de nos composites par polarisation nécessite le positionnement du corps copolymère entre deux électrodes (interne et externe dans le cas des capteurs filamenteux). Ces deux électrodes serviront à appliquer le champ électrique à travers le copolymère piézoélectrique. L'électrode interne étant obtenue directement par filage composite, nous avons réalisé l'électrode externe par métallisation de la surface du composite. La figure 76 montre un composite filamentaire doté d'une électrode interne et une externe prêt pour la caractérisation et la polarisation.

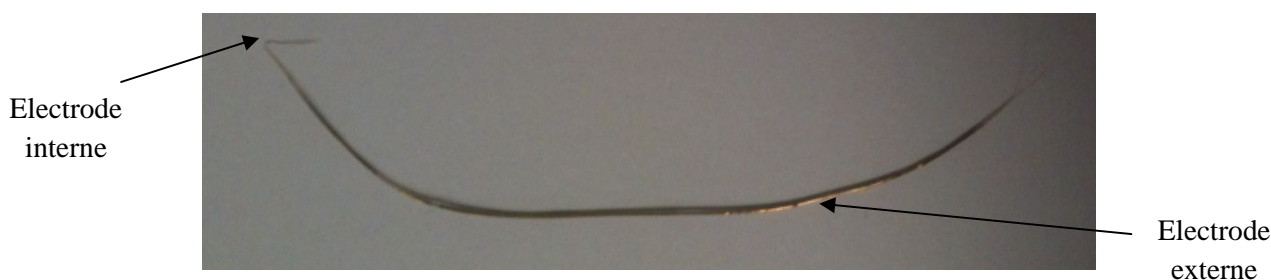


Figure 76 : Filament composite après métallisation

IV. Caractérisation du composite obtenu

1. Evaluation de la cristallinité par analyse calorimétrique différentielle (DSC)

1.1. But de l'analyse

Suite à une recherche bibliographique dans laquelle tous les chercheurs annonçaient une cristallinité spontanée du P(VDF₇₀-TrFE₃₀) à 50%, nous avons fait des mesures de cristallinité sur notre copolymère sous forme de granulés afin de confirmer cette valeur. En effet, les mesures effectuées nous ont révélé une cristallinité de 43% (chapitre 2 / II / 1 / 1.5), ce qui est plus faible par rapport à la littérature et certainement due au processus d'obtention du copolymère.

Le but de cette nouvelle analyse était de vérifier si le procédé de filage avait une influence sur la cristallinité du copolymère. En effet, lors du filage notre copolymère est soumis à un étirage mécanique, ce qui permet d'avoir un faible diamètre de filament composite par rapport à la sortie de filage. Dans la littérature, un tel étirage était présenté comme bénéfique pour améliorer la cristallinité du copolymère. Nous essayerons via ces tests de valider cette hypothèse.

1.2. Résultats et discussions

De la même manière que pour les mesures sur granulés, nous avons soumis quelques prélèvements à partir de composite filamentaire d'un diamètre d'environ 250 μm à des essais d'analyse calorimétrique différentielle. La figure 77 représente un exemple des thermogrammes obtenus (Annexe I).

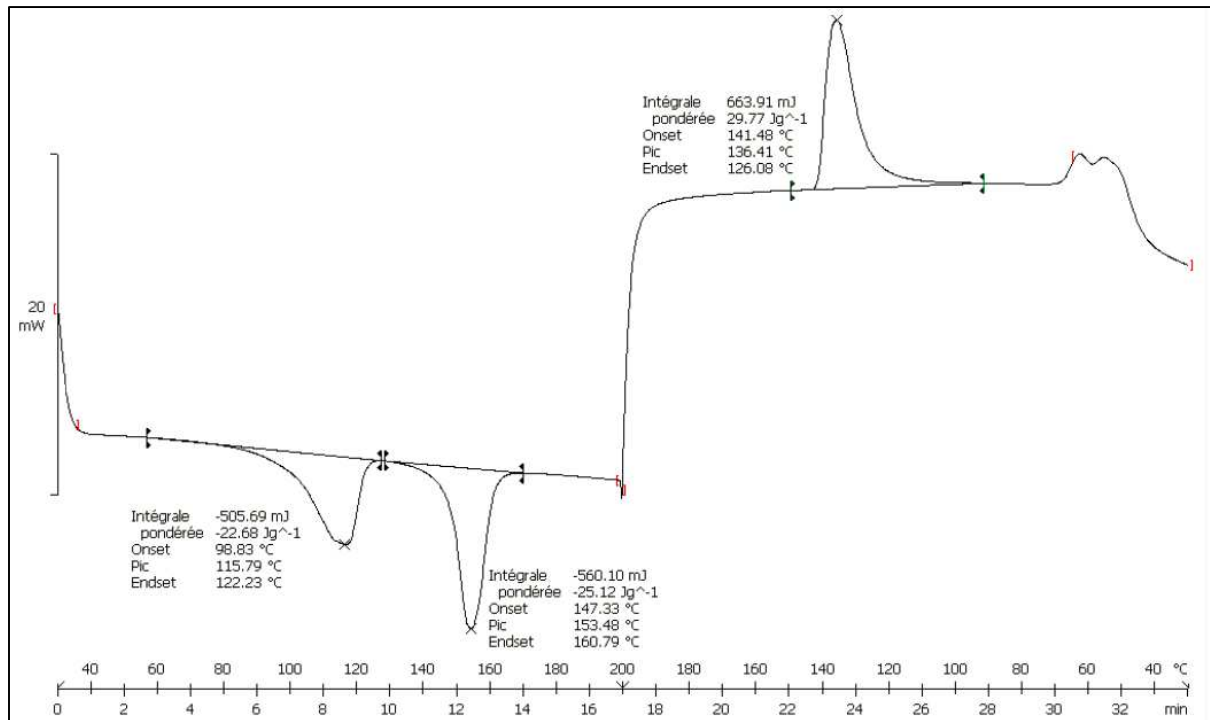


Figure 77 : Thermogramme DSC d'un échantillon de copolymère prélevé sur un composite de 250 μm

Les moyennes des valeurs obtenues pour la température de fusion, de transition de Curie, de l'enthalpie de transition ferro/paraélectrique et de l'enthalpie de fusion sont données dans le tableau 15.

Tableau 15 : Valeurs moyennes extraites des thermogrammes DSC obtenus pour des prélèvements filamenteux de P(VDF₇₀-TrFE₃₀) à partir des composites développés

T_f (°C)	ΔH_f (J.g ⁻¹)	T_C (°C)	ΔH_{FP} (J.g ⁻¹)
153	26,2	111	21,9

A partir des valeurs des tableaux 4, 8 et l'équation 34, nous calculons une cristallinité de 52% pour le composite de P(VDF₇₀-TrFE₃₀) filamenteux d'environ 250 μm de diamètre ayant subi un étirage (4x). Ceci nous permet de dire que notre procédé de filage contribue à l'amélioration de la cristallinité du copolymère ce qui est très important pour le procédé de polarisation et l'amélioration de la piézoélectricité de nos filaments composites.

1.3. Récapitulatif

Le thermogramme de la figure 78 et le tableau 16 récapitulent les résultats obtenus.

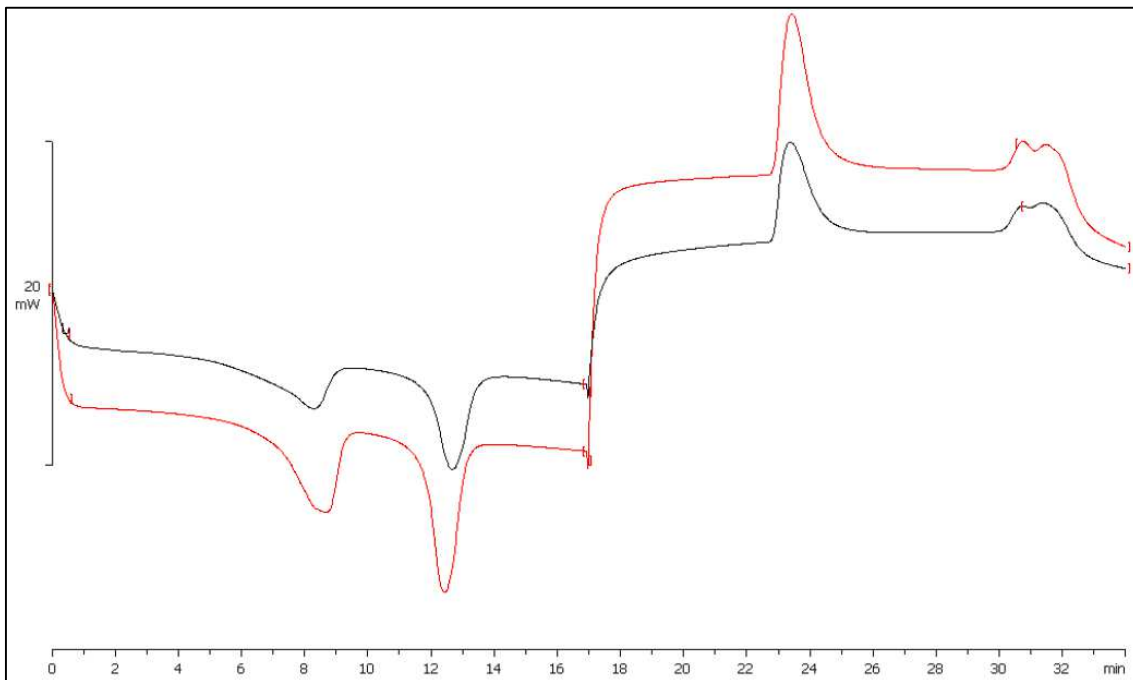


Figure 78 : Thermogramme comparatif entre un échantillon sous forme granulé (noir) et un prélèvement sur composite filamentaire d'un diamètre de 250 μm (rouge)

Tableau 16 : Récapitulatif des valeurs extraites des thermogrammes pour échantillons sous forme de granulés et prélèvements à partir de composite filamentaire

	T_f ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_f ($\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$)	T_C ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_{FP} ($\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$)	Cristallinité (%)
granulés	156	22,4	112	17,5	43
filamentaire	153	26,2	111	21,9	52

Pour conclure, nous pouvons dire que les essais d'analyse calorimétrique différentielle ont révélé une température de fusion et une température de transition ferro/paraélectrique (température de Curie) respectivement de 155 $^{\circ}\text{C}$ et de 111 $^{\circ}\text{C}$ qui sont quasiment les mêmes pour les échantillons sous forme granulés et filamenteux.

Lors de la rampe de refroidissement nous constatons une hystérèse thermique d'environ 50 $^{\circ}\text{C}$ pour la transition ferro/paraélectrique pour tous les échantillons.

Grâce à l'étirage mécanique effectué pendant le filage, la cristallinité du copolymère augmente, ce qui permet d'avoir des composites filamentaires aux propriétés piézoélectriques intéressantes.

2. Mesure du diamètre

Dans le but de caractériser la régularité des filaments composites obtenus, des clichés ont été pris à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB). Les images obtenues ont été ensuite analysées et exploitées afin de remonter au diamètre moyen de nos filaments de composites. Les informations concernant les statistiques et le diamètre qui en ressortent sont données dans le tableau 17.

Tableau 17 : Valeur expérimentale du diamètre du composite

Filament	Composite
Nombre de mesures	30
Diamètre Moyen (μm)	287,4
Ecart type	75,28
CV%	26,19

D'après cette étude statistique, il semble que nos filaments composites soit irréguliers en terme de section puisque les valeurs de CV% sont de 26,19%. De la même manière que pour les filaments de P(VDF₇₀-TrFE₃₀). Cette irrégularité doit être due au fait que pour les mesures de diamètres la moyenne a été calculée pour un mélange de 3 différentes productions (étirage de 2, 3 et 4). Le tableau 18 nous montre que pour un seul type de production le diamètre est plus régulier avec des valeurs de CV% inférieures à 8%. Donc pour un réglage fixe, nous avons des productions de composite avec une section régulière.

Tableau 18 : Valeur expérimentale du diamètre du composite pour différentes productions

Filament	Composite		
N° de production	1	2	3
Nombre de mesures	10		
Diamètre Moyen (μm)	412,8	243	268
Ecart type	12,57	10,75	20,28
CV%	3,05	4,42	7,56

3. Mesure du titre

3.1. Mesures expérimentales

Comme dans le cas de la mesure du titre pour le mono filament de cuivre et la mono filament de P(VDF₇₀-TrFE₃₀), nous utilisons la méthode gravimétrique pour mesuré expérimentalement le titre. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 19 et présentent la moyenne pour 30 échantillons mesurés.

Tableau 19 : Mesure du titre du composite

Filament	Composite
Nombre de mesures	30
Titre Moyen (tex)	121,7
Ecart type	66,36
CV%	54,49

Comme nous l'avons expliqué précédemment pour la régularité du diamètre, étant donné que les mesures sont effectuées sur des échantillons appartenant à des productions différentes, nous obtenons un CV% très élevé.

3.2. Calcul théorique

Pour vérifier la valeur expérimentale de 121,7 tex, nous avons effectué un calcul théorique du titre du composite

Avec,

$$T_{composite} = T_{partie P(VDF-TrFE)} + T_{partie cuivre} \quad (Eq. 56)$$

$$T_{composite} = 1000 * \rho_{P(VDF-TrFE)} * \pi * (R^2 - r^2) + 1000 * \rho_{cuivre} * \pi * r^2$$

Où

R : diamètre externe du composite et r : diamètre interne de composite

Le diamètre moyen (mesure expérimentale) du filament de composite = 287,4 μm

$$\rho_{P(VDF-TrFE)} = 1,9 \text{ g.cm}^{-3}$$

$$\rho_{cuivre} = 8,96 \text{ g.cm}^{-3}$$

Et donc,

$$T_{composite} = 1000 * 1,9 * 10^6 * \pi * ((143,7 * 10^{-6})^2 - (37,45 * 10^{-6})^2) + 1000 * 8,96 * 100 * \pi * (37,45 * 10^{-4})^2$$

$$T_{composite} = 154,3 \text{ tex}$$

Nous remarquons un écart d'environ 21% entre la valeur expérimentale de 121,7 tex et la valeur théorique de 154,3 tex, cette différence doit être due à l'irrégularité en diamètre des échantillons tester.

4. Essais de traction simple

4.1. Mesure expérimentale du module de Young

Les mesures ont été effectuées sur un ensemble de 30 échantillons (3 x 10) appartenant à 3 productions de diamètres différents (Annexe II). Ci-dessous dans le tableau 20 un récapitulatif des moyennes obtenues ainsi qu'un exemple de courbe contrainte/déformation (figure 79).

Tableau 20 : Récapitulatif tests de traction sur filament composite

	Diamètre (μm)	F _R (N)	σ _R (MPa)	Déformation	E (GPa)
Moyenne	287	2	32	0,25	1,89
Ecart type	75,28	0,78	7,88	0,02	0,30
CV (%)	26,19	38,57	24,67	6,27	15,76

D'après le tableau 20 nous avons un composite ayant un module de Young expérimental E=1,9 GPa. Dans la suite de ce travail nous essayerons d'évaluer ce module par un calcul théorique, ce qui nous permettra d'avoir une idée sur la cohésion entre le cuivre et le corps copolymère.

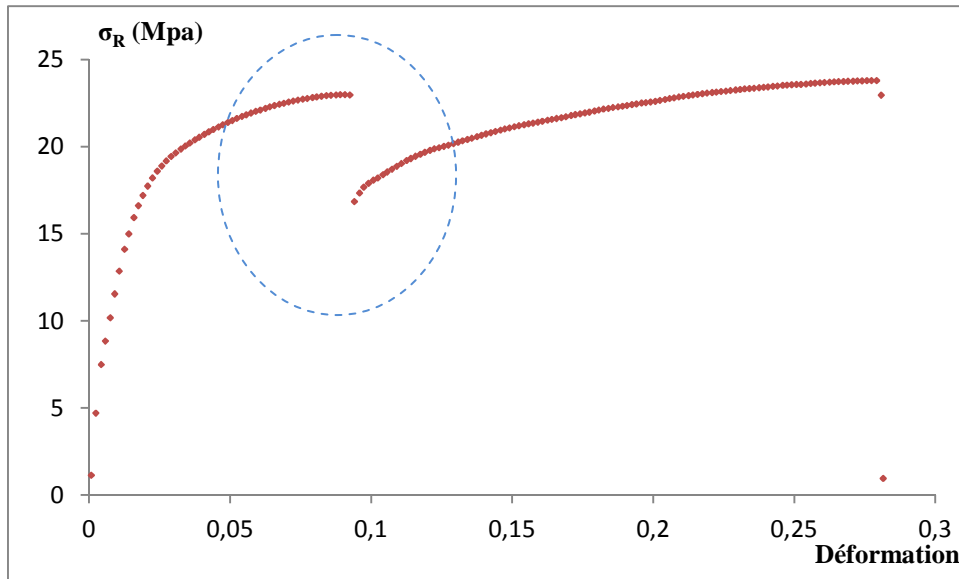


Figure 79 : Exemple de courbe contrainte en fonction de la déformation pour un filament de composite

Nous constatons sur la courbe un phénomène de dislocation (indiqué par un cercle en pointillés). Ce comportement connu pour les composites est dû à un glissement des chaînes macromoléculaires de la matrice copolymère.

4.2. Calcul théorique du module du composite

Dans le but de comparer les résultats obtenus par tests de traction sur les filaments de cuivre et les monofilaments de P(VDF₇₀-TrFE₃₀), il a été intéressant de procéder à un calcul théorique du module de Young du composite par une loi de mélange.

Le module du filament de copolymère de P(VDF₇₀-TrFE₃₀) ainsi que celui du filament de cuivre sont donnés dans les tableaux 10 et 14 obtenus précédemment. La géométrie du composite a été évaluée à l'aide de la photographie de la section transversale par microscopie à balayage électronique MEB. Les diamètres respectifs du cuivre et du mono filament de P(VDF₇₀-TrFE₃₀) sont déterminées à l'aide d'une étude statistique menée sur un lot 30 échantillons, par analyse optique.

La loi de mélange est la suivante :

$$V_f = \frac{\text{Volume cuivre}}{\text{Volume totale}} \quad (\text{Eq. 57})$$

$$V_f = \frac{0,03746^2}{0,2874^2} = \mathbf{0,017}$$

Avec, V_f : La fraction volumique du fil de cuivre pour 1 mètre de filament composite

Et donc;

$$\begin{aligned}
 E_{Composite} &= E_{Cuivre} \cdot V_f + E_{P(VDF-TrFE)} \cdot (1 - V_f) & (Eq. 58) \\
 &= 47,64 * 0,017 + 1,199 * 0,983 \\
 &= \mathbf{1,99 \text{ GPa}}
 \end{aligned}$$

Le module de Young calculé par la loi de mélange $E_{Théorique} = 1,99 \text{ GPa}$ est proche de celui mesuré expérimentalement $E_{Expérimental} = 1,89 \text{ GPa}$. Cela permet d'affirmer que le P(VDF₇₀-TrFE₃₀) a bien enrobé le filament de cuivre avec une bonne adhésion entre les deux matériaux.

5. Essais de flexion

Plusieurs facteurs influent sur la flexibilité des structures textiles, tels que le type de structure (tissu, tricot,...), le type de matériau utilisé, le frottement entre filaments (ou fils), le diamètre et le titre des filaments utilisés,...etc. L'un des facteurs les plus importants reste le comportement en flexion des filaments constituant la structure. Dans cette partie nous étudierons le comportement en flexion des composites filamentaires.

5.1. Définition de la rigidité à la flexion

La rigidité à la flexion est déterminée par le couple de force par unité de courbure nécessaire pour faire fléchir une fibre, un filament ou une structure (pour notre étude, il s'agira d'un filament). La courbure est l'inverse du rayon de l'arc de cercle décrit par le filament.

Si nous considérons le filament comme une poutre, la rigidité à la flexion du filament peut être calculée en tenant compte de grandeurs liées au filament.

Dans le cadre de la mécanique des solides, la rigidité à la flexion d'une poutre s'écrit comme suit :

$$R = \frac{1}{4\pi} \frac{\eta \times E \times T^2}{\rho} 10^{-3} \quad (Eq. 59)$$

Avec,

R : La rigidité en flexion exprimée en $(mN \cdot mm^2)$

η : Le facteur de forme, égal à 1 pour une section filamenteuse circulaire

ρ : La masse volumique du filament exprimée en (g/cm^3)

E : Le module spécifique en (N/tex) , défini comme étant le module de Young rapporté à la densité du filament.

T : Le titre du filament en (tex)

On peut aussi exprimer la rigidité à la flexion comme grandeur spécifique indépendante du titre, l'équation 59 devient alors:

$$R_s = \frac{1}{4\pi} \frac{\eta \times E}{\rho} 10^{-3} \quad (Eq. 60)$$

Avec, R_s exprimé en $(mN \cdot mm^2/tex^2)$

5.2. Matériel utilisé (chaîne de mesure Kawabata)

Afin de caractériser et d'étudier le confort des structures textiles, le Dr. Kawabata [81] a mis au point un ensemble de tests (16 paramètres) pour caractériser la main du tissu. Ces paramètres ont été classés en six groupes : traction, cisaillement, compression, flexion, état de surface et paramètres de construction.

Ces tests sont réalisables sur une chaîne de mesure appelée Kawabata Evaluation System (KES) et composée de quatre modules.

Dans le cadre de notre étude, nous nous sommes intéressés au module permettant la mesure de la rigidité à la flexion (le KES-SH : Single Hair Bending Tester, Figure 80)



Figure 80 : Photographie du dispositif KES-SH utilisé pour les tests de flexion

Les deux extrémités du filament sont maintenues par une pince fixe d'un côté (capteur de mesure) et une pince mobile de l'autre qui communiquent un mouvement de flexion à l'échantillon (figure 81).

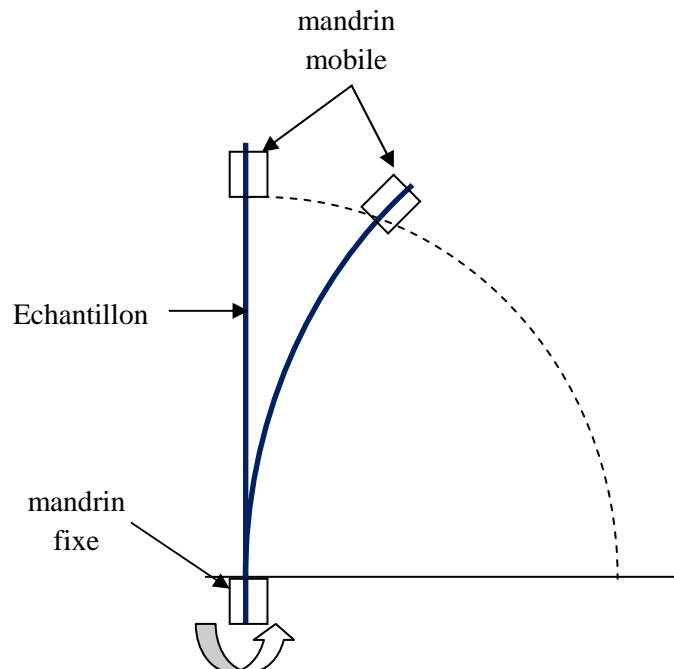


Figure 81 : Illustration de l'effort de flexion imposé à l'échantillon

L'unité de mesure KES-SH donne accès à un diagramme reliant le moment de flexion M en ($gf.cm/filament$) à la courbure K en (cm^{-1}), comme illustré dans la figure 82. A partir de ce diagramme, nous pouvons déduire les grandeurs B et $2HB$.

Avec,

- B : La rigidité à la flexion en ($gf.cm^2/filament$), déterminée à partir de la moyenne des pentes du diagramme à $K = \pm 1cm^{-1}$.
- 2HB : L'hystérésis de flexion en ($gf.cm/filament$), déterminée à partir de la moyenne des deux largeurs du diagramme à $K = \pm 1cm^{-1}$.

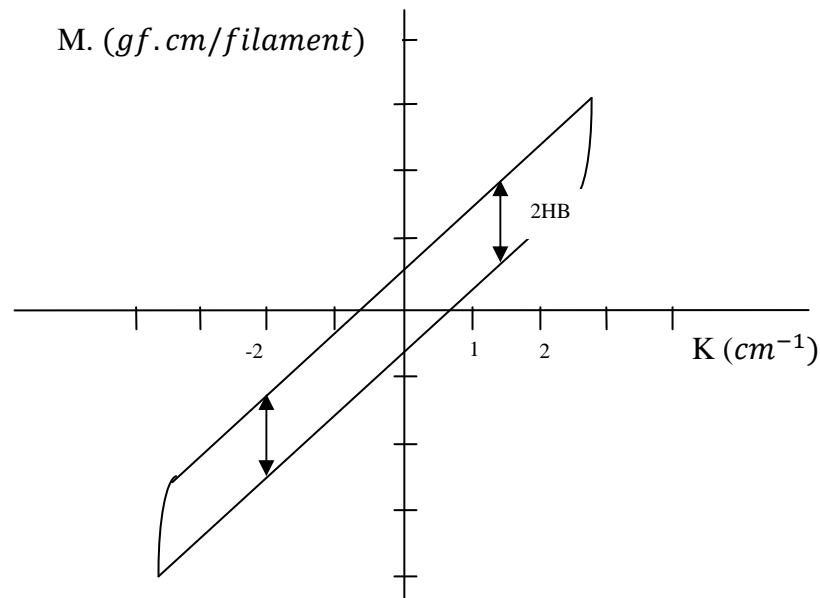


Figure 82 : Diagramme type d'un test de flexion

En utilisant ces deux grandeurs, nous pouvons calculer le pourcentage de récupération élastique W de nos filaments. Il s'agit du rapport entre le travail élastique et le travail total, exprimé par l'équation suivante :

$$w(\%) = 100 \times \frac{B}{B + 2HB} \quad (Eq. 61)$$

Nous avons aussi la possibilité de déterminer le module de flexion noté E_B dont la formule s'écrit :

$$E_B = \frac{B}{I} = \frac{64}{\pi D^4} B \quad (Eq. 62)$$

Avec, D : le diamètre du filament composite testé

5.3. Résultats et discussion

Les essais de flexion ont été effectués sur 16 échantillons de composites filamentaires. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 21.

Remarque : En réalité nous avons testé plus de 16 échantillons. Certaines mesures ont été écartées à cause d'un comportement différent de celui attendu et donné dans la figure 82 Ci-dessous dans la figure 83 un exemple de test écarté. Ce genre de comportement peut être dû à une irrégularité du diamètre de l'échantillon testé (figure 84). En effet, au milieu du test, lors du retour au zéro nous constatons une torsion de l'échantillon qui se localise au niveau de l'irrégularité. Cette irrégularité peut aussi être due à une contrainte résiduelle dans le corps copolymère ou à une contrainte due à une variation de la qualité de l'interface P(VDF₇₀-TrFE₃₀) / Cuivre.

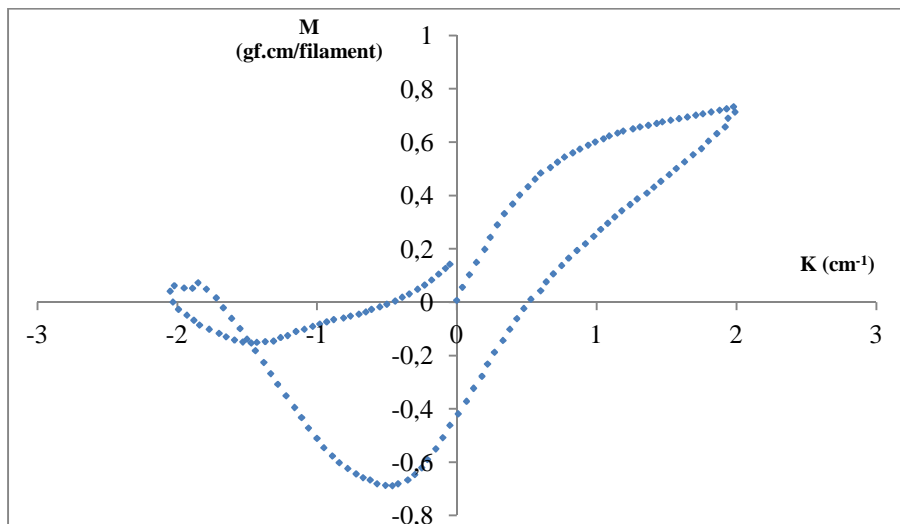


Figure 83 : exemple de courbe pour laquelle les essais ont été écartés

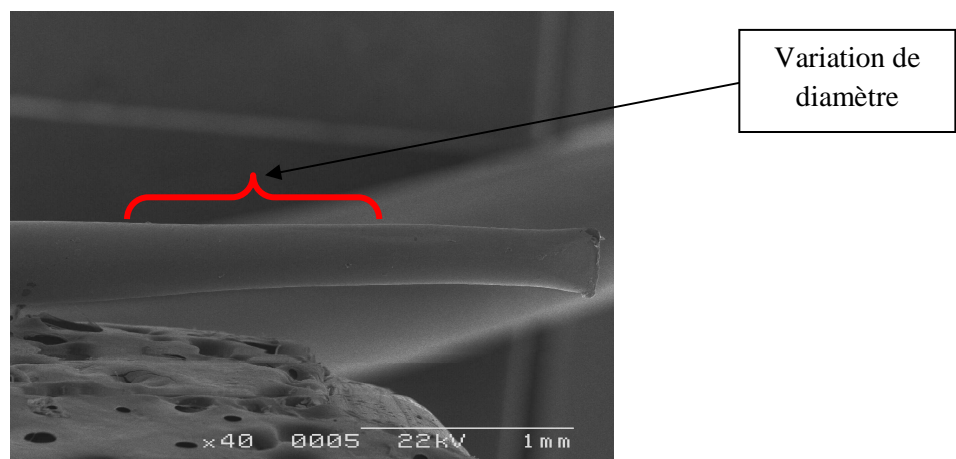


Figure 84 : Schéma MEB différence diamètre

Tableau 21 : Résultats expérimentaux des essais de flexion sur filaments composites

N° échantillon	B (gf.cm ² /filament)	2HB (gf.cm/filament)	W (%)
1	0,099	0,154	39,09
2	0,097	0,153	38,96
3	0,355	0,261	57,58
4	0,341	0,251	57,59
5	0,237	0,414	36,36
6	0,238	0,395	37,62
7	0,131	0,157	45,33
8	0,144	0,148	49,40
9	0,099	0,147	40,27
10	0,086	0,144	37,40
11	0,174	0,233	42,78
12	0,154	0,224	40,80
13	0,254	0,253	50,11
14	0,242	0,248	49,39
15	0,360	0,375	49,03
16	0,288	0,393	42,30
Moyenne	0,206	0,247	44,62
Ecartype	0,096	0,098	6,86
CV%	46,638	39,743	15,37

Les diagrammes de flexion obtenus pour les 16 échantillons de filaments composites (Annexe III) retenus ont sensiblement la même allure avec une différence en fin de cycle. En effet, pour les composites ayant un diamètre d'environ 300 μm nous remarquons en fin de cycle un retour au zéro (figure 85), alors que pour les composites ayant un diamètre proche de 200 μm la fin de cycle ne coïncide pas avec le zéro (figure 86).

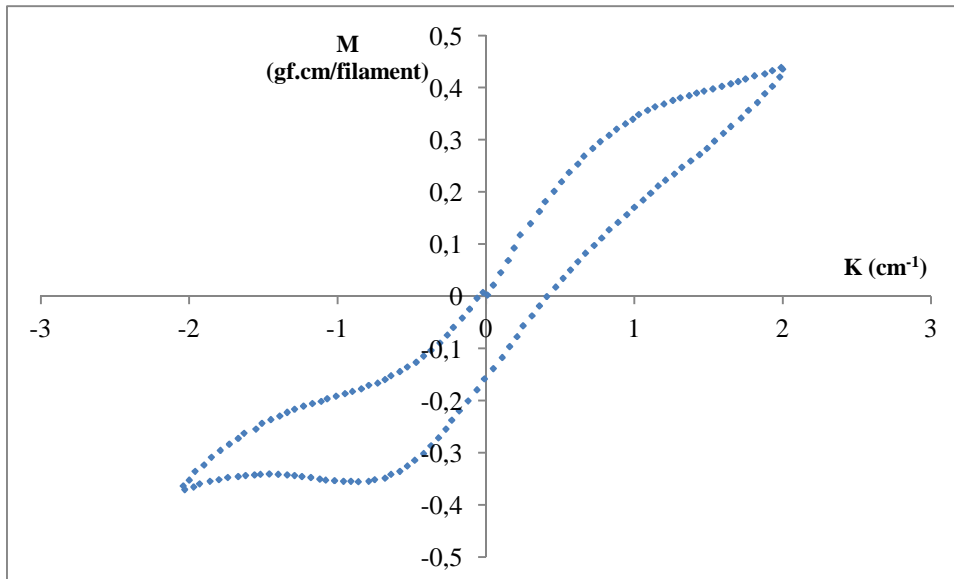


Figure 85 : Diagramme de flexion sur un filament composite avec un diamètre de 300 μm

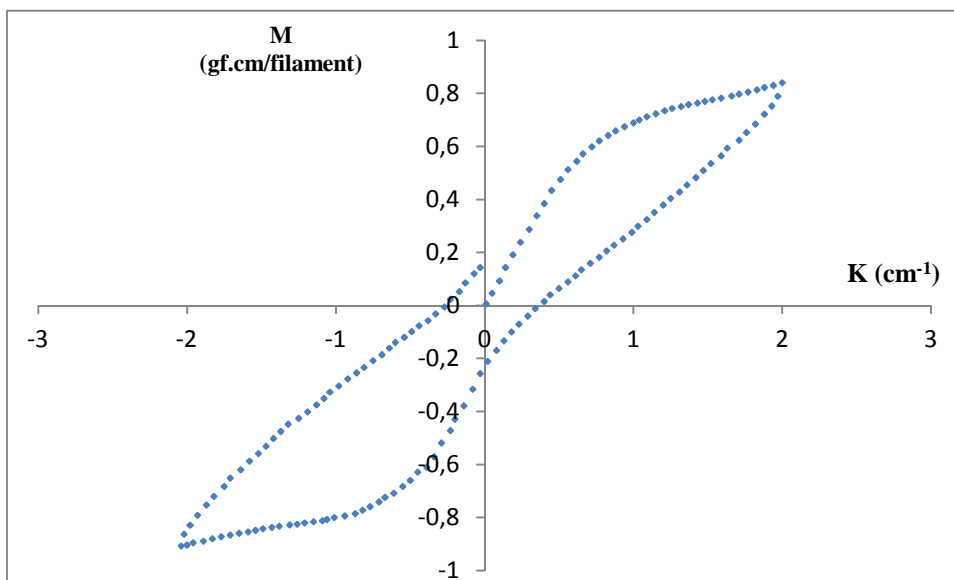


Figure 86 : Diagramme de flexion sur un filament composite avec un diamètre de 200 μm

Nous constatons qu'indépendamment du diamètre des filaments composites testés, les diagrammes obtenus présentent une large hystérésis, ce qui laisse penser à l'arrivée rapide dans le domaine de déformation permanente liée à la faible élasticité de nos composites. Ce qui induit à un comportement non symétrique avec une déformation résiduelle pour les filaments de faible diamètre. Cette caractéristique peut se traduire en pratique par l'affaiblissement des composites (d'environ 200 μm) soumis à des efforts de flexions répétées. Pour les échantillons ayant un diamètre proche de 300 μm , cette déformation résiduelle disparaît et en fin de cycle. Les filaments reviennent alors à leurs formes de départ.

V. Récapitulatif de la caractérisation pour les différents filaments

1. Mesure du diamètre

Le tableau 22 présente un récapitulatif des mesures de diamètre réalisé sur mono filament de cuivre, de P(VDF₇₀-TrFE₃₀) et composites.

Tableau 22 : Diamètres du cuivre et des différents filaments obtenus

Filament	Cuivre	P(VDF-TrFE)	Composite
Nombre de mesures	30	40	30
Diamètre Moyen (µm)	74,9	230,7	287,4
Ecart type	1,14	39,24	75,28
CV%	1,52	17,15	26,19

Suite à cette étude, nous pouvons dire que le diamètre du filament composite est plus important que celui du P(VDF₇₀-TrFE₃₀). En effet, pendant le filage il n'y a aucune contrainte qui empêche d'étirer d'avantage le mono filament de P(VDF₇₀-TrFE₃₀) et d'avoir des diamètres très faibles, ce qui n'est pas le cas pour le filament de composite où l'étirage est lié à l'aptitude du cuivre à s'étirer sans se rompre. De ce fait, il sera plus judicieux d'utiliser une filière d'un diamètre d'1 mm qu'une filière d'un diamètre de 2 mm avec laquelle il faudra étirer d'avantage.

2. Mesure du titre des filaments

Tableau 23 : Valeurs théoriques et expérimentales des titres des différents filaments

Filament	Cuivre	P(VDF ₇₀ -TrFE ₃₀)	Composite
Diamètre moyen obtenu expérimentalement (µm)	74,9	236,8	287,4
Titre théorique (tex)	39,5	83,7	154,3
Titre expérimental (tex)	36	76,8	121,7
Ecart type	0,88	14,54	66,36
CV (%)	2,43	18,92	54,49

D'après le tableau récapitulatif 23, nous observons que les titres obtenus par calcul théorique sont légèrement plus élevés que ceux obtenus expérimentalement. Cela doit être dû au fait que lors des mesures, pour un échantillon donné, nous avons pris en compte le diamètre le plus important alors qu'en réalité pour un même échantillon le diamètre moyen est certainement plus faible que celui utilisé pour les calculs.

Nous remarquons aussi une augmentation du titre du filament composite par rapport à celui du filament de copolymère P(VDF₇₀-TrFE₃₀). Ainsi, l'introduction de l'âme de cuivre, de masse volumique $\rho_{\text{cuivre}} = 8,96 \text{ g.cm}^{-3}$ supérieure à celle du P(VDF-TrFE) $\rho_{\text{P(VDF-TrFE)}} = 1,9 \text{ g.cm}^{-3}$, engendre une augmentation de la masse linéique du composite.

3. Essais de traction simple

Pour mieux analyser les résultats de traction simple obtenus, nous collectons les résultats des moyennes obtenues dans le Tableau 24 donné ci-dessous.

Tableau 24 : Récapitulatif des essais de traction sur les filaments de cuivre, P(VDF-TrFE) et composite

	Diamètre (μm)	F _R (N)	σ _R (MPa)	Déformation	E (GPa)
Cuivre	74,93	1	231,9	0,22	47
P(VDF ₇₀ -TrFE ₃₀)	230,87	2,4	61,7	0,53	1,2
Composite	287,33	2	31,9	0,25	1,89

A partir du tableau 24 nous pouvons voir des différences entre les propriétés mécaniques en régime statique des différents filaments. Nous remarquons que le cuivre présente les meilleures propriétés mécaniques. En effet le module de Young et la contrainte à la rupture sont beaucoup plus élevés que pour les autres filaments. Le P(VDF₇₀-TrFE₃₀) quant à lui présente le module de Young le plus faible avec un comportement contrainte / déformation qui est celui d'un matériau polymère classique avec un domaine de déformation plastique. Le filament de composite quant à lui présente des caractéristiques à cheval entre le filament de cuivre et celui du P(VDF₇₀-TrFE₃₀). En effet, son module de Young augmente par rapport à celui du mono filament de P(VDF₇₀-TrFE₃₀), mais reste toutefois très loin de celui du filament de cuivre.

Pour conclure, nous pouvons dire que le filament de cuivre augmente les propriétés mécaniques du composite et gouverne aussi son comportement, il lui impose un comportement plastique.

Chapitre 4 : Polarisation et validation du fonctionnement

I. Polarisation

1. Matériels

Le circuit utilisé pour la polarisation de nos composites (figure 87 et 88) se compose comme suit :

- Un générateur de fonction numérique pilotable qui permet de choisir l'amplitude et la fréquence de la tension alternative sinusoïdale à appliquer sur l'échantillon à polariser.
- Un amplificateur de haute-tension entre -20 kV et +20 kV. Ce choix a été fait en fonction du champ coercitif à appliquer sur l'échantillon. En effet, la tension appliquée sur les filaments doit pouvoir atteindre le double de cette valeur.
- Un amplificateur de courant à gain variable dont le rôle est d'amplifier et filtrer le courant total faible et très bruité traversant l'échantillon à polariser, ce qui permet d'avoir un signal propre exploitable numériquement pour le calcul des paramètres de l'ellipse.
- Un oscilloscope numérique pilotable par bus GPIB. L'acquisition se fait simultanément sur les deux voies avec des sensibilités différentes, afin d'augmenter la bande dynamique de mesure pour pouvoir déterminer l'hystérésis.
- Un oscilloscope analogique permet de suivre l'évolution du courant en fonction de la tension et de surveiller l'évolution de la polarisation.
- Un PC permettant de communiquer avec les différents appareils de mesure et de commander leurs déclenchements.

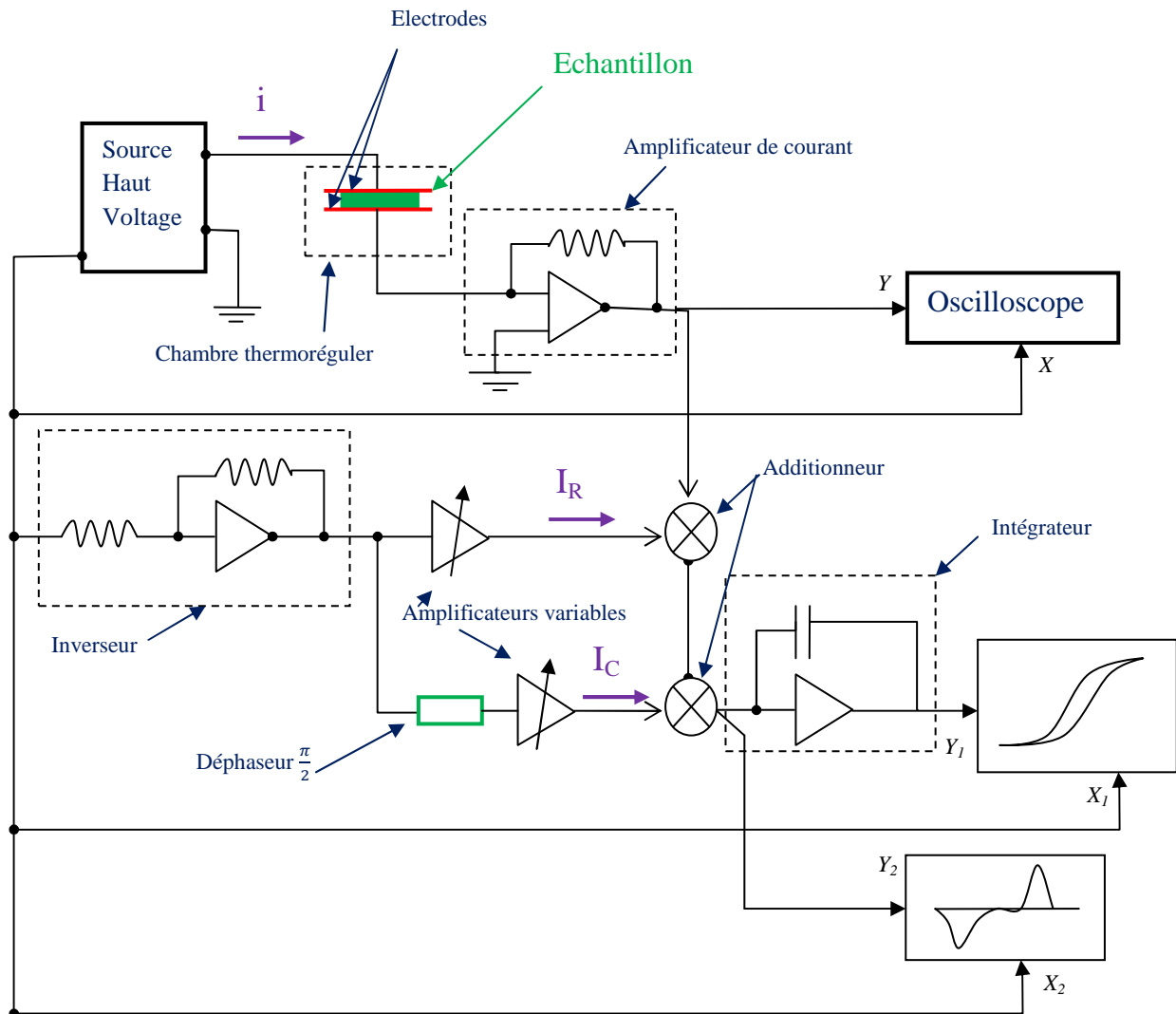


Figure 87 : Circuit de polarisation extrait de [36]



Figure 88 : Photographie du montage de polarisation (PIEZOTECH)

2.Principe de polarisation

L'échantillon à polariser est muni d'une première électrode interne (filament de cuivre de $75 \pm 1.5 \mu\text{m}$) intégrée dans le composite lors de la co-extrusion. Il est également enrobé d'une couche conductrice externe faisant office de seconde électrode obtenue par métallisation (dépôt d'une couche conductrice externe par pulvérisation) préparée en sortie de filage à l'aide d'un métalliseur Polartron 5100 (figure 89). L'ensemble est plongé dans un bain de liquide diélectrique isolant (figure 90) telle qu'une huile de ricin, de silicone, minérale,...etc. L'utilisation de ce bain permet d'éviter toute discontinuité diélectrique lors de la polarisation.

Pendant la réalisation des essais, il fallait s'assurer d'avoir un montage propre et des échantillons continus sans défaut de structure. Si l'une des conditions citées précédemment n'est pas respectée, nous pouvons voir apparaître un phénomène de « claquage » dû à la pression d'air qui est causé par un chemin que la haute tension se fraye dans l'isolant diélectrique. Ce phénomène provoque un bruit impressionnant et dans la plus part des cas il entraîne une destruction partielle des échantillons. En effet, suite à un claquage, un défaut local apparaît sur l'échantillon provoquant une discontinuité dans le comportement du capteur.



Figure 89 : Photographie d'un métalliseur Polartron 5100



Figure 90 : Photographie d'un échantillon plongé dans un bain d'huile de silicone lors de la polarisation

Une fois l'échantillon monté dans le circuit, nous appliquons un champ alternatif sinusoïdal de haute tension et à très faible fréquence, afin d'avoir un champ électrique le plus homogène possible. Le montage réalisé nous permet de mesurer le courant traversant l'échantillon pendant une période. La représentation du courant traversant l'échantillon en fonction de la tension correspond à une ellipse (chapitre 1/ III/ 2/ b / figure 26) due aux courants capacitifs et résistifs. En soustrayant cette ellipse au courant brut traversant l'échantillon, nous obtenons le courant caractéristique de la polarisation de notre copolymère P(VDF₇₀-TrFE₃₀). L'intégration de ce courant de polarisation par rapport au temps, nous donne une courbe d'hystérésis qui correspond à la polarisation en fonction du champ appliqué $P = f(E)$ (chapitre 1/ III/ 2/ b/ figure 27). La polarisation est exprimée en Coulomb par mètre-carré (C/m^2).

3. Résultats expérimentaux de polarisation

Les tests de polarisation ont été effectués avec une augmentation progressive de la tension appliquée aux bornes des échantillons. Les courbes d'hystérésis obtenues (Annexe IV) ont la même allure pour tous les filaments (figure 91).

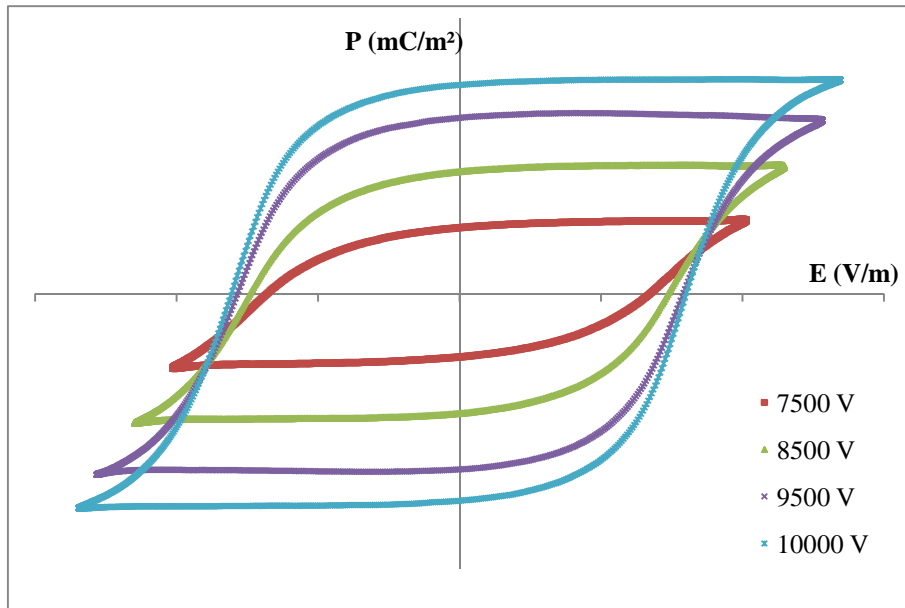


Figure 91 : Courbe type obtenue lors d'une polarisation avec augmentation progressive du champ appliqué

Pour mieux comprendre l'influence du diamètre de nos composites (lié à l'étréage en sortie de filière et conditionnant ainsi la cristallinité de nos filaments) sur le procédé de polarisation, nous avons réalisé la polarisation d'échantillons (filaments composites) ayant différents diamètres. Ci-dessous les trois profils (figures 92, 93 et 94) de trois échantillons de diamètres différents (225, 300 et 330 μm) de courbes hystérésis et de courant de polarisation obtenus ainsi qu'un tableau 25 récapitulatif des valeurs de polarisation rémanente et du champ coercitif extraits des courbes.

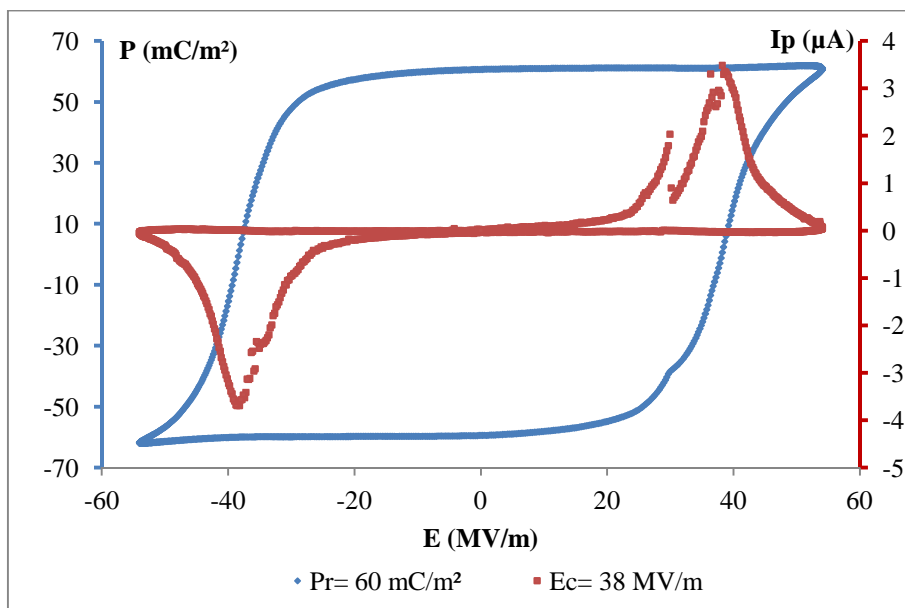


Figure 92 : Cycle hystérésis et courant de polarisation pour un échantillon de 225 μm

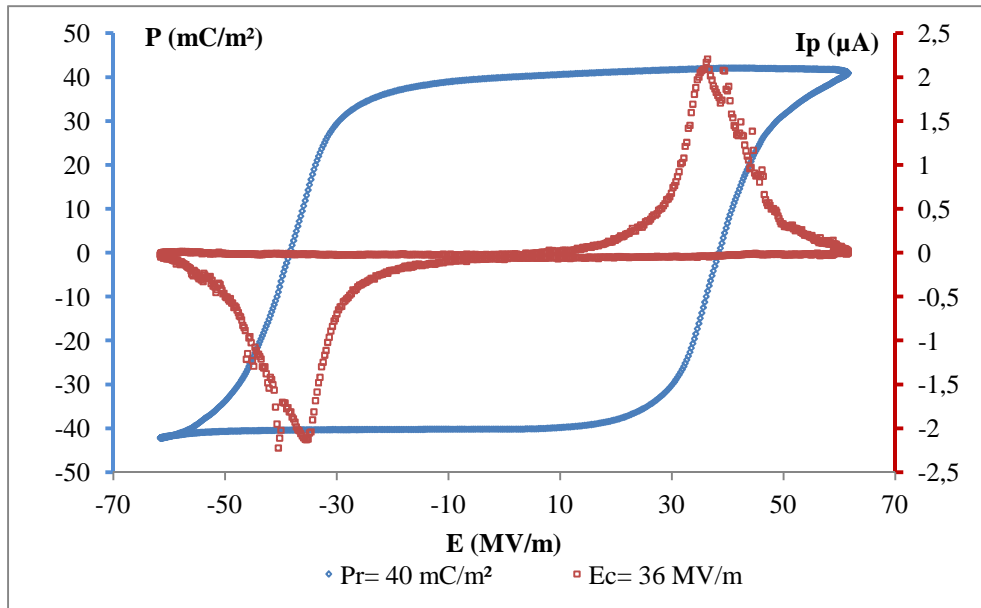


Figure 93 : Cycle hystérésis et courant de polarisation pour un échantillon de 300µm

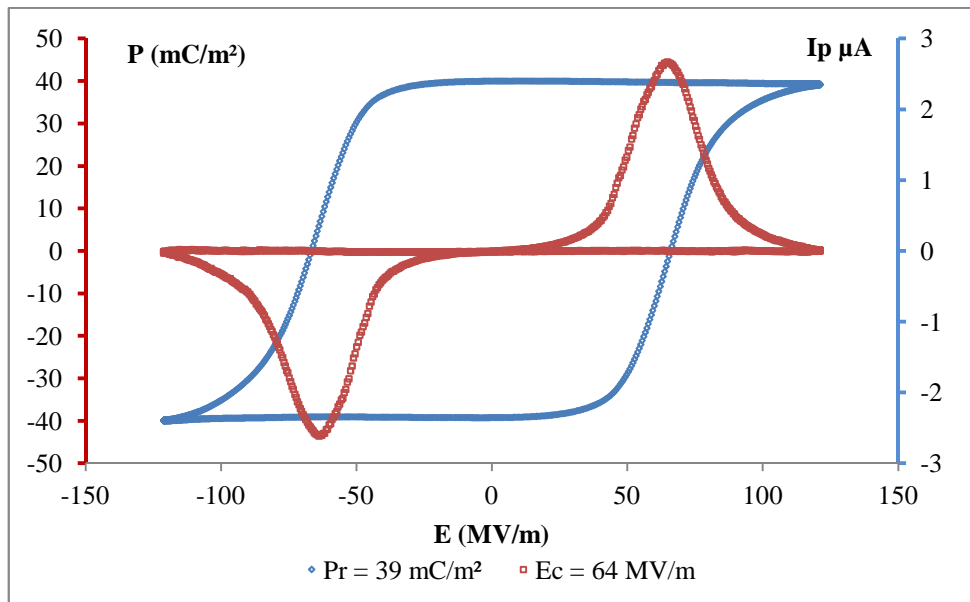


Figure 94 : Cycle hystérésis et courant de polarisation pour un échantillon de 330 µm

Tableau 25 : Récapitulatif des valeurs extraites des courbes de polarisation

N° Echantillons	Diamètre (µm)	Polarisation rémanente (mC/m²)	Champ coercitif (MV/m)
1	225	60	38
2	300	40	36
3	330	39	64

D'après les résultats obtenus, nous pouvons voir très clairement une augmentation de la polarisation rémanente lorsqu'il y a une diminution du diamètre des échantillons polarisés. La diminution du diamètre des composites est liée au processus d'étirage appliqué aux filaments en sortie de filage, ce qui engendre une augmentation de la cristallinité. D'après le tableau 25, nous pouvons donc confirmer que pour les fils les plus fins où la cristallinité du copolymère est la plus élevée, nous avons des valeurs de polarisation rémanente plus élevées.

En effet, dans la littérature, Kepler et Anderson [82] ont annoncé une polarisation rémanente de 100 mC/m² pour un copolymère 100% cristallin. Si nous faisons le lien avec l'étude DSC effectuée précédemment sur un prélèvement de copolymère à partir d'un composite filamentaire d'environ 250 µm où la cristallinité a été mesurée à 52% (tableau 16), nous pouvons estimer une polarisation rémanente d'environ 52 mC/m² pour ce type d'échantillon.

Si nous ajoutons la valeur de la polarisation rémanente de 52 mC/m² d'un échantillon de 250 µm de diamètre avec les données du tableau 25 (pour des échantillons de diamètres 225, 300 et 330 µm), nous pouvons obtenir une courbe (figure 95) qui donne l'évolution de la valeur de polarisation rémanente en fonction du diamètre du composite.

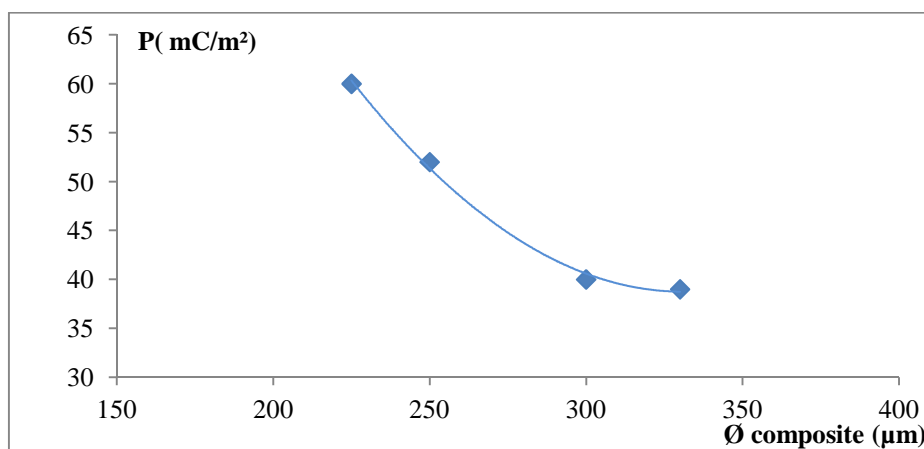


Figure 95 : Evolution de la polarisation rémanente en fonction des diamètres des composites

D'après la courbe 95, nous remarquons que pour les filaments composites ayant un diamètre inférieur à 300 µm, nous avons une augmentation de la polarisation rémanente proportionnellement à la diminution du diamètre. Cette polarisation se stabilise aux alentours de 39 mC/m² pour les échantillons avec un diamètre supérieur à 300 µm. En effet, cette valeur de 39 mC/m² correspond à une cristallinité de 39 % (d'après la littérature 100 % de cristallinité correspond à 100 mC/m²), semblable à celle du P(VDF₇₀-TrFE₃₀) sous forme de granulés utilisés sans étirage mécanique.

4. Conclusion

Nous pouvons donc conclure que pour les valeurs d'étirages inférieures à 3 (un diamètre de filière utilisé de 1 mm et un composite obtenu avec un diamètre \geq à 300 μm), le procédé de filage n'apporte pas d'amélioration sur les propriétés piézoélectriques des composites (dépendantes de la cristallinité).

Pour avoir des composites filamenteux d'un diamètre \geq à 300 μm avec de bonnes propriétés piézoélectriques, il faut utiliser une filière avec un diamètre $>$ à 1 mm pur pouvoir étirer d'avantage le copolymère.

II. Validation du comportement contrainte/charge

1. Validation pour le composite filamenteux

Après le développement du composite, la métallisation et la polarisation, il a été nécessaire d'effectuer quelques tests pour valider le fonctionnement des filaments composites comme capteurs (piézoélectricité directe). Dans ces tests, le but était de mettre en évidence la variation de charge (tension) entre les deux électrodes du composite lorsque ce dernier est soumis à une contrainte.

Pour se faire nous avons utilisé un oscilloscope numérique aux bornes duquel nous avons connecté le filament composite (figures 96 et 97).

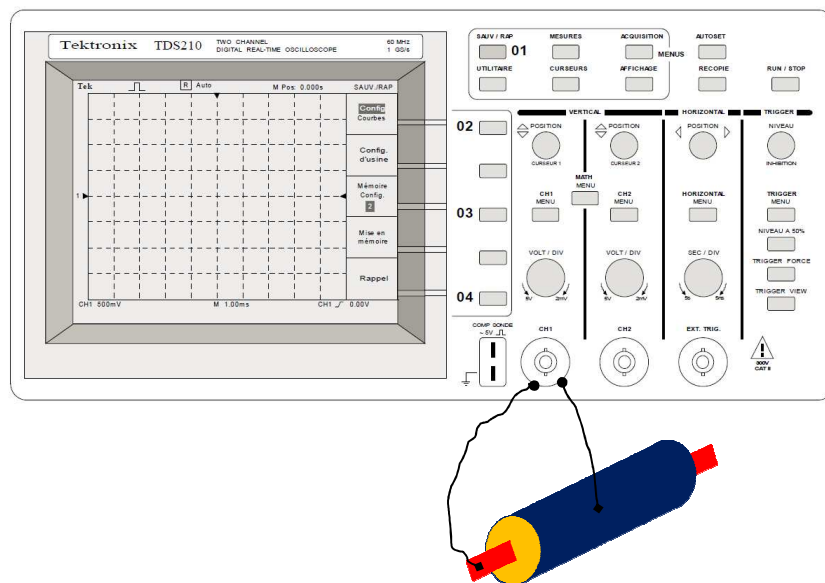


Figure 96 : Schéma du montage d'un capteur filamenteux aux bornes d'un oscilloscope

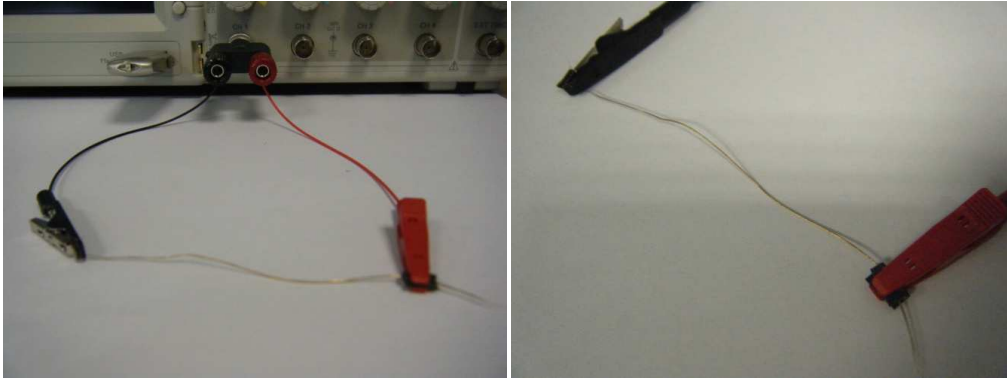


Figure 97 : Photographies du montage d'un capteur aux bornes de l'oscilloscope

Les essais avec un tel montage n'ont pas été concluants. En effet, comme nous pouvons le voir sur la figure 98, le signal obtenu sur l'oscilloscope était très bruité. Une des solutions envisagées pour atténuer ce bruit est de faire un montage différentiel. Ce montage consiste à connecter deux capteurs filamenteux de mêmes dimensions et de mêmes caractéristiques sur deux entrées différentes de l'oscilloscope (figure 99 et 100).

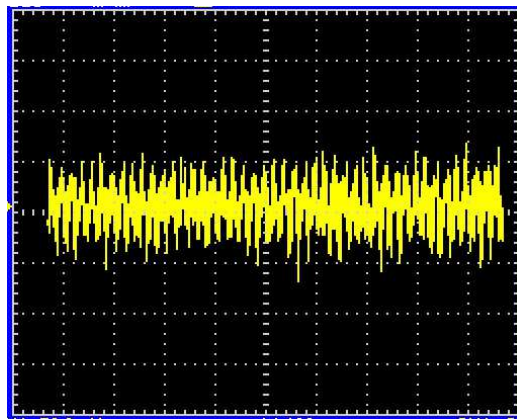


Figure 98 : Signal bruité

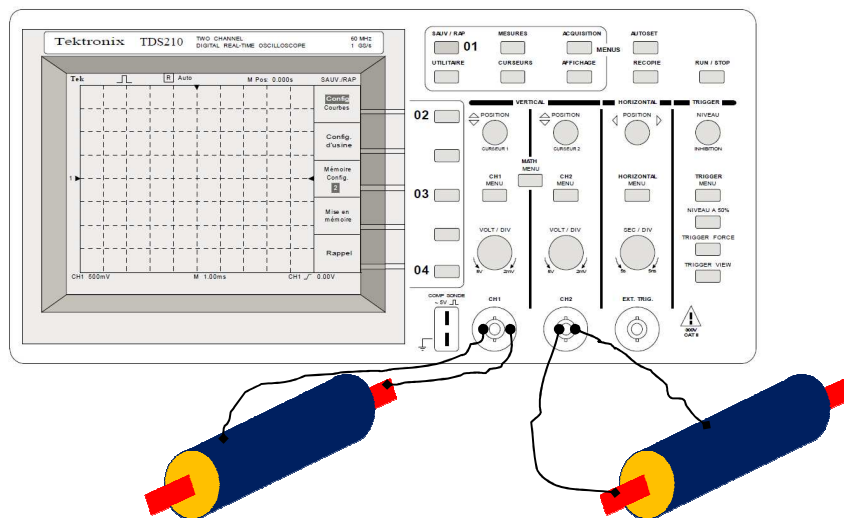


Figure 99 : Schéma d'un montage différentiel aux bornes de l'oscilloscope

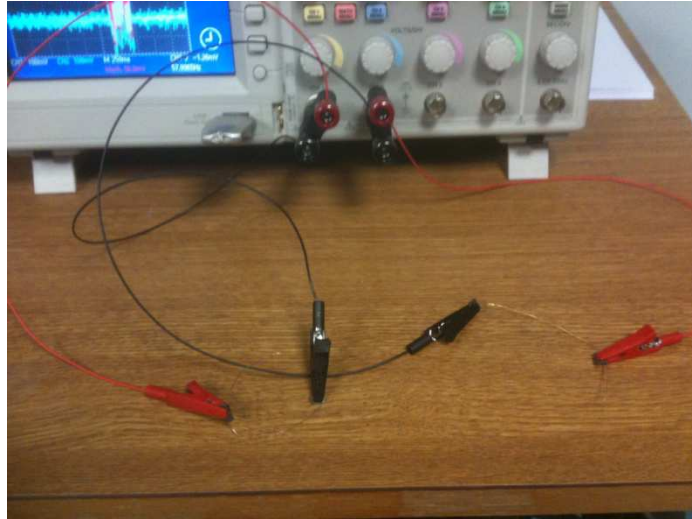


Figure 100 : Montage de deux capteurs sur deux entrées différentes de l'oscilloscope

En faisant la soustraction de l'une des entrées par rapport à l'autre, nous réduisons une partie du bruit (figure 101), ce qui nous permet de voir plus facilement la variation de la tension aux bornes de l'un des deux capteurs, lorsqu'il est soumis à une pression (figure 102).

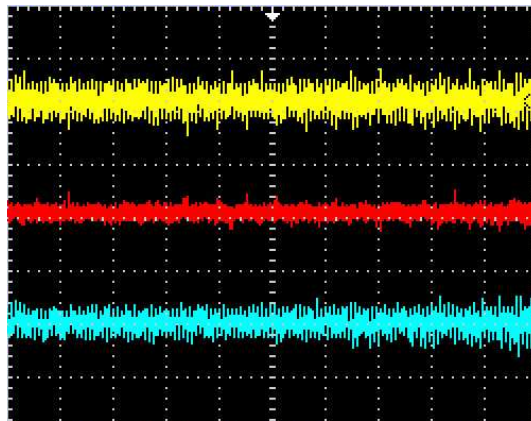


Figure 101 : Légère réduction du bruit grâce au montage différentiel

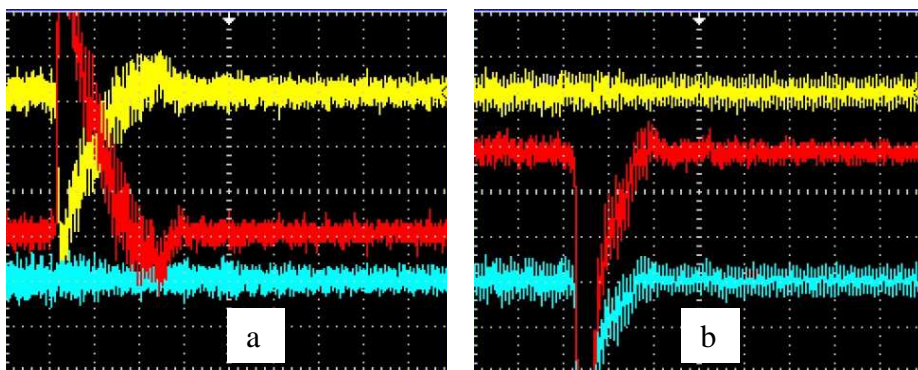


Figure 102 : Variation de tension suite à une pression appliquée sur le capteur 1 (a) puis sur le capteur 2 (b)

Suite à ces essais nous pouvons conclure que nos filaments composites réagissent bien comme capteurs. Nous identifions très clairement une variation de tension suite à l'application d'une contrainte (pression) sur les composites filamenteux. Le but du projet étant la détection des contraintes dans différents type de structures textiles, nous essayerons dans la suite de ce travail de valider le fonctionnement de nos capteurs lorsque ces derniers instrumentent une structure textile.

2. Intégration et validation du fonctionnement dans une structure textile (tissu)

2.1. Instrumentation d'un tissu

Afin de valider le fonctionnement des capteurs dans les structures textiles, nous avons décidé d'effectuer des essais sur une structure tissée. Nous disposons dans notre laboratoire d'une machine de tissage industrielle (figure 103) utilisée pour la conception de tissu multicouche en polyamide dans lequel nous avons intégré le composite.



Figure 103 : Machine de tissage industrielle (MULLER NCE 10)

L'intégration des capteurs s'est faite dans le sens trame du tissu (figure 104). En effet, au cours de la production d'un tissu standard, nous avons substitué une trame de polyamide par l'un de nos capteurs composites. En plus de l'obtention d'un tissu instrumenté (figures 105, 106 et 107), cette insertion avait aussi pour but de voir si nos filaments composites pouvaient résister aux chocs subits lors d'une telle insertion.

Sens d'insertion du capteur

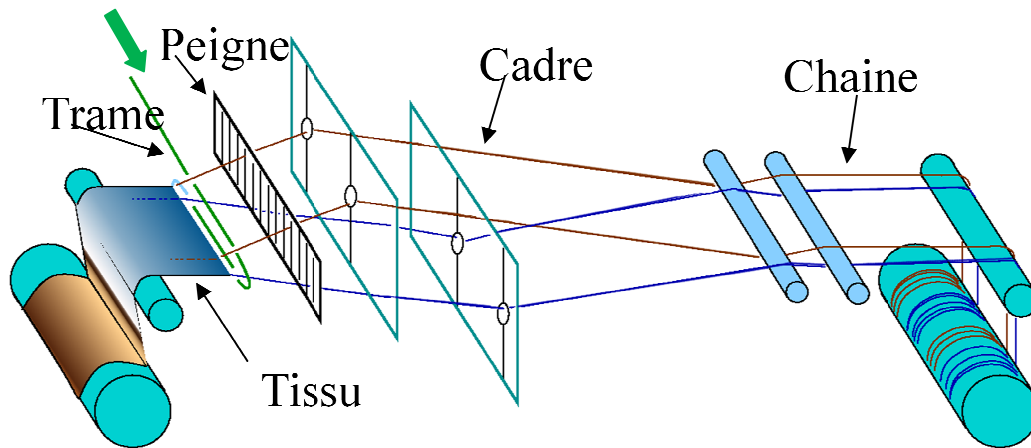


Figure 104 : Schéma d'un processus de tissage

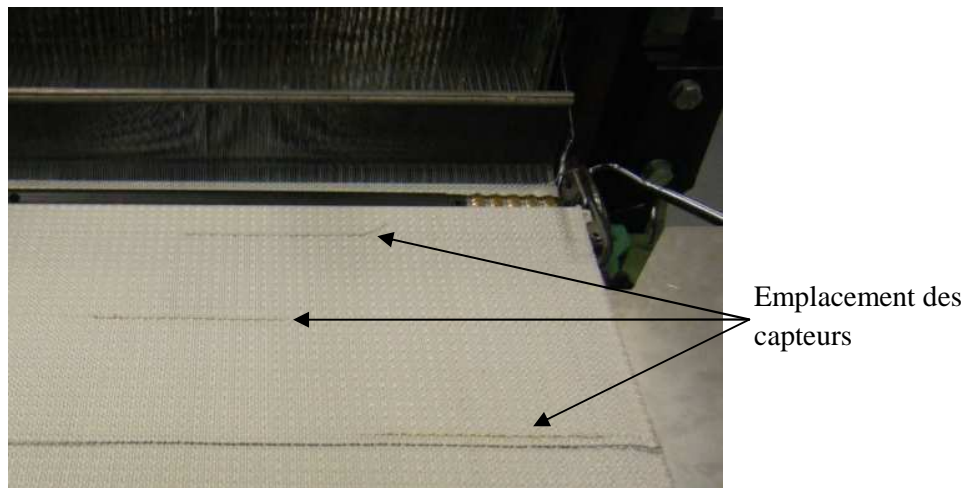


Figure 105 : Tissu instrumenté avec 3 capteurs composites sur machine de tissage

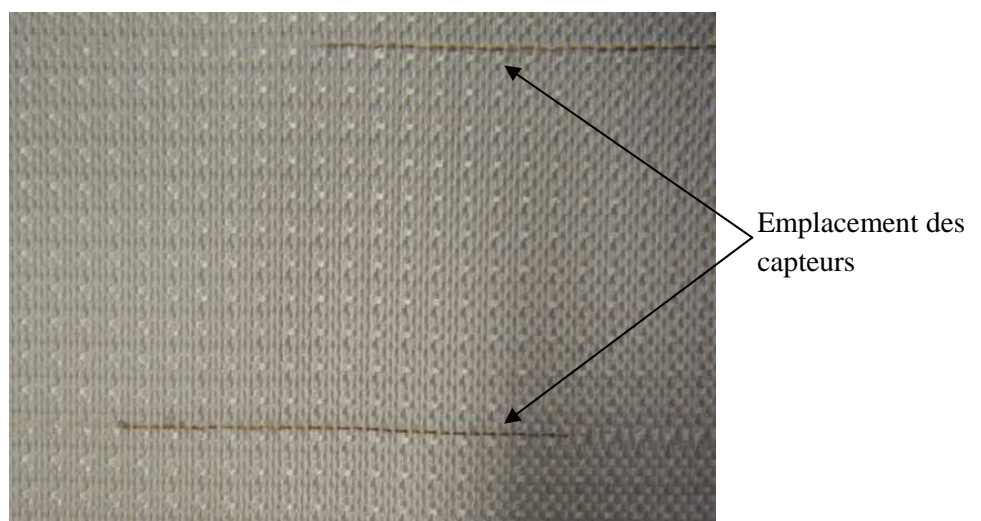


Figure 106 : Photographie d'un tissu en polyamide avec 2 capteurs composites filamenteux

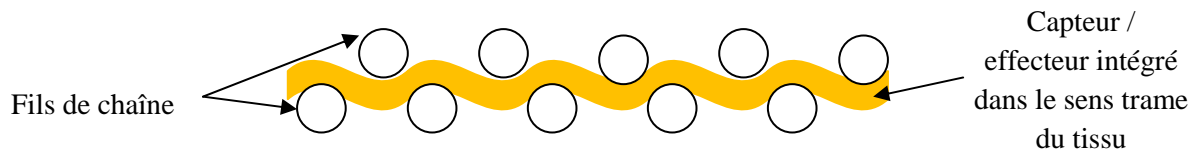


Figure 107 : Schéma d'une coupe transversal d'un tissu équipé d'un capteur / effecteur composite

2.2. Validation du fonctionnement dans un tissu

De la même manière que précédemment pour les filaments de composites seuls, dans cette partie nous avons validé le fonctionnement des capteurs dans le tissu. Le problème de bruit n'ayant pas complètement disparu avec l'opération différentielle, nous avons amélioré la qualité du signal obtenu (figure 108) en utilisant des fils blindés (figure 109).

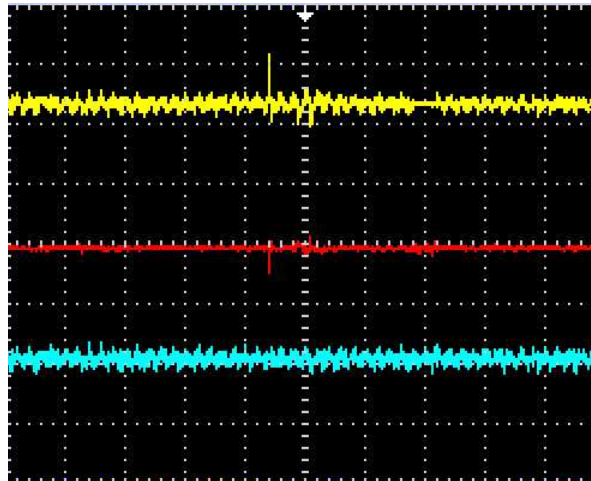


Figure 108 : Effet du blindage sur la réduction du bruit

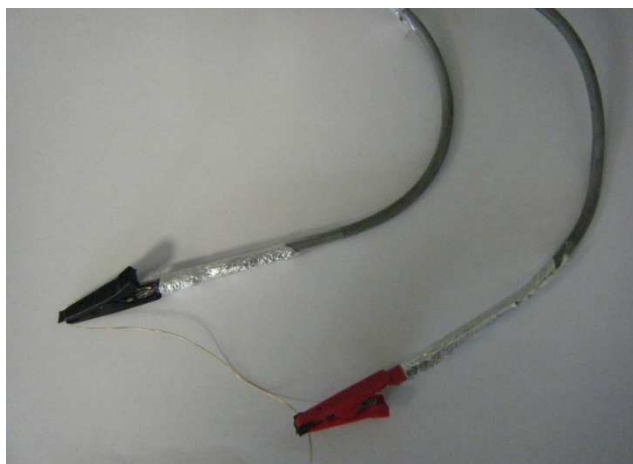


Figure 109 : Connexion avec fils blindés

Une fois le bruit atténué, nous connectons un capteur instrumentant le tissu à l'entrée de l'oscilloscope et nous soumettons le tissu à une traction mécanique. Cette contrainte appliquée s'est traduite instantanément par une variation de tension aux bornes du capteur (figure 110).

Ainsi nous pouvons conclure que l'insertion des capteurs composites dans le tissu s'est faite dans de bonnes conditions et que sa fonctionnalité en tant que capteur intégré dans un tissu a été validée.

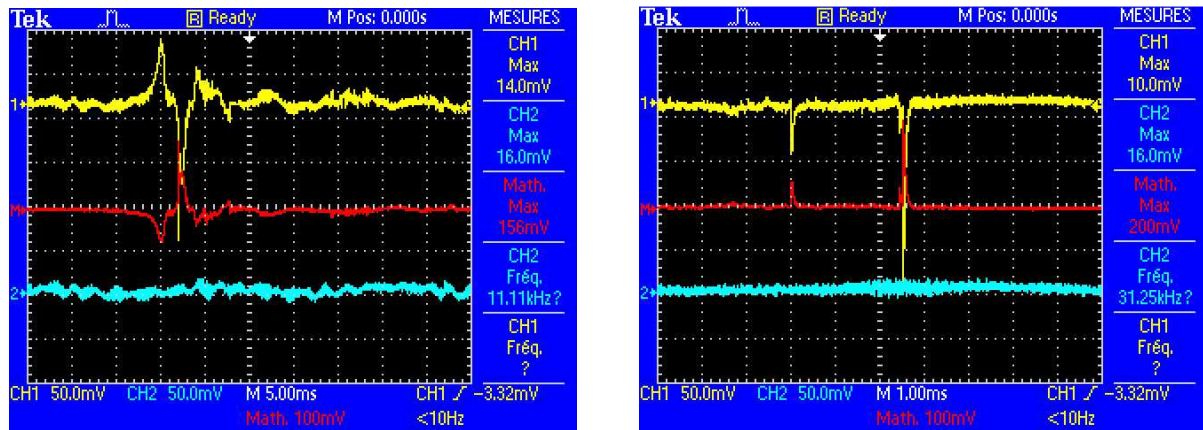


Figure 110 : Différents signaux détectés suite à la mise sous contrainte d'un tissu instrumenté avec nos filaments composites filamentaires

III. Modélisation et caractérisation du composite

Pour comprendre le fonctionnement et mieux prédire le comportement de nos composites filamentaires, nous consacrerons cette partie à la modélisation de nos composites et nous exposerons les différents modèles permettant la caractérisation.

1. Modélisation du composite

Pour déterminer la tension et la sensibilité aux bornes d'un élément cylindrique en tenant compte de la symétrie et de la direction de sa polarisation nous devons passer par trois étapes. La première est la détermination de l'équation générale d'équilibre et des expressions de contraintes σ_r , σ_θ et σ_z en fonction de la pression appliquée sur le modèle. Ensuite il faudra définir les équations fondamentales de la piézoélectricité en fonction du sens de polarisation du matériau. Enfin, par intégration des équations de piézoélectricité nous obtenons l'équation de la tension aux bornes de l'élément. Ci-dessous dans la figure 111, nous illustrons par un schéma la forme (supposée parfaite) de nos composites et les actions exercées dessus.

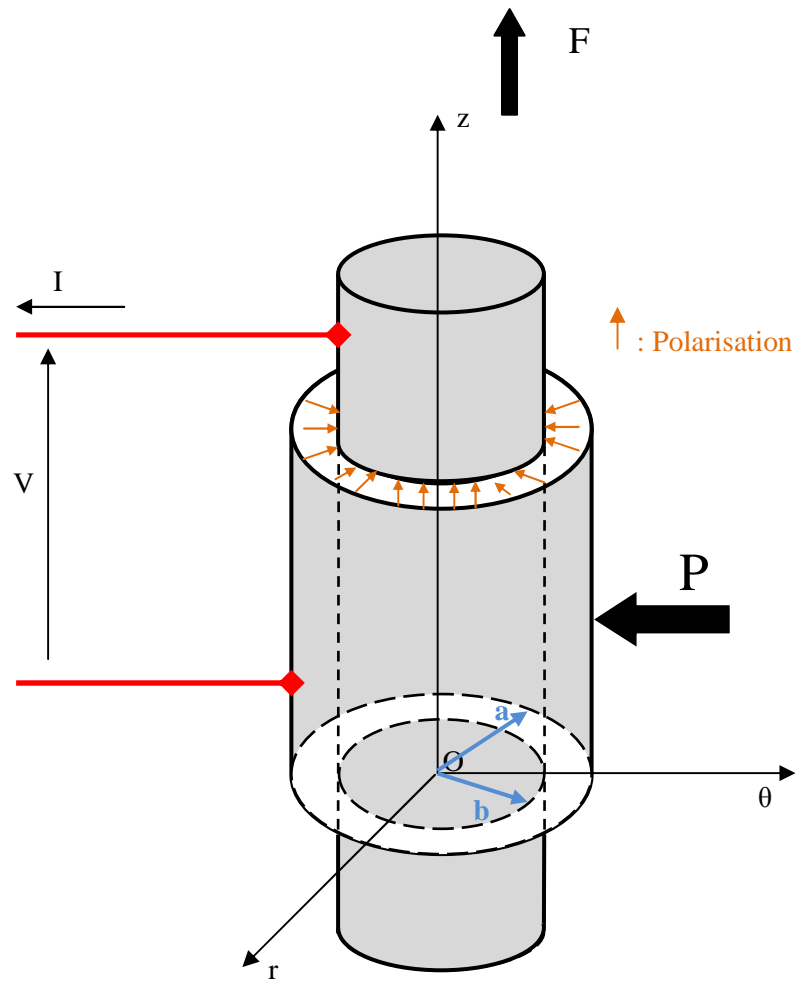


Figure 111 : Illustration de forme et de contrainte subit par nos composites

1.1. Equations d'équilibre et écritures des contraintes

Pour cette modélisation, nous utiliserons les coordonnées cylindriques

- Divergence

Si D est un vecteur, la divergence est :

$$\nabla D = \text{div}D = \frac{1}{r} \frac{\partial(rD_r)}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial D_\theta}{\partial \theta} + \frac{1}{r} \frac{\partial D_z}{\partial z} \quad (\text{Eq. 63})$$

Soit u_r , u_θ et u_z les déplacements, les expressions de déformations sont :

$$S_{rr} = \frac{\partial u_r}{\partial r} \quad (\text{Eq. 64})$$

$$S_{\theta\theta} = \frac{1}{r} \frac{\partial u_\theta}{\partial \theta} + \frac{u_r}{r} \quad (\text{Eq. 65})$$

$$S_{zz} = \frac{\partial u_z}{\partial z} \quad (\text{Eq. 66})$$

$$S_{r\theta} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_\theta}{\partial r} - \frac{u_\theta}{r} + \frac{1}{r} \frac{\partial u_r}{\partial \theta} \right) \quad (\text{Eq. 67})$$

$$S_{\theta z} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial u_z}{\partial \theta} + \frac{1}{r} \frac{\partial u_\theta}{\partial z} \right) \quad (\text{Eq. 68})$$

$$S_{rz} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_r}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial u_z}{\partial r} \right) \quad (\text{Eq. 69})$$

Les équations d'équilibre s'écrivent :

$$\frac{\partial \sigma_{rr}}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial \sigma_{r\theta}}{\partial \theta} + \frac{\partial \sigma_{rz}}{\partial z} + \frac{\sigma_{rr} - \sigma_{\theta\theta}}{r} = 0 \quad (\text{Eq. 70})$$

$$\frac{\partial \sigma_{r\theta}}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial \sigma_{\theta\theta}}{\partial \theta} + \frac{\partial \sigma_{\theta z}}{\partial z} + 2 \frac{\sigma_{r\theta}}{r} = 0 \quad (\text{Eq. 71})$$

$$\frac{\partial \sigma_{rz}}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial \sigma_{\theta z}}{\partial \theta} + \frac{\partial \sigma_{zz}}{\partial z} + \frac{\sigma_{rz}}{r} = 0 \quad (\text{Eq. 72})$$

Sachant que toutes les composantes de cisaillement sont nulles, les équations (70, 71 et 72) s'écrivent :

$$\frac{\partial \sigma_{rr}}{\partial r} + \frac{\sigma_{rr} - \sigma_{\theta\theta}}{r} = 0 \quad (\text{Eq. 73})$$

$$\frac{\partial \sigma_{\theta\theta}}{\partial \theta} = 0 \quad (\text{Eq. 74})$$

$$\frac{\partial \sigma_{zz}}{\partial z} = 0 \quad (\text{Eq. 75})$$

Les deux dernières équations de ce système sont vérifiées car les fonctions σ_θ et σ_z ne dépendent que de r donc leurs dérivées par rapport à θ et z respectivement sont nulles.

En évaluant les contraintes par les équations de Lamé on obtient :

$$\sigma_{rr} = \lambda(S_{rr} + S_{\theta\theta} + S_{zz}) + 2\mu S_{rr} \quad (\text{Eq. 76})$$

$$\sigma_{\theta\theta} = \lambda(S_{rr} + S_{\theta\theta} + S_{zz}) + 2\mu S_{\theta\theta} \quad (\text{Eq. 77})$$

$$\sigma_{zz} = \lambda(S_{rr} + S_{\theta\theta} + S_{zz}) + 2\mu S_{zz} \quad (\text{Eq. 78})$$

$$\sigma_{rr} = \lambda \left(\frac{\partial u_r}{\partial r} + \frac{u_r}{r} + k \right) + 2\mu \frac{\partial u_r}{\partial r} \quad (\text{Eq. 79})$$

$$\sigma_{\theta\theta} = \lambda \left(\frac{\partial u_r}{\partial r} + \frac{u_r}{r} + k \right) + 2\mu \frac{u_r}{r} \quad (\text{Eq. 80})$$

$$\sigma_{zz} = \lambda \left(\frac{\partial u_r}{\partial r} + \frac{u_r}{r} + k \right) + 2\mu k \quad (\text{Eq. 81})$$

En introduisant ces équations dans l'équation d'équilibre (73), nous obtenons :

$$\lambda \left(\frac{\partial^2 u_r}{\partial^2 r} + \frac{\partial u_r}{\partial r} \right) + 2\mu \left(\frac{\partial^2 u_r}{\partial^2 r} + \frac{\partial u_r}{\partial r} - \frac{u_r}{r} \right) = 0 \quad (\text{Eq. 82})$$

Donc

$$\frac{\partial^2 u_r}{\partial^2 r} + \frac{\partial u_r}{\partial r} - \frac{u_r}{r} = 0 \quad (\text{Eq. 83})$$

Cette équation peut aussi s'écrire,

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial (u \cdot r)}{\partial r} \right) = 0 \quad (\text{Eq. 84})$$

Par intégration de l'équation 84 et en introduisant les constantes C_1 et C_2 , nous obtenons :

$$u(r) = \frac{C_1}{2} r + \frac{C_2}{r} \quad (\text{Eq. 85})$$

Ce qui nous permet d'écrire les contraintes comme suit,

$$\sigma_{rr} = C_1(\lambda + \mu) + \lambda k - 2\mu \frac{C_2}{r^2} \quad (Eq. 86)$$

$$\sigma_{\theta\theta} = C_1(\lambda + \mu) + \lambda k + 2\mu \frac{C_2}{r^2} \quad (Eq. 87)$$

$$\sigma_{zz} = \lambda C_1 + k(\lambda + 2\mu) \quad (Eq. 88)$$

Pour simplifier, on introduit les constantes A, B et C

$$\sigma_{rr} = A - \frac{B}{r^2} \quad (Eq. 89)$$

$$\sigma_{\theta\theta} = A + \frac{B}{r^2} \quad (Eq. 90)$$

$$\sigma_{zz} = C \quad (Eq. 91)$$

Les constantes A, B et C sont déterminés à l'aide des conditions aux limites.

Pour $r = b$, nous avons $\sigma_{rr}(b) = 0$

Pour $r = a$, nous avons $\sigma_{rr}(a) = -P$

En introduisant les conditions aux limites dans les expressions des contraintes, nous trouvons finalement :

$$\sigma_{rr} = \frac{a^2 b^2}{a^2 - b^2} \left(\frac{1}{r^2} - \frac{1}{b^2} \right) P \quad (Eq. 92)$$

$$\sigma_{\theta\theta} = -\frac{a^2 b^2}{a^2 - b^2} \left(\frac{1}{r^2} + \frac{1}{b^2} \right) P \quad (Eq. 93)$$

$$\sigma_{zz} = \frac{F}{S} \quad (Eq. 94)$$

Avec $S = \pi(a^2 - b^2)$

Pour la modélisation du composite dans un système d'axes de coordonnées cylindriques, les équations fondamentales de la piézoélectricité extraite du chapitre 1 (page 33) s'écrivent :

$$S_r = s_{13}^E \sigma_\theta + s_{33}^E \sigma_r + d_{33} E_3 \quad (Eq. 95)$$

$$S_\theta = s_{12}^E \sigma_\theta + s_{13}^E \sigma_r + d_{31} E_3 \quad (Eq. 96)$$

$$S_r = s_{11}^E \sigma_\theta + s_{13}^E \sigma_r + d_{31} E_3 \quad (Eq. 97)$$

$$D_r = d_{31} \sigma_z + d_{31} \sigma_\theta + d_{33} \sigma_r + \varepsilon_{33}^T E_3 \quad (Eq. 98)$$

L'application de la pression et de la traction sur ce modèle n'engendrent pas de contraintes et de déformations en cisaillement. Le fait d'avoir les électrodes sur les faces latérales internes et externes du cylindre permet de déduire que les composantes D_θ et D_z sont nulles.

L'induction vérifie la relation de poisson $\nabla D = 0$ ce qui permet d'écrire l'équation 63 sous la forme suivante :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial(rD_r)}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial D_\theta}{\partial \theta} + \frac{1}{r} \frac{\partial D_z}{\partial z} = 0 \quad (Eq. 99)$$

Ou aussi,

$$\frac{\partial(rD_r)}{\partial r} + \frac{\partial D_\theta}{\partial \theta} + \frac{\partial D_z}{\partial z} = \frac{\partial D_r}{\partial r} + \frac{D_r}{r} = 0 \quad (Eq. 100)$$

Du fait de la symétrie et de la disposition des électrodes, seul D_r n'est pas nul. Donc, l'expression de l'induction dans l'épaisseur du matériau s'écrit :

$$D_r = \frac{D_0}{r} e^{j\omega t} \quad (Eq. 101)$$

Les charges apparaissant sur la face cylindrique sont données par :

$$Q = \int_0^{2\pi} \int_0^L \frac{D_0}{r} r d\theta dz = 2\pi L D_0 \quad (Eq. 102)$$

En régime harmonique, le courant et la charge apparaissant sur les électrodes sont liés par la relation :

$$I = j\omega Q = 2\omega\pi L D_0 \quad (Eq. 103)$$

Donc

$$D_0 = \frac{I}{j\omega 2\pi L} \quad (\text{Eq. 104})$$

En introduisant les expressions de contraintes obtenues dans l'équation d'induction, nous obtenons :

$$D_r = d_{31} \left[\frac{F}{S} - \frac{a^2 b^2}{a^2 - b^2} \left(\frac{1}{r^2} + \frac{1}{b^2} \right) P \right] + d_{33} \frac{a^2 b^2}{a^2 - b^2} \left(\frac{1}{r^2} - \frac{1}{b^2} \right) P + \varepsilon_{33}^T E_3 \quad (\text{Eq. 105})$$

En introduisant l'expression de l'induction de l'Eq.104, nous obtenons l'expression du champ électrique suivante :

$$E_3 = \frac{I}{j\omega 2\pi L r \varepsilon_{33}^T} - d_{33} \frac{a^2 b^2}{(a^2 - b^2) \varepsilon_{33}^T} \left(\frac{1}{r^2} - \frac{1}{b^2} \right) - \frac{d_{31}}{\varepsilon_{33}^T} \left[\frac{F}{S} - \frac{a^2 b^2}{a^2 - b^2} \left(\frac{1}{r^2} + \frac{1}{b^2} \right) P \right] \quad (\text{Eq. 106})$$

Sachant que l'intégration du champ électrique permet d'obtenir le potentiel aux bornes du filament cylindrique polarisé selon le rayon, nous déduisons :

$$V = - \int_b^a E_3 dr \quad (\text{Eq. 107})$$

$$= - \frac{I}{j\omega 2\pi L \varepsilon_{33}^T} \int_b^a \frac{dr}{r} + d_{33} \frac{a^2 b^2}{(a^2 - b^2) \varepsilon_{33}^T} P \int_b^a \left(\frac{1}{r^2} - \frac{1}{b^2} \right) dr + \frac{d_{31}}{\varepsilon_{33}^T} \left[\frac{F}{S} \int_b^a dr - \frac{a^2 b^2}{a^2 - b^2} P \int_b^a \left(\frac{1}{r^2} + \frac{1}{b^2} \right) dr \right] \quad (\text{Eq. 108})$$

Finalement nous obtenons :

$$V = \frac{-I}{j\omega 2\pi L \varepsilon_{33}^T} \ln \frac{a}{b} - \left[g_{33} \frac{a - b}{(a + b)} aP + g_{31} \left[\frac{F}{a + b} - aP \right] \right] \quad (\text{Eq. 109})$$

Le premier terme de cette équation correspond à la chute de tension aux bornes de la capacité propre du composite cylindrique polarisé selon le rayon et qui s'écrit :

$$C_{0R} = \varepsilon_{33}^T \frac{2\pi L}{\ln \frac{a}{b}} \quad (\text{Eq. 110})$$

Si l'épaisseur de couche du P(VDF₇₀-TrFE₃₀) $e = a - b$ tend vers 0, la capacité du composite s'écrit :

$$C_{0R} \approx \varepsilon_{33}^T \frac{2\pi R_m L}{e} \quad (\text{Eq. 111})$$

Avec R_m le rayon moyen du composite défini par la relation $R_m = \frac{a+b}{2}$, le terme $2\pi R_m L$ est la surface latérale d'un tube de rayon moyen R_m , de hauteur L et d'épaisseur e .

Le second terme correspond à la tension à vide V_{0R} fournie par l'élément cylindrique.

$$V_{0R} = g_{33} \frac{a-b}{(a+b)} aP + g_{31} \left[\frac{F}{a+b} - aP \right] \quad (\text{Eq. 112})$$

L'équation de la tension aux bornes des faces du composite cylindrique peut s'écrire sous la forme :

$$V = \frac{-I}{j\omega C_{0R}} + V_{0R} \quad (\text{Eq. 113})$$

En utilisant l'Eq.109 et connaissant la géométrie des composites filamenteux (diamètre interne et externe) ainsi que leurs coefficients piézoélectriques, ce modèle permettrait la détermination de la tension collectée aux bornes de ces composites sous l'action de contraintes connues.

Pour la suite des travaux ce modèle pourrait aussi servir à la caractérisation des composites filamenteux. En effet, connaissant la géométrie, les forces exercées sur ces derniers et la tension aux bornes des composites nous pourrions ainsi avoir accès aux coefficients piézoélectriques.

2. Détermination de la permittivité diélectrique

Pour déterminer la valeur de la permittivité diélectrique des échantillons nous avons utilisé l'équation 110 donnant la capacité de l'élément composite à vide.

$$C_0 = \epsilon_{33} \frac{2\pi L}{\ln \frac{a}{b}}$$

Avec,

C_0 : La capacité à vide mesurée avec un RCL meter

a et b : Les rayons internes et externes du composite filamentaire

L : La longueur de l'échantillon

Sachant que,

$$\epsilon_{33} = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r$$

Où, $\epsilon_0 = 8,854187 \cdot 10^{-12}$, la permittivité du vide et ϵ_r la permittivité relative caractérisant le matériau utilisé, c'est-à-dire le P(VDF₇₀-TrFE₃₀).

Les résultats obtenus pour des mesures effectuées sur un ensemble de 20 échantillons sont donnés en annexe V, le tableau 26 récapitule les moyennes obtenues.

Tableau 26 : Détermination expérimentale de la permittivité relative du P(VDF₇₀-TrFE₃₀)

	L (mm)	a (μm)	b (μm)	$2\pi L / \ln(a/b)$	C_0 (PF) à 1 kHz	ϵ (PF/m) à 1 kHz	ϵ_r à 1 kHz
Moyenne (20 échantillon)	46,7	190	37,50	0,19	12,84	69	7,79

Les mesures réalisées sur les 20 échantillons ont révélé une valeur de permittivité diélectrique expérimentale $\epsilon_r = 7,79$ très proche de la valeur annoncée précédemment par le fabricant du copolymère (tableau 3) qui est de $8 \pm 10\%$.

3. Caractérisation des constantes piézoélectriques

Pour caractériser les constantes piézoélectriques et élastiques d'un matériau, les premières mesures ont été réalisées sous contrainte statique, ce qui ne permettait pas d'avoir tous les coefficients caractérisant la piézoélectricité du matériau.

Le premier modèle électrique permettant de remonter aux différents coefficients piézoélectriques d'un matériau a été proposé en 1946 par Cady [83] puis par Mason [84] en 1948. Cette technique consiste à remonter par méthode de résonance aux différents paramètres piézoélectriques

Entre 1956 et 1970, Markham [85-86] et Musgrave [87] montrent qu'à partir de la mesure des vitesses de propagation des ondes dans des matériaux non piézoélectriques on peut déterminer leurs coefficients élastiques.

En 1975, Ohigashi [88] utilise la méthode par résonance pour déterminer les propriétés électromécaniques d'un film de PVDF.

En 1987, la norme IEEE sur la piézoélectricité reprend les principes de mesures par résonance donnés dans la norme IRE de 1981 et y inclut les mesures de vitesse de propagation d'ondes.

En 1989, un ensemble de méthodes a été proposé par Delodere [89] permettant l'étude des propriétés élastiques, diélectriques et piézoélectriques des matériaux piézoélectriques.

Dans les années 90, Heintz [90] propose un outil informatique pour la mesure et l'exploitation des résultats permettant la caractérisation complète du PVDF et de ses copolymères.

Etant donné que nous ne disposons pas de telles techniques de caractérisation au sein de notre laboratoire, nous n'avons pu à ce jour faire une caractérisation complète des paramètres piézoélectriques des composites filamentaires. En effet, la forme filamentaire inhabituelle pour ce type de copolymère (généralement sous forme de film mince) demande un certain travail d'adaptation des techniques existantes. Néanmoins des collaborations avec des laboratoires spécialisés dans la caractérisation des matériaux piézoélectriques sont entrain de se mettre en place pour déterminer ces paramètres et surtout les quantifier en fonction des dimensions et des caractéristiques des filaments composites.

Conclusion

Ce travail de recherche part d'un constat général concernant l'utilisation des structures textiles (tissus, tricot, câble,...). De nos jours ces structures sont utilisées dans divers domaines (transport, médical, sécurité, sport, plaisance, habillement, ...etc). Elles sont fabriquées selon un cahier des charges bien précis pour répondre à des fonctions définies à l'avance en fonction du domaine d'application, ce qui implique un choix de matière à utiliser et un type de structures à développer. Une caractérisation en amont de la mise en application permet d'évaluer les limites mécaniques (force à la rupture, module de Young, rigidité à la flexion,...etc) et le milieu (température) dans lequel l'utilisation de la structure sera possible.

Une fois ces structures mises en application, nous ne disposons d'aucun moyen de contrôler leurs comportements en fonction des contraintes et déformations subies ou du milieu d'utilisation. Seuls quelques systèmes parfois destructibles (jauges de déformation, capteur de température) permettent d'accéder à des informations peu fiables. En effet, ces moyens de contrôle sont généralement ajoutés à la surface des structures et les données qu'ils récoltent ne reflètent pas la réalité de ce qui se passe à l'intérieur des structures.

Une autre caractéristique des structures textiles, est leurs propriétés mécaniques qui sont inchangeables. Il n'existe, par exemple, aucun moyen de changer la résistance à la rupture d'une structure pendant l'utilisation. Le seul moyen d'avoir un textile avec d'autres propriétés mécaniques pour répondre à une même application serait de produire un autre type de structure ou bien de changer les matériaux utilisés.

L'idée de base de ce travail était de trouver un moyen de contrôle du comportement interne des structures face à une contrainte ou un changement de température mais aussi d'arriver à changer leurs propriétés mécaniques en cours d'utilisation. Ceci nous a conduit à la possibilité de mettre au point des filaments composites à base de copolymère ferroélectrique (piézoélectrique et pyroélectrique) qui, une fois intégrés dans les structures textiles, permettrait d'une part de contrôler le comportement contrainte / déformation et le changement climatique (rôle d'un capteur) et d'autre part via la piézoélectricité inverse permettrait de changer les propriétés mécaniques des structures (le rôle d'un effecteur).

Pour cela nous avons développé des composites filamenteux de faible diamètre en utilisant le filage par voie fondue. Avec ce processus et à partir d'un matériau piézoélectrique sous forme granulé et un mono filament conducteur nous avons mis au point des composites formés d'un corps piézoélectrique et d'une électrode interne. Une fois ces composites filamenteux métallisés, nous avons obtenu un ensemble électrode interne / corps piézoélectrique / électrode externe qui par processus de polarisation devient active comme capteur.

Les composites obtenus ont ensuite été caractérisés avec une étude de distribution du diamètre, du titre ainsi qu'une étude mécanique par tests de traction simple et de rigidité à la flexion.

La fonctionnalité en tant que capteur a pu être vérifiée sur les composites seuls ainsi que dans du tissu grâce à des tests au cours desquels les composites filamenteux sont soumis à une contrainte. Une variation de charge est détectée instantanément aux bornes des composites.

Pour la suite de ces travaux, nous essayerons de valider le fonctionnement de la piézoélectricité inverse ainsi que de la pyroélectricité, ce qui nécessite l'utilisation de matériels dont nous ne disposons pas au sein de notre laboratoire.

Une étude quantitative de la variation de charge en fonction des contraintes appliquées sera réalisée, ce qui nous permettra de faire un lien entre les dimensions du capteur (diamètre composites, épaisseur de couche copolymère,...etc) utilisé et ses caractéristiques piézoélectriques.

Bibliographie

- [1] Duquesne H., “Le tissage et ses armures”, collection de l’institut textile de France, 1976.
- [2] Fiscus G., “Guide complet de l’ennoblissement textile”, High Textil, 1999
- [3] Viel M., “Matériaux textiles de structures”, Les référentiels Dunod, Paris, 1997
- [4] NF EN ISO 9092, “Textiles, Nontissés, Définition”, AFNOR, 1988
- [5] DIN EN 29092, “Textiles, Nonwovens, Définition”, AFNOR, 1992
- [6] Dréano L., “Le Tressage”, Formation textiles à usage techniques, IFTH
- [7] Curie P., Curie, J., “Développement par compression de l’électricité polaire dans les cristaux hémihédres à faces inclinées”, Comptes rendus des séances de l’académie des Sciences Paris, 1880, Tome 91, p. 295.
- [8] Lippman G., “Principe de la conservation de l’électricité”, Annales de chimie et de physique, Vol.24, 1881, p.145
- [9] Woldemar Voigt, “Lehrbuch der kristallphysik”, Leipzig, Berlin, B.G, Teubner, 1910
- [10] Warren P., Mason, “Piezoelectricity, its history and applications”, journal of the acoustical society of America, Volume 70 (6), 1981, p 1561 - 1566
- [11] Furukawa T., Fujino K., Fukada E., “Electromechanical properties in the composites of epoxy resin and PZT ceramics”, Japanese journal of applied physics, Volume 15 (11), 1976, p. 2119 – 2129
- [12] Hanner K.A., Safari A., Newnham R.E., Runt J., “Thin film 0-3 polymer/piezoelectric ceramic composites: piezoelectric paints”, Ferroelectrics, Volume 100, 1989, p. 255-260
- [13] Egusa S., Iwasawa N., “Poling characteristic of PZT/Epoxy piezoelectric paints”, Ferroelectrics, Volume 145, 1993, p. 45 – 60

- [14] Million C., “Contribution à l’étude de procédés de réalisation de structures métal / PZT / métal sur silicium pour microsystèmes piézoélectriques”, thèse de l’Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, soutenue le 16 juillet 2003.
- [15] Viguier C., “Contribution au développement d’actionneurs électroactifs pour l’assistance circulatoire – Application à la mise au point d’une fonction antithrombotique”, thèse de doctorat de l’INPT, soutenue le 15 décembre 2005
- [16] Nogarède B., “Moteurs piézoélectriques”, Technique de l’ingénieur, n° D3765, 2000
- [17] Mazurek B., Różecki S., Kowalczyk D., Janiczek T., “ Influence of piezoelectric cable processing steps on PVDF β phase content”, Journal of Electrostatics, 51-52, 2001, p. 180 – 185
- [18] Mazurek B., Różecki S., Kowalczyk D., “Piezoelectric PVDF cables”, The 6th International conference on properties and applications of dielectrics materials, 21-26, June 2000, p. 1041 – 1044
- [19] Wang T.T., “Piezoelectricity in β -phase poly (Vinylidene fluoride) having a ‘single crystal’ orientation”, Journal of Applied Physics, Volume 50, 1979, p. 6091 – 6094
- [20] Muller H., “Properties of Rochelle Salt”, Physic Rev., 47, (23), 1935, p.91-175
- [21] Damjanovic D., “Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics”, Reports on Progress Physics, Volume 61, 1998, p. 1267 – 1324
- [22] Sawyer C.B., Tower C.H., “Rochelle salt as a dielectric”, Physical review, Volume 35, 1930, p. 269 – 275
- [23] Dubois J.C., “Diélectriques plastiques”, Technique de l’Ingénieur, Traité Electronique, e1850, p. 3-21
- [24] Xunlin Q., “Patterned piezo-, pyro-, and ferroelectricity of poled polymer electrets”, Journal of Applied Physics, volume 108, 2010

- [25] Green M.D., Guild F.G., Adams R.D., “Characterisation and coMParison of industrially pre-treated homopolymer polypropylene, HF 135”, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Volume 22, issue 1, 2002, p. 81–90
- [26] Xu W.L., Liu X., “Surface modification of polyester fabric by corona discharge irradiation”, *European Polymer Journal*, Volume 39, 2003, p.199
- [27] Giacometti J.A., Fedosov S., Costa M.M., “Corona charging of polymers: recent advances on constant current charging”, *Brazilian Journal of Physics*, Volume 29, 1999, p. 269–279
- [28] Giacometti J., Leal Ferreira G.F., Gross B., “A summary of corona charging methods”, *Proceedings of the 6th International Symposium of Electrets*, 1988, p. 87-91
- [29] Waller D., Safari A., “Corona poling of PZT ceramics and flexible piezoelectric composites”, *Ferroelectrics*, volume 87, 1988, p.189-195
- [30] Fedosov S.N., Sergeeva A.E., “Corona poling of ferroelectric and nonlinear optical polymers”, *Moldavian Journal of the Physical Sciences*, N₂, 2002, p. 28–31
- [31] Yadong J. et al, “Study of thermally poled and corona charged poly(vinylidene fluoride) films”, *Polymer Engineering and Science*, 2007, p. 1344-1350
- [32] Sutherland I., Popat R.P., Brewis D.M., Calder R., “Corona discharge treatment of polyolefins”, *The Journal of Adhesion*, Volume 46, issue 1-4, 1994, p. 79-88
- [33] Loeb L.B., “Electrical coronas”, University of California, Berkeley, 1965
- [34] Bamji S.S., Kao K.J., Perlman M.M., “Piezoelectricity and pyroelectricity of polyvinylidene fluoride corona-poled at elevated temperature”, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics*, volume18, 1980, p.1945-1954
- [35] Samara G.A., Bauer F., “The effect of pressure on the β molecular relaxation and phase transitions of the ferroelectric copolymer P(VDF-TrFE)”, *Ferroelectrics*, Volume 135, 1992, p.385-399

- [36] Bauer F., “PVF₂ Polymers: Ferroelectric polarization and piezoelectric properties under dynamic pressure and shock wave action”, *Ferroelectrics*, Volume 49, 1983, p. 231-240
- [37] Bauer F., “Method and device for polarizing ferroelectric materials”, U.S. Patent, 82, 21025
- [38] Ye Y., Jiang Y.D., Wu Z.M., Zeng H.J., “Phase transition of poly(vinylidene fluoride) under electric fields”, *Integrated Ferroelectrics*, Volume 80, 2006, p. 245-251
- [39] Durand E., “Méthodes de calcul diélectriques”, *Electrostatiques III*, Paris : Masson, 1966, P.389
- [40] Kittel C., “Introduction à la physique de l'état solide”, Paris : Dunod, 1958, P. 594
- [41] Agassant J.F., Avenas P., Sergent J.P., Vergnes B. et Vincent M., “La mise en forme des matières plastiques”, chapitre 7.1, 3^{ème} édition, Revue et augmentée, Technique et documentation, Paris, 1996
- [42] Hagège R., “Filage textile”, *Techniques de l'ingénieur*, Vol. AM5, 1998, p. AM3740.1
- [43] SolarSKI S., “Développement de nouveaux filaments de polylactide nanocomposites”, thèse université des sciences et technologies de Lille, 2006
- [44] Dictionnaire de Rhéologie, SEBTP, Groupe Français de Rhéologie, (1990)
- [45] Howard A Barnes: *J. Non-newtonian Fluid Mech.*, 70, 1-33, 1997
- [46] Simha R., *J. Phys. Chem.*, 13, 188, (1945)
- [47] Kuhn W. and Kuhn H., *Helv. Chim. Acta.* , 28, 97, (1945)
- [48] ELAMRI A., “Recyclage du PET en mélanges déchet-vierge par extrusion : filage pour usage textile”, thèse Université de Haute Alsace, 2006
- [49] Kawai H., “The piezoelectricity of poly(Vinylidene Fluoride)”, *Japan. Journal Applied Physics*, 8, 1969, p.975-976.

- [50] Ohigashi H., The applications of Ferroelectric Polymers, chapter 11, Blackie and Son Ltd-London (1988)
- [51] Yagi T. and Tatemoto M., "A fluorine-19 NMR Study of the microstructure of Vinylidene fluoride Trifluoroethylene copolymers", Polymer Journal, Vol. 11, n°6, 1979, p. 429-436
- [52] Tasaka S. and Miyata S., "The origin of piezoelectricity in PVF₂", Ferroelectrics, Vol. 32, P. 17, (1981)
- [53] Wada Y. and Hayakawa R., "Piezoelectricity and pyroelectricity of polymers", Journal of Applied Physics, Vol. 15, n°11, p.2041 (1976)
- [54] Wada Y. and Hayakawa R., "A model theory of piezoelectricity and Pyroelectricity of PVDF electret", Ferroelectrics, Vol. 32, p.115, (1981)
- [55] FERREN R.A. "Synthesis of poly(vinylidene fluoride) and its copolymers, In the Application of Ferroelectrics Polymers". New York : Blackie USA Chapman and Hall, 1988, chap. 2, p.6-19.
- [56] Durin P.E. and Carr S.H., "A historical perspective on the occurrence of piezoelectricity in materials MRS", Bulletin/February, p.22 (1989)
- [57] Lovinger A.J., Davis D.D., Cias R.E. and Kometani J.M., "the role of molecular defects on the structure and phase transitions of PVDF", Polymer, Vol. 28, p.617 (1987)
- [58] Matsushige K., Takemura T., J.Polymer Sciences ; Polymer Physics. Ed. 16, p.921, (1978)
- [59] Peterlin. A., "Molecular model of drawing polyethylene and polypropylene", Journal of Materials Sciences, 6, 1971, p.490-508

- [60] Noury N., “Du signal à l’information : le capteur intelligent Exemples industriels et en médecine”, HDR, université Joseph Fourier de Grenoble 1, 2002
- [61] Capsal J.F., “Elaboration et analyse des propriétés physiques de nanocomposites hybrides ferroélectriques”, thèse Université de Toulouse, 2008
- [62] Scheinbeim J., “New Ferroelectric and Piezoelectric Polymers Proceedings ISAF’92”, IEEE International Symposium on the Application of Ferroelectrics, 1992, p.248-249
- [63] Lovinger A.J., Davis D.D., Cais R.E. and Kometani J.M., “the role of molecular defects on the structure and phase transitions of poly(Vinylidene Fluoride)”, Polymer, Vol.28, issue 4, 1987, p.617-626
- [64] Koga K., Nakano N., THattori T., Ohigashi H., “Crystallization, Field-Induced phase transformation, Thermally Induced Phase Transition, and Piezoelectric Activity in P(VDF-TrFE) Copolymers with High Molar Content f VDF, Journal of Applied Physics, Vol.67, N°2, 1990, p. 965-974
- [65] Lando J.B., Doll W.W., “The polymorphism of poly(Vinylidene fluoride) The effect of head structure”, Journal of Macromolecular Science, Part B: physics, Vol.2, issue 2, 1968, p.205-218
- [66] Samara G.A., Bauer F., “The effects of pressure on the β phase molecular relaxation and phase transitions of the ferroelectric copolymer”, Ferroelectrics, Vol.135, 1992, p.385-399
- [67] Davis G.T., Broadhurst M.C., Lovinger A.J., Furukawa T., “Hysteresis in Copolymers of Vinylidene and Trifluoroethylene”, Ferroelectrics, Vol.57, 1984, P.73-84
- [68] Davis G.T., “The applications of ferroelectric Polymers, chapter 4, Blackie and son Ltd-London, 1988
- [69] Legrand J.F., “Structure and ferroelectric properties of P(VDF-TrFE) copolymers”, Ferroelectrics, Vol.91, 1989, p.303-317

- [70] Furukawa T., "Ferroelectric properties of vinylidene fluoride copolymers. In phase transitions of ferroelectric high polymers", Great Britain: Gordon and Breach Science Publishers, Vol.18, 1989, p. 143-211
- [71] Lovinger A.J., Furukawa T., Davis G.T. and Broadhurst M.G., "Curie transitions in copolymers of Vinylidene fluoride", *Ferroelectrics*, Vol.50, 1983, p.227-236
- [72] Pascale I.B., "Nouveaux matériaux composites polymères piézoélectriques pour transducteurs électroacoustiques", thèse INSA Lyon, 1996
- [73] Ngoma G., Cavaille J.Y., Paletto J., Perez J., "Curie transition study in 70/30 mol% copolymer of Vinylidene Fluoride and Trifluoroethylene by mechanical spectrometry", *Polymer*, 32, p.1044-1048, (1991)
- [74] Clements J., Davis G.R., Ward I.M., "A Broad-line nuclear magnetic resonance study of vinylidene fluoride / trifluoroethylene copolymer", *Polymer*, Vol. 33, p.1623-1629, (1992)
- [75] NF G 07 – 002, "Détermination de la force et de l'allongement de rupture par traction, méthode simplifiée", Paris : AFNOR, 1985
- [76] NF G 00 – 003, "Fibres et fils – analyse chimique, atmosphère normale de référence et atmosphère normale de conditionnement et d'essais des textiles", Aout 1970, Paris : AFNOR, 1970, Page 44
- [77] Khenoussi N., "Etude et mise en œuvre d'un filament à deux composants PET / Cuivre", Rapport de Master de l'Université de Haute Alsace, 2007
- [78] Khoffi F., Khenoussi N., Harzallah O., Drean J.Y., "Mechanical behavior of polyethylene Terephthalate / copper composite filament", *Physics Procedia*, vol.21, 2011, p.240-245
- [79] Kechiche M., Khoffi F., Harzallah O., Drean J.Y., "The development and characterization of conductive composite filaments" AUTEX International Conference, Mulhouse, June 9th, 2011.

- [80] Kechiche M., Khoffi F., Harzallah O., Drean J.Y., “Mechanical characterization of composite Polyethylene Terephthalate / Copper filaments” Fiber Society Conference, Saint Gall, Suisse, Mai 2012
- [81] Kawabata S., “The Standardization and Analysis of Hand Evaluation”, 2nd Ed, Saka, The Textile Machinery, 1980
- [82] Kepler R.G., Anderson R.A., “Ferroelectric polymers. Advances in Physics”, Vol. 42, n°1, p. 1-57, (1992)
- [83] Cady W.D., Piezoelectricity, New York: Dover publications, vol. 1-2, 1964
- [84] Mason W.P., Physical Acoustics, eds. New York: Academic Press, vol. 1A, 1964
- [85] Markham M.F., “Measurement of elastic constants by ultrasonic pulse method”, British Journal of Applied Physics, 1956, p.56-63
- [86] Markham M.F., “Measurement of elastic constants of fiber composites by ultrasonics”, Composites, vol. 1, 145-149
- [87] Musgrave M.J.P. Crystal Acoustics, Holden-Day, San Francisco, 1970
- [88] Ohigashi H., “Electromechanical properties of polarized polyvinylidene fluoride films as studied by the piezoelectric resonance method”, Journal Applied Physics, vol. 47, n°3, p.949-955, 1976
- [89] Delodere M.D. “Contribution à la caractérisation des matériaux piézoélectriques”, thèse de l’Université des Sciences et Techniques de Lille, 1989
- [90] Heintz R. “Caractérisation de polymères piézoélectriques. Polyfluorure de vinylidène. Dépendances fréquentielles”, thèse de l’Université Pierre et Marie Curie, 1990

Annexes

I. Etude DSC

1. Essais sur granulés de P(VDF₇₀-TrFE₃₀)

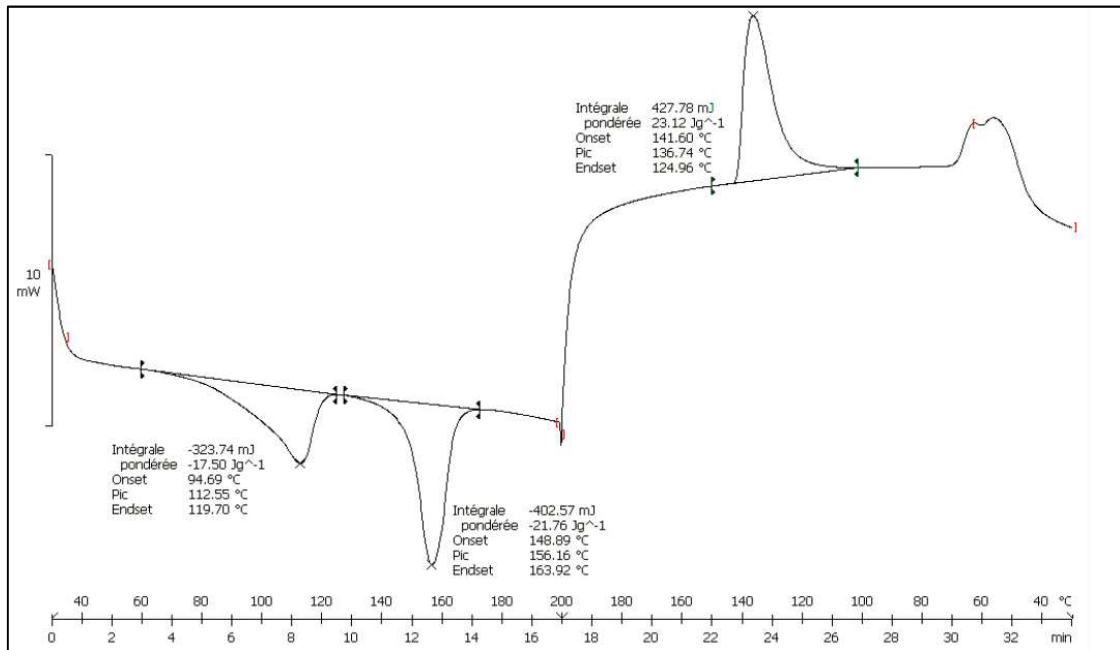


Figure 1 : Thermogramme DSC du P(VDF₇₀-TrFE₃₀) pour échantillon N°1

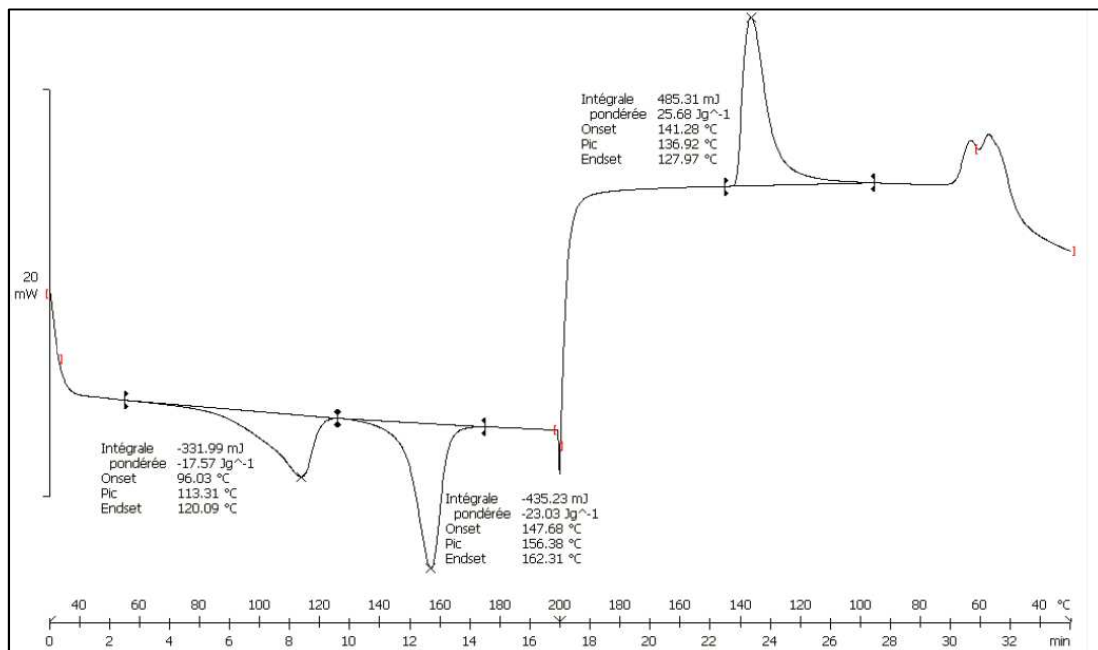


Figure 2 Thermogramme DSC du P(VDF₇₀-TrFE₃₀) pour échantillon N°1 deuxième passage (recuit)

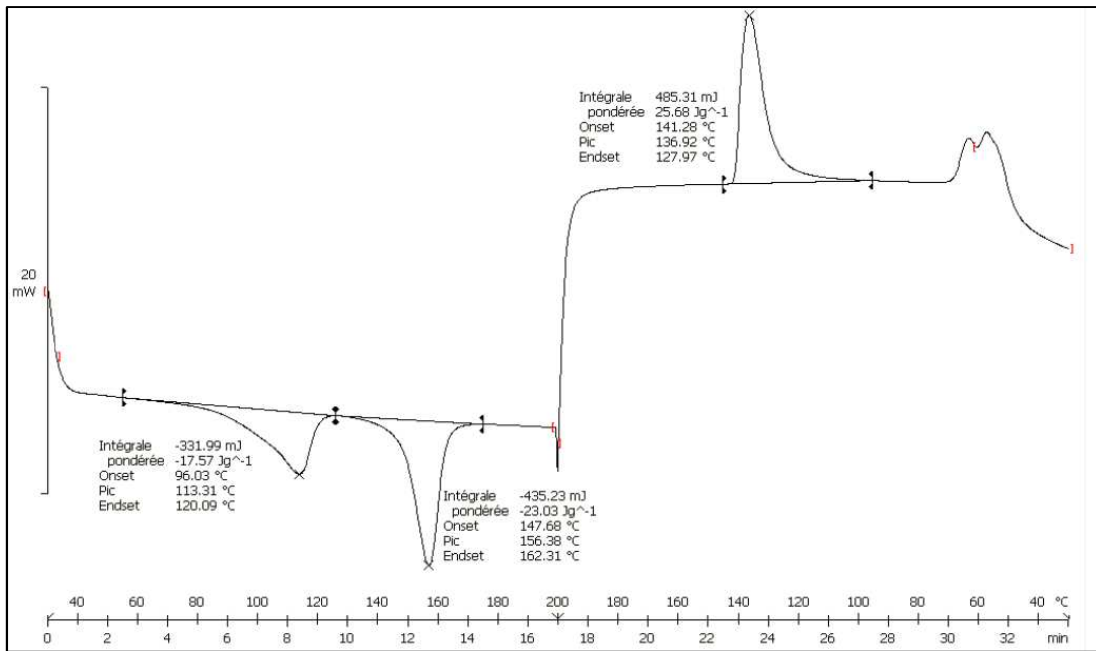


Figure 3 : Thermogramme DSC du P(VDF₇₀-TrFE₃₀) pour échantillon N°2

2. Essais sur prélèvement composite filamentaire (matrice du composite)

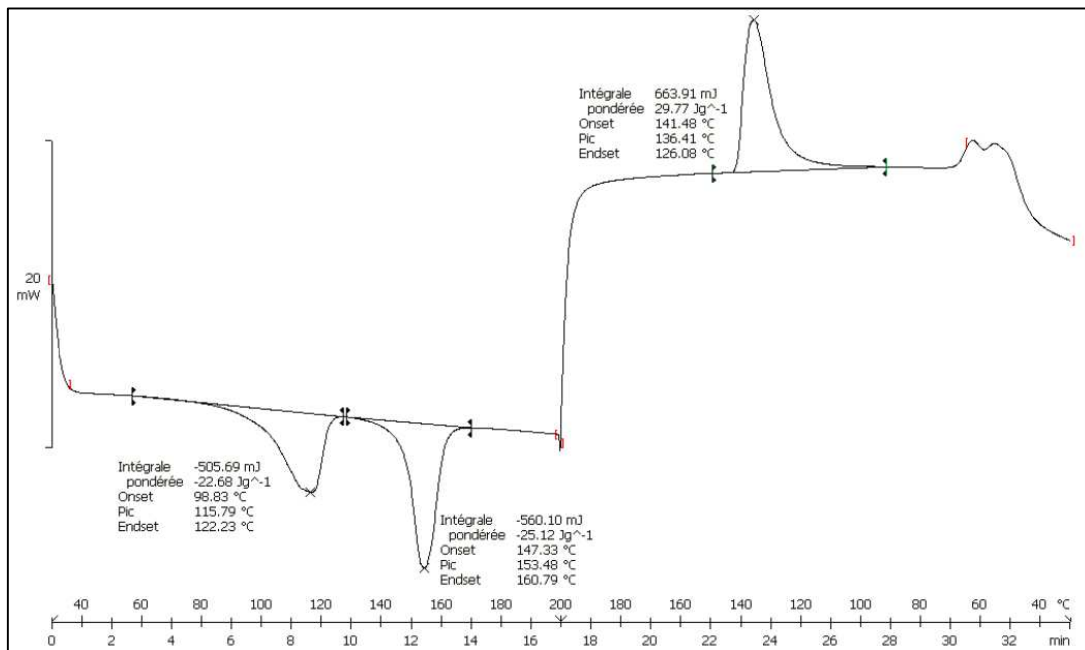


Figure 4 : Thermogramme DSC d'un échantillon de copolymère N°1 prélevé sur un filament composite

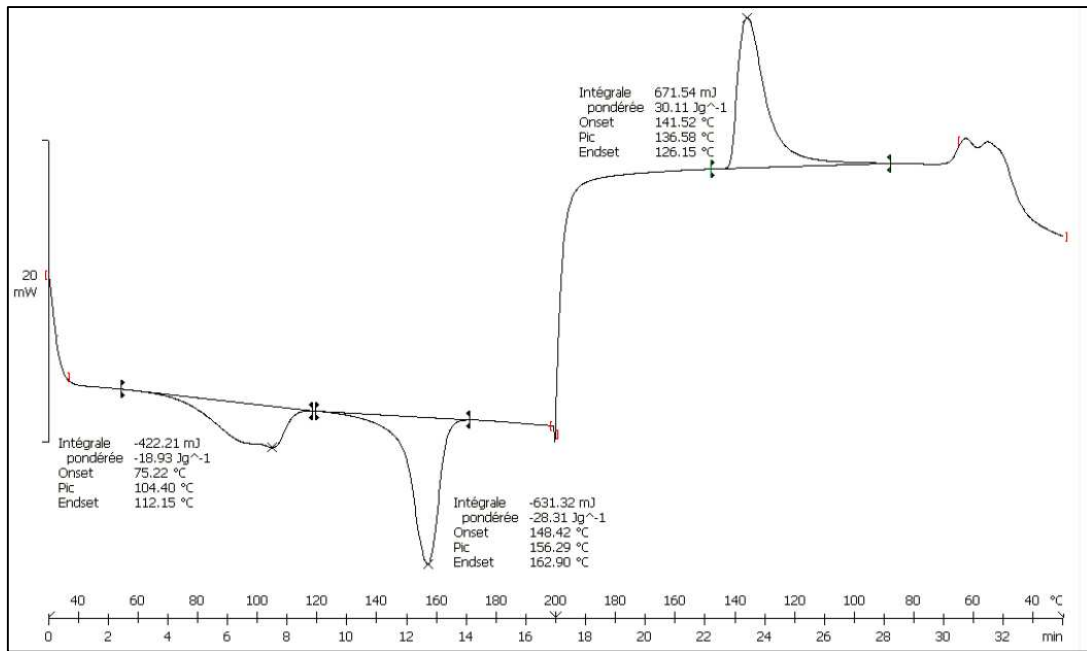


Figure 5 : Thermogramme DSC deuxième passage (recuit) d'un échantillon de copolymère N°1 prélevé sur un filament composite

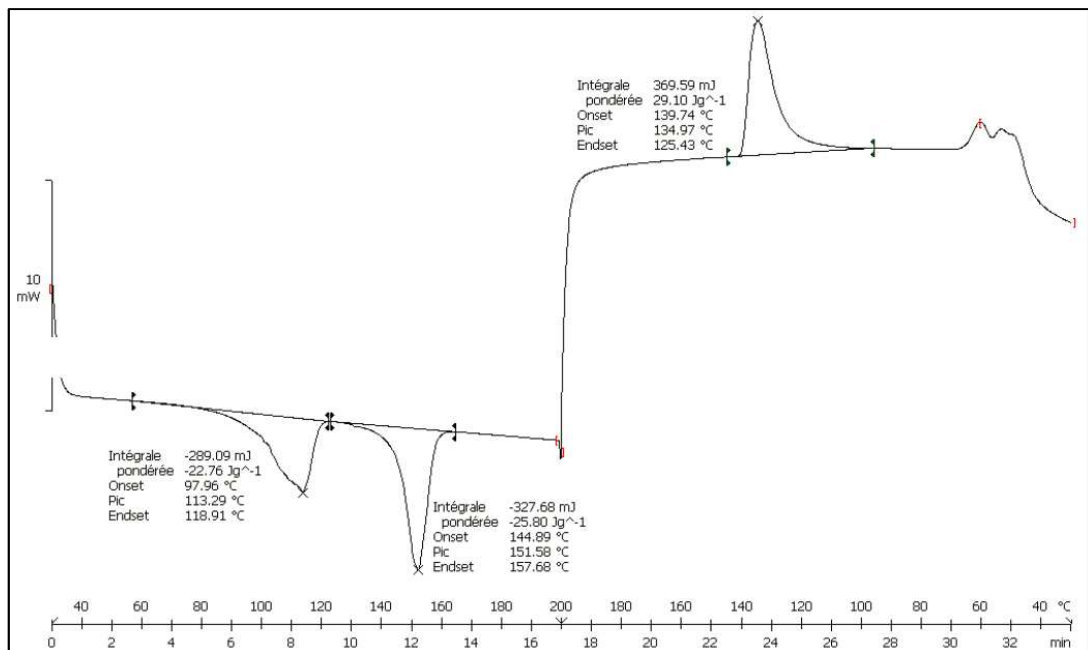


Figure 6: Thermogramme DSC d'un échantillon de copolymère N°2 prélevé sur un filament composite

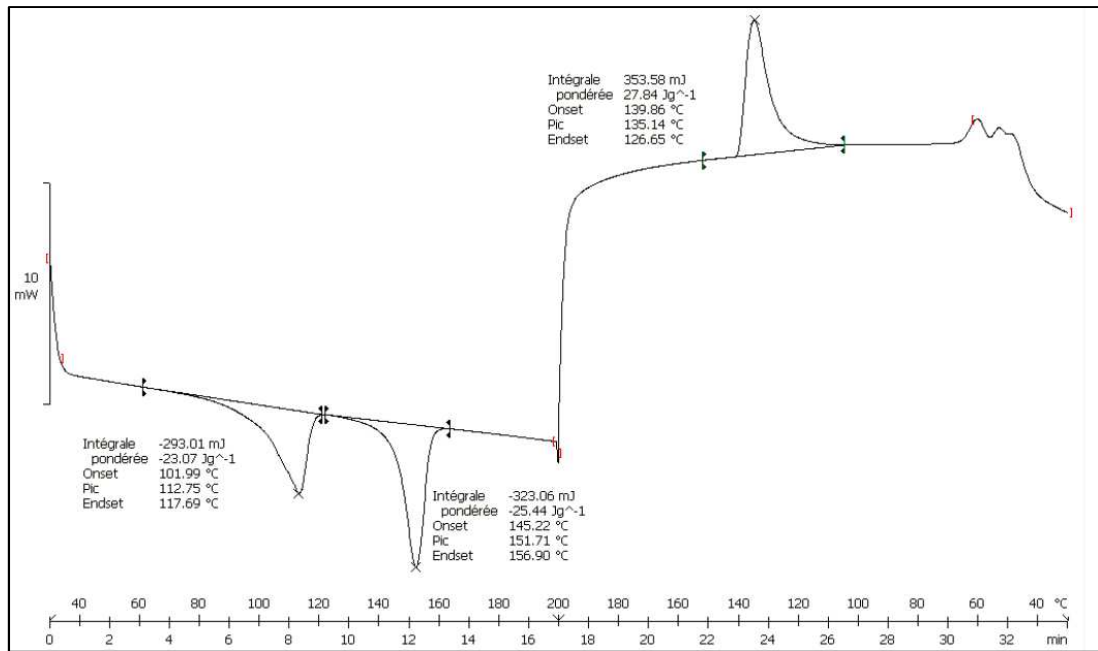


Figure 7 : Thermogramme DSC d'un échantillon de copolymère N°3 prélevé sur un filament composite

3. Comparatif entre copolymère en granulés et prélèvements sur filaments composites

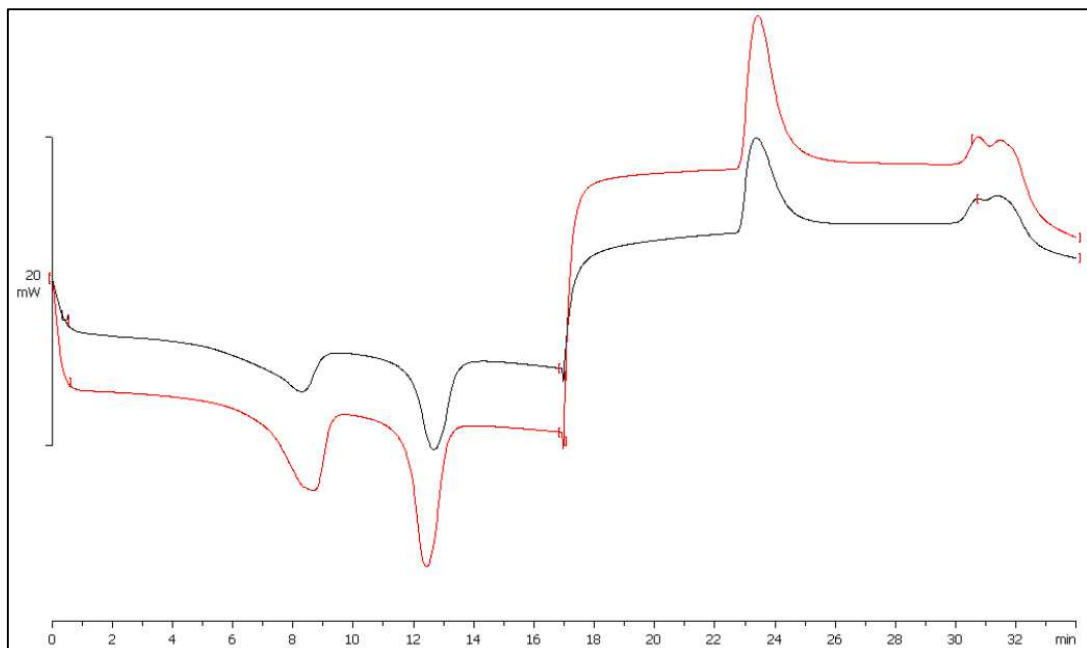


Figure 8 : Thermogramme DSC comparatif entre un échantillon sous forme de granulé (noir) et un prélèvement sur composite filamentaire (rouge)

II. Essais de traction

1. Essais de traction sur filament de cuivre

Tableau 1 : Relevé de mesures pour les essais de traction sur filament de cuivre

N° Eprouvette	Diamètre (µm)	Section x (10 ⁻³) (mm ²)	E (GPa)	F _R (N)	σ _R (MPa)	Déformation
1	74	4,3	49,82	1,03	238	0,22
2	75	4,4	60,23	1,02	232	0,19
3	75	4,4	55,43	1,03	232	0,21
4	76	4,5	50,22	1,02	224	0,19
5	74	4,3	55,67	1,02	238	0,22
6	74	4,3	52,67	1,02	238	0,21
7	75	4,4	50,37	1,03	232	0,19
8	75	4,4	50,58	1,02	231	0,19
9	75	4,4	59,51	1,03	232	0,20
10	74	4,3	49,41	1,03	239	0,22
11	74	4,3	48,07	1,03	238	0,25
12	73	4,2	39,00	1,03	246	0,23
13	78	4,8	46,36	1,03	215	0,26
14	77	4,7	41,46	1,03	220	0,26
15	75	4,4	37,59	1,02	230	0,22
16	75	4,4	36,50	1,03	232	0,24
17	74	4,3	38,30	1,03	239	0,22
18	74	4,3	40,20	1,02	238	0,23
19	74	4,3	45,50	1,02	238	0,23
20	75	4,4	34,32	1,03	232	0,23
21	76	4,5	49,11	1,02	225	0,23
22	76	4,5	48,38	1,02	226	0,25
23	75	4,4	54,27	1,02	231	0,25
24	76	4,5	51,06	1,02	224	0,25
25	75	4,4	45,65	1,02	231	0,25
26	74	4,3	45,54	1,02	237	0,25
27	73	4,2	44,96	1,01	241	0,23
28	77	4,7	49,42	1,02	219	0,25
29	75	4,4	50,97	1,02	232	0,25
30	75	4,4	48,81	1,01	229	0,23
Moyenne	74,933	4,41	47,65	1,02	232	0,23
Variance	1,262	0,02	41,15	0,00	47,79	0
Ecart type	1,143	0,14	6,52	0,00	7,03	0,02
CV%	1,52	3,06	13,37	0,47	3,08	9,75

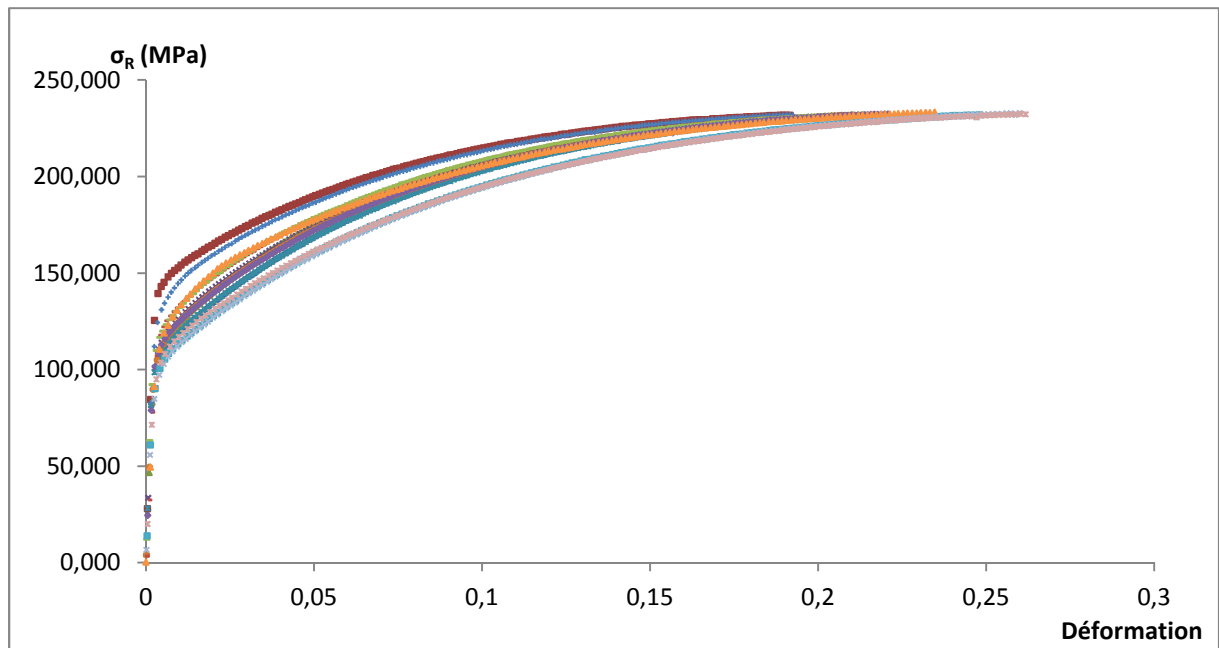


Figure 9 : Courbes contraintes en fonction des déformations pour différents échantillons de filament de cuivre

2. Essais de traction sur filament de $P(\text{VDF}_{70}\text{-TrFE}_{30})$

Tableau 2 : Relevé de mesures pour les essais de traction sur filament de $P(\text{VDF}_{70}\text{-TrFE}_{30})$

N° production	Eprouvette	Diamètre (µm)	Section x (10 ⁻³) (mm ²)	F _R (N)	σ _R (MPa)	Déformation	E (GPa)
1	1	280	61,6	2,8	45	0,51	1,22
1	2	280	61,6	2,8	46	0,58	1,13
1	3	280	61,6	2,8	46	0,58	1,15
1	4	240	45,2	2,2	49	0,48	1,20
1	5	240	45,2	2,6	58	0,50	1,30
1	6	240	45,2	2,5	56	0,50	1,20
1	7	240	45,2	2,6	58	0,50	1,27
1	8	280	61,6	2,9	47	0,49	1,48
1	9	280	61,6	2,4	39	0,46	0,94
1	10	280	61,6	3,1	50	0,62	1,10
2	11	170	22,7	1,8	80	0,40	1,11
2	12	170	22,7	1,7	77	0,42	1,08
2	13	160	20,1	1,7	85	0,40	1,19
2	14	170	22,7	1,9	85	0,34	1,04
2	15	180	25,4	2,1	84	0,61	0,80
2	16	170	22,7	1,5	68	0,58	0,60
2	17	170	22,7	2,1	93	0,58	1,20
2	18	170	22,7	2,5	112	0,59	1,39
2	19	170	22,7	2,0	90	0,51	1,15
2	20	190	28,4	2,6	91	0,72	1,36
3	21	215	36,3	2,4	67	0,48	1,82
3	22	240	45,2	2,8	61	0,54	1,27
3	23	220	38,0	2,5	65	0,52	1,34
3	24	230	41,5	2,4	58	0,50	1,17
3	25	220	38,0	2,4	62	0,45	1,77
3	26	270	57,3	2,4	41	0,45	0,71
3	27	270	57,3	3,0	53	0,75	1,07
3	28	240	45,2	2,6	57	0,71	1,07
3	29	240	45,2	2,2	49	0,57	1,15
3	30	250	49,1	2,3	47	0,56	1,19
4	31	240	45,2	2,6	57	0,55	1,25
4	32	240	45,2	2,8	61	0,54	1,27
4	33	240	45,2	2,7	59	0,53	1,20
4	34	240	45,2	2,7	59	0,55	1,34
4	35	250	49,1	2,7	54	0,53	1,04
4	36	250	49,1	2,5	51	0,50	1,23
4	37	250	49,1	3,1	64	0,58	1,33
4	38	250	49,1	2,8	57	0,52	1,31
4	39	260	53,1	2,4	45	0,49	1,27
4	40	260	53,1	2,5	47	0,50	1,26
Moyenne		231	43	2,5	62	0,53	1,20
Ecart type		38,46	13,35	0,37	16,74	0,08	0,22
CV		16,66	31,05	15,19	27,10	15,52	18,44

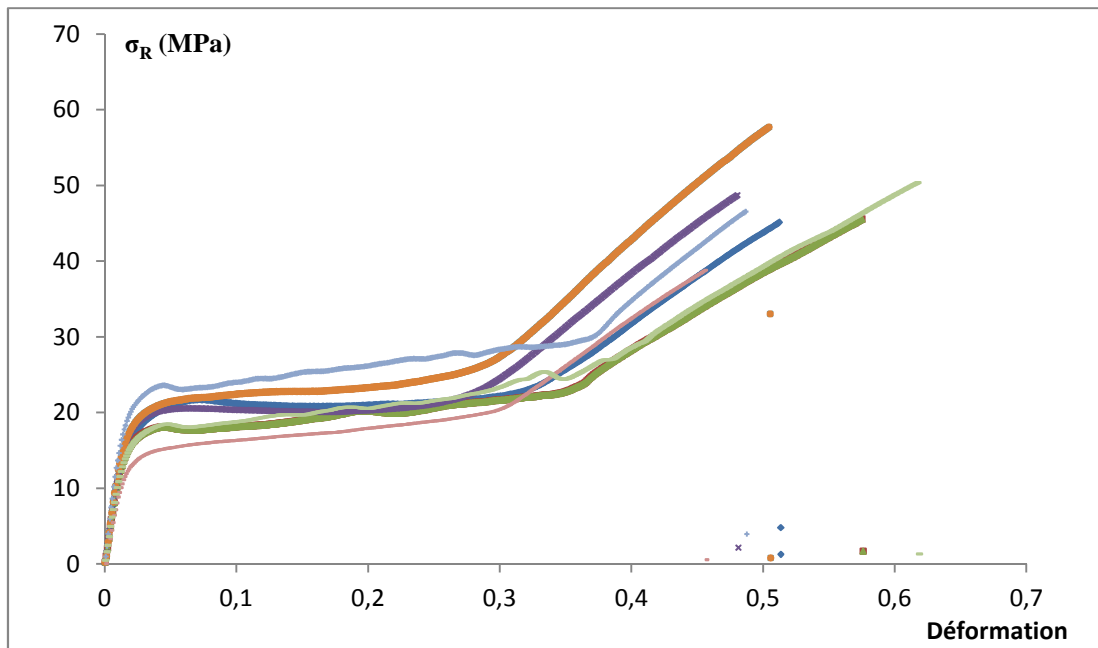


Figure 10 : Courbes contraintes en fonction des déformations pour les échantillons de la première production de filament de copolymère P(VDF₇₀-TrFE₃₀)

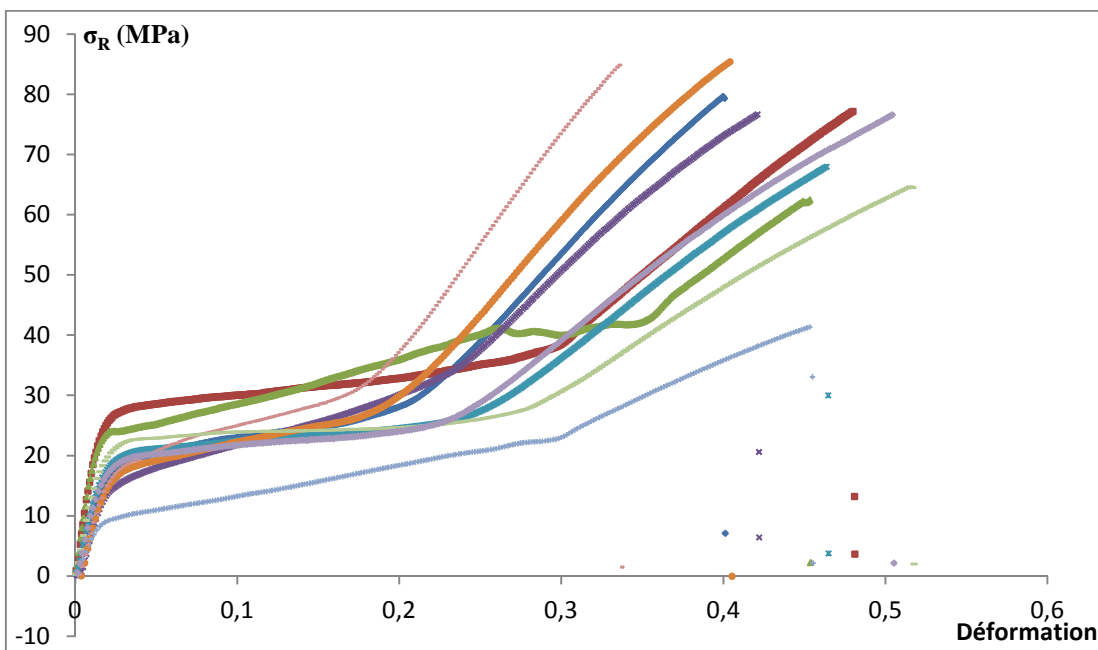


Figure 11 : Courbes contraintes en fonction des déformations pour les échantillons de la deuxième production de filament de copolymère P(VDF₇₀-TrFE₃₀)

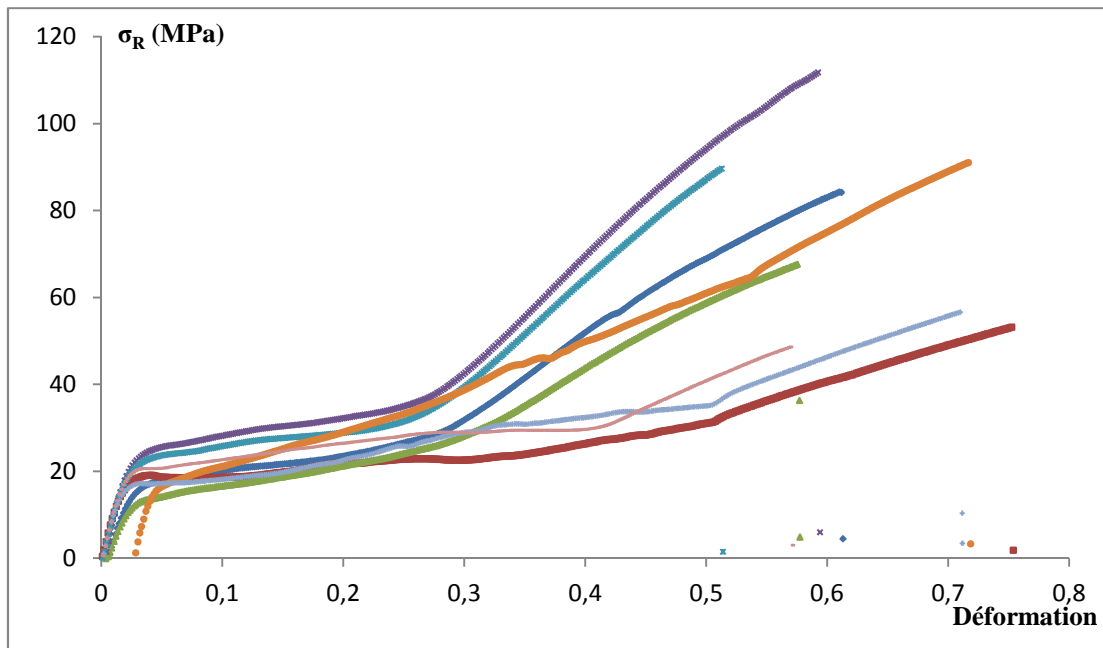


Figure 12 : Courbes contraintes en fonction des déformations pour les échantillons de la troisième production de filament de copolymère $P(VDF_{70}-TrFE_{30})$

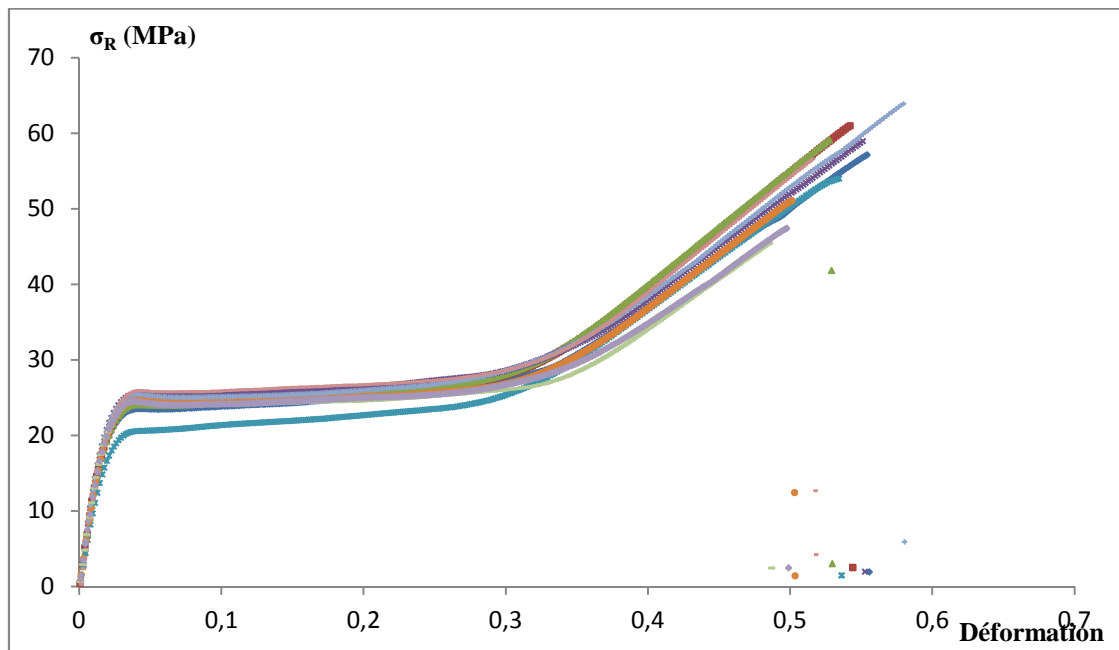


Figure 13 : Courbes contraintes en fonction des déformations pour les échantillons de la quatrième production de filament de copolymère $P(VDF_{70}-TrFE_{30})$

3. Essais de traction sur filament de composite

Tableau 3 : Relevé de mesures pour les essais de traction sur filament composite

N° production	Eprouvette	Diamètre Moyen (μm)	Force de rupture (N)	σ_R (MPa)	Déformation	E (GPa)
1	1	370	3,2	29,6	0,24	1,45
	2	390	2,8	23,1	0,27	2,01
	3	410	3,3	25,0	0,28	2,15
	4	410	3,0	22,5	0,28	1,76
	5	400	3,5	27,5	0,26	2,21
	6	390	2,6	21,4	0,24	2,30
	7	405	3,0	23,3	0,25	2,10
	8	400	3,4	26,7	0,26	1,21
	9	380	3,1	27,3	0,24	1,41
	10	350	2,8	29,3	0,25	2,01
2	1	250	1,8	35,7	0,26	1,51
	2	235	1,6	35,8	0,24	2,12
	3	240	2,0	43,9	0,25	1,99
	4	215	1,8	48,2	0,26	2,31
	5	240	1,6	34,5	0,24	2,42
	6	220	1,5	40,1	0,25	1,99
	7	230	1,8	42,1	0,26	2,10
	8	240	1,5	34,1	0,24	1,72
	9	240	1,3	29,0	0,25	1,99
	10	230	1,8	42,1	0,26	2,11
3	1	230	1,6	37,3	0,24	2,01
	2	235	2,0	45,8	0,25	1,99
	3	230	1,6	39,5	0,26	1,41
	4	240	1,5	34,1	0,24	1,92
	5	225	1,4	35,7	0,27	1,71
	6	250	1,2	25,1	0,28	1,58
	7	245	1,0	21,3	0,28	1,66
	8	238	1,2	26,3	0,23	1,98
	9	235	1,2	28,5	0,22	1,78
	10	250	1,1	22,9	0,29	1,87
1+2+3	Moyenne	287	2,0	32	0,26	1,89
	Ecart type	75,29	0,78	7,88	0,02	0,30
	CV (%)	26,19	38,57	24,67	6,27	15,76

III. Essais de rigidité à la flexion

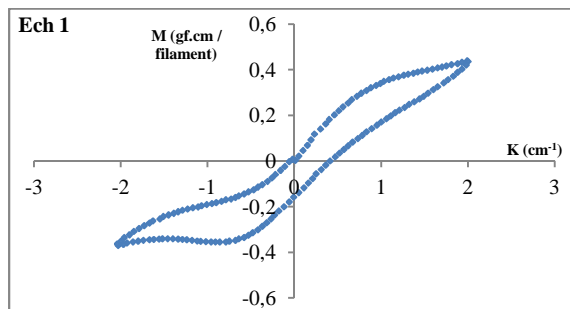


Figure 14 : Ø310 μm

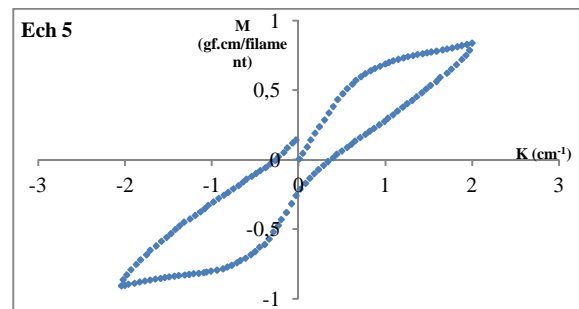


Figure 18 : 220 μm

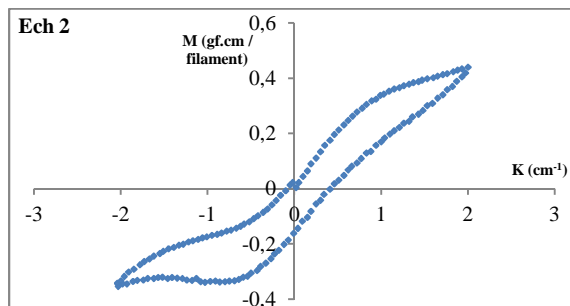


Figure 15 : Ø280 μm

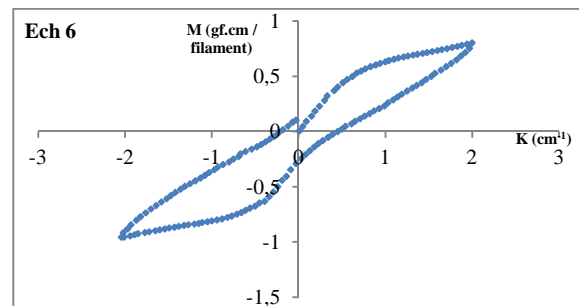


Figure 19 : Ø290 μm

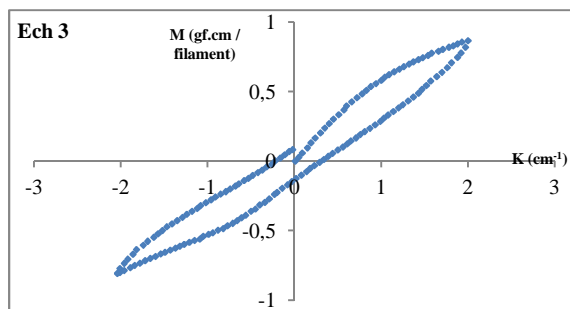


Figure 16 : Ø275 μm

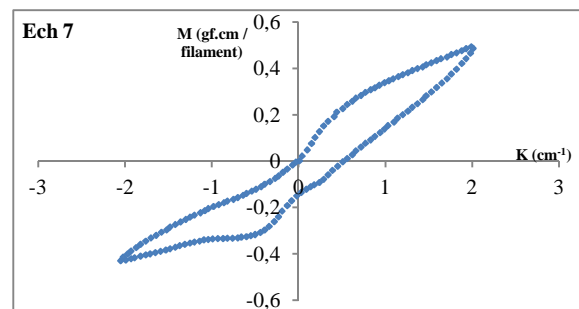


Figure 20 : Ø300 μm

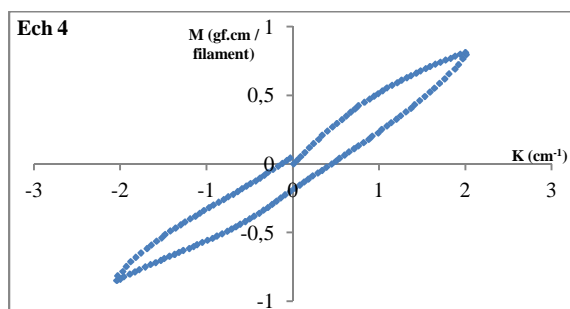


Figure 17 Ø340 μm

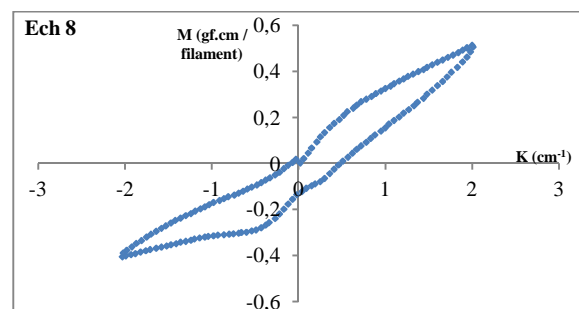


Figure 21 : Ø300 μm

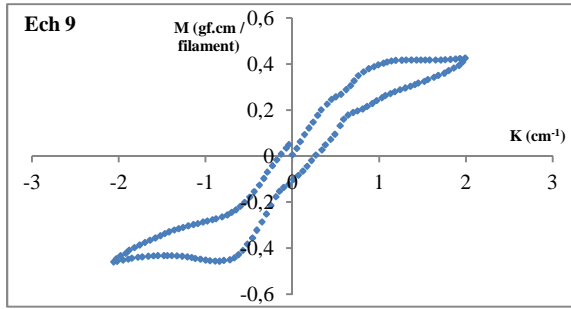


Figure 22 : Ø225 μm

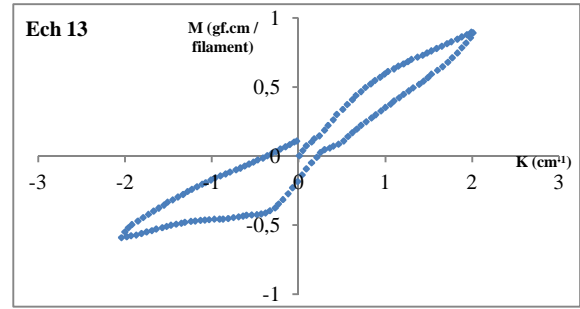


Figure 26 : Ø200 μm

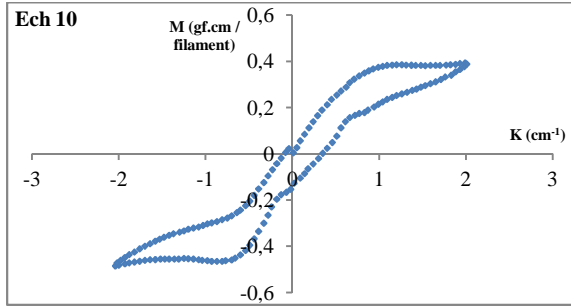


Figure 23 : Ø250 μm

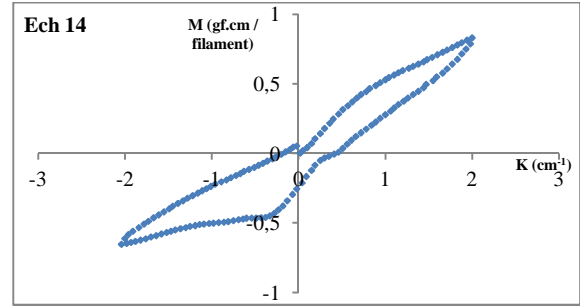


Figure 27 : Ø250 μm

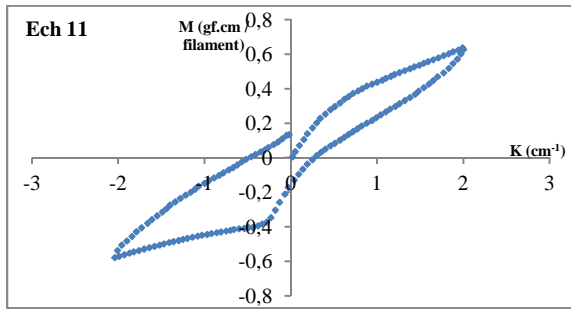


Figure 24 : Ø200 μm

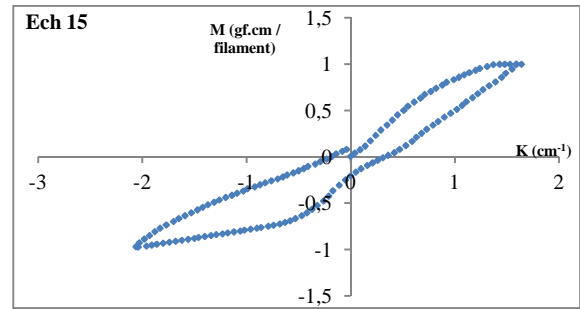


Figure 28 : Ø270 μm

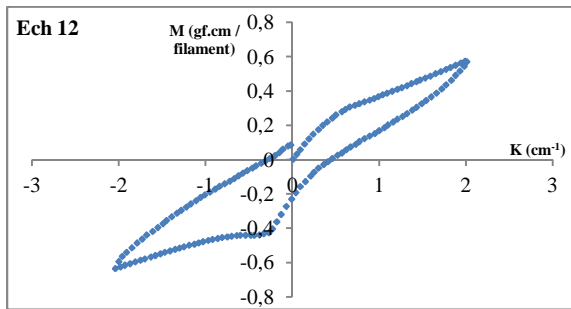


Figure : 25 Ø220 μm

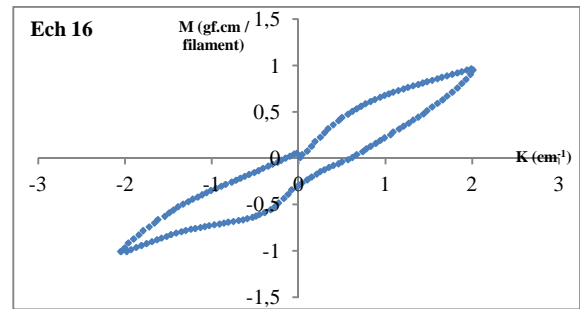


Figure 29 : Ø300 μm

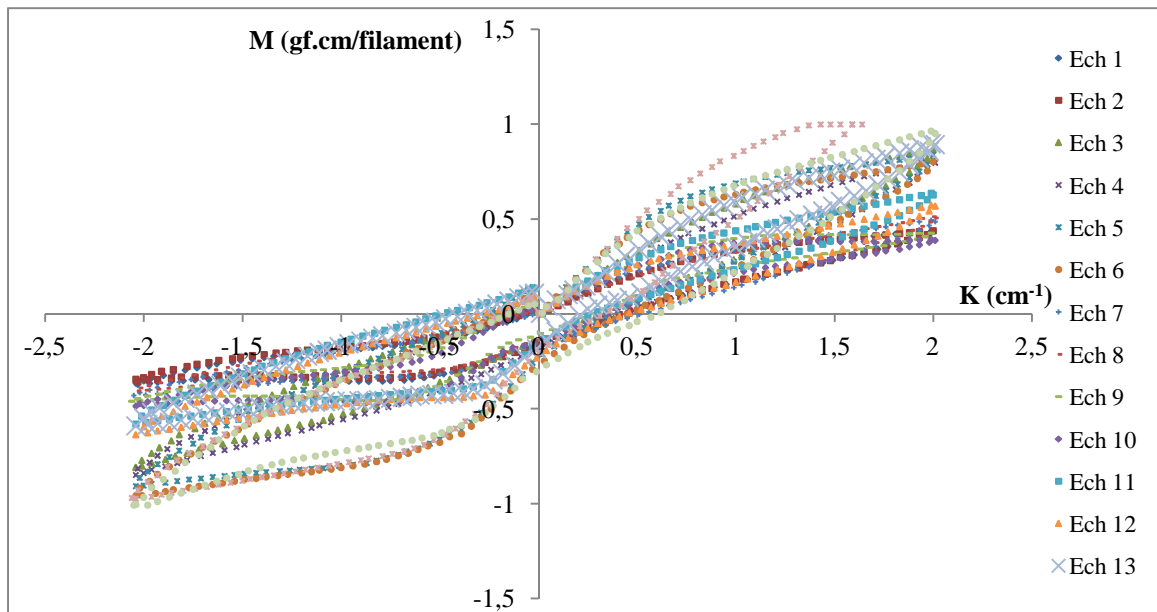


Figure 30 : Récapitulatif de tous les tests de rigidité à la flexion

IV. Polarisation

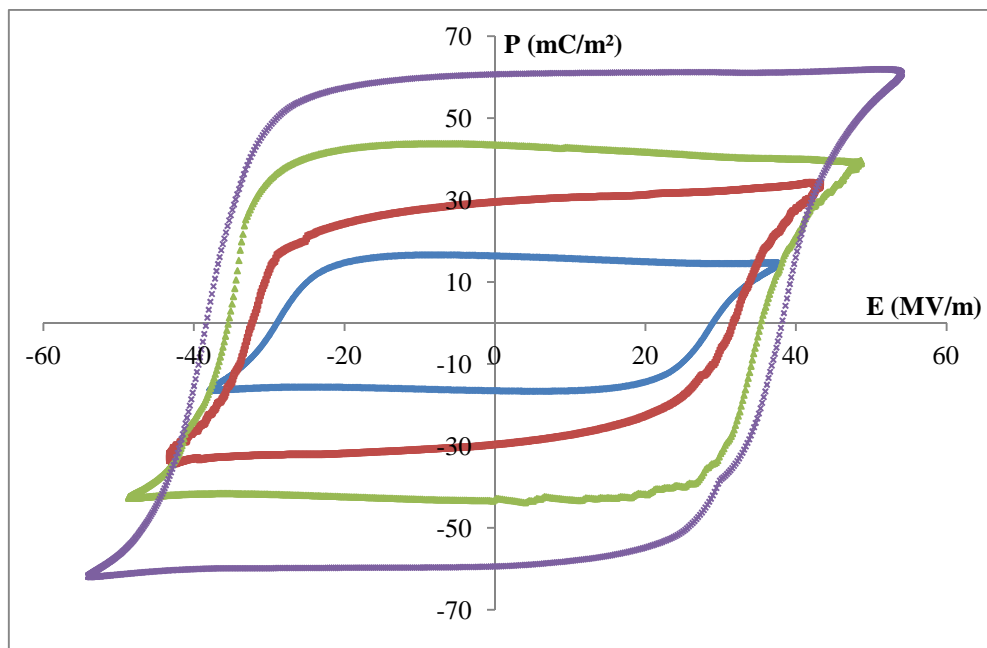


Figure 31 : Polarisation d'un échantillon de 225µm

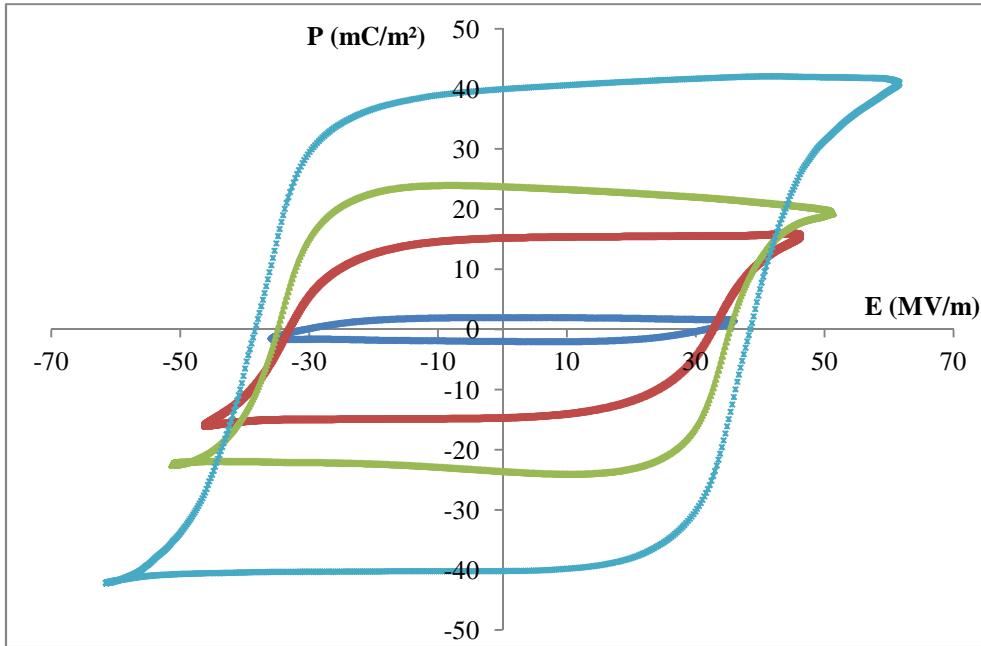


Figure 32 : Polarisation d'un échantillon de 300µm

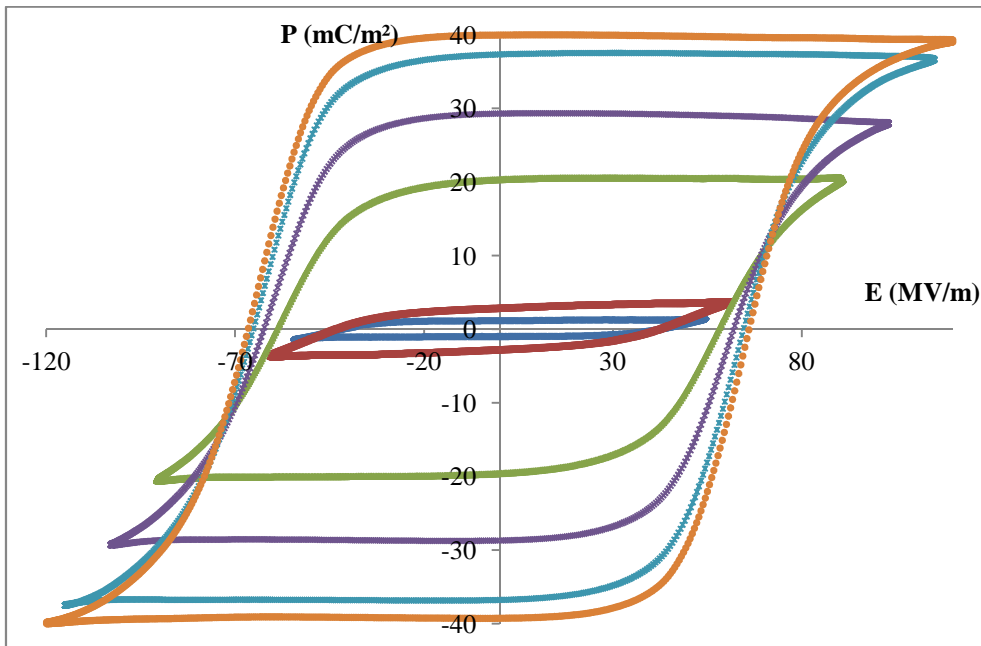


Figure 33 : Polarisation d'un échantillon de 330µm

V. Mesure de la permittivité diélectrique

Tableau 4 : Relevé de mesures pour détermination expérimental de la permittivité diélectrique

Echantillon	L (mm)	a (µm)	b (µm)	$2\pi L/\ln(a/b)$	C_0 (PF)	ϵ (PF/m)	ϵ_r
1	45	250	37,5	0,15	10,7	72	8,1
2	10	250	37,5	0,03	3,1	94	10,6
3	37	245	37,5	0,12	7,9	64	7,2
4	38	250	37,5	0,13	8,1	64	7,3
5	30	125	37,5	0,16	9,0	58	6,5
6	20	120	37,5	0,11	8,6	80	9,0
7	60	150	37,5	0,27	19,6	72	8,1
8	40	200	37,5	0,15	8,8	59	6,6
9	74	222,5	37,5	0,26	17,4	67	7,5
10	34	250	37,5	0,11	7,0	62	7,0
11	40	120	37,5	0,22	20,6	95	10,8
12	75	147,5	37,5	0,34	20,2	59	6,6
13	63	150	37,5	0,29	17,2	60	6,8
14	50	225	37,5	0,18	11,6	66	7,5
15	50	245	37,5	0,17	13,7	82	9,2
16	70	240	37,5	0,24	15,0	63	7,2
17	58	140	37,5	0,28	16,0	58	6,5
18	45	120	37,5	0,24	15,0	62	7,0
19	30	150	37,5	0,14	10,0	74	8,3
20	65	200	37,5	0,24	17,2	71	8,0
Moyenne	47	190	37,5	0,19	12,8	69	7,8

Résumé

Ce projet de thèse concerne l'étude et le développement de capteur/effecteur piézoélectrique et/ou pyroélectrique de faible diamètre intégrable dans différentes structures textiles comme par exemple les tissus, ce qui permet soit d'avoir différentes informations sur le comportement mécanique et de température de ces structures (piézoélectricité directe et pyroélectricité) ou bien de changer les propriétés mécaniques (module de Young) de ces structures (piézoélectricité inverse), ce qui permettrait d'avoir des tissus à contention variable.

Ce projet peut être décomposé en quatre étapes :

La première partie consiste en la mise au point de composites filamenteux se composant pour chacun d'entre eux d'un corps copolymère piézo/pyroélectrique en Poly(Fluorure de Vinylidène-Trifluoroéthylène) noté P(VDF-TrFE) et enrobant une âme conductrice assurant le rôle d'électrode interne. L'ensemble est obtenu par filage par voie fondue.

Le développement de ce composite a été réalisé en utilisant une machine de filage de laboratoire permettant la production en petite quantité de monofilaments continus. Cependant des travaux et des modifications antérieurs au sein du laboratoire ont permis de faire de cette machine une extrudeuse bi-composants.

Les composites obtenus en sortie de filage ont ensuite été enrobés par une couche conductrice utilisée comme électrode externe. En effet, le positionnement du corps copolymère entre deux électrodes est indispensable pour la fonctionnalisation (polarisation) des composites ainsi que pour leurs utilisations (collecteurs de charges).

Une deuxième partie a été consacrée à la caractérisation des composites filamenteux afin de valider leurs aptitudes à encaisser les chocs subis lors de leurs intégrations dans les structures textiles, comme par exemple lors d'un procédé de tissage où les composites sont soumis à des contraintes mécaniques telles que la frappe du peigne ou l'écrasement par rouleaux. Nous avons ensuite effectué des tests de régularité du diamètre, de régularité du titre, de rigidité à la flexion ainsi que des tests de traction simple.

Une fois les composites obtenus et caractérisés nous avons adapté la technique de polarisation par champ alternatif (déjà utilisée pour la polarisation des films minces de

P(VDF-TrFE)) pour la fonctionnalisation de nos composites. Ceci consiste en l'application d'un champ alternatif basse fréquence (entre 0,001 et 1 Hz) sur un échantillon muni de deux électrodes (dans le cas de nos composites : une électrode interne obtenue par co-extrusion et une électrode externe obtenue par métallisation de la couche externe des filaments composites). Le champ alternatif à haute tension augmente progressivement en faisant des cycles jusqu'à atteindre une valeur supérieure au champ coercitif. Une fois cette valeur légèrement dépassée, un cycle hystérésis apparaît entre la polarisation et le champ électrique appliqué. Une augmentation progressive du champ d'environ 50000 V/cm/min permet d'obtenir une polarisation reproductible et homogène dans le matériau.

En effet, à l'état brut, un matériau ferroélectrique (piézoélectrique et pyroélectrique) se caractérise par une polarisation macroscopique dite rémanente de valeur nulle due à l'orientation aléatoire des dipôles constituant le matériau. Le processus de polarisation permet l'alignement des dipôles dans un sens privilégié et donne ainsi naissance à une polarisation macroscopique non nulle, ce qui permet d'avoir l'activité piézoélectrique du matériau.

Enfin et avant de vérifier le fonctionnement des composites en tant que capteurs instrumentant des structures textiles, nous avons essayé de valider leurs fonctionnements avant leurs intégrations. Pour cela nous avons utilisé un oscilloscope aux bornes duquel nous avons connecté deux échantillons de composites ayant les mêmes dimensions. L'application d'une contrainte (traction et/ou pression) sur les composites s'est instantanément traduite par une variation de charge aux bornes du capteur sollicité. Le fonctionnement en tant que capteur étant validé nous avons instrumenté un tissu avec les composites. Pour cela nous avons utilisé une machine de tissage industrielle Ainsi, de la même manière que pour la validation du fonctionnement en dehors des structures et suite à l'application d'une traction ou d'une pression sur le tissu, nous avons pu enregistrer une variation de charge aux bornes des capteurs composites filamenteux.

A ce jour nous avons pu vérifier la faisabilité et la reproductibilité de la mise au point des composites ainsi que leurs polarisations (fonctionnalisation). Le fonctionnement en tant que capteur (piézoélectricité directe) de déformation en fonction des contraintes a pu être testé et validé sur des composites seuls (en dehors des structures textiles) ainsi que sur des structures tissées instrumentées. Un tel avancement du projet a suscité l'intérêt de certaines entreprises telles que Faurecia (section siège automobile) et Piezotech (fabricant de polymères fluorés).

Ces travaux font actuellement l'objet d'un dépôt de brevet par la Société d'Accélération du Transfert Technologique « SATT Conectus Alsace ».

Pour la suite nous essayerons de valider le fonctionnement en tant que capteurs de température (caractère pyroélectrique du copolymère) ainsi que le comportement en tant qu'effecteurs. La validation de ces deux propriétés nécessite un matériel bien spécifique dont nous ne disposons pas au sein de notre laboratoire. C'est pourquoi des collaborations avec d'autres laboratoires sont mises en place afin de mettre en évidence l'inventivité et le potentiel de ce projet ainsi que tout ce qu'il pourrait apporter dans le monde textile.