

Introduction Générale.....	1
Chapitre 1 : Etude Bibliographique.....	7
1 Introduction.....	7
2 Polymères conducteurs électroniques (PCE)	8
2.1 Généralités sur les PCE	8
2.2 Structure et dopage des polymères conducteurs électroniques	9
2.3 Synthèse des polymères conducteurs électroniques	10
2.4 Etat d'oxydation et variation de volume des PCE.....	11
3 Etat de l'art des actionneurs à base de PCE	13
3.1 Actionneurs à base de PCE fonctionnant immergé en solution électrolytique.....	13
3.2 Actionneurs tricouche à base de PCE fonctionnant à l'air	15
3.2.1 Evolution des membranes polymères supports d'électrolyte.....	15
3.2.2 Actionneurs à base de RIP conducteur	17
4 Actionneurs à base de PCE dans des systèmes originaux.....	19
4.1 Dispositifs fonctionnant en flexion	19
4.2 Dispositifs à géométrie et/ou actionnement particuliers.....	21
5 Conclusion	22
Chapitre 2 : Capteur à base de réseaux semi-interpénétré PEO-NBR-PEDOT.....	27
1 Introduction.....	27
2 Etude bibliographique	28
2.1 Les différents types de polymères électroactifs fonctionnant en capteur.....	28
2.2 Actionneur-capteur.....	33
2.3 Mécanismes proposés.....	35
2.4 Conclusion.....	41
3 Résultats.....	41
3.1 Capteur de déformation dynamique	41
3.1.1 Etude préliminaire	41
3.1.2 Amplitude de la déformation dynamique	43
3.1.3 Fréquence de sollicitation	44
3.1.4 Conclusion	45
3.2 Réponse du capteur à une déformation maintenue	45
3.3 Composition du capteur.....	48
3.4 Influence de l'électrolyte.....	49
3.4.1 Nature de l'électrolyte	49
3.4.2 Influence de la concentration en EMITFSI-CP	51
3.5 Géométrie de l'échantillon	54
3.6 Conclusion et discussion	57

3.6.1	Récapitulatif des résultats	57
3.6.2	Confrontation des résultats aux mécanismes de la littérature	59
4	Conclusion	64
Chapitre 3 : Synthèse et caractérisation de Réseaux semi-Interpénétrés PEO-NBR-PS-PEDOT.....		67
1	Introduction bibliographique.....	67
1.1	Modélisation mécanique.....	68
1.2	Amélioration des forces par modification de la géométrie.....	70
1.3	Modulation des propriétés mécaniques du PCE	73
1.4	Modulation des propriétés mécaniques de la membrane PSE.....	75
1.5	Conclusion.....	76
2	Stratégie d'approche	76
3	Synthèse et caractérisation des RIP PEO-NBR-PS.....	77
3.1	Synthèse de réseaux interpénétrés de 3 polymères : tri-RIP	77
3.1.1	Choix et synthèse du RIP hôte.....	78
3.1.2	Synthèse du RIP PEO-NBR-PS	79
3.1.2.1	Etude cinétique de la formation du réseau PS.....	80
3.1.2.2	Contrôle du taux de PS dans le RIP	81
3.1.2.3	Extraction solide-liquide et taux de greffage	82
3.1.3	Conclusion de la partie synthèse.....	83
3.2	Caractérisations morphologiques des RIP PEO-NBR-PS	84
3.2.1	Gonflement des réseaux simples et du RIP PEO-NBR en monomère styrénique	84
3.2.2	Etudes thermomécaniques	85
3.2.2.1	Matrice hôte PEO-NBR et réseau simple de PS.....	85
3.2.2.2	RIP PEO-NBR-PS.....	86
3.2.2.3	Vérification de la morphologie par modélisation.....	89
3.2.3	Analyses par microscopie électronique en transmission	90
3.2.4	Analyses des tri-RIP par microscopie à force atomique.....	91
3.2.5	Etude de la morphologie par incorporation d'un sel de Lithium	94
3.2.5.1	Incorporation du sel de Lithium.....	95
3.2.5.2	Conductivité ionique en présence de sel de Lithium.....	96
3.2.5.3	Etude des paramètres VTF	96
3.3	Propriétés de conduction ionique des RIP gonflés d'EMITFSI	99
3.4	Caractérisations mécaniques des RIP PEO-NBR-PS	101
3.4.1	Tri-RIP non gonflés et gonflés de liquide ionique EMITFSI	101
3.4.2	Influence de la nature de l'électrolyte.....	103
3.5	Etude complémentaire : incorporation sélective du PS	104
3.6	Conclusion et choix de la proportion de PS optimale	104

4	Synthèse et caractérisations des semi-RIP PEO-NBR-PS-PEDOT	105
4.1	Synthèse des semi-RIP PEO-NBR-PS-PEDOT	105
4.2	Caractérisations des semi-RIP PEO-NBR-PS-PEDOT	108
4.2.1	Répartition du PEDOT dans le RIP : MEB-EDX.....	108
4.2.2	Propriétés mécaniques des semi-RIP PEO-NBR-PS-PEDOT	110
4.2.2.1	Modules d'Young des semi-RIP conducteurs non gonflés et gonflés.....	110
4.2.2.2	Modules d'Young des électrodes de PEDOT non gonflées et gonflées.....	111
4.3	Caractérisations électromécaniques des semi-RIP PEO-NBR-PS-PEDOT	112
4.3.1	La déformation libre des actionneurs différents électrolytes	112
4.3.2	Force bloquante dans différents électrolytes et comparaison au modèle.....	115
4.4	Conclusion.....	118
5	Conclusion	119
	Chapitre 4 : Cathéters Electrocontrôlables, Mise en forme et Caractérisation.....	121
1	Introduction et état de l'art.....	121
1.1	Historique, applications courantes et contexte	121
1.2	Cathéter actif	124
1.2.1	Cathéters motorisés contrôlables	124
1.2.2	Cathéters contrôlables à base de polymère électroactif	125
1.2.3	Cathéters contrôlables à base de polymère conducteur	128
1.3	Conclusion.....	130
2	Stratégie d'approche	131
3	Etude préliminaire.....	133
4	Mise en forme du cathéter.....	136
4.1	Choix de la solution et du support.....	136
4.2	Mise en forme par photopolymérisation.....	139
4.2.1	Influence de la photopolymérisation sur les propriétés du RIP	139
4.2.2	Mise en forme du tube	142
4.3	Conclusion.....	143
5	Incorporation du PS	143
5.1	Incorporation d'un gradient de PS sur film PEO-NBR	144
5.2	Incorporation d'un gradient de PS sur tube PEO-NBR.....	147
5.3	Conclusion.....	148
6	Cathéter électroactif	149
6.1	Film PEO-NBR-PS-PEDOT avec gradient de PS.....	149
6.2	Tube PEO-NBR-PS-PEDOT avec gradient de PS	151
7	Conclusion	153

Chapitre 5 : Electrofilage d'un réseau RIP de microfibres élastomère à porosité variable	155
1 Introduction.....	155
2 Bibliographie.....	157
2.1 Principe de l'électrofilage	157
2.2 Electrofilage de polymères sans réticulation.....	159
2.3 Electrofilage de polymères avec réticulation	161
2.4 Electrofilage d'élastomères	163
2.5 Matériaux électrofilés électroactifs	165
3 Synthèse de tapis de fibres élastomères par électrofilage.....	167
3.1 Choix des partenaires utilisés et des conditions de synthèse.....	167
3.2 Choix de la solution d'électrofilage	170
3.3 Vérification de la réticulation.....	173
3.4 Conclusion.....	174
4 Synthèse et caractérisation des tapis de fibres électroactifs.....	174
4.1 Synthèse du tapis de fibres électroactif	175
4.1.1 Taux de gonflement en EDOT.....	175
4.1.2 Effet du temps de polymérisation de l'EDOT	176
4.1.3 Electroactivité des tapis de fibres	179
4.1.4 Conclusion	181
4.2 Contrôle de la taille des pores par actionnement.....	181
4.2.1 Principe de la microscopie confocale in-situ et montage.....	181
4.2.2 Actionnement en milieu organique : LiTFSI-CP 1M	183
4.2.3 Actionnement en milieu biologique.....	186
5 Conclusion	188
Conclusion Générale et Perspectives	191
Annexes.....	195
1 Résultats complémentaires au chapitre 2	195
2 Résultats complémentaires au chapitre 3	200
3 Résultats complémentaires au chapitre 4	211
Partie expérimentale	213
1 Produits utilisés.....	213
2 Synthèse	216
3 Techniques de caractérisation	219
Table des illustrations	229
Résumé	242

ABREVIATIONS

AFM	Microscopie à force atomique
AHA	Agence américaine du cœur
AIBN	Azobisisobutyronitrile
ATR	Spectroscopie infrarouge en transmission
BME	Méthyl éther de benzoïne
BMIBF4	1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate
BMIPF6	1-butyl-3-methylimidazol-3-ium hexafluorophosphate
[BMP][N(Tf)₂]	1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis (tri-fluoromethylsulfonyl) amid
[BMP][OTf]	1-butyl-1-methylpyrrolidinium triflat
BPO	Peroxyde de benzoyle
C	Chimique
CE	Contre électrode
CP	Carbonate de propylène
CR	Constante de raideur
CV	Voltamétrie cyclique
DCP	Peroxyde de dicumyle
ddp	Différence de potentiel
DMA	Analyse dynamique mécanique
DVB	Divinylbenzène
E	Module d'Young
E'	Module de conservation
EAP	Polymère électroactif
EC	Électrochimique
EDOT	3,4-éthylènedioxythiophène
EDX	Spectroscopie à Dispersion d'Energie
EGDMA	Ethylène glycol diméthacrylate
EI	Rigidité flexurale
[EMIm][OTf]	1-ethyl-3-methylimidazolium triflat
EMITFSI	Bis-(trifluoromethylsulfonyl) imide de 1-ethyl-3- methylimidazolium

ESNAM European Scientific Network on Artificial Muscles

FTIR Spectroscopie à transformée de Fourier

IPMC Composite métal-polymère ionique

IR Infrarouge

LI Liquide ionique

LiClO4 Perchlorate de lithium

LiTFSI bis-trifluorométhylsulfonylimide de lithium

LPPI Laboratoire de physicochimie des polymères et des interfaces

MEB Microscopie électronique à balayage

MET Microscopie électronique en transmission

MMA Méthacrylate de méthyle

MPEG Méthacrylate poly(éthylène glycol)

NBR Nitrile butadiène rubber ou caoutchouc nitrile

PANI Polyaniline

PB Polybutadiène

PBS Tampon phosphate salin

PCDH Peroxycarbonate de dicyclohexyle

PCE Polymère conducteur électronique

PE Polyéthylène

PEDOT Poly(3,4-éthylènedioxythiophène)

PEG Poly(éthylène glycol)

PEGDM Diméthacrylate de poly(éthylène glycol)

PEGM Méthacrylate de poly(éthylène glycol)

PEO Poly(oxyde d'éthylène)

PERC Centre de recherche sur les polymères électroniques

PLGA poly (lactique-co-glycolique)

PMMA Poly (méthacrylate de méthyle)

PPV Polymérisation en Phase Vapeur

Ppy Polypyrrole

PS Polystyrène

PSE Polymère support d'électrolyte

PSS	Polystyrènesulfonate
PTh	Polythiophène
PTHF	Polytetrahydrofurane
PU	Polyuréthane
PVA	Poly(vinylalcool)
PVdF	Polyfluorure de vinylidène
Re	Résistance en épaisseur
Ref	Référence
RIP	Réseau interpénétré de polymère
RIP PEO-sat	Réseau interpénétré de polymère dont la phase PEO est saturée
RMN	Résonance magnétique nucléaire
Rs	Résistance en surface
Semi-RIP	Réseau semi-interpénétré de polymère
STSM	Short term scientific mission
TCE	Trichloroéthane
Tg	Température de transition vitreuse
Tri-RIP	Réseau interpénétré de trois polymères
Tα	Température de relaxation mécanique
UBC	Université de Colombie-Britannique
UV	Ultraviolet
VTF	Vogel-Tamman-Fulcher
WE	Electrode de travail

Introduction Générale

Les travaux présentés dans ce manuscrit de thèse ont été financés par l'Ecole Doctorale Sciences et Ingénierie (ED 417) de l'Université de Cergy-Pontoise et ont été réalisés au Laboratoire de Physicochimie des Polymères et des Interfaces (LPPI). L'étude s'est portée sur l'utilisation de matériaux polymères électroactifs pouvant fonctionner en tant qu'actionneur, transformant ainsi une énergie électrique en travail mécanique, mais également en tant que capteur, traduisant une perturbation mécanique en signal électrique. Ce travail s'est focalisé sur différents aspects, à savoir (i) la compréhension des mécanismes mis en jeu, (ii) l'amélioration de leurs performances, en particulier de la force développée, mais aussi (iii) la démonstration qu'il était possible d'adapter à façon la géométrie de ces matériaux en vue d'applications particulières. Si chacune de ces études peut être considérée indépendamment des autres, nous essayerons de démontrer qu'elles se présentent également comme des briques élémentaires vers l'utilisation de ces dispositifs dans le domaine biomédical.

Un actionneur est un système qui transforme une énergie (pneumatique, chimique, hydraulique, électrique ...) en un phénomène physique utilisable (chaleur, lumière, déplacement...). Depuis le 19^{ème} siècle, l'industrialisation a permis le développement de l'automatisation et la croissance exponentielle de l'utilisation d'actionneurs, notamment dans les domaines de l'automobile, de l'électronique, de la robotique, mais également de la santé. C'est dans ce dernier domaine que s'inscrit donc cette thèse, et plus précisément dans le domaine biomédical qui mêle de nombreuses disciplines telles que la physique, la médecine, la biologie, la chimie des matériaux, etc. Le vieillissement de la population, l'augmentation de la durée de vie et l'apparition de nouvelles maladies nécessitent en effet un continuel perfectionnement des matériaux et des techniques utilisées. L'émergence de nouvelles technologies tend alors à affiner les diagnostics et à améliorer le traitement de nombreuses pathologies. Néanmoins, en dépit de ces nouvelles technologies, des verrous technologiques liés à la manipulation de l'homme subsistent.

C'est pour réduire l'impact du manipulateur, améliorer la précision des dispositifs, et pour réduire le caractère invasif de certaines procédures que différentes équipes de recherche concentrent leurs efforts vers un objectif commun : le développement d'un cathéter électriquement contrôlable. Un des acteurs majeurs du domaine est l'équipe du Professeur John Madden de l'Université de Colombie Britannique (UBC, Canada).

Dans le domaine des systèmes actifs, l'émulation importante a permis l'émergence de nouveaux matériaux électriquement contrôlables destinés à produire un travail mécanique. Contrairement aux actionneurs « classiques », les polymères électroactifs¹ (EAP pour « Electro-Active Polymer ») présentent de nombreux avantages en termes de flexibilité, légèreté, et miniaturisation. Ils pourraient ainsi permettre de développer des systèmes capables d'évoluer dans les fragiles environnements biologiques. Ces polymères, souples par définition, sont en effet capables de changer de forme et/ou de dimensions en réponse à une stimulation électrique, ce qui en fait de bons candidats pour la réalisation de dispositifs biomédicaux électriquement commandables.

Parmi les nombreux types d'EAP, la famille des EAP ioniques s'avère particulièrement intéressante, en particulier du fait des faibles tensions nécessaires à leur déformation (typiquement quelques Volts). Dans ces matériaux, les changements de volume du polymère proviennent des mouvements d'ions d'un électrolyte au sein de polymère. Un des systèmes les plus étudiés est celui utilisant des polymères conducteurs électroniques (ECP) dont la biocompatibilité a par ailleurs été démontrée à différentes reprises². L'architecture permettant à ces matériaux de fonctionner à l'air libre est généralement une architecture tricouche composée de deux couches électroactives de polymères conducteurs électroniques (PCE) déposées de part et d'autre d'une membrane commerciale poreuse remplie d'électrolyte (Figure 1-A). Lors de l'application d'une faible différence de potentiel entre les électrodes conductrices de PCE, des processus opposés de dopage (oxydation) à l'anode et de dédopage (réduction) à la cathode entraînent un déplacement des ions dans le matériau et par conséquent des changements de volume opposés des électrodes de PCE. Une déformation en flexion du matériau est alors observée.

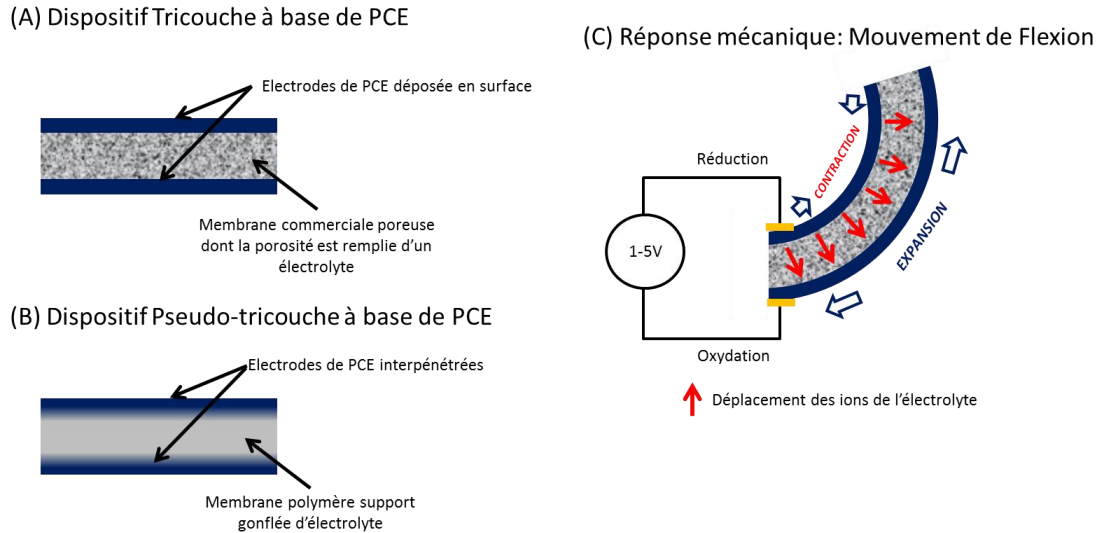


Figure 1 : Principe de fonctionnement des Polymères électroactifs ioniques à base de polymère conducteur électronique

Depuis une quinzaine d'années, le LPPI a développé une approche similaire sous la forme de dispositifs pseudo-tricouches (figure 1-B). Leur originalité repose sur deux aspects. Premièrement, la membrane centrale est un polymère support d'électrolyte (PSE) qui est synthétisée sous forme de Réseaux Interpénétrés de Polymères. Contrairement au cas des membranes commerciales, le fait de pouvoir contrôler la synthèse du matériau offre une grande liberté dans l'adaptation de leurs propriétés en fonction de l'application envisagée. Cependant, un travail de synthèse important est nécessaire. La seconde spécificité repose sur l'interpénétration des électrodes de PCE dans l'épaisseur de la membrane PSE afin de mimer l'architecture tricouche. De cette manière, l'interface PCE/PSE est augmentée et les problèmes de délamination classiquement observés pour les dispositifs multicouches sont résolus d'emblée.

Ces systèmes tricouches ou pseudo-tricouches se déformant en flexion présentent généralement des déformations importantes (plusieurs dizaines de degrés) mais, en contrepartie, cette géométrie conduit à des forces relativement faibles (quelques mN). Ces forces peuvent s'avérer insuffisante pour un certain nombre d'application.

En plus des propriétés d'actionnement, ces systèmes présentent des propriétés de capteurs de déformation. L'application d'une stimulation mécanique sur ces matériaux se traduit en effet par l'apparition d'une différence de potentiel (ddp) permettant de quantifier la perturbation. Cependant le mécanisme à l'origine de cette propriété est encore mal expliqué et est sujet à débat dans la littérature.

Ces matériaux sont donc des candidats prometteurs pour l'élaboration de cathéters électrostimulables et sensitifs, c'est-à-dire pouvant à la fois être déformés électriquement et pouvant renvoyer au manipulateur des informations tactiles sur le milieu environnant. Des études publiées par John Madden^{3,4} ont en particulier démontré qu'il était possible de déposer des électrodes de PCE sur un cathéter commercial afin de le rendre électroactif. Dans ce cas, les ions nécessaires à l'actionnement sont par exemple fournis directement par le milieu électrolytique dans lequel est plongé le cathéter. Cependant la composition ionique complexe du milieu peut rendre le contrôle du matériau difficile. Il est apparu qu'une avancée majeure pourrait consister à réaliser un cathéter dont le corps serait directement un PSE à même de contenir son propre électrolyte. L'approche proposée au LPPI consistant à synthétiser ces matériaux électroactifs de A à Z peut permettre (i) d'envisager l'adaptation de la géométrie et donc la réalisation d'un tel cathéter électroactif mais également de (ii) conférer au cathéter des propriétés de capteurs et enfin (iii) d'utiliser la chimie macromoléculaire pour optimiser et augmenter les forces générées.

Le manuscrit sera divisé en cinq chapitres :

Le premier chapitre sera consacré à une étude bibliographique sur les actionneurs à base de polymères conducteurs électroniques. Dans un premier temps, une rapide description des PCE sera évoquée. Les mécanismes et propriétés d'actionnement des matériaux à base de PCE seront étudiés dans différentes situations. Enfin, quelques utilisations faites de ces matériaux dans des systèmes originaux seront retracées.

Le second chapitre consistera à approfondir la compréhension des propriétés de capteur de ces matériaux électroactifs se déformant en flexion. Un état de l'art des différents types de capteurs et des mécanismes responsables de cette propriété sera proposé. La suite du chapitre sera dédiée à la caractérisation approfondie en tant que capteur d'un matériau récemment décrit au LPPI : le RIP conducteur poly(oxyde d'éthylène) (PEO) / caoutchouc nitrile (NBR) / poly(3,4-éthylènedioxythiophène (PEDOT). Enfin, sur la base des différents résultats, les mécanismes pouvant expliquer ce comportement seront discutés.

Le troisième chapitre de ce manuscrit rapportera la synthèse et la caractérisation d'un actionneur tricouche dans le but d'améliorer les forces développées en actionnement. Cette partie démontrera la possibilité de moduler et d'améliorer les performances d'un matériau dans l'optique d'une intégration, en particulier dans des systèmes biomédicaux. Afin d'établir une stratégie d'approche, un rapide état de l'art des solutions utilisées pour moduler les propriétés des actionneurs sera effectué. Cette étude bibliographique nous a conduit à élaborer un nouveau PSE

dont la synthèse et la caractérisation seront décrites dans une seconde partie. A partir du matériau RIP PEO-NBR, un troisième réseau de polymère à haut module sera interpénétré à la membrane PSE, devant permettre à terme d'augmenter le module des électrodes interpénétrées et donc les forces générées.

Les deux derniers chapitres de ce manuscrit s'inscriront plutôt dans une problématique de mise en forme spécifiquement adaptée à des applications biomédicales.

Le quatrième chapitre s'inscrira dans la continuité du précédent et dans le cadre d'une étroite collaboration avec le Pr. John Madden. Il s'attachera plus particulièrement aux problèmes de mise en forme du matériau électroactif afin de l'intégrer dans un dispositif cathéter. Afin de guider ces travaux, nous avons choisi de nous baser sur des recommandations données par Victor Yang, un neurochirurgien de l'hôpital de Toronto (Canada). La première étape consistera à la mise en forme de tube fins et creux toujours à base du même RIP de référence PEO-NBR. A l'aide des résultats obtenus dans le chapitre précédent, plusieurs autres problématiques telles que l'obtention de différentes propriétés le long du cathéter, les contraintes mécaniques dans le matériau, l'incorporation d'un polymère conducteur (PEDOT) ou la séparation d'électrodes nécessaire à l'actionnement seront traitées.

Le cinquième et dernier chapitre sera dédié à une mise en forme encore plus complexe et originale de nos matériaux. Cette étude a été réalisée dans le cadre d'une collaboration entre le LPPI et le PERC (Polymer Electronics Research Centre, Université d'Auckland, Nouvelle-Zélande), et financée par Campus France et le Réseau Européen ESNAM (European Scientific Network on Artificial Muscles) via le programme STSM (Short Term Scientific Mission). Dans ce chapitre sera utilisée une technique de mise en forme particulière de polymères : l'électrofilage. Cette technique sera adaptée à nos matériaux afin d'obtenir des tapis de fibres élastomères. Après l'incorporation du PEDOT, les propriétés de variation de porosité de ce tapis de fibres électroactives seront évaluées par microscopie confocale.

¹ Mirfakhrai, T, Madden, J. D., & Baughman, R. H, *Materials today*, 10(4), 30-38, 2007

² Smela. E. (2003). Conjugated polymer actuators for biomedical applications. *Advanced materials*, 15(6), 481-494.

³ T. Shoa, J. D. Madden, N. R. Munce, V. Yang, *Polym. Int.* 59, 343–351, 2010

⁴ Lee, K. K., Munce, N. R., Shoa, T., Charron, L. G., Wright, G. A., Madden, J. D., & Yang, V. X. *Sensors and Actuators A: Physical*, 153(2), 230-236., 2009

Chapitre 1 :

Etude Bibliographique

1 Introduction

Un actionneur est un système capable de transformer une énergie en un travail. Les actionneurs classiques utilisés dans l'industrie présentent certaines limitations telles que le poids, le coût ou la consommation électrique. Pour ces raisons, et depuis une vingtaine d'années, des actionneurs à base de polymère électroactif ou « *electroactive polymers* » (EAP) sont très largement étudiés car ils présenteraient une alternative intéressante aux technologies classiques. Les EAP ont en effet la capacité de répondre à une stimulation électrique par un changement de forme ou de volume. Les EAP sont regroupés sous deux grandes familles différenciées par le mécanisme permettant ces variations de volume : les EAP électroniques et les EAP ioniques¹.

Dans le cas des EAP électroniques, l'actionnement provient d'une modification de géométrie lors de l'application d'un champ électrique élevé ($\approx 100 \text{ kV.m}^{-1}$). Ces matériaux sont abondamment décrits dans la littérature, notamment pour leur faible consommation en courant et les forces importantes qu'ils peuvent générer pour un temps de réponse court (de l'ordre de la milliseconde). De nombreux polymères composent cette classe : les polymères piézoélectriques², les polymères électrostrictifs³, les élastomères diélectriques⁴. Malgré des performances intéressantes, les champs électriques très élevés de ce type d'EAP peuvent s'avérer incompatibles avec de nombreuses applications, notamment dans le domaine biomédical où l'actionneur est généralement placé dans un environnement physiologique.

Dans le cas des EAP ioniques, le changement de volume du polymère provient du mouvement des ions contenus dans un électrolyte, sous l'action d'un potentiel électrique. La faible tension nécessaire à l'actionnement (quelques volts) présente un avantage certain pour de

nombreuses applications. Ces systèmes peuvent se composer de composites métal/polymère ionique⁵ (IPMC), de nanotubes de carbone^{6,7}, de gels électrolytiques⁸ ou de polymères conducteurs électroniques⁹ (PCE).

Les travaux de thèse présentés ici seront basés sur l'utilisation d'EAP ioniques, et plus précisément sur ceux à base de PCE. Pour les différentes applications développées dans les chapitres qui vont suivre ; le faible poids, la faible tension d'activation, les grandes déformations et la biocompatibilité font partie des avantages que peuvent présenter ce type de système. De plus, il a été démontré que ce type d'EAP pouvait également se comporter comme un capteur de déformation^{10,11} convertissant une déformation mécanique en un signal électrique, même si le mécanisme responsable de cette propriété n'est pas encore totalement élucidé. Cependant, comme pour chaque type d'actionnement, certains inconvénients subsistent comme par exemple la présence d'électrolyte, la durée de vie limitée, la faible efficacité énergétique¹², les forces générées faibles ou des vitesses d'actionnement encore limitées.

Dans ce premier chapitre, l'étude bibliographique portera sur les EAP ioniques à base de PCE. La première partie traitera de la structure, de la synthèse et des propriétés des PCE. Dans un second temps, un état de l'art des actionneurs à base de PCE sera effectué. Enfin, la dernière partie fera état de quelques dispositifs originaux utilisant les EAP ioniques.

2 Polymères conducteurs électroniques (PCE)

2.1 Généralités sur les PCE

Dans les polymères conducteurs électroniques, les charges sont transportées grâce à la présence d'un système étendu d'électrons π délocalisés. Pour cette raison, ces PCE sont également dénommés polymères « π -conjugués ».

En 1977, H. Shirakawa et al¹³ ont transformé un poly(acétylène) de haute masse molaire sans défaut en un polymère « quasi-métallique » par réaction de dopage. Cette simple réaction a permis l'obtention d'un matériau présentant une forte conductivité électronique de 10^3 S.cm^{-1} (prix Nobel de Chimie en 2000¹⁴). Cette découverte constitue alors le point de départ d'une recherche effrénée sur de nouveaux polymères conducteurs électroniques. En effet, la faible stabilité chimique des groupements CH du poly(acétylène) a conduit les équipes de recherche à s'orienter vers la synthèse de nouveaux PCE plus stables tels que le Polythiophène¹⁵ (PTh), le Polypyrrole¹⁶ (PPy) ou la Polyaniline¹⁷ (PANI).

2.2 Structure et dopage des polymères conducteurs électroniques

L'alternance de liaisons simples et doubles, notée σ - π , entre les atomes de carbone est caractéristique des polymères π -conjugués (Figure 2). Cette configuration permet la délocalisation des électrons π le long de la chaîne de polymère.

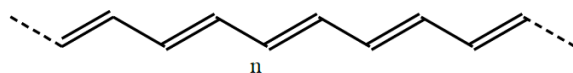


Figure 2 : Représentation de l'alternance de liaisons simples et de liaisons doubles le long d'une chaîne du trans-polyacétylène

Afin de passer à l'état conducteur électronique, les polymères possédant cette alternance σ - π nécessitent la création de porteurs de charges, par extraction ou injection d'électrons sur la chaîne macromoléculaire. Ce procédé, appelé dopage, est réalisé dans les PCE par simple réaction d'oxydo-réduction réversible. Des espèces redox sont alors introduites au voisinage des chaînes macromoléculaires, faisant apparaître des charges électriques positives ou négatives. Le dopage peut également avoir lieu électrochimiquement par oxydation anodique ou réduction cathodique en présence d'électrolyte. En cas d'excès d'électrons, le dopage est dit de « type n » tandis qu'il est de « type p » lorsqu'un déficit d'électron est constaté (Figure 3). Le dopage n engendre généralement des polymères sensibles à l'oxygène, à l'eau ou à la présence de protons. Pour ces raisons, le dopage p est préféré dans la majorité des cas.

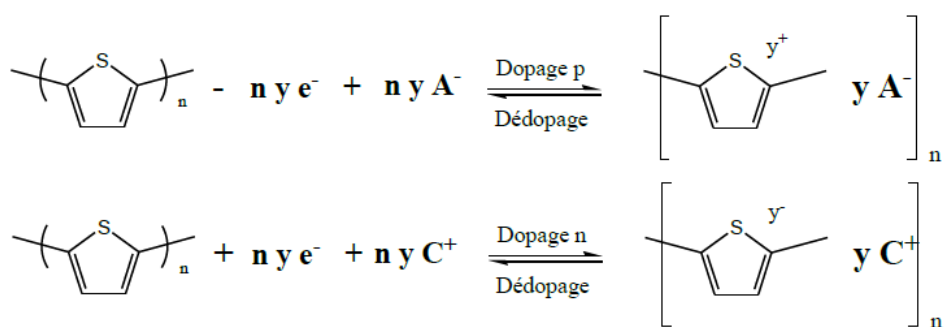


Figure 3 : Réactions réversibles de dopage-dédopage de type «p» et «n» du polythiophène¹⁸

La présence de porteurs de charges induite par les réactions de dopage-dédopage permet une importante augmentation de la conductivité électronique du PCE. Cette augmentation provient de la mobilité importante des charges pouvant alors se déplacer le long des chaînes macromoléculaires. Selon l'état du polymère (neutre ou dopé), le type (p ou n) et la méthode du dopage employée, les propriétés électroniques peuvent être très différentes (Tableau 1).

Tableau 1 : Valeurs de conductivité électronique de quelques métaux et PCE¹⁹

Conducteur	Nature du dopage	Conductivité (S.cm ⁻¹)
Cuivre (Cu), Argent (Ag)	-	$\approx 10^6$
Oxydes d'indium, d'étain	n , p	> 100
Polyacétylène (PA)	n , p	200 - 1000
Polyaniline (PANI)	n , p	200
Polypyrrole (PPy)	p	40 - 200
Polythiophène (PT)	p	10 - 100
Polyparaphénylène (PPP)	n , p	500

Pour comparaison, des valeurs très élevées de conductivité sont logiquement mesurées pour les métaux (10^6 S.cm⁻¹). Les matériaux inorganiques tels que les oxydes métalliques présentent des conductivités de l'ordre de 100 S.cm⁻¹. Enfin, à l'état dopé, une large gamme de conductivité (de 1 à 1000 S.cm⁻¹) est mesurée dans le cas particuliers des polymères conducteurs électroniques. Ainsi, les PCE ont trouvé de vastes domaines d'applications tels que dans le blindage électromagnétique, les peintures ou adhésifs conducteurs, l'électronique organique, les muscles artificiels, les capteurs ou l'électrochromisme.

2.3 Synthèse des polymères conducteurs électroniques

Une des contraintes principales rencontrées lors de la polymérisation d'un monomère hétérocyclique est la conservation de la nature conjuguée du motif de répétition. Cette exigence restreint d'une part la gamme de monomères mais également le choix de la voie de synthèse. Dans la plupart des cas décrits dans la littérature, les polymérisations électrochimiques^{20,21} ou chimiques^{22,23} sont préférentiellement utilisées. L'électropolymérisation est une technique de synthèse simple à mettre en œuvre, contrôlable, efficace et adaptée à la réalisation de films d'épaisseur et de morphologie contrôlée. Ce procédé est généralement effectué à potentiel constant, à intensité constante ou par cyclage voltampérométrique²⁴. Cependant, l'obtention d'un dépôt d'épaisseur significative nécessite une grande quantité de cycles ou un temps de réaction long.

La polymérisation chimique permet d'obtenir une quantité de PCE beaucoup plus conséquente que par voie électrochimique. La polymérisation consiste en la réaction d'un agent oxydant chimique et d'un monomère hétérocyclique (EDOT, Pyrrole, ...). Le chlorure de Fer III (FeCl₃) est l'oxydant le plus utilisé pour la synthèse de polythiophènes²⁵ car il permet d'atteindre des rendements massiques de l'ordre de 80%^{26,27}. La réaction de polymérisation chimique oxydative de l'EDOT est représentée à titre d'exemple en Figure 4. La première étape consiste en l'oxydation

du monomère EDOT par le chlorure ferrique pour engendrer la création d'un radical cation. Par des réactions successives de couplage entre les radicaux cations²⁸, le polymère PEDOT est obtenu. Le polymère est généralement obtenu à l'état dopé, les anions dopants étant principalement sous forme de FeCl_4^- ou Cl^- , mais a été représenté à l'état neutre sur la figure ci-dessous.

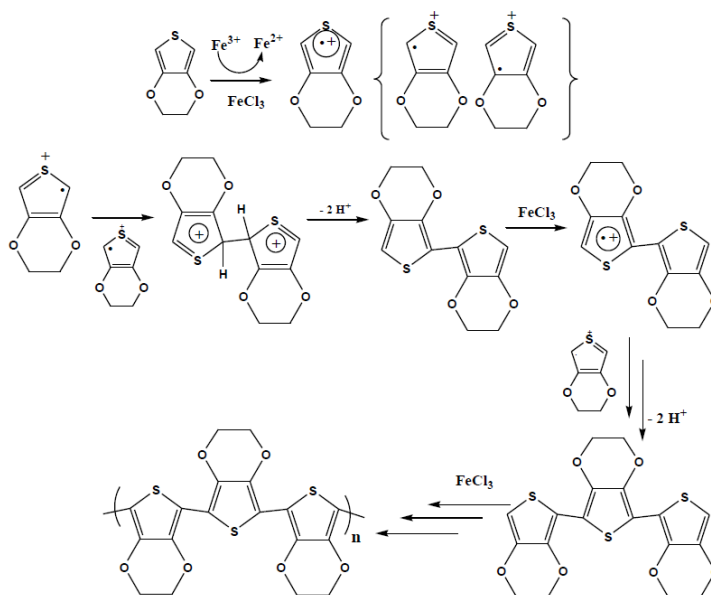


Figure 4 : Schéma de la réaction de polymérisation chimique oxydative du 3,4 éthylènedioxythiophène (EDOT)

2.4 Etat d'oxydation et variation de volume des PCE

Lors d'une réaction d'oxydo-réduction et afin de respecter l'électroneutralité du polymère conducteur une fois oxydé ou réduit, un phénomène d'insertion ou d'expulsion d'ions apportés par l'électrolyte est indispensable. Ce mécanisme d'échange d'ions entre les chaînes de polymère et l'électrolyte induit alors une augmentation ou une contraction de volume^{29,30,31}. La variation de volume du PCE est essentiellement due aux mouvements d'ions, cependant de nombreuses autres modifications telles que des variations de la longueur de la liaison C-C^{32,33,34,35} ou de l'angle entre deux unités monomères adjacentes³⁶ peuvent participer à cette variation de volume.

Lors du processus redox, deux mécanismes réversibles sont fréquemment proposés dans la littérature afin d'expliquer les principales variations de volumes du PCE³⁷. Dans le cas particulier du PEDOT, la Figure 5 donne une représentation schématique de ces deux mécanismes lors d'une réaction de réduction.

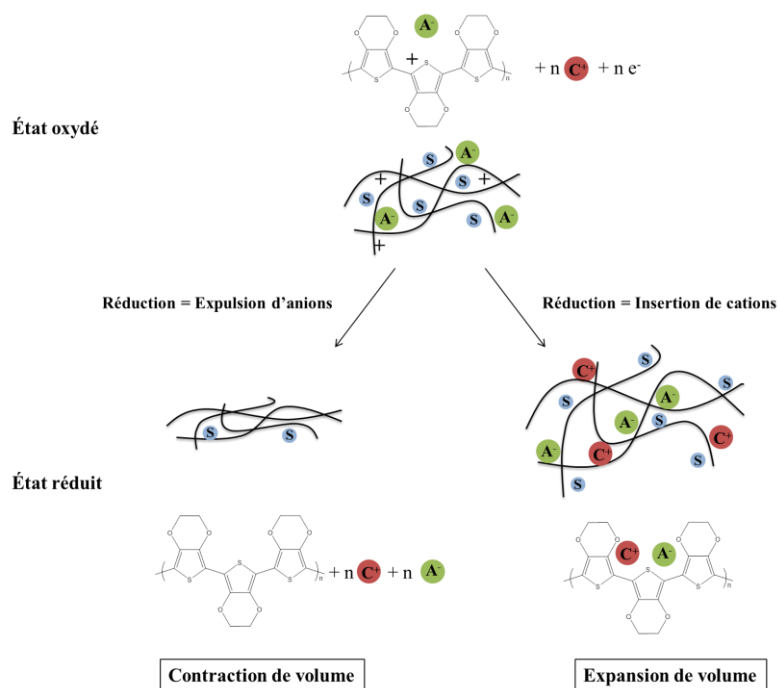


Figure 5 : Mécanisme de variation de volume des polymères conducteurs électronique (PEDOT)

Le passage de l'état oxydé à l'état neutre (dédopage) va entraîner soit l'expulsion des anions du PCE, soit l'insertion de cations afin de respecter l'électroneutralité au sein du PCE lors de la réaction de réduction. Le type de mécanisme mis en jeu dépend essentiellement de l'électrolyte, de la nature des ions et notamment de leur taille et leur volume hydrodynamique.

- Dans le cas où le cation est encombrant et l'anion peu volumineux, alors l'anion est l'espèce mobile et la réduction du PCE conduira préférentiellement à une expulsion des anions^{38,39,40,41}. L'expulsion des anions conduit alors à une contraction du PCE et à une diminution de volume. Par analogie, une augmentation de volume est observée à l'oxydation.
- Dans le cas mettant en jeu de gros anions immobiles et des cations moins encombrants, l'insertion de cations entre les chaînes de PCE est prédominante lors de la réduction. Ce mécanisme conduit donc à une augmentation de volume en réduction et donc à une réduction du volume à l'oxydation^{42,43,44,45}.
- Un dernier cas mettant en jeu des anions et des cations de tailles similaires peut être rencontré⁴². Les deux mécanismes peuvent apparaître simultanément ou successivement, entraînant alors des variations de volume opposées.

Pour résumer, la variation de volume des PCE est intimement liée aux échanges d'ions de différentes tailles entre l'électrolyte et les chaînes de polymère. La taille de l'ion n'est pas

seulement responsable du mécanisme, mais elle aura également un impact sur l'amplitude de la déformation. Pour un mécanisme de déformation gouverné par des anions, Kaneto et al⁴⁶ ont démontré que l'augmentation de la taille de l'anion engendrait l'amplification de la déformation du PCE à l'état oxydé. Cependant, Mattes et al⁴⁷ ont révélé l'existence d'une limite de taille d'anion au-dessus de laquelle ils devenaient moins mobiles, réduisant alors les déformations.

Outre la taille des ions, une multitude d'autres paramètres peuvent influencer sur le déplacement des ions et la déformation du PCE. La présence ainsi que la nature du solvant de l'électrolyte peuvent jouer sur la solvation des ions et affecter le mécanisme de dopage-dédopage⁴⁸. La pression osmotique liée à la différence de concentration ionique aux abords du PCE peut également perturber les phénomènes de transport de charges et de solvant dans le PCE⁴⁹. Indépendamment de l'électrolyte et de la nature des ions, la méthode et les conditions de synthèse du PCE peuvent avoir des répercussions sur les performances en déformation. Ainsi, les concentrations en monomère et en dopant, la méthode et la température de synthèse^{50,51} font partie des paramètres conduisant à des PCE de propriétés totalement différentes.

3 Etat de l'art des actionneurs à base de PCE

Dans la littérature, de nombreux actionneurs linéaires ou en flexion intégrant des PCE ont été décrit et peuvent trouver une utilisation dans une grande variété de domaines d'application. Les possibilités d'utilisation sont également décuplées par la possibilité de fonctionner immergé dans un électrolyte ou à l'air libre.

3.1 Actionneurs à base de PCE fonctionnant immergé en solution électrolytique

Trois types d'actionneurs à base de PCE fonctionnant immergés en solution sont généralement répertoriés : les films de PCE autosupportés, les actionneurs bicouche et les actionneurs tricouche.

De nombreuses équipes de recherche se sont consacrées aux déformations linéaires des actionneurs au travers des films de PCE autosupportés, notamment dans le but de mimer le comportement anisotropique des muscles naturels. Dans ce cas, trois électrodes sont alors nécessaires : une électrode de travail jouée par le film de PCE, et des grilles ou fils métalliques (inox, platine, argent, or ...) utilisés comme contre-électrode et référence. Ces actionneurs sont généralement des films ou tubes de PANI⁵² ou de PPy⁵³ de part leur facilité de mise en œuvre par coating ou électrodépôt (Figure 6). Les performances en termes de force et de déplacement sont

alors dépendantes de l'électroactivité du polymère dans l'électrolyte, ainsi que de la taille des ions composant ce même électrolyte.

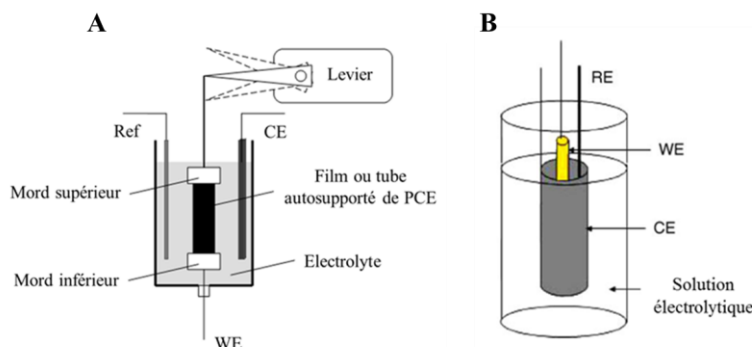


Figure 6 : Montage expérimental pour les d'actionnement (A) de films et (B) de fibres de PCE autosupporté⁵³

Les premiers actionneurs bicouches à base de PCE étaient constitués d'un film de polymère de volume constant rendu conducteur sur lequel un dépôt de PCE était réalisé^{54,55}. Une seconde couche de PCE, déposé par voie électrochimique⁵⁶ ou chimique⁵⁷ sur l'autre face du polymère support permet d'obtenir un actionneur tricouche. En absence d'électrode de référence, les deux couches de PCE jouent alternativement le rôle de cathode ou d'anode^{58,59}. Selon le mécanisme de variation de volume dictée par la nature des ions de l'électrolyte, une contraction ou une expansion de volume du PCE est observée dans le cas du bicouche, tandis que ces deux phénomènes inverses ont lieu simultanément sur chacune des faces du tricouche (Figure 7). Dans les deux cas, ces dispositifs présentent l'inconvénient majeur de ne fonctionner qu'immergés dans un électrolyte. De plus, les contraintes mécaniques importantes s'exerçant à l'interface PCE/polymère support entraînent inévitablement le décollement du film de PCE.

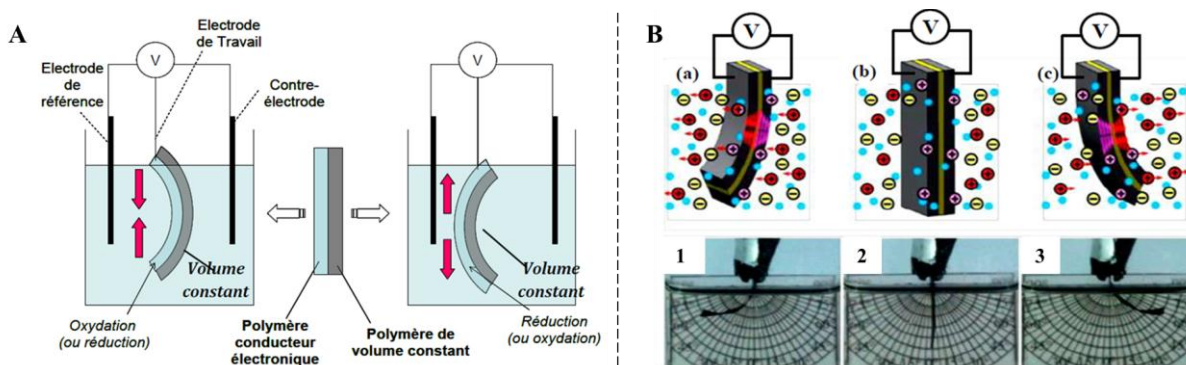


Figure 7 : (A) actionneur de type bicouche fonctionnant en trois électrodes dans une solution électrolytique
(B) actionneur de type tricouche fonctionnant en deux électrodes dans une solution électrolytique
(2) non sollicité (1 et 3) lors du processus d'oxydoréduction du PCE⁶⁰

3.2 Actionneurs tricouche à base de PCE fonctionnant à l'air

Dans le but d'augmenter les possibilités d'application des tricouches, le dispositif doit être en mesure de fonctionner à l'air libre. L'actionneur ayant toujours besoin d'électrolyte pour fonctionner, les ions doivent être contenus dans le dispositif. Le polymère sur lequel les électrodes de PCE sont déposées doit alors être capable de contenir l'électrolyte indispensable au processus redox. Ainsi, le processus d'actionnement est identique à celui précédemment décrit, mis à part que l'échange d'ions entre les électrodes se fait avec l'électrolyte contenu directement dans le polymère les séparant.

3.2.1 Evolution des membranes polymères supports d'électrolyte

En 1994, A.G.McDiarmid et al⁶¹ ont décrit le premier actionneur tricouche à base de PCE fonctionnant à l'air. Ce système était constitué de deux films de PANI déposés sur une simple bande de papier imbibé d'acide chlorhydrique, le papier jouant alors le rôle de support d'électrolyte. Quelques années plus tard (1997), T.Lewis⁶² et J.Sansinena⁶³ remplacent le papier par un gel électrolytique. Des couches de PPy ont été déposées sur ce gel pour en faire un actionneur capable de se déformer jusqu'à atteindre un angle de courbure de l'ordre de 90°. Néanmoins, les gels électrolytiques présentent de très faibles propriétés mécaniques (module d'Young, élongation à la rupture...) limitant le développement et l'utilisation de ces actionneurs pour de nombreuses applications. De plus, les électrodes étant simplement déposées sur le gel, d'importants phénomènes de délamination ont été rencontrés, réduisant encore les possibilités d'application.

Les années 2000 à aujourd'hui ont vu l'émergence de membranes microporeuses utilisées en tant que polymère support d'électrolyte. Le poly(fluorure de vinylidène) (PVdF) et ses copolymères font partis des membranes poreuses les plus courantes, notamment parce qu'elles sont commerciales. Leur avantage principal est que le PCE peut adhérer à la membrane en s'ancrant dans la porosité de celle-ci. En 2003, G.G.Wallace et al⁶⁴ ont réalisé un actionneur tricouche en électropolymérisant des électrodes de PPy sur chacune des faces préalablement métallisées d'une membrane PVdF. L'ancrage particulier du PPy ainsi que l'utilisation d'un électrolyte non volatile (le liquide ionique bis-(trifluorométhylsulfonyl) imide de 1-éthyl-3-méthylimidazolium ou EMITFSI) a permis à l'actionneur de cycliser 3600 fois sans délamination. Par optimisation des conditions de synthèse, Madden et al⁶⁵ (2007) ont réussi à faire cycliser des dispositifs PPy/PVdF/PPy pendant 120 000 cycles à une fréquence relativement faible de 3Hz. Malgré les nombreuses améliorations apportées aux dispositifs à base de PVdF, les performances restent trop limitées pour un certain nombre d'utilisations. Le nombre de cycles est en effet encore trop faible et des phénomènes de délamination du PCE apparaissent toujours au cours de flexions répétitives.

Enfin, les dix dernières années ont vu apparaître un nouveau type de support d'électrolyte composé d'un réseau interpénétré de polymères (RIP). Un RIP se définit par la combinaison de deux (ou plus) polymères réticulés, synthétisés en juxtaposition⁶⁶. Selon la définition donnée par L.H.Sperling⁶⁷, ces deux réseaux (ou plus) de polymères sont bien interpénétrés si chacun forme une phase continue dans le matériau. Si un polymère linéaire est enchevêtré avec un réseau de polymère, nous parlerons de réseau semi-interpénétré de polymères (semi-RIP). Dans un RIP et contrairement aux mélanges de polymères, la miscibilité forcée induite par l'enchevêtrement des deux réseaux de polymères conduit à une stabilité morphologique et dimensionnelle dans le temps. L'association de polymères avec une architecture macromoléculaire de type RIP permet parfois la synergie de leurs propriétés¹⁰.

Il existe deux méthodes de synthèse couramment utilisées permettant l'élaboration de RIP. Une des exigences consiste à éviter les interférences entre les mécanismes de polymérisation/réticulation de chaque polymère. Cette contrainte permet d'éviter la formation de copolymères, de co-réseaux ou de polymères greffés. La première méthode appelée séquencée consiste à former le premier réseau, puis à gonfler celui-ci avec les précurseurs du second suivi de leur polymérisation/réticulation. Pour la seconde méthode, dite « *in-situ* », les précurseurs des deux réseaux sont tous présents dans le mélange initial. Cette dernière méthode peut alors être séparée en deux voies de synthèses différentes : « *in-situ simultanée* » et « *in-situ séquencée* » (Figure 8).

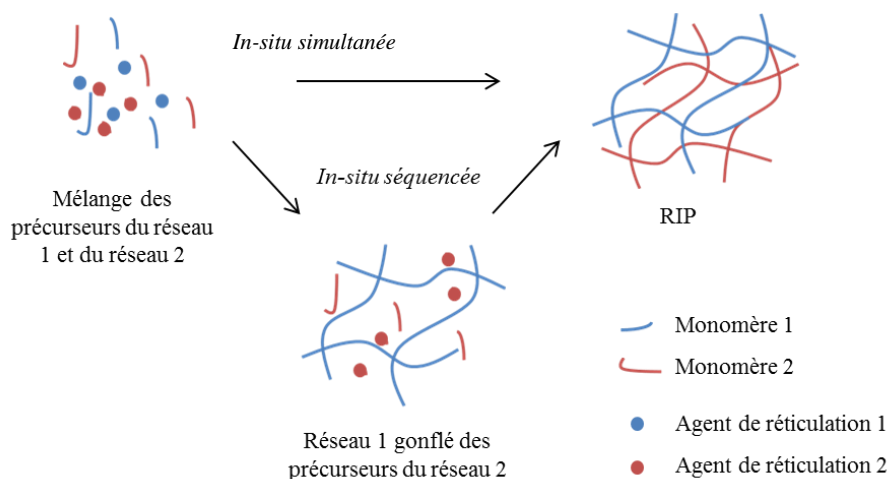


Figure 8 : Schéma des deux voies de synthèse *in-situ* différentes des réseaux interpénétrés de polymères à partir des précurseurs des réseaux 1 et 2

La synthèse *in-situ simultanée* consiste à mélanger tous les précurseurs puis à déclencher simultanément la polymérisation/réticulation des deux réseaux en utilisant des réactions de polymérisation orthogonales. Selon Sperling⁶⁷, cette configuration de RIP permet d'éviter la séparation de phase macroscopique. La synthèse *in-situ séquentielle* repose sur la

polymérisation/réticulation successive des deux réseaux. Le premier réseau est donc formé et reste gonflé des précurseurs du second réseau, qui est lui-même formé dans un second temps. La voie de synthèse *in-situ séquentielle* permet de moduler aisément la morphologie du matériau en jouant sur l'ordre et la vitesse de formation des réseaux.

3.2.2 Actionneurs à base de RIP conducteur

La méthode de polymérisation chimique du PCE permet une interpénétration dans le PSE. Les électrodes ne sont plus simplement déposées en surface de la membrane polymère support d'électrolyte (ou « matrice hôte »), mais elles sont interpénétrées à celle-ci. Les problèmes récurrents de délamination rencontrés dans ces systèmes multicouches^{68,69,70,71,72} peuvent alors être résolus. Le matériau est alors assimilé à un seul et unique bloc affranchi des problèmes de délamination, dans lequel le PSE apporte les propriétés mécaniques et de conduction ionique. Les variations de volume de ce système « pseudo-tricouche » sont assurées par les électrodes électroactives de PCE localisées sur les bords de la matrice hôte (Figure 9).

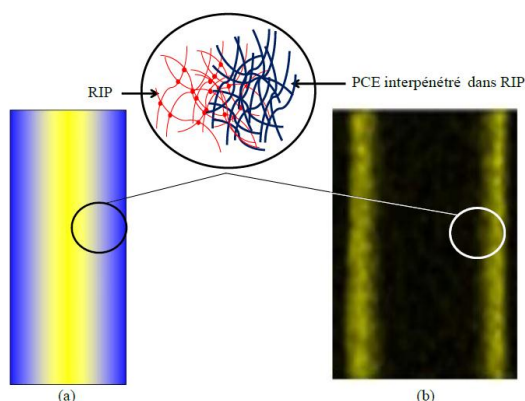


Figure 9 : (a) Schéma représentatif de la structure en réseaux interpénétrés de polymères conducteur (b) Cartographie EDX de la section d'un RIP conducteur (éléments soufre en jaune correspondant au PEDOT)⁷³

Le premier actionneur à base de RIP conducteur fonctionnant à l'air élaboré au LPPI (2003) se composait d'un RIP à base d'un dérivé de poly(oxyde d'éthylène) (PEO) : le poly(méthacrylate d'oligo éthylène glycol), d'un réseau à base de polybutadiène (PB) et d'un polymère conducteur : le PEDOT. Le PEO est un polymère polaire très couramment utilisé en tant que polymère support d'électrolyte dans les batteries de type polymère-lithium⁷⁴. Les segments de PEO facilitent la conduction ionique au sein du RIP lorsqu'il est chargé d'électrolyte. Le réseau de PEO étant très fragile, il a été renforcé mécaniquement par un réseau polyuréthane constitué de segments d'élastomère de faibles masses molaires, le PB hydroxytélchélique (ou PBHT) réticulé par les fonctions isocyanates du Desmodur. Le PEDOT a été choisi pour sa stabilité chimique et thermique à l'état dopé^{75,76,77} (oxydé en sortie de synthèse). L'actionneur en présence de l'électrolyte

EMITFSI a pu être cyclé 7.10^6 fois sous un potentiel de $\pm 5V$ à une fréquence de 10^{78} (Figure 10). Aucun phénomène de délamination n'a été observé mais la fragilité relative du PSE PEO-PB constituait un frein à l'intégration de ce dispositif.

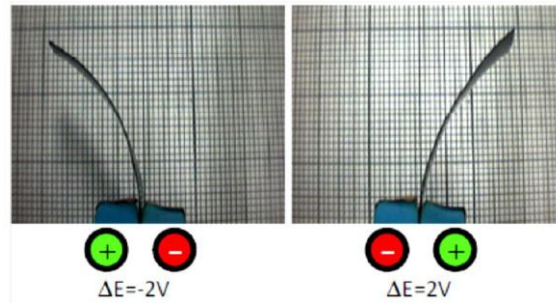


Figure 10 : Représentation de la flexion des actionneurs à base de PEO/PB⁷⁸

Les résultats obtenus par le LPPI en 2003 ont permis à d'autres équipes de recherche de proposer une alternative au réseau PEO-PB. En 2006, Cho et al^{79,80,81} ont décidé de se tourner vers des matrices hôtes à base d'élastomère de masses molaires plus importantes. Les auteurs ont en effet démontré la possibilité d'interpénétrer des électrodes de PEDOT dans un élastomère polaire de haute masse molaire, le caoutchouc nitrile (NBR), par polymérisation chimique oxydative afin de réaliser un actionneur. Les faibles déformations obtenues en actionnement, dus à la faible conductivité ionique du NBR gonflé de liquide ionique, ont tout de même servis de base dans l'optique d'améliorer les propriétés mécaniques du PSE.

En s'inspirant en retour de ces travaux, le LPPI a décidé de renforcer le PEO avec du polytetrahydrofurane (PTHF)⁸² puis avec du NBR sous une architecture de RIP afin de conserver ses propriétés indispensables de conducteur ionique. Ce réseau élastomère permet de gagner en élasticité, en amortissement et donc en flexibilité. Une étude complète sur ce RIP a permis d'optimiser la composition du RIP PEO-NBR à un ratio massique 60-40¹⁰. L'apport indéniable de l'élastomère sur les propriétés mécaniques a permis d'intégrer ces actionneurs dans des dispositifs biomimétiques imitant les muscles oculomoteurs⁸³, des vibrisses de rat⁸⁴... La miniaturisation de ces systèmes peut également mener à un domaine d'applications des actionneurs plus vaste, car elle permet notamment un fonctionnement à haute fréquence⁸⁵.

4 Actionneurs à base de PCE dans des systèmes originaux

Ce manuscrit étant basé sur l'étude de différents systèmes actionneurs de plus en plus complexes, cette partie fera état de quelques dispositifs originaux destinés au domaine biomédical. La très grande majorité des actionneurs à base de PCE sont des films fonctionnant en flexion. Cependant, certaines applications (micro/biomédical), utilisent des géométries et/ou des types d'actionnement différents (linéaire, ...) afin de créer des dispositifs actionneurs originaux.

4.1 Dispositifs fonctionnant en flexion

L'utilisation de films de structure bicouche et tricouche induit un actionnement en flexion. Ce type d'actionnement trouve une place importante dans de nombreuses applications biomédicales. Dans le domaine de l'encapsulation/relargage de substances médicamenteuses, l'équipe de Madou et al^{86,87,88,89} a démontré la possibilité de contrôler la libération de substances médicamenteuse dans un environnement biologique (Figure 11).

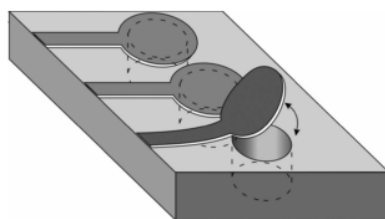


Figure 11 : Illustration du relargage de médicaments grâce à l'actionnement en flexion d'un actionneur bicouche⁸⁹

Le processus d'oxydoréduction dans une solution saline du polymère conducteur Polypyrrole-dodecylbenzenesulfonate (PPy-DBS) électrodéposé sur or permet de façon réversible, l'ouverture et la fermeture contrôlée de puits. Ainsi, selon le puit sélectionné, le temps d'ouverture et le potentiel appliqué, il est possible de contrôler la nature et la quantité de médicaments relargués dans l'organisme. Toujours dans le domaine biomédical, une multitude d'autres applications utilisent des actionneurs bicouche en flexion. Par exemple, E.Smela et al^{90,91,92,93} ont employé des actionneurs à base de PPy comme charnière pour ouvrir et fermer des microfoies contenant des cellules en culture (Figure 12-A). P.F.Petterson et al⁹⁴ ont quant à eux utilisé des actionneurs à base de PPy comme vannes dans des dispositifs de microfluidique (Figure 12-B et C). L'ouverture et la fermeture de ces vannes dans un liquide physiologique permettent d'envisager une intégration dans des dispositifs *in-vivo*.

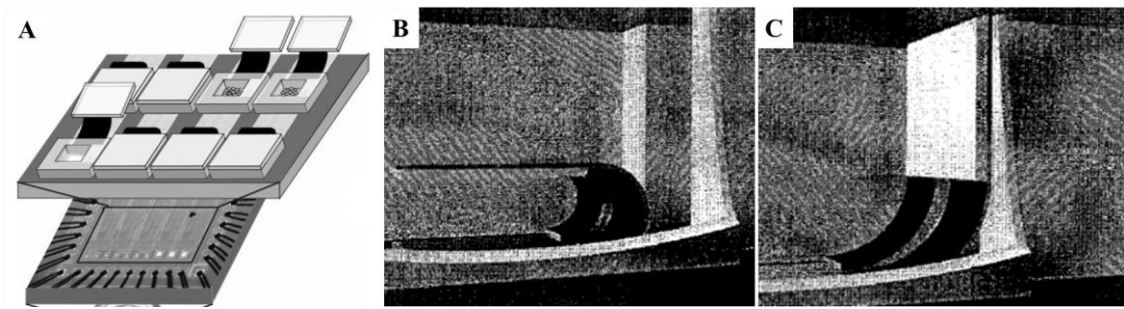


Figure 12 : (A) schéma de charnières de microvials⁹⁰, et valve microfluidique (B) ouverte sous tension électrique et (C) fermée au repos⁹⁴.

Outre le domaine biomédical, la micro-robotique tire également partie des dispositifs actionneurs. Ainsi, Micromuscle AB a mis au point un dispositif combinant trois actionneurs à base de PPy permettant d'attraper un tube immergé dans un électrolyte⁹⁵ (Figure 13-A). Les trois actionneurs contrôlés indépendamment fonctionnent comme un micro-outil capable de saisir le tube de quelques micromètres de diamètre. Selon le même mode de fonctionnement, une pince constituée d'actionneurs à base de PPy pouvant saisir et déplacer une bille de verre de 100 μm de diamètre a été réalisée en 1999 par E.Jager et al^{96,97} (Figure 13-B).

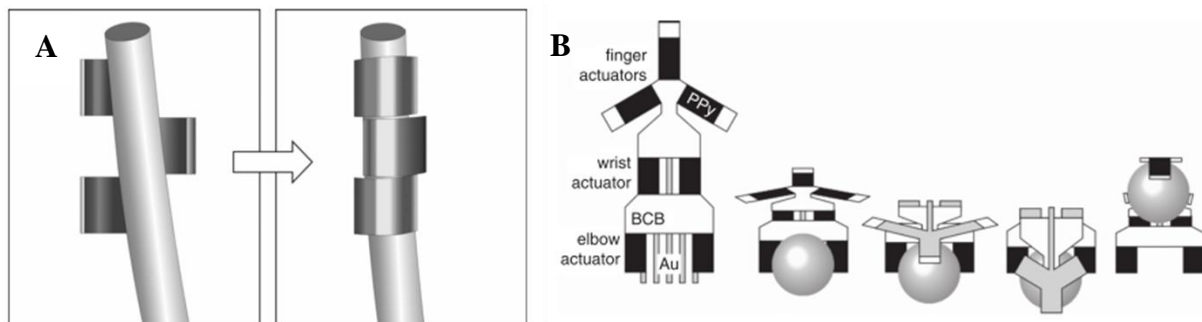


Figure 13 : (A) Schéma de la pince réalisée avec 3 actionneurs bicouche à base de PPy agrippant un tube⁹⁵, et (B) schéma du microrobot constitué d'actionneur à base de PPy pouvant attraper/déplacer une bille de verre⁹⁷

Ces applications diverses illustrent les avantages des actionneurs en flexion à base de PCE. Ils sont effectivement robustes, finement contrôlable électriquement et présentent des déformations élevées. Cependant, aucune application commerciale n'est actuellement disponible.

4.2 Dispositifs à géométrie et/ou actionnement particuliers

Afin d'augmenter le champ d'application des actionneurs à base de PCE, des géométries plus complexes que les films ont été développées. Les polymères conducteurs peuvent en effet être déposés sur la plupart des géométries.

Des PCE ont été déposés sur des cathéters commerciaux afin de réaliser des cathéters électrocontrôlables. Ces actionneurs tubulaires pouvant se déplacer par des mouvements de flexion dans les vaisseaux permet de limiter alors le travail de l'opérateur lors d'opérations délicates. Les propriétés de ces cathéters électroactifs et leurs utilisations seront plus amplement abordées dans le chapitre 4 de ce manuscrit.

Des actionneurs linéaires ont également été envisagés dans des systèmes de Braille⁹⁸ afin de faciliter l'accès aux informations pour les personnes atteintes de cécité (Figure 14).

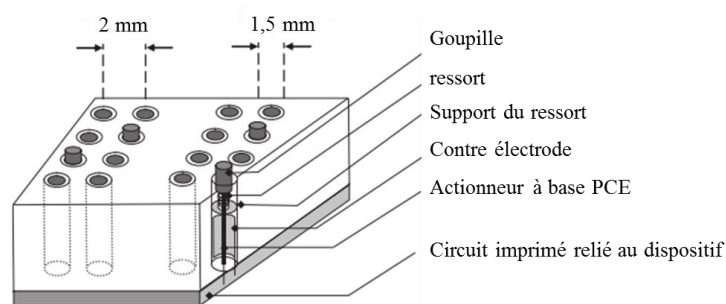


Figure 14 : Schéma du dispositif électronique de braille utilisant un actionneur à base de PCE

Dans ce dispositif immergé dans un électrolyte, le processus redox du PCE permet la variation de volume de l'actionneur cylindrique. Ainsi, l'allongement ou la rétractation de l'actionneur engendre respectivement l'apparition ou la disparition du plot. Grâce à ce système, l'utilisateur positionnant ses doigts sur tous les plots peut alors lire un texte informatisé retranscrit en signal électrique. L'actionnement souhaité doit entraîner un allongement d'1mm du dispositif, à la fréquence de 5 Hz sur 10^7 cycles, mais doit également générer une force de l'ordre de 0,5 N pour être perçue par les doigts de l'utilisateur. Les premiers prototypes à base de PPy ont été réalisés par Ding et al en 2003⁹⁹.

5 Conclusion

Cette étude bibliographique a permis de mettre en évidence deux types d'actionneur à base de polymères conducteurs : les actionneurs fonctionnant en flexion et immergés dans une solution électrolytique (autosupporté, bicouche et tricouche) et ceux opérant à l'air libre (tricouche). Dans les actionneurs tricouches fonctionnant à l'air libre, la présence d'un polymère support d'électrolyte permet de contenir et fournir les ions nécessaires au processus redox du PCE. Des études ont montré que l'utilisation d'un RIP comme PSE dans les systèmes tricouches permettait de combiner les propriétés de conduction ionique indispensables au processus d'actionnement ainsi que les propriétés mécaniques nécessaires à l'intégration des actionneurs. Les électrodes de PCE ayant tendance à se délaminer du PSE, des auteurs ont montré la possibilité de limiter ce phénomène en interpénétrant le PCE avec la matrice support d'électrolyte. Ces systèmes pseudo-tricouche démontré de bonnes performances en actionnement. L'utilisation d'électrolyte biologiquement compatible a permis d'élargir les domaines d'utilisation au biomédical. Ainsi, l'actionnement en flexion ou linéaire de différentes géométries (films, tubes, matériaux poreux...) autorise des applications complexes et originales.

- ¹ A.O'Halloran. *Topics in Bio-Mechanical Engineering*, vol. 1, pp. 184- 215, 2004.
- ² V.D. Kugel, *Sensors and Actuators A: Physical*, 69, p.234, 1998.
- ³ J.Y Li. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 52, pp. 591-615, 2004.
- ⁴ Y. Bar-Cohen, Electroactive polymer (EAP) actuators as artificial muscles-reality and challenges, 2001.
- ⁵ M. Shahinpoor, Y. Bar-Cohen, J.O. Simpson, J. Smith, *Smart Materials and Structures*, 7, p.R15, 1998 .
- ⁶ I. Takeuchi, K. Asaka, K. Kiyohara, T. Sugino, *Electro- chimica Acta*, 54, p.1762, 2009 .
- ⁷ T. Sugino, K. Kiyohara, K. Asaka, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 141, p.179, 2009.
- ⁸ Y. Osada, *Polymer Physics*, (pp 1-46), 1987.
- ⁹ R.H. Baughman, *Science*, 284, p.1340, 1999.
- ¹⁰ N.Festin, Thèse, Elaboration d'actionneurs et capteurs polymères et intégration dans des systèmes de perception biomimétiques. *Université de Cergy-Pontoise*, 2012.
- ¹¹ G. Alici, G. M. Spinks, J. D. Madden, Y. Wu, G. G. Wallace, *IEEE/ASME Trans. Mechatronics*. 13, 187–196, 2008.
- ¹² E. Smela, *Advanced Materials*, 7, p.22, 2003.
- ¹³ H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. Macdiarmid et al, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 1977, 16, 578-580
- ¹⁴ A.J. Heeger, A.G. Macdiarmid, H. Shirakawa, Prix Nobel de Chimie, 2000.
- ¹⁵ R.J Waltman, J. Bargon, & A.F Diaz, *The Journal of Physical Chemistry*, 87(8), 1459-1463, 1983.
- ¹⁶ A.F Diaz, K.K Kanazawa, & G.P Gardini, *Journal of the Chemical Society*, 14, p 635-636, 1979
- ¹⁷ A.F Diaz & J.A Logan, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 111(1), 111-114, 1980.
- ¹⁸ A.François, *Thèse de l'Université de Joseph Fourier* (2003)
- ¹⁹ A.J. Epstein, A.G. MacDiarmid, *Synthetic Metals*, 125 p.11, 2002.
- ²⁰ K.J Kim, P.V Chen, D.E Wiley, and A.G Fane. *J. Membr. sci*, 80 241, 1993.
- ²¹ W.R Bowen, R.S Kingdon & H.A Sabuni. *Journal of Membrane Science*, 40(2), 219-229, 1989.
- ²² A.F Diaz, K.K Kanazawa, & G.P Gardini, *Journal of the Chemical Society*, (14), 635-636, 1979.
- ²³ K. Kanazawa, A.F Diaz, R.H Geiss, & G.B Street, *Journal of the Chemical Society*, (19), 854-855, 1979.
- ²⁴ J. Robert, J. Waltman, J. BARGON, A. F. Diaz. *J. Phys. Chem*, 87 (8), 1459-1463, 1983.
- ²⁵ R. Sugimoto, S. Takeda, M.B. Gu, K. Yoshino. *Chem. Express*, 1 (11), 635-638, 1986.
- ²⁶ S.H. Jin, H.J. Lee et al, *Eur. Polym. Journal* 35 89-94, 1999.
- ²⁷ A. Laforgue, P. Simon, C. Sarrazin, J.F Fauvarque, *Journal of Power Sources* 80, 142-148, 1999.
- ²⁸ Barbarella, M. Zambianchi, et al. *The Journal of Organic Chemistry*, 61(23), 8285-8292, 1996.
- ²⁹ M.R. Gandhi, P. Murray, G.M. Spinks, G.G. Wallace, *Synthetic metals*, 73, p.247, 1995.
- ³⁰ Q. Pei & O. Inganas, *Solid State Ionics*, 60, p.161, 1993
- ³¹ T.F. Otero, H. Grande, J. Rodriguez, *Journal of physical organic chemistry*, 9, p.381, 1996
- ³² M.J. Winokur, Y.B. Moon, A.J. Heeger, J. Barker, D.C. Bott, *Solid state communications*, 68, p.1055, (1988).
- ³³ B.G. Streetman, *Solid State Electronic Devices*, 1980.
- ³⁴ M. Kertesz, F. Vonderviszt, S. Pekker, *Chemical Physics Letters*, 90, p.430, 1982.
- ³⁵ R.H. Baughman et al, *Physical review B*, 46, p.10515, 1992.
- ³⁶ M.J. Winokur, P. Wamsley, J. Moulton, P. Smith, A.J. Heeger, *Macromolecules*, 24, p.3812, 1991.
- ³⁷ Gandhi, M. R., Murray, P., Spinks, G. M., & Wallace, G. G. *Synthetic Metals*, 73(3), 247-256, 1995.

- ³⁸ C. Lopez, M.F. Viegas, G. Bidan, E. Vieil, *Synthetic metals*, 63, p.73, 1994.
- ³⁹ J.R. Reynolds, M. Pyo, Y.J. Qiu, *Synthetic metals*, 55, p.1388, 1993.
- ⁴⁰ Y.J. Qiu, J.R. Reynolds, *Polymer Engineering and Science*, 31, p.417, 1991
- ⁴¹ K. Naoi, M. Lien, W.H. Smyrl, *Journal of The Electrochemical Society*, 138, p.440, 1991.
- ⁴² Q. Pei, O. Inganäs, *The Journal of Physical Chemistry*, 96, p.10507, 1992
- ⁴³ B.B. Owens, K. Naoi, W.H. Smyrl, M.M. Lien, *Capacitive Behavior in Conducting Polymers*, 1989.
- ⁴⁴ V.M. Schmidt, C. Barbero, R. Kotz, *Journal of electroanalytical chemistry*, 352, p.301, 1993.
- ⁴⁵ T. Matencio, M.A. De Paoli et al, *Synthetic metals*, 72, p.59, 1995.
- ⁴⁶ Y. Sonoda, W. Takashima & K. Kaneto, *Synthetic metals*, 119(1-3), 267-268, 2001.
- ⁴⁷ B. Qi, W. Lu, & B.R. Mattes, *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(20), 6222-6227, 2004.
- ⁴⁸ X. Che, & O. Inganäs, *Synthetic metals*, 74(2), 159-164, 1995.
- ⁴⁹ H. Okuzaki, T. Kondo, & T. Kunugi, *Polymer*, 40(4), 995-1000, 1999.
- ⁵⁰ M. Kaneko, K. Kaneto, *Polymer journal*, 33, p.104, 2001.
- ⁵¹ K. Yamato, K. Kaneto, *Anal. Chim. Acta*, 568, 133, 2006.
- ⁵² E. Smela, W. Lu, B. R. Mattes, Polyaniline actuators. *Synth. Met.* 151, 25–42 2005.
- ⁵³ K. Yamato, K. Kaneto, *Anal. Chim. Acta*. 568, 133–137 2006.
- ⁵⁴ J.L. Bredas, R.R. Chance, , *Kluwer Academic* p 63, 1990.
- ⁵⁵ R.H. Baughman, L.W. Shacklette et al, *Conjugated polymeric materials*, 182, p.559, 1990.
- ⁵⁶ T.F. Otero, & M.T. Cortes, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 96(1), 152-156, 2003.
- ⁵⁷ J. Rodriguez, H.J. Grande, T.F. Otero, & H.S. Nalwa, *Handbook of organic conductive molecules and polymers*, 1997.
- ⁵⁸ T.F. Otero, S. Villanueva, M.T. Cortes et al, *Synthetic metals*, 119, p.419, 2001.
- ⁵⁹ K. Kaneto, M. Kaneko, Y. Min, A.G. MacDiarmid, *Synthetic Metals*, 71, p.2211, 1995.
- ⁶⁰ F. García-Córdova, L. Valer, Y. Ismail, & T.F. Otero, *Journal of Materials Chemistry*, 21(43), 17265-17272, 2011.
- ⁶¹ Y. Min, A.G. MacDiarmid, K. Kaneto, *Polymer materials sciences*, 71, p.713, 1994.
- ⁶² T.W. Lewis, G.M. Spinks, G.G. Wallace, D. De Rossi, M. Pachetti, *Polymer Reprints*, 38, p.520, 1997.
- ⁶³ J.M. Sansinena, V. Olazabal, T.F. Otero et al, *Chemical Communications*, 22, p.2217, 1997.
- ⁶⁴ Dezhi Zhou, Geoffrey M. Spinks & Gordon G. Wallace et al, *Electrochimica Acta* 48, 2003.
- ⁶⁵ John D. Madden, Derek Rinderknecht et al, *Sensors and Actuators A* 133, 210–217, 2007.
- ⁶⁶ A.D. Jenkins, P. Kratochvíl, R.F.T. Stepto, U.W. Suter, *Pure Appl. Chem*, 68 p.2305, 1996.
- ⁶⁷ L.H. Sperling, Klemperer D, Utracki L.A., *Advances in chemistry series*, 239, 3-38, 1994.
- ⁶⁸ C. Plesse, F. Vidal, C. Gauthier, J.M. Pelletier, C. Chevrot, D. Teyssié, *Polymer*, 48, p.696, 2007.
- ⁶⁹ C. Gauthier, C. Plesse, F. Vidal, J.M. Pelletier, C. Chevrot, D. Teyssié, *Polymer*, 48, p.7476, 2007.
- ⁷⁰ F. Vidal, C. Plesse, H. Randriamahazaka, D. Teyssié, C. Chevrot, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 448, p.95, 2006.
- ⁷¹ F. Vidal et al, *Synthetic Metals*, 156, p.1299, 2006.
- ⁷² H. Randriamahazaka, C. Plesse, F. Vidal, C. Gauthier, C. Chevrot, D. Teyssié, *Proceedings of SPIE*, 5385, p.294, 2004.
- ⁷³ A. Maziz, thèse, Microactionneurs à base de polymères conducteurs électroniques : vers l'intégration aux microsystèmes par de nouveaux procédés d'élaboration, *Université de Cergy-Pontoise*, 2014.
- ⁷⁴ T. Furukawa, K. Yoneya, Y. Takahashi, K. Ito, H. Ohno, *Electrochimica Acta*, 45, p.1443, 2000.

- ⁷⁵ G. Heywang and F. Jonas *Adv. Mater.*, vol 4, 1992.
- ⁷⁶ I. Winter, C. Reese, J. Hormes, G. Heywang, & F. Jonas, *Chemical physics*, 194(1), 207-213, 1995.
- ⁷⁷ L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J. Reynolds Jr, *Adv. Mater.*, 2000.
- ⁷⁸ F. Vidal, C. Plesse, D. Teyssié, C. Chevrot, *Synth Met*, 142, 287–291, 2004.
- ⁷⁹ M.S. Cho, H.J. Seo, J.D. Nam, H.R. Choi, Y. Lee, *Smart Materials and Structures*, 16, p.S237, 2007.
- ⁸⁰ M. Cho, H. Seo, J. Nam, H. Choi, J. Koo, Y. Lee, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 128, p.70, 2007.
- ⁸¹ M.S. Cho, H.J. Seo, J.D. Nam, H.R. Choi et al, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 119, p.621, 2006.
- ⁸² C. Plesse et al, *Smart Mater. Struct.* 20, 124002, 2011.
- ⁸³ N. Festin, A. Maziz, C. Plesse, D. Teyssié, C. Chevrot, F. Vidal, *Smart Materials and Structures*, 22(10), 104005, 2013.
- ⁸⁴ N. Festin et al, *Procedia Comput. Sci.* 7, S4–S7 2011.
- ⁸⁵ Maziz, A, Plesse, C, Soyer, C, Chevrot, C, Teyssié, D, Cattani, E, & Vidal, F, *Advanced Functional Materials*, 24(30), 4851-4859, 2014.
- ⁸⁶ Tsai, H. K. A, Xu, J, Madou, M. *International Society for Optics and Photonics*, pp. 241-245, 2005.
- ⁸⁷ Tsai, H. K. A, Zoval, J. and Madou, M, *Device Research Conference Digest*, 1, 129–30, 2005.
- ⁸⁸ Tsai, H. K. A, Ma, K.-S., Zoval, J, et al, *Smart Structures and Materials: Electroactive Polymer Actuators and Devices, San .Diego, CA, (SPIE)*, 6168, 2006.
- ⁸⁹ H. Xu, C. Wang, C. Wang, J. Zoval, M. Madou, *Biosens. Bioelectron.* 21, 2094–9, 2006.
- ⁹⁰ Smela, E., Christophersen, M et al, *SPIE 14th Annual International Symposium on Smart Structures and Materials, Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD), San Diego, CA*, 6524, 2015.
- ⁹¹ Prakash, S. B., Abshire, P., Urdaneta, M. and Smela, E. *IEEE International Symposium Circuits and Systems (ISCAS05), Kobe, Japan*, 4, 3495–8, 2005.
- ⁹² Ji, H., Abshire, P. A., Urdaneta, M. and Smela, E, *IEEE International Symposium Circuits and Systems (ISCAS05), 23–26 May 2005, Kobe, Japan*, 3491–4, 2005.
- ⁹³ Ji, H., Dandin, M., Smela, E. and Abshire, P. *IEEE/NLM Life Science Systems & Applications Workshop, 13–14 July 2006, Bethesda*, 2006.
- ⁹⁴ P.F. Pettersson, E.W.H. Jager, O. Inganäs, *Microtechnologies in Medicine and Biology*, p.334, 2000.
- ⁹⁵ Wilson, S. A., Jourdain, R. P. J., Zhang, Q, et al. *Mat. Sci. Eng.*, 56 (1–6), 1–129, 2007.
- ⁹⁶ Smela, E & al, *International Symposium on Microsystems, Intelligent Materials, and Robots*, 79-82, 1995.
- ⁹⁷ Jager, E. W. H., Smela, E., Inganäs, O. and Lundström, I, *Synth. Met.*, 102 (1–3), 1309–10, 1999.
- ⁹⁸ Lee, J.S. and Lucyszyn, S, *J. Microelectromech. Syst.*, 14, 673–82, 2005.
- ⁹⁹ Ding, J., Liu, L., Spinks, G.M., et al, *Synth. Met.*, 138, 391–8, 2003.

Chapitre 2 :

Capteur à base de réseaux semi-interpénétré PEO-NBR-PEDOT

1 Introduction

Les RIP conducteurs sont des systèmes de conversion électro-chémo-mécaniques. En particulier, ceux à base de RIP conducteurs PEO/NBR/PEDOT ont démontré des performances en termes de force et de déplacement se situant au niveau de l'état de l'art du domaine. La robustesse apportée par l'architecture RIP permet d'envisager l'intégration dans des systèmes complexes. Il a également été mis en évidence, dans le cadre de la thèse de N. Festin (LPPI), que ces matériaux présentaient des propriétés de capteur de déformation, convertissant une stimulation mécanique en un signal électrique (Figure 15). Cette propriété est similaire à celle observée pour d'autres systèmes tricouches à base de PCE¹ et rend ces matériaux particulièrement intéressants puisqu'elle permet de combiner au sein d'un même dispositif des fonctions d'actionnement et des fonctions de capteurs de déformation. Cette combinaison de fonctions est retrouvée dans les systèmes biologiques sous le terme de *proprioception*, c'est-à-dire la connaissance instantanée que possèdent les muscles biologiques sur leur propre état ou position.

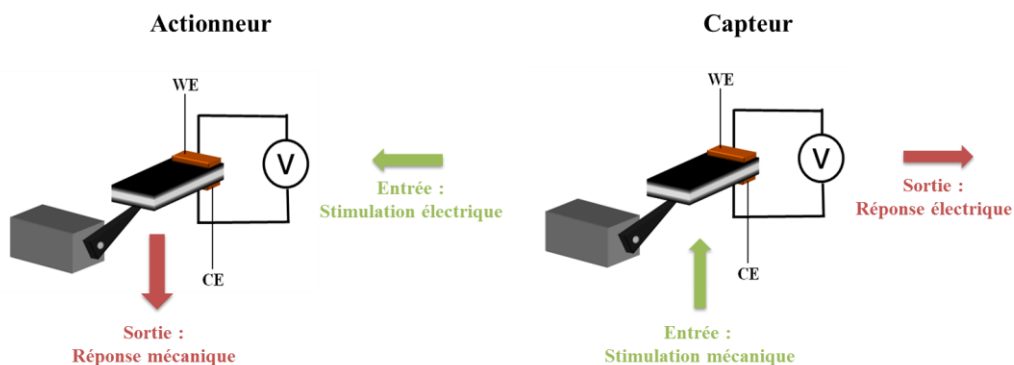


Figure 15 : Schéma du principe général de fonctionnement d'un actionneur et d'un capteur

Cependant, si la propriété de capteur de déformation a été mise en évidence pour différents systèmes, son origine reste encore sujette à débat dans la littérature. Les travaux décrits dans ce chapitre s'inscrivent donc dans une démarche d'approfondissement des résultats obtenus sur les capteurs à base de RIP conducteurs. Dans un premier temps, un état de l'art des capteurs ioniques tricouche sera présenté avec un accent particulier sur les différents mécanismes proposés dans la littérature. Dans un second temps, les propriétés de capteurs des RIP conducteurs seront étudiées en fonction de nombreux paramètres. Cette étude systématique a pour objectif d'améliorer notre compréhension des mécanismes responsables des propriétés de capteur des RIP conducteurs.

2 Etude bibliographique

2.1 Les différents types de polymères électroactifs fonctionnant en capteur

Comme mentionné dans la partie bibliographique (Chapitre 1), les EAP ioniques fonctionnant à l'air présentent une configuration tricouche comprenant (i) une membrane polymère centrale contenant un électrolyte et (ii) deux électrodes conductrices (métal, nanotubes de carbones, graphène) ou électroactives (polymère conducteur électronique). Ces matériaux sont non seulement capables de détecter des déformations^{1,2,3}, mais également une courbure^{4,5}, un taux d'humidité^{6,7}, ou d'autres paramètres ambiants⁸.

Parmi ces matériaux, les composites métal-polymère ionique (IPMC) ont été très décrits. Les IPMC sont des matériaux tricouches composés d'un polymère support d'électrolyte (de type Nafion) dont la surface a été métallisée par de l'or, du platine ou un autre métal. Ces IPMC peuvent être utilisés en configuration capteur de déformation. Il existe deux méthodes permettant de mesurer et quantifier cette déformation. La première méthode consiste à mesurer indépendamment les résistances électriques de chacune des couches métalliques (Figure 16).

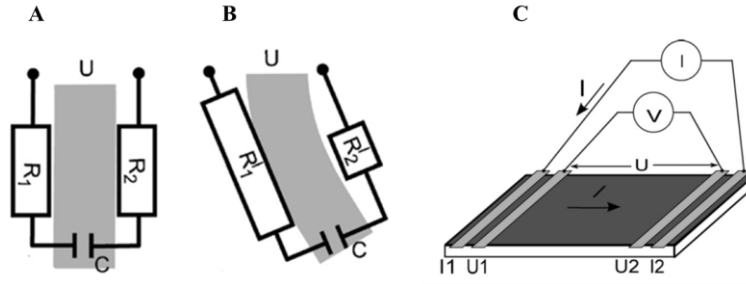


Figure 16 : Représentation d'un capteur de type IPMC (A) au repos et (B) lorsqu'il est déformé. Les résistances peuvent alors être mesurées en utilisant 4 bandes d'or/PTFE collées par face (C)^{9,10}

Lorsque le capteur n'est pas sollicité, les couches métalliques présentent pour chaque face des résistances R_1 et R_2 équivalentes. En revanche, si l'échantillon est déformé, la résistance R'_1 de l'électrode étirée va augmenter significativement tandis que celle de la face contractée R'_2 va diminuer légèrement. A.Punning et al^{9,10} ont mesuré la variation de résistance d'une électrode métallique de Pt en fonction de son rayon de courbure (Figure 17).

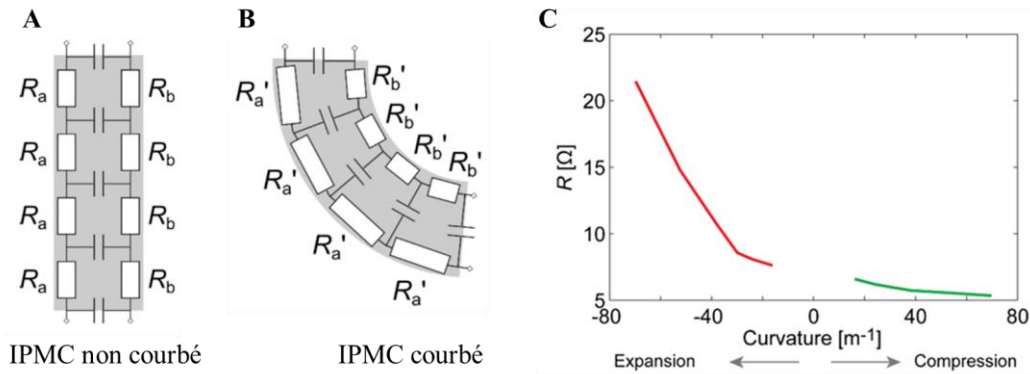


Figure 17 : (A) IPMC non courbé, (B) courbé, (C) et relation entre courbure et résistance d'une électrode de Platine dans un actionneur de type IPMC⁹

Une asymétrie de variation de résistance est observée selon la déformation, avec une forte augmentation de la résistance de l'électrode en expansion. La couche conductrice métallique étant inextensible, elle perd une partie de sa continuité, et une augmentation de la résistance est alors mesurée (de 5 à 22 Ω). En mesurant la résistance de chaque face, il est alors possible d'estimer la position du capteur. Cependant, les mesures de résistances *in-situ* nécessitent la présence de contacts électriques aux deux extrémités du matériau (Figure 16-C), rendant leur élaboration et leur utilisation complexes. De plus, pour de trop grandes déformations, la perte de continuité de l'électrode peut être irréversible car des craquelures peuvent apparaître sur les électrodes métalliques. Les valeurs de résistance et l'estimation de la position peuvent alors être faussées.

La seconde méthode utilisée pour caractériser la déformation d'un IPMC consiste à mesurer une différence de potentiel en circuit ouvert entre les deux électrodes métalliques (Figure 18). En effet, il a été mis en évidence qu'une déformation de ces matériaux, gonflés d'électrolyte, entraînait l'apparition d'une ddp de l'ordre d'une dizaine de mV mesurable entre les deux électrodes du matériau. L'amplitude de la ddp est proportionnelle à l'amplitude de la déformation et son signe dépend de la direction de la déformation¹¹.

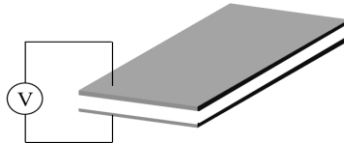


Figure 18 : Mesure de la différence de potentiel en circuit ouvert d'un IPMC

Depuis quelques années, certains auteurs ont remplacé les électrodes métalliques par des formes allotropiques du carbone et ont mis en évidence le même type de comportement que les IPMC. La structure tricouche de ces matériaux est similaire à celle des IPMC à l'exception que la conductivité électronique des électrodes provient des particules de carbone. La composition des électrodes joue alors sur leur résistance et la sensibilité de la détection. La déformation de ces capteurs a pu être détectée en mesurant soit une différence de résistance, soit une différence de potentiel en circuit ouvert entre les électrodes. Concernant la détection de la variation de résistance, le mécanisme est le même que pour les IPMC. Etant donné que très peu d'études se sont intéressées à l'emploi de ces électrodes à base de carbone¹² dans des dispositifs de capteur de déformation, le mécanisme à l'origine de la variation du potentiel en circuit ouvert n'a pour le moment pas été étudié.

Enfin, le cas des capteurs à base de PCE est particulier en raison de la nature chargée et électroactive des électrodes. Il a été démontré en 1997 par Takashima et al¹³ qu'une électrode de PCE présentait à elle seule des propriétés de capteur mécanique. En effet, les auteurs ont stimulé mécaniquement un film autosupporté de PANI ($10 \times 2 \times 0,03$ mm) immergé dans un électrolyte aqueux et connecté à un montage à 3 électrodes. Dans cet exemple, une réponse électrique sous la forme d'un courant de 3 μ A a été mesurée pour une elongation de 2% (200 μ m) du film (Figure 19). En revanche, malgré une déformation maintenue, le courant chute rapidement jusqu'à la valeur initiale. La détection d'une variation de position plutôt que de position elle-même peut potentiellement poser problème dans de nombreuses applications. Néanmoins, cette particularité peut être intéressante pour des applications en lien avec le « biomimétisme ». En effet, beaucoup de sens du corps humain, tels que le toucher ou l'odorat, détecte davantage des variations de grandeur que la grandeur elle-même.

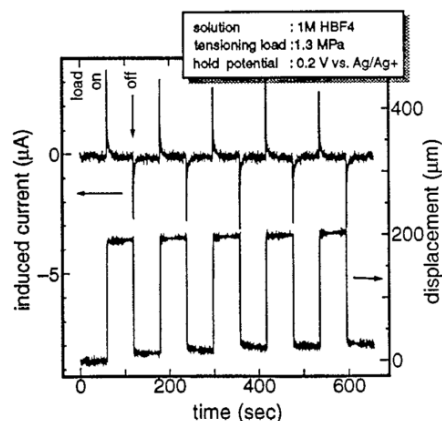


Figure 19 : Réponse en courant d'un film de PANI lors d'une déformation dans une solution aqueuse de HBF_4 ¹³

En 2007, un tricouche composé d'une membrane PVdF et d'électrodes électroactives de PPy a été testé en tant que capteur de déformation à l'air par Wu et al¹. La déformation de quelques millimètres du tricouche PPy/PVdF/PPy a entraîné une différence de potentiel en circuit ouvert mesurable entre les deux électrodes de PPy de l'ordre du dixième de mV. Les auteurs ont mis en évidence l'effet de différents paramètres influençant la détection tels que la nature du contre-ion, le degré d'oxydation du PPy, l'intensité de la déformation mais aussi la concentration de l'électrolyte. Quel que soit l'état d'oxydation du polymère conducteur, la Figure 20-A montre une ddp négative lorsque le contre-ion est volumineux (anion DBSA, acide dodecylbenzenesulphonique), et positive lorsqu'il est petit (anion ClO_4^-). La dépendance de la ddp à la concentration de l'électrolyte est montrée pour une déformation constante sur la Figure 20-B. Le ratio entre le liquide ionique BMIPF₆ et le carbonate de propylène joue sur la réponse du capteur. Une ddp de -0,08 mV est mesurée pour un liquide ionique dilué (1 :10) et à +0.04 mV lorsqu'il est concentré (10 :1). Les auteurs ont observé un changement le signe du potentiel en circuit ouvert intervenant autour du ratio 1 :1. Pour cette valeur précise, le tricouche n'est en effet plus capable de détecter des déformations.

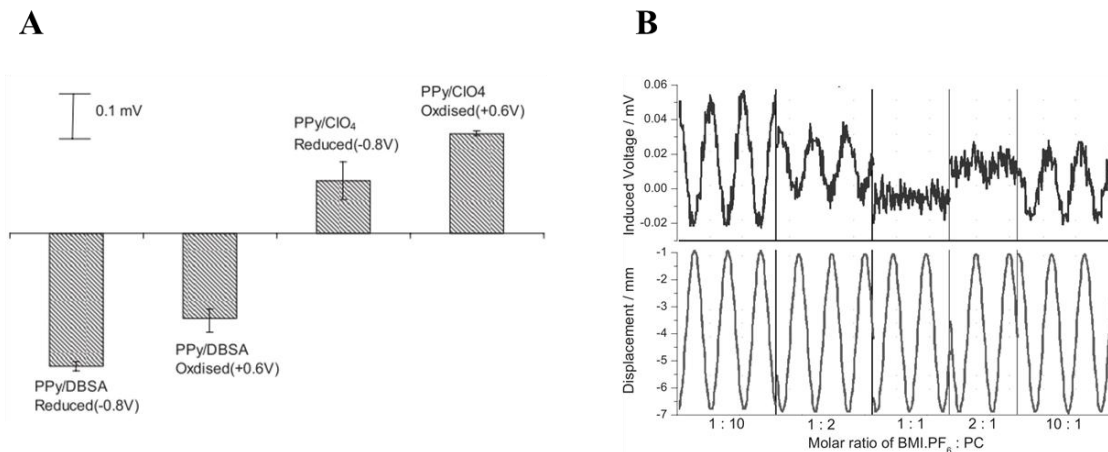


Figure 20 (A) Influence du contre ion (DBSA ou ClO_4^-) et du degré d'oxydation (-0,8 ou +0,6 V) du PPy sur la ddp. (B) Influence de la concentration en électrolyte BMI.PF₆-CP sur la ddp pour une déformation constante¹

A partir de cette étude, N. Festin a étudié pour la première fois (2012) la possibilité d'utiliser les RIP conducteurs comme capteur de déformation¹⁴. Il a ainsi démontré que l'application d'une sollicitation mécanique en flexion à un échantillon PEO-NBR-PEDOT-EMITFSI conduisait également à une variation du potentiel de circuit ouvert de l'ordre du dixième de mV entre les deux électrodes de PEDOT (Figure 21). Ces systèmes permettent donc de détecter et de quantifier une déformation mécanique qui leur est imposée.

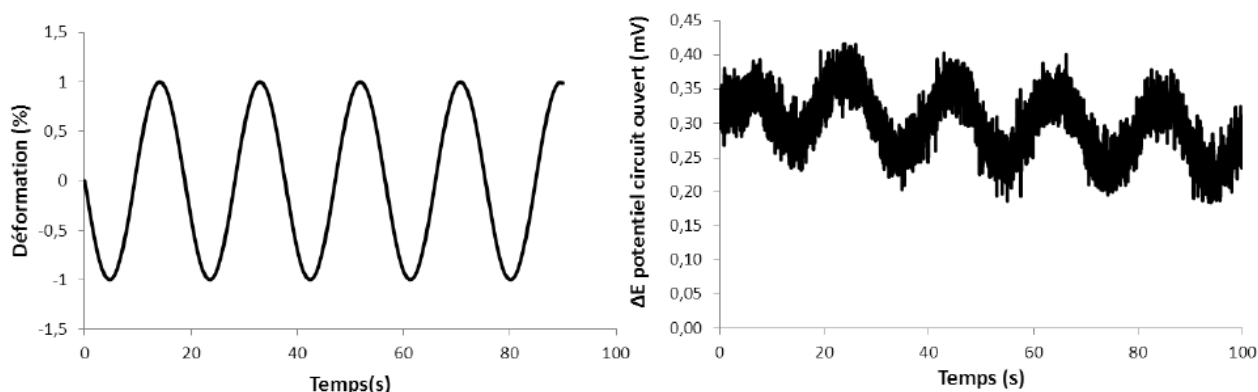


Figure 21 : Courbes de sollicitation mécanique et évolution du potentiel en circuit ouvert mesurée en fonction du temps du capteur PEO-NBR-PEDOT-EMITFSI 60-40-22-134 pour une sollicitation mécanique de +/- 1% à une fréquence de 0,05 Hz¹⁴

Alors que les propriétés en actionnement sont dépendantes de la quantité de PCE dans les électrodes, l'étude menée par N. Festin a également montré qu'au-dessus d'une valeur seuil, le signal était indépendant du taux de PEDOT dans le matériau et que les comportements d'actionneur et de capteur semblaient donc gouvernés par des mécanismes différents. Ces travaux ont également mis en évidence que la présence d'un électrolyte était indispensable à l'obtention de cette propriété et que le signal dépendait linéairement de la quantité d'électrolyte incorporé (Figure 22). En effet, un matériau sec ou gonflé uniquement de solvant ne présente aucune réponse électrique lors de sollicitations mécaniques. Par ailleurs, l'utilisation d'électrolytes présentant des mobilités principalement cationiques (liquide ionique EMITFSI) ou anioniques (LiClO_4 -1M dans le carbonate de propylène) a conduit à des variations de potentiel de signes opposés (Chapitre 1, 2.4).

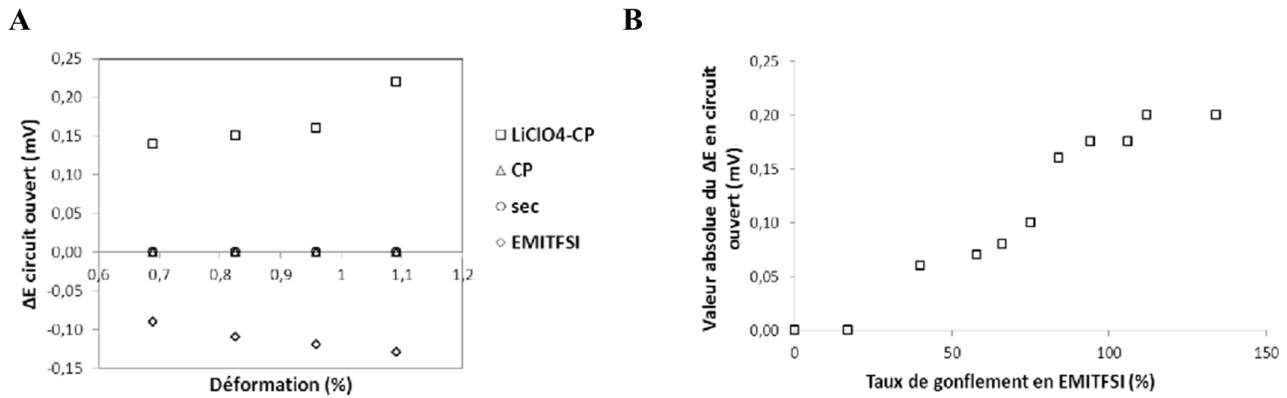


Figure 22 : Potentiel en circuit ouvert en fonction de l'électrolyte (a) et du taux de gonflement en EMITFSI (b)¹⁴

Ainsi toutes les études précitées sur les matériaux électroactifs ioniques tricouches ont permis de montrer que l'utilisation de couches métalliques, de dérivés du carbone ou de polymères conducteurs en tant qu'électrode permettait de les utiliser comme capteur de déformation.

2.2 Actionneur-capteur

La proprioception est une caractéristique que possèdent les muscles naturels et qui leur permettent de connaître instantanément et de façon permanente leurs propres états ou positions. Dans la littérature, très peu de matériaux électroactifs fonctionnant simultanément en actionneur et en capteur ont été étudiés afin de déterminer leurs propriétés de proprioception. La difficulté est en partie liée à un problème de « patterning » des électrodes, le matériau devant en effet comporter une partie actionnante et l'autre destinée à capter les déformations. K.Kruusamae et al¹⁵ ont étudié des architectures particulières d'IPMC permettant d'utiliser les deux fonctions parallèlement. Les trois architectures présentées sont basées sur la séparation des électrodes conductrices des zones actionneur et capteur (Figure 23).

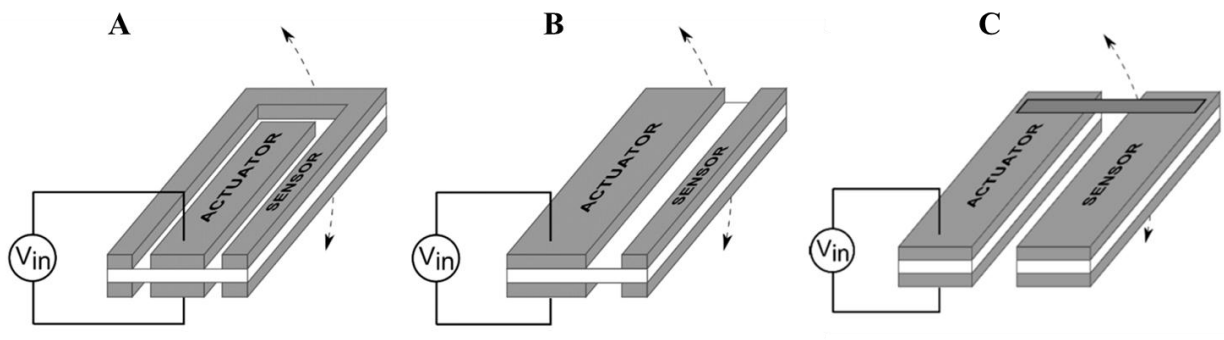


Figure 23 : Différentes architectures permettant l'obtention simultanée des fonctions d'actionneur (actuator) et de capteur (sensor)

Les configurations (A) et (B) permettent de solliciter électriquement la partie actionneur tout en laissant la partie capteur libre de détecter une déformation. Ces configurations peuvent être adaptées à la détection des déformations en utilisant la méthode de suivi des résistances de surface. En revanche, ces configurations peuvent s'avérer problématiques pour une détection de la déformation par mesure de la ddp en circuit ouvert. En effet, les deux électrodes métalliques appartenant au même PSE, le signal électrique appliqué sur la partie actionneur va perturber voire masquer le signal électrique de faible amplitude mesuré sur la partie capteur. Ce phénomène est appelé « crosstalking ». Une solution proposée est d'ajouter une électrode conductrice reliée à la terre entre les deux parties afin de servir de blindage électrique et ainsi éviter la perturbation du signal dans la partie capteur¹⁶ (Figure 24). Ces problèmes de crosstalking peuvent également être résolus si deux échantillons indépendants sont liés physiquement et en parallèle (Figure 23-C). Ces matériaux ne partageront donc pas le même PSE. L'un jouera le rôle d'actionneur et sera responsable de la déformation du dispositif. Le second jouera le rôle de capteur et permettra de mesurer la déformation globale du dispositif.

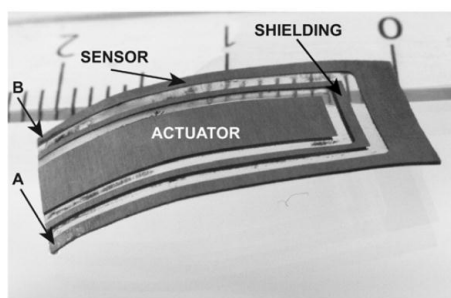


Figure 24 : Actionneur-capteur de Platine sur un même PSE de type Nafion, séparés par un blindage¹⁶

Dans le cas des tricouches à base de PCE, N. Festin a utilisé cette dernière configuration en mettant deux RIP conducteurs (PEO-NBR-PEDOT) en parallèle, l'un faisant office d'actionneur et l'autre de capteur¹⁷. Les deux échantillons, séparés électriquement, ont été reliés par un morceau rigide de Téflon® (Figure 25-A). Les premiers tests d'intégrations réalisées avaient pour but de mimer les moustaches (vibrisses) de rat. Ces vibrisses présentent en effet une particularité intéressante d'un point de vue fondamental : elles sont actives, c'est-à-dire que les moustaches vibrent (actionnent) en même temps qu'elles captent. Cette modalité est supposée permettre à l'animal de déterminer finement des textures, des formes, des tailles d'objet. En première approche, une vibrisse a donc été mimée par l'addition d'une fibre carbone dans le prolongement d'un actionneur se déformant en flexion, puis étudiée dans une fonction d'actionneur et de capteur. Ce système a pu être actionné et le suivi de la déformation a pu être réalisé (Figure 25-B). Des événements de contacts ont également pu être détectés.

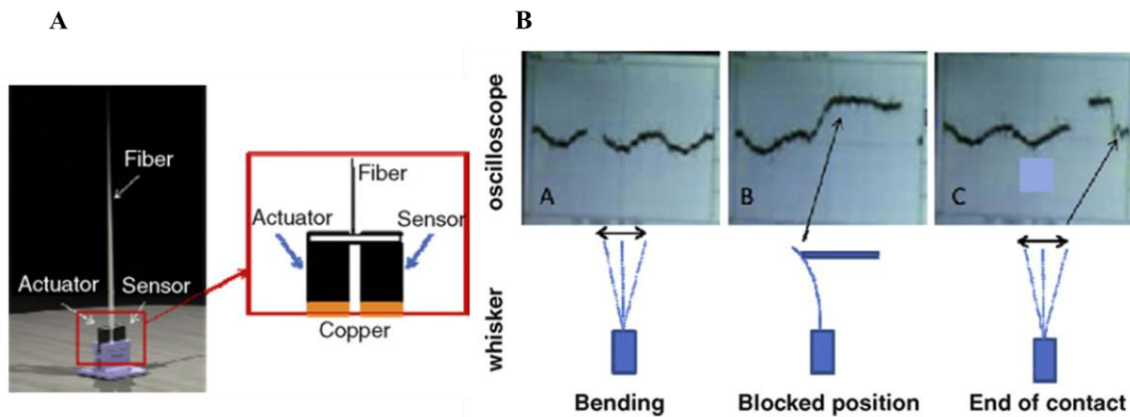


Figure 25 : (A) Schéma de principe de la vibrisse et (B) tests en flexion, en position bloquée sans contact¹⁴

2.3 Mécanismes proposés

Pour la plupart des capteurs à base de polymères électroactifs ioniques, le mécanisme responsable de la détection de la déformation est encore sujet à discussion. Dans le cas particulier des IPMC, le mécanisme de détection de la déformation est évident lorsqu'il est lié à la mesure des résistances de surface. La sollicitation mécanique de l'échantillon induit une variation de volume et de continuité des électrodes métalliques, conduisant à une variation de leur résistance. Cette mesure électrique est alors simplement reliée à une déformation et un déplacement particuliers. En revanche, le mécanisme de détection par mesure de la ddp en circuit ouvert est beaucoup moins évident et encore discuté.

En 2000, le modèle développé par Nemat-Nasser^{18,19} pour prédire la réponse électrique d'un IPMC met en relation la déformation élastique du matériau, le transport d'ions et la présence d'un champ électrique. Dans le matériau gonflé d'électrolyte, des charges négatives et positives sont initialement présentes. La théorie repose sur le fait que les anions sont immobiles et fixés au squelette du polymère hydrophobe (Nafion®). La présence de charges induit la présence d'interactions électrostatiques. Les ions ont alors tendance à se regrouper pour former des clusters sphériques hydrophiles distribués uniformément dans le matériau hydrophobe. Ces interactions permettent également une répartition homogène des charges dans les clusters, qui sont assimilés à des sphères (Figure 26).

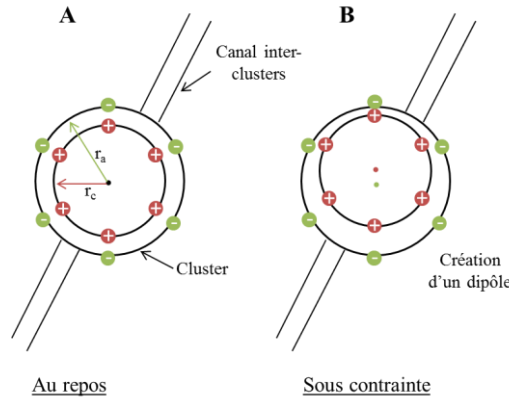


Figure 26 : Représentation schématique d'un cluster fixé au squelette du polymère à l'état d'équilibre (A) et lors d'une déformation créant un dipôle (B)

Les anions immobiles sont répartis uniformément à la surface de cette sphère de rayon r_a , tandis que les cations sont répartis sur une sphère de même centre mais de rayon r_c , avec $r_a - r_c$ la distance entre l'anion et le cation dans une paire d'ions. Au repos, les ions sont donc répartis de telle sorte que les barycentres formés par les anions et par les cations sont superposés. Lorsqu'une contrainte est exercée sur l'échantillon, une déformation est répercutée au squelette du polymère. Les cations mobiles sont alors déplacés et redistribués dans les clusters, conduisant à un déséquilibre de la densité de charge de telle sorte que le barycentre des charges positives et négatives ne coïncide plus : un dipôle est alors créé. L'évolution de la charge globale des différents dipôles au travers du matériau induit une différence de potentiel mesurable aux bornes de l'échantillon. Le champ électrique E généré par les n dipôles est défini tel que :

$$E = \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{1}{(2n+1)^3} \frac{1}{4\pi\kappa_w} \frac{3}{\frac{2\kappa_p}{\kappa_w} + 1} \frac{2\mu}{(r_d / 2)^3}$$

Avec κ_w et κ_p les constantes diélectriques respectives du solvant et du polymère (sans unité), μ la séparation (en m) entre les barycentres des anions et des cations, et r_d le rayon effectif du cluster (en m). La différence de potentiel $\Delta\phi$ au travers de la membrane d'épaisseur h est alors donnée par :

$$\Delta\phi = 2hE$$

Cette théorie montre une dépendance de la réponse électrique à la nature et la taille du cation, qui est l'ion mobile dans le Nafion. Celui-ci joue effectivement sur les constantes diélectriques et la taille des clusters. Le contre-ion du Nafion généralement utilisé est le sodium, mais il peut être substitué par le lithium. Les auteurs ont également observé que la différence de potentiel générée en capteur par une déformation était de deux ordres de grandeur inférieure à ce

qui était nécessaire pour générer la même déformation en actionnement. Par exemple, une ddp d'environ 10 mV est mesurée pour un IPMC de 2,5 cm dont la pointe est subitement déplacée de 1 cm. En actionnement, une ddp d'environ 1V est nécessaire pour générer cette même déformation.

Ce modèle essentiellement basé sur la distribution des charges a été ensuite repris par de nombreux auteurs^{20,21} comme base de travail. D'autres paramètres tels que le mouvement de l'électrolyte et le gradient de pression ont été pris en compte pour compléter le modèle de Nemat-Nasser. En 2003, Farinholt²² a utilisé ce modèle en faisant l'hypothèse que la densité de charges présente aux électrodes était responsable de la ddp, et était proportionnelle à la contrainte subie par l'échantillon. Les ions mobiles (les cations dans le cas du Nafion®) seraient soumis à un gradient de pression qui ferait migrer les cations vers une des électrodes. Le potentiel est déterminé par intégration de la densité de charges des électrodes ρ , qui est calculée à l'aide de l'équation différentielle suivante :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} - d \nabla^2 \rho + \frac{F^2 d C^-}{\kappa_c R T} (1 - C^- \Delta V) \rho = 0$$

Avec t le temps, d le coefficient de diffusion, C^- la concentration de l'anion, κ_c la permittivité diélectrique de l'échantillon, R la constante des gaz parfaits, T la température et ΔV le changement de volume de l'échantillon.

Dans les IPMC, même si le mécanisme n'est pas parfaitement défini dans la littérature, il semble que le mouvement des ions libres soit responsable de l'apparition d'une différence de potentiel entre les électrodes métalliques.

Dans le cas particulier d'électrodes de PCE, plusieurs études proposant diverses approches ont été entreprises. En 2007, Wu et al¹ ont établi un modèle dans lequel les mouvements d'ions entre un PCE considéré poreux et l'électrolyte sont responsables de la différence de potentiel entre les électrodes d'un système tricouche. Ce modèle est basé sur le changement de volume du PCE dopé, qui entrainerait donc une augmentation de la concentration locale en charges positives et immobiles sur les chaînes de PCE. Par conséquent, une redistribution en ions mobiles entre le PCE et l'électrolyte serait induite et conduirait à la génération d'une différence de potentiel (Figure 27).

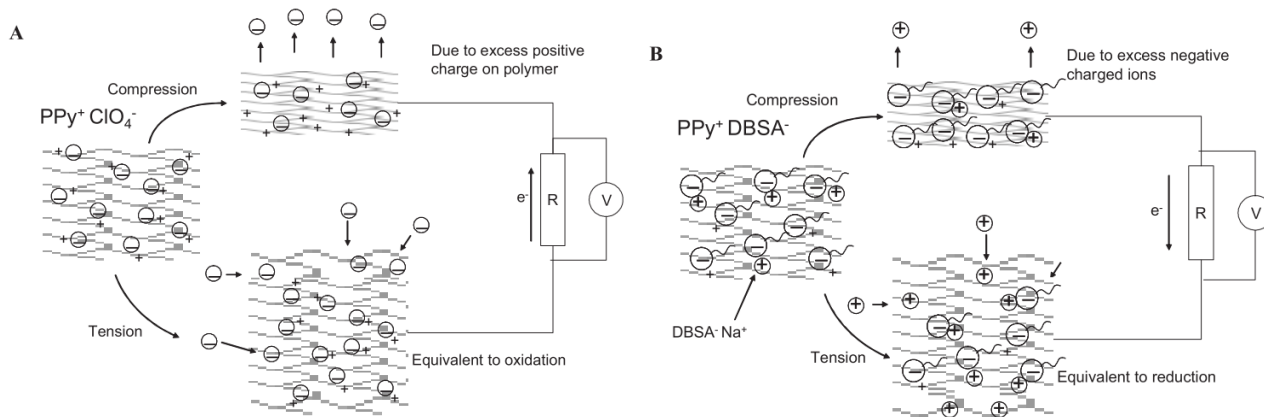


Figure 27 : Schéma illustrant la génération d'une ddp pour deux types de contre-ion : (A) petit contre-ion mobile (ex : ClO_4^-) et (B) gros contre-ion immobile (ex : DBSA^-)¹

Dans l'exemple ci-dessus où le PCE est chargé positivement, deux types de contre-ions sont représentés :

- Dans le cas (A) d'un petit anion mobile comme ClO_4^- , la contraction de l'électrode de PCE suite à sa compression induit une augmentation de la concentration en charges positives et immobiles du PCE, et entraîne une expulsion des anions. L'expansion de l'électrode de PCE et la diminution de la concentration en charges du PCE entraîne alors une insertion d'anions. Lors d'une flexion du dispositif tricouche, une des électrodes est alors contractée tandis que l'autre est en expansion, ce qui induit un déséquilibre de charges et une différence de potentiel entre les électrodes.
- Pour des gros anions immobiles (B) tel que DBSA (acide dodecylbenzenesulphonique), ce sont des cations mobiles qui sont alors expulsés de l'électrode de PCE contractée et incorporés au PCE en expansion. La flexion du tricouche induit alors la présence d'une électrode contractée d'une électrode en expansion entraînant un déséquilibre de charges dans le PCE et une différence de potentiel entre les électrodes.

Les auteurs ont alors cherché l'origine de la force motrice permettant les phénomènes d'insertion/expulsion des ions lors de la contraction/expansion du PCE. Deux approches différentes ont alors été évoquées.

La première explication proposée est que le mouvement d'ions est induit par une force de pression appliquée au polymère et donc aux ions sous forme de gradient de pression. Cette force proviendrait simplement de la déformation de l'électrode lors de la sollicitation de l'échantillon. Cette approche empirique spécifique aux PCE est relativement récente et date de 2010. Elle suggère que chaque ion présent avec sa sphère de solvation occupe un volume fixe. Lors de la

déformation, la variation de volume de l'échantillon induit alors un mouvement de ces sphères dans les électrodes, et l'apparition d'une différence de potentiel. Ici, la force motrice des ions est alors la force de pression appliquée au capteur. T.Shoa et al²³ ont étudié la réponse en fréquence d'un film de PPy immergé dans un électrolyte, successivement en configuration capteur et actionneur. Les auteurs ont établi un modèle décrivant la réponse électrique selon la déformation des électrodes. Ils ont notamment démontré de façon empirique que l'application d'une contrainte mécanique permettait successivement l'insertion et l'expulsion de charges dans le film de PPy. Expérimentalement, la déformation linéaire d'un film de PPy sous une contrainte de 1 MPa entraîne l'apparition d'une ddp de l'ordre de 0,1 mV, mesurée entre le film étiré et un film au repos servant de contre-électrode. En transposant à un capteur tricouche, ce modèle prévoit qu'une contrainte appliquée à un échantillon mènerait à une différence de potentiel entre les couches de PCE. En effet, lors d'une déformation, les contraintes subies par les deux électrodes sont différentes, ce qui induit des phénomènes d'insertion/expulsion d'ions mobiles non équivalents entre les électrodes. Cependant, cette approche reste empirique et ne statue pas sur l'origine du potentiel.

La seconde explication est que le changement de concentration en charges dans le PCE, lié aux phénomènes de compression/expansion, est le moteur du mouvement d'ions. Le changement de concentration en charges du PCE amènerait un déséquilibre des charges et l'apparition de forces électrostatiques. Ces forces entraîneraient alors le mouvement des ions mobiles entre le PCE et l'électrolyte afin d'atteindre un nouvel équilibre appelé équilibre de Donnan. Le potentiel de Donnan est généralement utilisé pour décrire des cas rencontrés dans le domaine de la biologie, en particulier dans les cellules qui possèdent un pouvoir dialysant. Une différence de concentration liée à la présence d'ions diffusibles et d'ions immobiles dans la cellule est créée de part et d'autre de la membrane et entraîne alors une différence de potentiel entre le milieu intérieur et extérieur appelé potentiel de Donnan (de l'ordre de 10 mV dans les cellules végétales). En transposant ce phénomène au système de capteur à base de PCE, ce potentiel de Donnan dans les systèmes tricouche serait lié au fait que les charges positives sur les chaînes de PCE oxydé peuvent être considérées comme des ions immobiles (Figure 28). Ceci induirait alors un potentiel de Donnan à l'interface entre l'électrode de PCE / électrolyte. Au repos, les deux interfaces du tricouche présenteraient alors le même potentiel de Donnan, d'où une ddp égale à 0. Lors de la déformation du matériau, la compression d'une couche de PCE (et l'expansion de l'autre) va entraîner un déplacement des ions diffusibles d'un milieu vers l'autre, et donc une modification de la concentration en ions immobiles modifiant le potentiel de Donnan. Des modifications opposées de ce potentiel aux deux électrodes seraient alors observées et conduirait à une ddp non nulle du

dispositif. Par exemple, Wu et al¹ ont mesuré des différences de potentiel de l'ordre de 0.1 mV pour un tricouche à base de PPy déformé d'environ 7 mm dans une solution de BMIPF₆-CP.

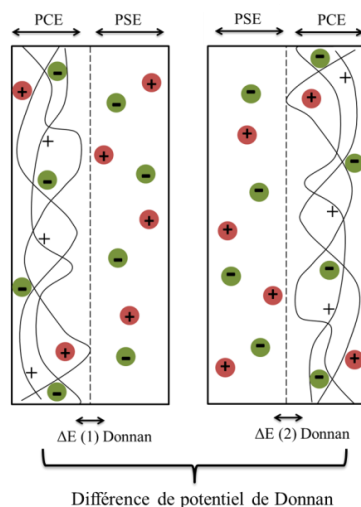


Figure 28 : Schéma illustrant l'approche de Donnan, dans le cas particuliers d'un échantillon à l'équilibre, non déformé composé d'électrodes de polymère conducteur dopé +

Au vue des différentes études et que ce soit dans les IPMC ou les capteurs à base de PCE, la présence et le mouvement d'ions semblent indispensables et responsables de l'apparition d'une différence de potentiel. Le mouvement des ions provient toujours de la déformation de l'échantillon, cependant les origines du potentiel et la force motrice des ions peuvent être différentes selon le système étudié. Les principales études sont résumées dans le Tableau 2 :

Tableau 2 : Récapitulatif des différents systèmes, de l'origine du potentiel et du mouvement des ions

Système	Origine du potentiel	Ordre de grandeur du potentiel (V)
IPMC	Apparition d'un champ électrique et formation de dipôles	10^{-2} V
	Différence de densité de charges aux électrodes	—
Electrodes de PCE	Différence de potentiel de Donnan aux électrodes	10^{-4} V
	Différence de densité de charges du PCE (insertion/expulsion d'ions)	10^{-4} V

Ce tableau montre que tous les mécanismes impliquent des mouvements d'ions provenant principalement de la pression appliquée au matériau. Ces différents mécanismes prévoient cependant des ddp d'ordres de grandeurs différents, allant de 10^{-2} à 10^{-4} V.

2.4 Conclusion

Les EAP ioniques tricouches contenant des électrodes métalliques, de carbone ou de PCE ont montré qu'ils pouvaient convertir un travail mécanique en un signal électrique. En utilisant une architecture particulière, il a été montré que ces dispositifs pouvaient fonctionner, avec certaines précautions, simultanément en capteur de déformation et en actionneur. Cependant, les mécanismes à l'origine de la mesure d'une ddp lors la déformation ne sont pas encore totalement élucidés. Néanmoins, ils mettent tous en jeux des mouvements ioniques.

Ce chapitre va donc permettre d'approfondir notre compréhension du comportement de capteurs des matériaux, en particulier ceux à de RIP PEO-NBR-PEDOT. Dans une première partie, l'influence de différents paramètres sur la réponse électrique sous sollicitation mécanique de ces matériaux sera étudiée. Ensuite, sur la base des différents résultats obtenus, nous confronterons les différents mécanismes de la littérature pour affiner la compréhension globale de la réponse des capteurs.

3 Résultats

Dans cette partie, nous étudierons les réponses du RIP conducteur sous sollicitation mécanique dynamique, mais également en mode statique pour différentes compositions (électrodes, PSE, électrolyte) et différentes géométries.

3.1 Capteur de déformation dynamique

3.1.1 Etude préliminaire

Le semi-RIP conducteur PEO-NBR-PEDOT, synthétisé selon le protocole décrit en Partie exp 2.1.6, est encastré entre deux lames de verre et chacune des faces conductrices est en contact avec une bande conductrice de cuivre. La déformation mécanique est appliquée à 3 mm de l'encastrement à l'aide d'un levier mécanique piloté par un logiciel. La différence de potentiel de circuit ouvert entre les électrodes est mesurée à l'aide d'un potentiostat (Figure 29). Pour toute l'étude, les branchements et le sens de la déformation sont restés identiques. L'électrode de travail est toujours positionnée vers le haut. La sollicitation vient toujours du dessous de l'échantillon, c'est-à-dire que le levier est en permanence en contact avec la contre-électrode. Lors d'une simple déformation de l'échantillon vers le haut, l'électrode de travail sera toujours contractée, tandis que la contre-électrode sera en expansion.

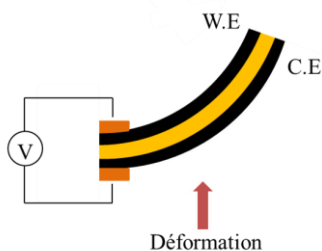


Figure 29 : Schéma du montage de la sollicitation mécanique des semi-RIP conducteur PEO-NBR-PEDOT en capteur de déformation

Les courbes types de sollicitation mécanique et de réponse en ddp en circuit ouvert sont représentées en fonction du temps en Figure 30. Dans cet exemple, une déformation sinusoïdale est appliquée à l'échantillon. Afin de quantifier la déformation, notre choix s'est porté sur le calcul de la différence de déformation. Ici la différence de déformation maximale sera de $\pm 2\%$, correspondant à une électrode de travail déformée de $\pm 1\%$ et une contre électrode déformée de $\pm 1\%$. La fréquence de sollicitation est de 0,05 Hz, et l'échantillon est gonflé à saturation d'électrolyte. Dans le cas présenté ici, l'électrolyte fournissant les ions indispensables au comportement de capteur est le liquide ionique 1-Ethyl-3-méthylimidazolium bis (trifluorométhylsulfonyl)imide (EMITFSI) et le taux de gonflement est d'environ 130%.

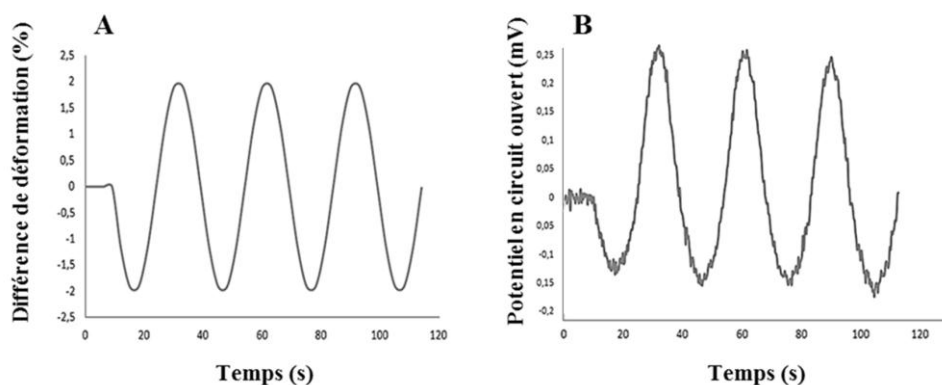


Figure 30 : Exemple de courbe de (A) sollicitation mécanique et (B) évolution du potentiel en circuit ouvert mesuré en fonction du temps pour un capteur PEO-NBR-PEDOT-EMITFSI ; $\pm 2\%$ de différence de déformation appliquée à 3 mm de l'encastrement à 0.05 Hz ; $L=15$ mm, $l=5$ mm, $e=170\mu\text{m}$

Au repos (t_0 à $t=10$ s), les deux électrodes de PCE ne sont pas déformées, et par conséquent aucune différence de potentiel n'est mesurée. Lors de l'application d'une sollicitation mécanique sinusoïdale, une réponse traduite par une ddp sinusoïdale de même période que la déformation est mesurée aux bornes du dispositif, d'une amplitude totale de 0,40 mV. Une inversion du signe de la ddp est mesurée lorsque le sens de déformation change. Une asymétrie du signal est également remarquée, et pourrait provenir d'un échantillon initialement légèrement courbé, ou d'une asymétrie des électrodes de PEDOT.

3.1.2 Amplitude de la déformation dynamique

Afin de déterminer si le capteur est sensible à l'amplitude de la déformation, l'échantillon PEO-NBR-PEDOT-EMITFSI_{pur} a été sollicité comme précédemment (déformation sinusoïdale à 0,05 Hz) pour différentes déformations. La valeur maximale de différence de potentiel (ΔE_{\max}) a ainsi été mesurée pour chacune des déformations et reportée sur la Figure 31.

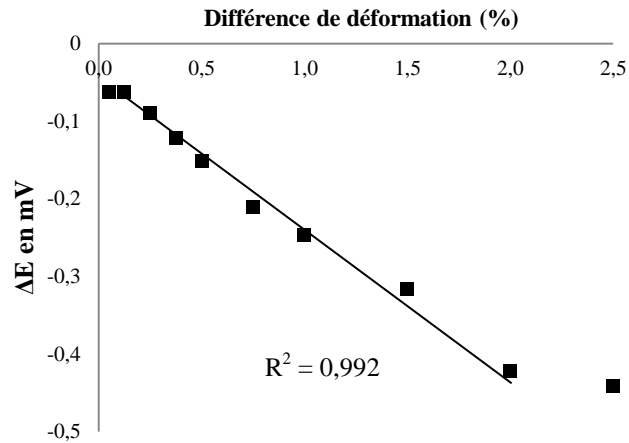


Figure 31 : Différence de potentiel en circuit ouvert en fonction de la déformation pour un capteur PEO-NBR-PEDOT-EMITFSI. $L=15$ mm, $l=5$ mm, $e=170$ μ m.

La Figure 31 montre que lorsque l'électrode de travail est contractée, une différence de potentiel négative est mesurée dans le cas où le capteur est gonflé d'EMITFSI. Il est important de noter que dans ces systèmes les deux ions de l'électrolyte sont libres, contrairement au cas des IPMC où l'un des ions est fixé au squelette de la membrane. Lorsque l'électrode de travail est contractée, son volume diminue et entraîne une expulsion d'ions. Etant donné que la ddp mesurée est négative ($E_{WE} - E_{CE} < 0$), on peut en déduire qu'une expulsion majoritaire de cations est responsable du signe négatif de la ddp pour cet électrolyte¹ (Figure 32).

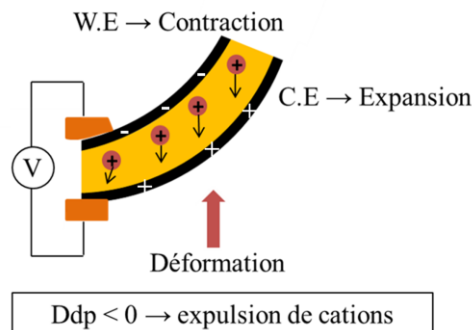


Figure 32 : Signe de la ddp et mouvement majoritaire lorsque la déformation entraîne la contraction de l'électrode de travail

Quantitativement, une valeur de 0,06 mV est relevée sur la Figure 31 pour seulement 0,05% de déformation. Etant donné que la valeur du bruit de fond est mesurée à environ 0,02 mV, le rapport signal sur bruit est supérieur (ou égal) à 3. La limite de détection est donc atteinte, ce qui révèle une bonne sensibilité du RIP conducteur. La différence de potentiel évolue linéairement avec la déformation jusqu'à 2% ($R^2 > 0,99$), puis atteint 0,44 mV à 2,5% de différence de déformation. En plus de pouvoir détecter une déformation, le capteur PEO-NBR-PEDOT-EMITFSI_{pur} est donc capable de la quantifier au moins entre 0,05 et 2%.

3.1.3 Fréquence de sollicitation

L'influence de la fréquence de sollicitation a également été étudiée. La ddp a donc été mesurée pour une déformation constante de 2%, mais appliquée à des fréquences variables comprises entre 0,1 et 30 Hz (Figure 33-A). Un diagramme de Bode représentant le gain (ou magnitude) en fonction de la fréquence a également été tracé (Figure 33-B). Cette représentation permet de déterminer la ou les fréquences de coupure du système. Conventionnellement, la fréquence de coupure correspond à la fréquence pour laquelle le signal de sortie (ici la ddp) est atténué de $\sqrt{1/2}$ (0,707), soit -3 dB en amplitude. Ici, elle correspond à la valeur de fréquence pour laquelle une rupture de pente de la magnitude est mesurée.

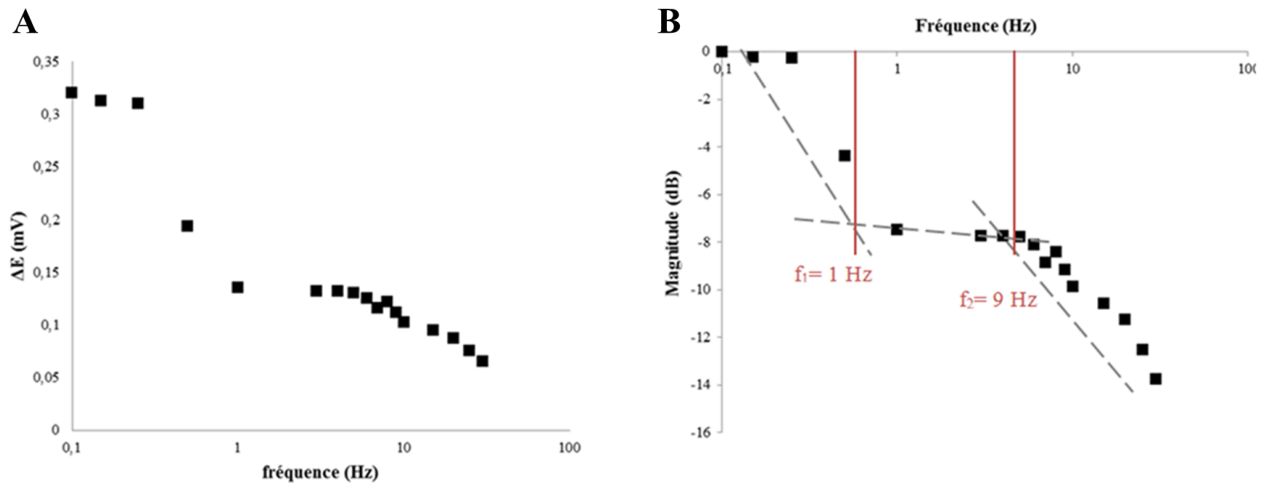


Figure 33 : (A) Différence de potentiel en circuit ouvert (valeur absolue) et (B) magnitude en fonction de la fréquence de sollicitation pour un capteur PEO-NBR-PEDOT-EMITFSI, $L=15$ mm, $l=5$ mm, $e=170$ μ m, déformation de 2%

Une diminution de la différence de potentiel est mesurée lorsque la fréquence de déformation du capteur augmente. Même si le capteur ne peut plus quantifier la déformation pour des fréquences trop élevées, il peut tout de même détecter des déformations rapides jusqu'à une fréquence de sollicitation de 30 Hz (ddp de 0,06 mV). La présence de trois asymptotes est repérée et celles-ci sont reportées sur le diagramme de Bode (Figure 35-B). Deux fréquences de coupure f_1 et

f_2 sont déterminées graphiquement à 1 Hz et 9 Hz respectivement. Comparativement à l'étude menée par N.Festin sur un échantillon similaire où une seule fréquence de coupure avait été détectée entre 0,1 et 10 Hz, une valeur quasi identique (1 Hz au lieu de 0,9 Hz) et une valeur supplémentaire (9 Hz) liée à la plus large plage de fréquence ont été détectées.

3.1.4 Conclusion

Cette partie a permis de montrer que le capteur PEO-NBR-PEDOT-EMITFSI_{sat} était sensible à une déformation sinusoïdale. Une réponse traduite par une différence de potentiel sinusoïdale de même période que la déformation a effectivement été mesurée. Dans le cas particulier de l'électrolyte EMITFSI_{pur}, une contraction de l'électrode de travail conduit à une ddp négative. Pour des fréquences de sollicitation suffisamment faibles (0,05 Hz), ce même capteur est capable de quantifier la déformation. Une relation linéaire a même été établie pour des déformations allant de 0,05 à 2%. Malgré une forte diminution du signal de sortie pour des fréquences de sollicitation élevées (jusqu'à 30 Hz), le capteur détecte tout de même la déformation. La présence de deux fréquences de coupure (1 et 9 Hz) a également été détectée. Même si l'origine de ces fréquences n'a pas été attribuée, elles sont probablement inhérentes à la présence et aux mouvements ioniques dans le système.

3.2 Réponse du capteur à une déformation maintenue

Lors d'une déformation sinusoïdale, la réponse du capteur est influencée par l'amplitude et la fréquence de déformation. Pour une déformation maintenue, l'influence de la vitesse à laquelle la déformation est atteinte sur la réponse du capteur a également été étudiée. Pour cela, l'échantillon a été déformé à différentes vitesses jusqu'à atteindre une valeur constante de 2% puis a été maintenu dans cette position. La Figure 34 montre une courbe typique de déformation : la déformation est appliquée progressivement à l'échantillon (ici à la vitesse de 12%.min⁻¹) jusqu'à atteindre la déformation souhaitée. L'évolution de la ddp (valeur absolue) du capteur a simultanément été enregistrée en fonction du temps.

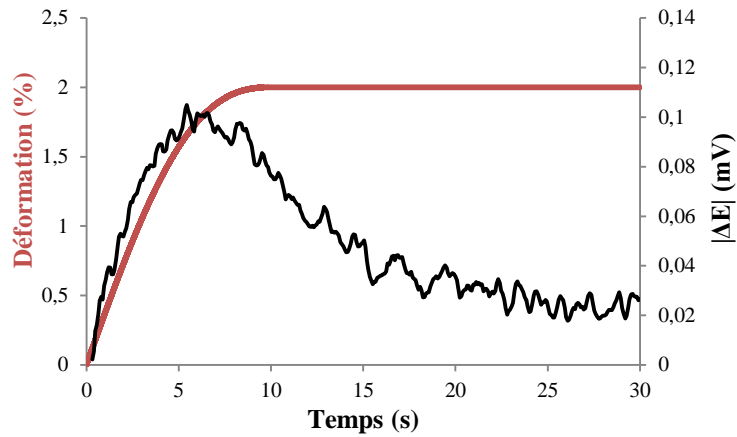


Figure 34 : Courbe de déformation à la vitesse de $12\%.\text{min}^{-1}$ (rouge) et réponse en différence de potentiel (valeur absolue) (noir) pour un capteur PEO-NBR-PEDOT-EMITFSI, $L=15\text{ mm}$, $l=5\text{ mm}$, $e=170\text{ }\mu\text{m}$

Dans cet exemple, la ddp augmente en même temps que la déformation jusqu'à un maximum de 0,1 mV lorsque la déformation atteint 2%. Bien que la déformation du capteur soit maintenue, une diminution progressive de la ddp est mesurée jusqu'à atteindre 0,03 mV au bout d'environ 25s. Après la perturbation menant à un maximum de ddp, un régime transitoire est donc observé, avant d'atteindre un nouvel état d'équilibre différent de l'état initial.

L'influence de la vitesse de déformation (de $0,6\text{ }\%.\text{min}^{-1}$ à « instantanée ») sur le maximum de ddp et sur la vitesse de réponse a ensuite été mesurée et rapportée sur la Figure 35. La vitesse de réponse correspond à la pente de la tangente à l'origine mesurée sur la courbe $\Delta E=f(t)$ (Figure 34). Ici, les valeurs de différence de potentiel seront exprimées en valeur absolue.

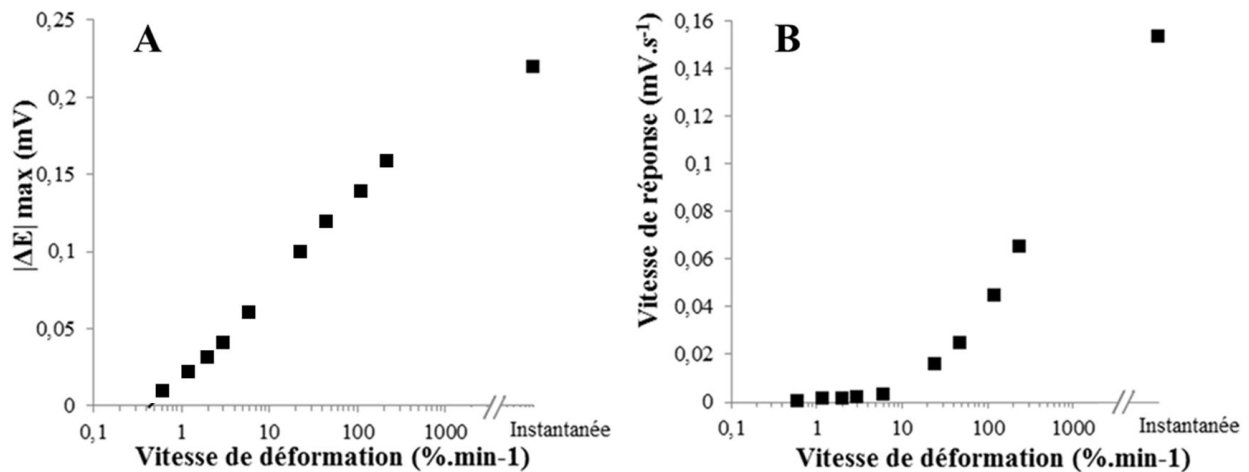


Figure 35 : (A) Différence de potentiel (valeur absolue) et (B) vitesse de réponse en fonction de la vitesse de déformation (jusqu'à 2%) pour un capteur PEO-NBR-PEDOT-EMITFSI, $L=15\text{ mm}$, $l=5\text{ mm}$, $e=170\text{ }\mu\text{m}$

La Figure 35-A montre que plus la déformation est rapide, plus la différence de potentiel mesurée entre les électrodes est importante. Par exemple, des ddp de 0,16 et 0,04 mV sont mesurées lorsque l'échantillon est déformé aux vitesses respectives de 240 et 3%.min⁻¹. Cependant, lorsque le capteur est déformé trop lentement (en dessous de 3%.min⁻¹), la valeur de la ddp est inférieure à la limite de détection de 0,05 mV. La ddp mesurée est alors peu significative. Ce comportement pourrait s'expliquer par la déformation lente qui entraînerait une faible contrainte appliquée à l'échantillon et aux ions présents. Quant à la vitesse de réponse électrique (Figure 35-B), elle augmente très rapidement avec la vitesse de déformation. Par exemple, des vitesses de réponse de 0,07 mV.s⁻¹ et 0,002 mV.s⁻¹ sont atteintes pour des vitesses de déformation respectives de 240 et 3%.min⁻¹.

Un régime transitoire de la réponse électrique du capteur est donc observé lorsqu'une déformation est appliquée puis maintenue. Afin d'obtenir davantage d'informations sur ce phénomène, la force appliquée par le capteur sur le levier a été également mesurée pour une déformation instantanée (Figure 36).

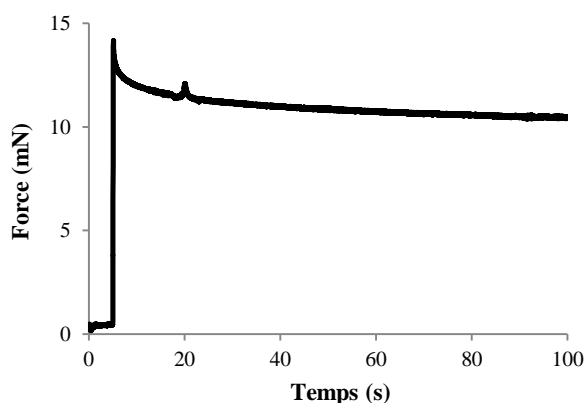


Figure 36 : Force mesurée pour une déformation maintenue (2%) pour un capteur PEO-NBR-PEDOT-EMITFSI, $L=15$ mm, $l=5$ mm, $e=170$ μ m

Dans cet exemple, la force mesurée augmente instantanément (en même temps que la déformation) jusqu'à un maximum de 14,5 mN lorsque la déformation atteint 2%. Bien que la déformation du capteur soit maintenue, une diminution progressive de 27% de la force est mesurée jusqu'à atteindre 10,5 mN au bout d'environ 90s. Après la perturbation menant à un maximum de force, un régime transitoire est donc également observé, puis un nouvel état d'équilibre différent de l'état initial est atteint. Ce phénomène pourrait s'expliquer par une relaxation de contraintes du capteur (relaxation mécanique) lorsque celui-ci est maintenu déformé, mais pourrait également avoir pour origine d'autres phénomènes liés à la présence des ions.

3.3 Composition du capteur

Dans cette partie, l'influence de la nature des électrodes sur la réponse électrique du capteur sera étudiée. La nature du PSE sera quant à elle rapidement abordée. Une déformation constante de 2% est ici instantanément appliquée aux échantillons puis maintenue.

Dans le but de comprendre le rôle des électrodes dans l'apparition d'une différence de potentiel, les réponses électriques de deux échantillons avec des électrodes différentes ont été comparées. Les échantillons PEO-NBR-PEDOT et PEO-NBR-or gonflés à saturation d'EMITFSI ont été déformés de 2% (Figure 37). Dans le deuxième cas, des feuilles d'or ont été déposées de part et d'autre de la membrane PEO-NBR gonflée.

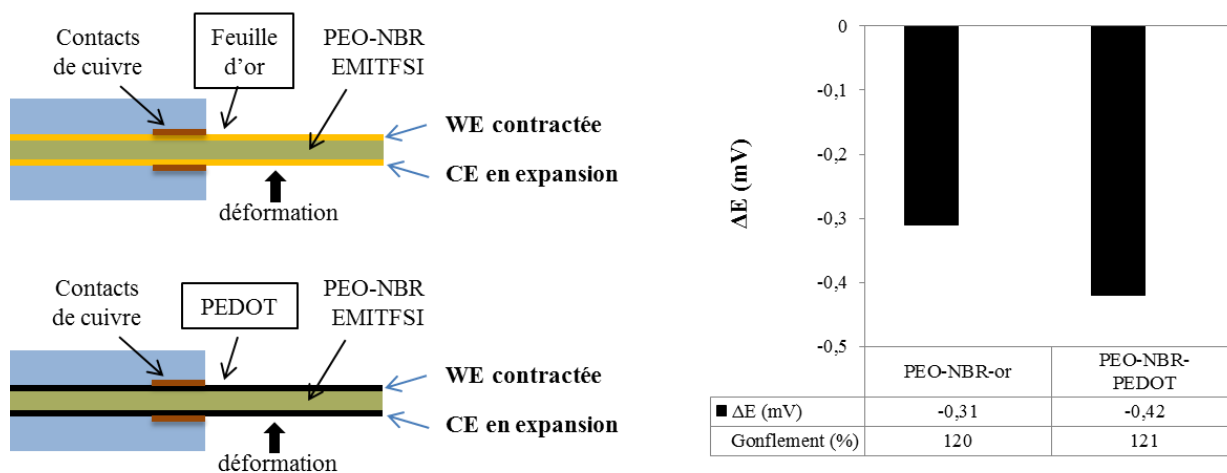


Figure 37 : Schémas, gonflement et différence de potentiel en circuit ouvert de capteurs PEO-NBR-or et PEO-NBR-PEDOT gonflés à saturation d'EMITFSI pur pour 2% de différence de déformation

Des valeurs de ddp négatives ont été mesurées pour les deux échantillons lorsque l'électrode de travail est contractée. Alors que les feuilles d'or ne gonflent pas d'électrolyte, une ddp (-0,31 mV) du même ordre de grandeur que celle du capteur PEO-NBR-PEDOT (-0,42 mV) a été mesurée. Ces résultats traduisent que le mécanisme à l'origine de la ddp n'est ni lié à la nature poreuse et chargée des électrodes de PCE, ni au processus d'oxydoréduction. La nature des électrodes ne semble pas affecter la nature de l'ion mobile responsable de la ddp. Celui-ci a donc lieu uniquement dans le PSE ou à l'interface des électrodes. Les taux de gonflement des deux capteurs sont similaires (120%) et peuvent expliquer les valeurs de ddp proches. Cependant, les feuilles d'or ont tendance à craqueler et se délaminer du PSE, ce qui mènerait au mieux à une forte diminution de la résistance des électrodes, et au pire à un système non opérationnel. L'apparition d'une ddp n'étant pas due aux électrodes de PCE elles-mêmes, l'influence de la nature du support d'électrolyte a alors été étudiée et présentée en Annexe 1.1. Le RIP PEO-NBR utilisé comme

support d'électrolyte a été remplacé par une membrane conductrice protonique (Nafion®). Une ddp de -0,11 mV a été mesurée lorsque l'échantillon Nafion-or gonflé d'eau (30%) a été déformé de 2%. Cette étude a montré que la nature du support d'électrolyte n'est pas directement responsable de l'apparition d'une ddp entre les électrodes d'or.

3.4 Influence de l'électrolyte

L'étude bibliographique des mécanismes ainsi que les expériences réalisées précédemment ont montré que l'électrolyte était responsable de l'apparition de la ddp. Cette partie sera alors dédiée à l'étude de la réponse électrique du capteur en fonction de la nature de l'électrolyte, mais aussi de sa concentration.

3.4.1 Nature de l'électrolyte

Différents électrolytes ont été incorporés par gonflement aux dispositifs tricouches PEO-NBR-PEDOT. Ainsi, l'étude de la réponse électrique à une déformation pourra être analysée en fonction de la nature des ions, leur taille ... La gamme d'électrolytes testés se compose d'un liquide ionique pur (EMITFSI) ou dilué dans du carbonate de propylène (CP) à 1M, de deux sels de lithium dans CP à 1M (LiTFSI et LiClO₄) ainsi que du sel LiTFSI dans l'eau à 1M. Pour chaque capteur gonflé à saturation d'électrolyte (autour de 120%), les matériaux ont été instantanément déformés de 2% puis maintenus en position jusqu'à la fin du régime transitoire. La ddp est relevée à sa valeur maximale sur la Figure 38.

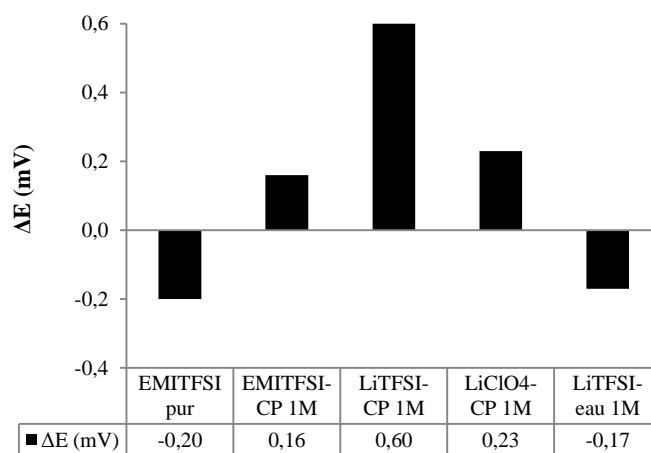


Figure 38 : Différence de potentiel mesurée pour différents électrolytes pour un capteur PEO-NBR-PEDOT, $L=15$ mm, $l=5$ mm, $e=170$ μ m, $\Delta\epsilon=2\%$

Des ddp de signes opposés sont observées selon l'électrolyte incorporé. Il a été démontré précédemment¹, que la nature de l'ion mobile (cation ou anion) était responsable du signe de la ddp. Ainsi, cette différence de signe doit pouvoir être attribuée à une différence de l'espèce

majoritairement mobile. Par exemple, pour EMITFSI_{pur}, lorsque l'électrode de travail est contractée, les cations en sont expulsés, et la ddp mesurée est alors négative (pour EMITFSI). Pour une mesure de ddp négative, le mouvement de cations est principalement majoritaire (EMI⁺ et Li⁺ pour EMITFSI_{pur} et LiTFSI-eau 1M). Dans le cas d'une ddp positive, c'est le mouvement d'anions qui est majoritaire (TFSI⁻ pour EMITFSI-CP 1M et LiTFSI-CP 1M, et ClO₄⁻ pour LiClO₄-CP 1M).

La nature de l'ion le plus mobile peut également être mise en évidence en étudiant l'échantillon dans une configuration actionneur. En effet, en observant le sens de déformation de l'actionneur lors d'une stimulation électrique, il est possible de déterminer la variation de volume des électrodes de PCE et donc l'ion mobile majoritairement. Ici, dans le cas d'EMITFSI, lorsque l'actionneur se fléchit du côté de l'électrode de travail lors de l'oxydation de cette dernière, une expulsion de cation est mise en évidence traduisant la mobilité supérieure du cation en comparaison de celle de l'anion (Chapitre 1). Le Tableau 3 répertorie pour chaque électrolyte la nature de l'ion le plus mobile et le contre-ion associé déterminé par mesure de capteur et d'actionnement.

Tableau 3 : Ion mobile en capteur et en actionnement pour les différents électrolytes incorporés par gonflement au matériau PEO-NBR-PEDOT, $L=15\text{ mm}$, $l=5\text{ mm}$, $e=170\text{ }\mu\text{m}$, $\varepsilon=2\%$

Electrolyte	Ion mobile majoritaire en capteur	Ion mobile majoritaire en actionnement
EMITFSI pur	EMI ⁺	EMI ⁺
EMITSI-CP 1M	TFSI ⁻	TFSI ⁻
LiTFSI-CP 1M	TFSI ⁻	TFSI ⁻
LiClO₄-CP 1M	ClO ₄ ⁻	ClO ₄ ⁻
LiTFSI-eau 1M	Li ⁺	Li ⁺

Les résultats reportés dans ce tableau corréleront bien avec le fait que la nature de l'ion le plus mobile observé en actionnement soit responsable du signe de la ddp mesurée en mode capteur. Ainsi, lors d'une déformation de la poutre conduisant à la contraction de l'électrode de travail :

- une ddp négative est systématiquement mesurée pour des systèmes dans lesquels les cations sont les espèces les plus mobiles.

- une ddp positive est systématiquement mesurée pour des systèmes dans lesquels les anions sont les espèces les plus mobiles.

La comparaison des électrolytes montre également que pour un même couple cation/anion la concentration de l'électrolyte et/ou la nature du solvant jouent un rôle sur la mobilité ionique et donc, sur la ddp. Dans le cas du liquide ionique EMITFSI, l'ion le plus mobile est soit un cation soit

un anion suivant que le liquide ionique est respectivement pur ou dilué à 1M dans le carbonate de propylène. De même, pour le sel LiTFSI dilué à 1M dans un solvant, l'ion le plus mobile est soit un cation soit un anion suivant que le solvant utilisé soit respectivement l'eau ou le carbonate de propylène.

Enfin, il semble également que les valeurs de ddp soient dépendantes de la nature de l'ion mobile et de son contre-ion. En effet, pour un électrolyte de même concentration dans le CP (1M), des valeurs de 0,16, 0,23 et 0,60 mV sont respectivement mesurées dans EMITFSI-CP, LiClO₄-CP et LiTFSI-CP et traduisent majoritairement un mouvement d'anion. La ddp est probablement dépendante de la taille des sphères de solvation des ions.

3.4.2 Influence de la concentration en EMITFSI-CP

Dans le cas particuliers d'EMITFSI-CP (3.4.1), il a été vu que l'intensité et le signe de la ddp dépend de la présence ou non d'un solvant. Dans le but de mieux appréhender cette particularité, une étude a été effectuée sur une large gamme de concentration pour EMITFSI-CP. Ainsi, la ddp a été mesurée pour des capteurs PEO-NBR-PEDOT de même dimensions, gonflés à saturation d'EMITFSI-CP à différentes concentrations. Les capteurs ont été déformés de 2% à la fréquence de 0,05 Hz. Afin d'essayer de relier le comportement des capteurs aux conductivités ioniques des électrolytes, ces dernières ont été mesurées et rapportées également sur la Figure 39.

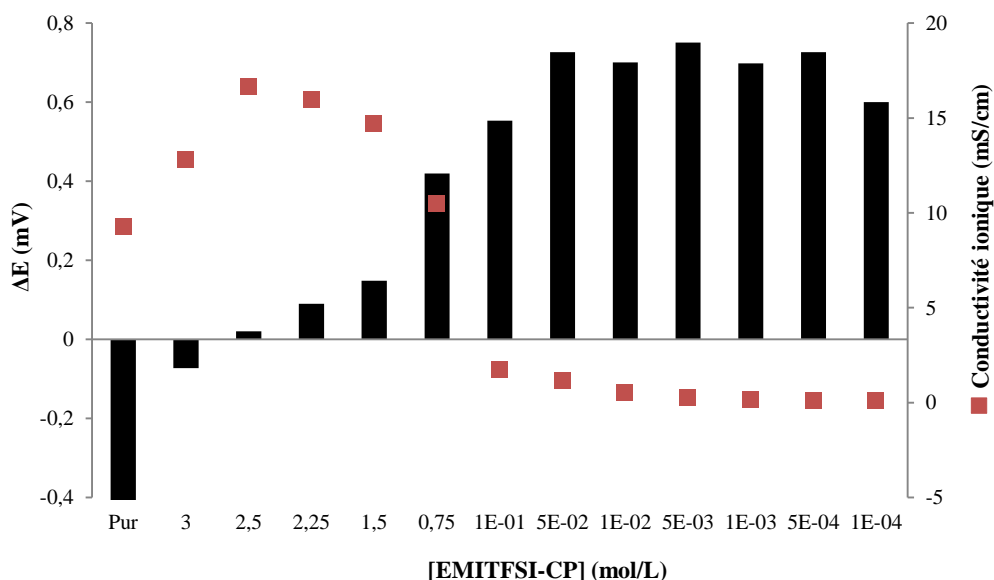


Figure 39 : Différence de potentiel et conductivité ionique en fonction de la concentration en EMITFSI-CP, pour un capteur PEO-NBR-PEDOT, déformé de 2% à 0.05 Hz, à 3 mm des contacts. $L=15$ mm, $l=5$ mm, $e=170$ μ m

Dans un premier temps, on remarque que la ddp est fortement dépendante de la concentration en EMITFSI. L'inversion du signe de la ddp est observée pour une concentration de

2,5M. En effet, pour cette valeur précise de concentration, une ddp quasi nulle de 0,02 mV est mesurée. Pour des concentrations plus importantes, une ddp négative est mesurée, correspondant logiquement à des mouvements majoritairement cationiques. En revanche, pour des concentrations inférieures à 2,5M, la ddp est positive et attribuée à un mouvement majoritairement anionique. L'inversion du signe de la ddp se fait progressivement en passant alors par une valeur quasi-nulle à 2,5M. Les valeurs maximales de ddp sont relevées aux concentrations inférieures ou égales à $5 \cdot 10^{-2}$ M (de l'ordre de 0,7 mV). Dans un second temps, on constate que les valeurs de conductivités ioniques sont inversement proportionnelles à celles des ddp. Aux faibles concentrations (de 10^{-4} à 10^{-1} M), les conductivités ioniques sont très faibles (de 0,1 à 1 mS.cm⁻¹) alors que la ddp est élevée. Une augmentation progressive de la conductivité ionique est mesurée jusqu'à atteindre un maximum à la concentration d'inversion de 2,5M (16,6 mS.cm⁻¹). A cette valeur spécifique, la mobilité ionique est maximale. Une diminution progressive de la conductivité ionique est ensuite mesurée (de 16 à 9 mS.cm⁻¹) lorsque la concentration et la ddp augmentent.

Des échantillons PEO-NBR-Or ont également été testés selon le même mode opératoire, gonflés d'électrolyte EMITFSI-CP de concentrations différentes (Annexe 1.1). Quelle que soit la nature des électrodes, le comportement en capteur est similaire, avec une inversion du signe de la ddp pour une même concentration de 2,5M. La nature des électrodes collectrices n'intervient donc pas dans ce phénomène d'inversion, qui semble exclusivement dû à la migration des ions. Des échantillons PEO-NBR-PEDOT gonflés de LiTFSI-CP à différentes concentrations ont également été testés (Annexe 1.3). Ces mesures montrent que quel que soit la concentration, la ddp est toujours positive et provient d'un mouvement d'anions majoritaire, avec une tendance à la diminution de la ddp quand la concentration en LiTFSI-CP diminue.

La nature de l'ion majoritairement mobile semblant changer progressivement en fonction de la concentration, il a été décidé de confirmer la nature de l'espèce mobile par des mesures d'actionnement. Ainsi les mêmes échantillons, gonflés d'électrolyte EMITFSI-CP de différentes concentrations, ont été testés en actionnement, par l'application de créneaux de potentiels de ± 2 V à 0,05 Hz (Figure 40).

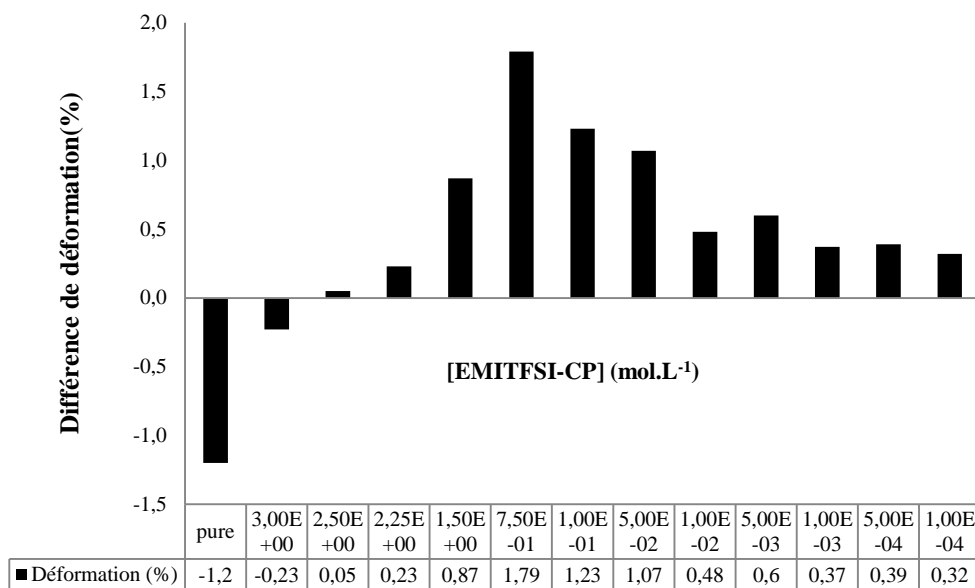


Figure 40 : Différence de déformation en fonction de la concentration en EMITFSI-CP, pour un actionneur PEO-NBR-PEDOT, sollicité à $\pm 2V$ à 0.05 Hz. $L=15$ mm, $l=5$ mm, $e=170$ μ m

L'histogramme ci-dessus montre les mêmes tendances qu'en configuration capteur. Pour des concentrations supérieures à 2,5M, la déformation de l'actionneur confirme bien que des mouvements de cations sont mis en jeu, et pour des concentrations inférieures à 2,5M, les mouvements d'anions dominant. En revanche, un très faible actionnement (0,05%) est mesuré à 2,5M. Bien que ce dernier échantillon ne présente pas de propriétés d'actionnement, nous avons voulu vérifier si le processus redox avait tout de même lieu à cette concentration. La courbe du courant mesurée à 2,5M lors de la sollicitation électrique est rapportée en Figure 41. Pour comparaison, les courbes ont également été représentées pour EMITFSI_{pur} et EMITFSI-CP 1M. Pour ces deux électrolytes, un actionnement est visiblement observable.

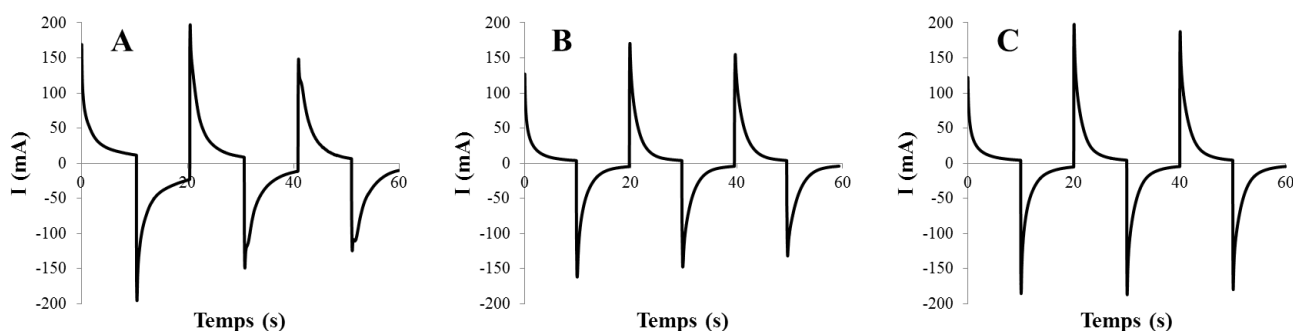


Figure 41 : Courbe de courant en fonction du temps pour un actionneur PEO-NBR-PEDOT gonflé de (a) EMITFSI_{pur}, (b) EMITFSI-CP à 2.5M, et (c) EMITFSI-CP à 1M sous sollicitation électrique en créneaux de $\pm 2V$ à 0.05 Hz

Ces courbes montrent en effet que quelle que soit la concentration de l'électrolyte, les valeurs de courant sont similaires avec des courants de pic voisins de 150 mA. Ce résultat indique que le processus redox a lieu de manière similaire pour ces 3 concentrations et donc que des mouvements ioniques, nécessaires à la compensation des charges du processus redox ont également lieu. En revanche, le fait qu'aucun actionnement ne soit observé à 2,5M signifie qu'à cette concentration il y a compensation quasi-exacte entre la variation de volume induite par les cations et celle induite par les anions. Il n'y a alors aucun changement de volume des électrodes. Ce résultat permet de plus d'émettre l'hypothèse que des mouvements ioniques se produisent également à cette concentration dans une configuration de capteur. Cette hypothèse est confortée par la mesure d'une valeur de conductivité ionique maximum à cette concentration. Mais dans ce cas, la compensation du nombre de cations et d'anions serait à l'origine de l'absence de ddp.

NB : Il est important de noter ici que ce résultat pourrait s'avérer très intéressant pour de nombreuses applications dans lesquelles des processus redox efficaces de PCE sont nécessaires (électrochromisme, supercondensateur) tout en minimisant au maximum les variations de volumes associées.

Afin de quantifier plus précisément la mobilité de chacune des espèces ioniques, leurs coefficients de diffusion ont ensuite été mesurés par RMN pour diverses concentrations en EMITFSI-CP et reportés en Annexe 1.4. Quelle que soit la concentration, en solution ou dans le RIP, des coefficients de diffusion différents pour les anions et les cations ont été mesurés. Les mesures montrent une bonne concordance avec les mesures de conductivité ionique, avec notamment un maximum mesuré à la concentration d'inversion de 2,5M. Néanmoins, l'inversion de mobilité entre les anions et les cations n'est pas observée, et pourrait provenir de la formation de clusters limitant la mobilité des espèces.

3.5 Géométrie de l'échantillon

L'influence de la quantité de matière déformée sur la ddp a également été étudiée. Il est donc approprié de s'intéresser aux dimensions de l'échantillon, plus particulièrement à la largeur, la longueur sollicitée ou non et l'épaisseur. Comme précédemment, les échantillons ont été déformés instantanément jusqu'à 2% de déformation, puis maintenus en position jusqu'à atteindre un équilibre. Dans EMITFSI pur, toutes les ddp sont négatives. Cependant, afin de faciliter la représentation et la lecture des résultats, les valeurs de ddp sont toutes exprimées en valeurs absolues.

Dans un premier temps, l'influence de la largeur du capteur a été étudiée pour une longueur et une épaisseur fixées respectivement à 17 mm et 168 μm . Le même échantillon a été découpé dans la longueur entre chaque expérience afin que tous les autres paramètres restent constants. La Figure 42 rapporte les valeurs absolues de ddp mesurées pour trois largeurs d'échantillons différentes : 2, 4 et 8 mm.

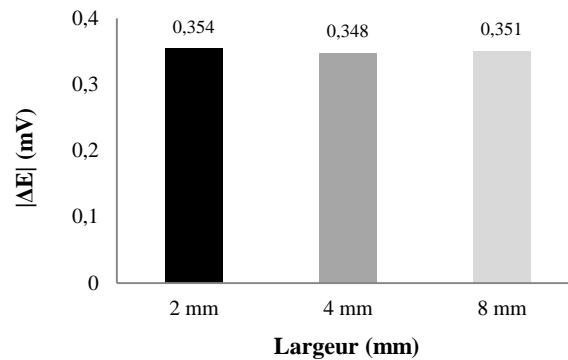


Figure 42 : Différences de potentiel (valeurs absolues) mesurées pour un capteur PEO-NBR-PEDOT-EMITFSI déformé de 2% et maintenu, $L=17$ mm, $e=168$ μm et $l=2, 4$ ou 8 mm.

La réponse électrique du matériau sollicité mécaniquement ne semble pas être dépendante de sa largeur. En effet, une ddp de l'ordre de 0,35 mV est mesurée pour trois largeurs différentes.

Dans un second temps, l'influence de l'épaisseur a été étudiée pour des échantillons de largeur et longueur fixées respectivement à 5 et 20 mm. La Figure 43 rapporte l'évolution de la ddp de trois capteurs d'épaisseurs différentes : 168, 442 et 992 μm .

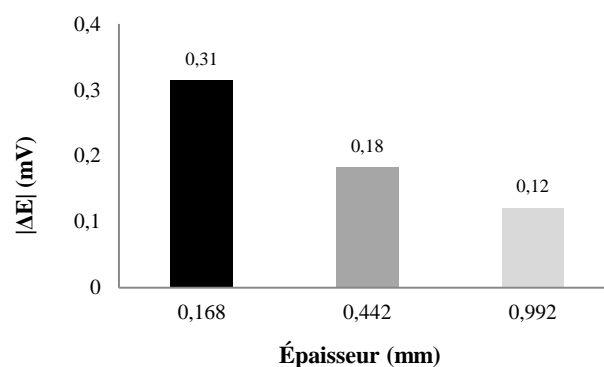


Figure 43 : Différence de potentiel (valeur absolue) mesurée pour un capteur PEO-NBR-PEDOT-EMITFSI déformé de 2% et maintenu, long de 20 mm et large de 5 mm pour trois épaisseurs différentes

Une forte diminution de la ddp est observée lorsque l'épaisseur du capteur augmente, passant notamment de 0,31 à 0,12 mV pour des épaisseurs respectives de 168 et 992 μm . L'augmentation de la résistance ionique due à l'augmentation de l'épaisseur pourrait en partie expliquer la diminution de la ddp.

Enfin, l'importance de la longueur du capteur (largeur et épaisseur fixées) sur la ddp a été évaluée en réalisant deux expériences différentes. La première consiste à déformer l'échantillon de la même façon (déformation de 2%) en faisant varier la longueur stimulée entre les contacts et le capteur de force (longueur effective): 1, 2, 3 et 4 mm (Figure 44).

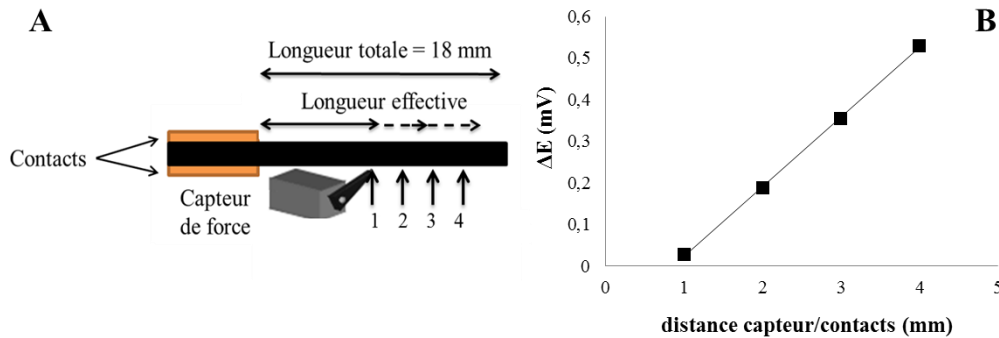


Figure 44 : (A) Schéma du montage et (B) mesure la ddp en fonction de la longueur effective de l'échantillon (de 1 à 4 mm), $L_{totale}=18$ mm, $l=5$ mm, $e=170$ μ m pour une déformation de 2%

La longueur effective correspond à la partie de l'échantillon réellement sollicitée lors de la déformation. Pour une même déformation de 2%, une augmentation linéaire ($R^2 > 0.999$) de la ddp de 0,028 à 0,53 mV est mesurée lorsque la longueur effective augmente respectivement de 1 à 4 mm (Figure 44-B).

La seconde expérience réalisée consiste à étudier l'influence de la longueur non sollicitée de l'échantillon appelée longueur « morte », pour une longueur effective constante et fixée à 3 mm. En raccourcissant la longueur du capteur entre chaque mesure (longueur morte : 22, 18, 14, 8 et 4 mm), les valeurs de ddp ont été tracées en fonction de la longueur morte (Figure 45).

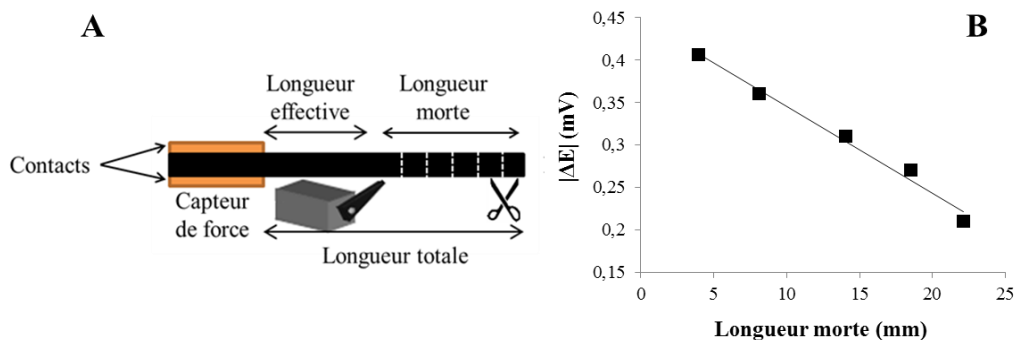


Figure 45 : (A) Schéma du montage et (B) mesure la ddp en fonction de la longueur morte de l'échantillon (de 22 à 4 mm), $L_{totale}=18$ mm, $l=5$ mm, $e=170$ μ m pour une déformation de 2%

Pour une même déformation et pour une longueur effective identique de 3 mm, une diminution linéaire ($R^2 > 0.98$) de la ddp est mesurée lorsque la longueur morte augmente (Figure 45-B). Par exemple, une ddp de 0,41 mV est mesurée pour une longueur morte de 4 mm, et

chute à 0,21 mV pour 22 mm. La partie non sollicitée atténue donc la ddp générée aux bornes de l'échantillon.

Afin de comparer les influences respectives de la longueur « morte » et de la longueur effective de l'échantillon, la ddp a été tracée en fonction du pourcentage de longueur stimulée. Ce pourcentage correspond au rapport de la longueur effective sur la longueur totale (longueur effective + longueur morte) de l'échantillon (Figure 46).

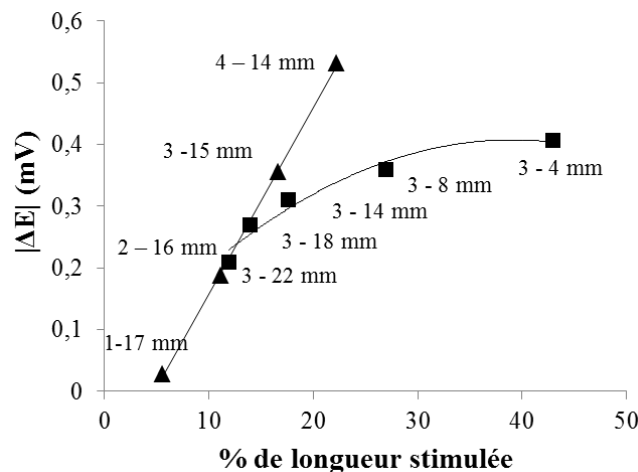


Figure 46 : Différence de potentiel en fonction du pourcentage de longueur d'échantillon stimulée : (▲) longueur effective variable et (■) longueur morte variable ((x - y) : x la longueur effective et y la longueur morte du capteur)

Pour une longueur effective constante (3mm), la Figure 46 (■) montre que de la ddp tend vers un plateau de 0,5 mV lorsque le pourcentage de longueur stimulée augmente et que par conséquent la longueur morte tend vers 0. Afin d'obtenir une réponse électrique correcte et éviter l'atténuation du signal de sortie, la longueur morte ne doit pas représenter plus de 80% de la longueur totale du capteur. En revanche, la réponse électrique est très différente dans le cas d'une augmentation de la longueur effective (▲) : la ddp augmente linéairement avec le pourcentage de longueur stimulée. La longueur effective est majoritairement responsable de la ddp et de son augmentation. Afin d'obtenir un capteur sensible, il convient alors de combiner l'augmentation de la longueur effective à la diminution de la longueur morte afin d'obtenir un important pourcentage de longueur stimulée.

3.6 Conclusion et discussion

3.6.1 Récapitulatif des résultats

Cette partie « résultats » a permis de mettre en évidence l'influence d'une multitude de paramètres sur la mesure de la différence de potentiel. Tous ces paramètres sont résumés dans le Tableau 4 ci-dessous :

Tableau 4 : Résumé des paramètres influençant la différence de potentiel

Partie	Sous-partie	Informations
Déformation dynamique	Etude préliminaire	- Sollicitation sinusoïdale = réponse sinusoïdale (même période)
		- Signe de la ddp dépend de l'ion mobile majoritaire
	Amplitude de déformation	- Limite de détection = 0,05 % de déformation - \propto % de déformation = \propto linéaire de la ddp
	Fréquence de sollicitation	- \propto fréquence = \propto ddp - 2 fréquences de coupure = 1 et 9 Hz
Déformation ponctuelle		- Maximum de ddp \rightarrow régime transitoire \rightarrow nouvel équilibre
	Réponse électrique	- \propto vitesse de déformation = \propto ddp - \propto vitesse de déformation = \propto vitesse de réponse
	Réponse mécanique	- Maximum de force \rightarrow régime transitoire \rightarrow nouvel équilibre
Composition du capteur	Electrode	- ddp indépendante de la nature des électrodes
	PSE	- ddp indépendante de la nature du PSE
Influence de l'électrolyte	Nature de l'électrolyte	- Signe et intensité de la ddp dépend de : la nature de l'ion mobile, taille des ions, solvant et concentration - L'électrolyte joue sur la vitesse de réponse et de retour à l'équilibre
		- Concentration joue sur le type d'ion mobile ($A^- < 2,5 M < C^+$)
		- 2.5M \rightarrow concentration d'inversion du signe de la ddp
	[EMITFSI-CP]	- Conductivité ionique influe sur la ddp
		- En actionnement : 2.5M \rightarrow inversion du sens de la déformation
		- RMN \rightarrow D+ et D- différents et dépendants de la concentration
Géométrie	Largeur	- ddp indépendante de la largeur
	Epaisseur	- \propto épaisseur = \propto ddp
	Longueur effective	- \propto longueur effective (sollicité) = \propto linéaire de la ddp
	Longueur morte	- \propto longueur morte (non sollicité) = \propto linéaire de la ddp - \propto longueur morte = \propto temps de retour à l'équilibre

3.6.2 Confrontation des résultats aux mécanismes de la littérature

L'étude bibliographique et les résultats obtenus dans ce chapitre permettent donc de conclure avec certitude que la présence et le déplacement d'ions au sein d'EAP ioniques (IPMC ou à base de PCE) sont à l'origine de l'apparition d'une ddp.

Les résultats présentés permettent également de discuter sur l'origine de ce déplacement d'ions. Dans les différents modèles proposés, le mouvement d'ions est induit soit par une contrainte mécanique (Nemat-Nasser¹⁸, Farinholt²², T. Shoa²³) soit du fait de l'équilibre de Donnan entre le milieu électrolytique et des électrodes présentant des charges immobiles (Wu¹). Ce dernier mécanisme est souvent évoqué dans le cas des électrodes à base de PCE. Il a été montré dans ce chapitre que le remplacement des électrodes de PCE par des électrodes métalliques ne changeait pas le type de réponse observée. En conséquence, il semble que le mouvement ionique ne soit pas lié à la nature des électrodes et donc, que celui-ci soit bien induit mécaniquement.

Différents mécanismes expliquant la transduction du mouvement ionique en signal électrique ont été proposés pour les IPMC d'une part et pour les PCE d'autre part. Les expériences réalisées dans ce chapitre en remplaçant successivement les électrodes de PCE par des électrodes métalliques et/ou la membrane PSE par du Nafion[®] nous conduisent à penser que le mécanisme est probablement identique pour ces deux types de systèmes.

Pour les EAP tricouche à base de PCE, l'électrolyte est incorporé par gonflement dans le PSE (cas du PEO/NBR) ou est contenu dans au sein d'une membrane poreuse (type PVdF). Les deux ions présents sont alors potentiellement mobiles mais peuvent également présenter des différences de mobilités. Nous avons montré dans ce chapitre qu'il existait une concentration à laquelle aucune ddp n'était générée pour l'électrolyte EMITFSI-CP (2,5 M). Des résultats similaires ont été précédemment rapportés par Wu et al¹. Dans le liquide ionique pur, les rayons des cations EMI⁺ et des anions TFSI⁻ sont similaires^{24,25} (respectivement 0,303 et 0,326), on considère qu'ils restent très proches lorsqu'ils sont solvatés dans le carbonate de propylène à 2,5M. Au travers d'expériences d'actionnement, nous avons également démontré qu'à cette concentration, les variations de volume respectivement induites par les mobilités des cations et des anions se compensaient. Ce cas peut ainsi être considéré comme un cas limite, où l'équivalence des mobilités des espèces ne conduit à l'apparition d'aucune ddp.

Pour des concentrations supérieures ou inférieures, la prédominance d'un type de mouvement ionique sur l'autre conduit à l'apparition du signal. Le cas extrême pour lequel un seul des deux ions serait mobile représenterait donc le second cas limite et correspondrait à la situation

des IPMC. En effet dans les IPMC, seul le cation solvaté est mobile au sein du matériau, le contre-ion étant quant à lui fixé au squelette du Nafion.

Dans la situation où les cations et les anions sont mobiles, nous avons essayé de représenter le mouvement ionique lors de la déformation d'un capteur de PEO-NBR-PEDOT gonflé d'EMITFSI (cations plus mobiles) dont l'électrode de travail est contractée (Figure 47).

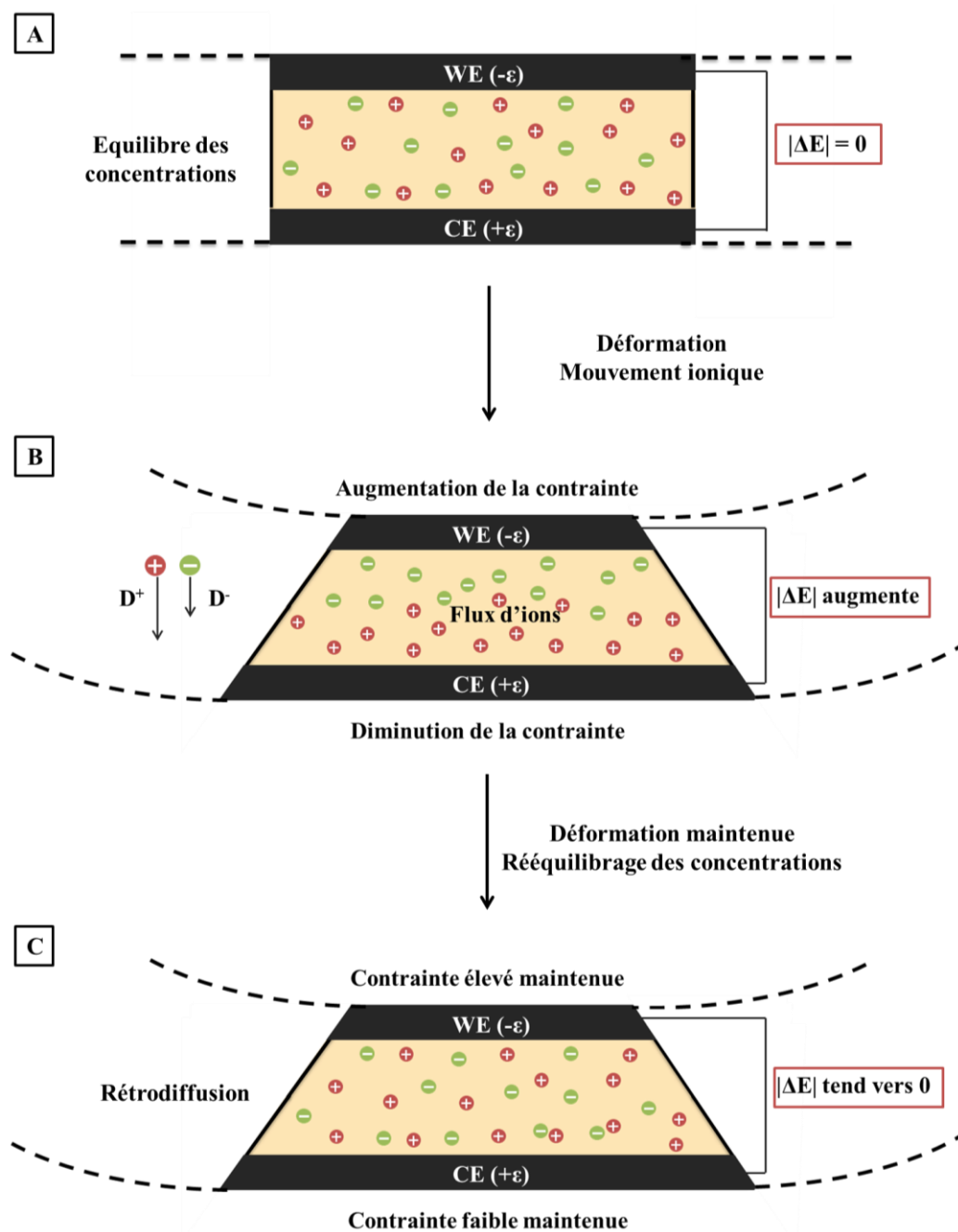


Figure 47 : Représentation schématique de la répartition des ions lors de la sollicitation mécanique d'un capteur PEO-NBR-PEDOT gonflé d'EMITFSI (mouvement cationique majoritaire) :

- (A) non déformé à l'équilibre
- (B) lors de l'application d'une contrainte : phase transitoire
- (C) lors du retour à l'équilibre pour une contrainte maintenue

A l'état initial (Figure 47-A), le capteur ne subit aucune contrainte et les ions sont alors répartis de façon homogène dans le matériau. Aucune ddp n'est alors mesurée aux bornes du dispositif. Lors de la déformation de l'échantillon, l'électrode de travail subit une forte contrainte due à sa compression (Figure 47-B). En revanche, une dépression a lieu à la contre-électrode. Cette différence de contrainte (pression) induit un flux d'ions dépendant des mobilités respectives des anions et cations. La répartition inhomogène des charges est alors responsable de l'apparition d'une ddp. Après avoir atteint un maximum de ddp correspondant à la ségrégation maximale entre les cations et les anions, le système toujours contraint tend vers un rééquilibrage des concentrations (Figure 47-C). Les ions diffusent alors au travers de l'échantillon jusqu'à ré-atteindre une répartition homogène des charges. La ddp tend alors vers une valeur nulle.

Le mécanisme proposé régissant le mouvement ionique semble être en accord avec les résultats obtenus. En revanche, le mécanisme de transduction entre le mouvement ionique et l'apparition d'une ddp n'a pas été élucidé. Une étude très récente (2015) réalisée par S.Mirza et al²⁶ avance des hypothèses sur l'origine du mécanisme de transduction. Les auteurs ont étudié un hydrogel polyuréthane gonflé d'électrolyte aqueux (NaPF_6) sur lequel deux électrodes métalliques étaient déposées (sur la même face). Les deux types d'ions sont ici mobiles. Lors de l'application d'une pression localisée sur la membrane, un gradient de pression apparaît sur la longueur du matériau. Ce gradient de pression jouerait ainsi le rôle de force motrice sur la mobilité des ions dans le matériau. Bien que les deux ions soient mobiles, ils présentent des vitesses de diffusion différentes. Ainsi, le flux de cations et d'anions ne seraient pas identiques, et conduiraient à l'apparition d'un gradient de concentration (Figure 48).

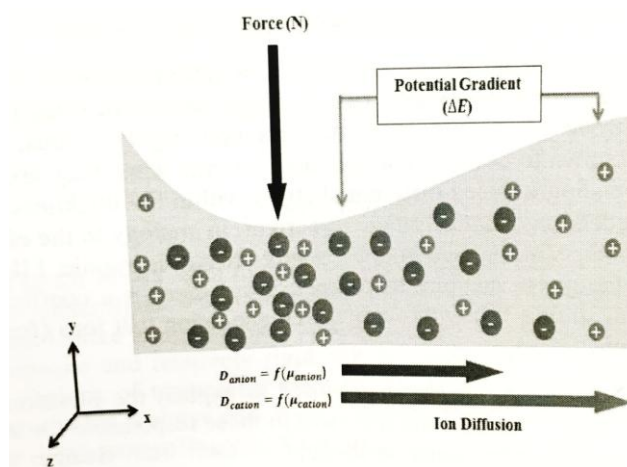


Figure 48 : Représentation d'un gradient de concentration provenant des mouvements respectifs des cations et anions dans un support d'électrolyte sous l'effet d'une contrainte mécanique (pression)²⁶

Ce gradient de concentration entrainerait alors un gradient de potentiel électrochimique qui correspond à une différence de potentiel électrique entre les deux électrodes. Le potentiel électrochimique $\bar{\mu}$ et le potentiel électrique E sont en effet reliés par la relation suivante :

$$\bar{\mu} = \mu + z F E = R T \ln[i] + z F E$$

Avec μ le potentiel chimique, z la charge, F la constante de Faraday, $[i]$ la concentration de l'ion, R la constante des gaz parfait et T la température en K. La différence de potentiel électrique est alors liée à la différence de potentiel électrochimique.

$$\Delta E = \frac{R T}{z F} \ln\left(\frac{[i]_x}{[i]_{x+\Delta x}}\right)$$

Expérimentalement, une pression de l'ordre de 1N sur l'échantillon a permis aux auteurs de mesurer une ddp légèrement inférieure à 1 mV entre les électrodes. Cette approche liée à une modification du potentiel chimique pourrait également convenir pour les systèmes particuliers IPMC : lors de la déformation du matériau, une modification de la concentration des cations au voisinage des électrodes apparaît et entraînerait ainsi une modification de leur potentiel chimique et donc l'apparition d'une ddp. Cependant, l'approche proposée par Farinholt²² pourrait également convenir. Cette approche se base quant à elle sur une modification de la densité de charge aux électrodes lors de la déformation. Elle a été initialement élaborée pour des IPMC mais pourrait également convenir à des systèmes présentant deux ions mobiles si l'un est prédominant sur l'autre. Ce modèle pourrait également expliquer la relaxation observée dans nos systèmes. En effet, après la perturbation mécanique et la modification de la densité de charge, les concentrations des deux espèces ioniques tendront à s'équilibrer dans le temps par simple diffusion et conduiront au retour à la densité de charge initiale.

Il est néanmoins difficile de trancher entre les mécanismes de transduction proposés par Mirza²⁶ et Farinholt²² qui peuvent tous les deux très bien expliquer la plupart des résultats obtenus dans ce chapitre. Ces mécanismes peuvent par exemple expliquer les résultats des expériences réalisées sur la longueur morte des échantillons. Pour une même quantité d'échantillon sollicitée, l'augmentation de la longueur « morte » entraîne une diminution de la réponse électrique. Un moyennage (ou dilution) de la densité de charge ou du potentiel chimique aux électrodes sur la totalité de l'échantillon induit alors une diminution de la ddp avec la longueur morte. De même, aucune variation de ddp n'est mesurée lorsque la largeur de l'échantillon augmente. L'augmentation de la largeur sollicitée n'induit pas de conséquence sur la densité de charge ou sur la concentration au voisinage des électrodes.

Bien que la validité de ces mécanismes soit vérifiée par la plupart de nos résultats, ils n'expliquent pas totalement le comportement particulier des échantillons PEO-NBR-PEDOT. Par exemple, les variations de la longueur effective ne devraient influencer ni les densités de charges ni les potentiels chimiques liés aux modifications des concentrations ioniques. L'expérience a cependant montré une augmentation de la ddp avec l'augmentation de la longueur effective du capteur. Or, ni le mécanisme de Farinholt, ni celui de Mirza ne prévoit l'influence de paramètre sur la réponse électrique.

L'indépendance de la mesure d'une ddp quant au type de capteur (IPMC, à base de PCE, de gel de polymère ...) a été confirmée au travers des différents résultats obtenus dans ce chapitre. Aux vues des mécanismes décrits dans la littérature, la transduction du mouvement ionique en signal électrique pourrait provenir d'une différence de potentiel chimique ou de la différence de densité de charges entre les électrodes. Néanmoins, ces mécanismes n'expliquent pas la totalité des réponses électriques des capteurs que nous avons étudiés. Il serait alors intéressant d'effectuer d'autres expériences, que l'on pourrait coupler à l'utilisation de la mécanique des fluides, afin de nous permettre d'approfondir la compréhension de nos systèmes.

4 Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l'étude des matériaux PEO-NBR-PEDOT en tant que capteur de déformation. Cette propriété particulière est indispensable pour un grand nombre d'applications car elle permet un retour d'informations sur le déplacement et la situation d'un dispositif. L'étude bibliographique a établi que la mesure d'une ddp lors de la déformation provenait des mouvements ioniques. Néanmoins, elle a également montré que le mécanisme de détection était encore très peu décrit et difficilement expliqué.

Une étude expérimentale des réponses électriques du matériau PEO-NBR-PEDOT a ensuite été effectuée afin d'approfondir la connaissance du système. Elle a notamment montré une dépendance de la ddp au type de déformation, à la composition de l'échantillon, à l'électrolyte utilisé, mais également aux dimensions du dispositif. Les mécanismes expliquant la transduction du mouvement ionique en signal électrique ont été discutés afin de conclure qu'ils n'expliquent qu'en partie les réponses des capteurs que nous avons étudiés.

A long terme, cette étude pourrait apporter une contribution dans la compréhension des mécanismes. Concernant l'utilisation de ces matériaux, il pourrait être intéressant de réaliser une architecture particulière permettant simultanément l'actionnement et la détection de déformations. Il pourrait alors être envisagé d'utiliser ces dispositifs dans diverses applications, y compris biomédicales (cathéter, ...), nécessitant la combinaison de ces propriétés. Ceci passerait par exemple par un « patterning » particulier des électrodes dans lequel les deux parties seraient indépendantes et séparées par un blindage électrique.

- ¹ Y. Wu, G. Alici, J. Madden, GM. Spinks, GG. Wallace, *Adv. Funct.* **17**, 3216–3222, 2007.
- ² D. Pugal, K. Jung, A. Aabloo, K. J. Kim, *Polym. Int.* **59**, 279–289, 2010.
- ³ I. Must et al. *Carbon N. Y.* **50**, 535–541, 2012.
- ⁴ A. Punning, M. Kruusmaa, A. Aabloo, *Sensors Actuators A Phys.* **133**, 200–209, 2007.
- ⁵ K. Kruusamäe, A. Punning, A. Aabloo, *Sensors (Basel)*. **12**, 1950–66, 2012.
- ⁶ I. Must et al, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 9605–14, 2013.
- ⁷ I. Must et al, *Sensors Actuators B Chem.* **202**, 114–122, 2014.
- ⁸ J. G. Martinez, T. F. Otero, *J. Phys. Chem. B.* **116**, 9223–30, 2012.
- ⁹ A. Punning, M. Kruusmaa, A. Aabloo, *Sensors Actuators A Phys.* **133**, 200–209, 2007.
- ¹⁰ A. Punning, M. Kruusmaa, A. Aabloo, *Sensors Actuators A Phys.* **136**, 656–664, 2007.
- ¹¹ D. Pugal, K. Jung, A. Aabloo, K. J. Kim, *Polym. Int.* **59**, 279–289, 2010.
- ¹² U. Kosidlo et al, *Smart Mater. Struct.* **22**, 104022, 2013.
- ¹³ W. Takashima, T. Uesugi, M. Fukui, M. Kaneko, K. Kaneto, *Synth. Met.* **85**, 1395–1396, 1997.
- ¹⁴ N. Festin, Elaboration d'actionneurs et capteurs polymères et intégration dans des systèmes de perception biomimétiques. *Université de Cergy-Pontoise*, 2012.
- ¹⁵ K. Kruusamäe, A. Punning, A. Aabloo, K. Asaka, *Actuators*. **4**, 17–38, 2015.
- ¹⁶ K. Kruusamäe et al, *Smart Mater. Struct.* **20**, 124001, 2011.
- ¹⁷ N. Festin et al, *Procedia Comput. Sci.* **7**, S4–S7, 2011.
- ¹⁸ S. Nemat-Nasser, J. Y. Li, *J. Appl. Phys.* **87**, 3321, 2000.
- ¹⁹ J. Y. Li, S. Nemat-nasser, *Mechanics of materials*, **32** (5), 303-314, 2000.
- ²⁰ Tadokoro, S., Yamagami, S., Takamori, T., & Oguro, K. *SPIE's 7th Annual International Symposium on Smart Structures and Materials* (pp. 92-102), 2000.
- ²¹ B. Kocer, L. M. Weiland, *Smart Mater. Struct.* **22**, 035020, 2013.
- ²² K. Farinholt, D. J. Leo, *Mech. Mater.* **36**, 421–433, 2004.
- ²³ T. Shoa et al., *Sensors Actuators A Phys.* **161**, 127–133, 2010.
- ²⁴ Ue, et al, *Journal of the Electrochemical Society*, **141**(11), 2989-2996, (1994)
- ²⁵ Ue, et al, *Journal of the Korean Electrochemical Society*, **5**(4), 192-196 (2002)
- ²⁶ Mirza, S et al, *SPIE Smart Structures and Materials+Nondestructive Evaluation and Health Monitoring*. 2015

Chapitre 3 :

Synthèse et caractérisation de Réseaux semi-Interpénétrés PEO-NBR-PS-PEDOT

1 Introduction bibliographique

Comme mentionné dans le chapitre bibliographique de ce manuscrit, les actionneurs à base de PCE fonctionnant à l'air libre sont généralement des dispositifs tricouches. Ils se déforment en flexion et sont constitués de deux électrodes de PCE réparties de part et d'autre d'une couche centrale, jouant le rôle de réservoir d'ions. Ce réservoir d'ions peut être un papier¹, une membrane poreuse², un gel électrolytique³, ou un électrolyte solide à base de polymère^{4,5}. Ces systèmes sont abondamment étudiés depuis près de 15 ans⁶. Les principaux axes de recherches sur les actionneurs visent à améliorer les déformations, la fréquence d'actionnement, la cyclabilité mais aussi à miniaturiser les dispositifs. En revanche, peu de travaux sur l'amélioration des forces des actionneurs sont reportés bien que celles-ci soient généralement limitées du fait qu'elle implique la déformation en flexion d'un matériau souple. En effet, bien que ces actionneurs puissent soulever plusieurs fois leur propre poids, la force développée est de l'ordre de la dizaine de mN. L'amélioration des forces pourrait élargir le champ d'applications de ces actionneurs dans des domaines tels que la (micro-) robotique ou les systèmes biomimétiques.

Le but de ce chapitre est donc de proposer une stratégie pour augmenter les forces générées par l'actionnement. Dans un premier temps, un état de l'art sera effectué afin d'identifier les stratégies envisageables. Dans un second, nous présenterons notre stratégie et les résultats obtenus.

1.1 Modélisation mécanique

Les actionneurs se déformant en flexion présentent généralement une géométrie de poutre. Cette géométrie permet alors d'appliquer les relations de la mécanique des poutres. Ainsi, S. R. Madden⁷ ainsi que G. Alici et al⁸ ont établi en 2006 un modèle permettant de prédire la force générée par de tels actionneurs en fonction de leurs paramètres mécaniques, électromécaniques et géométriques.

Pour ce modèle, quelques hypothèses concernant les électrodes de polymère conducteur ainsi que le support d'électrolyte sont posées.

- Les différentes couches sont déformables, élastiques et isotropes
- La variation de leur épaisseur lors de l'actionnement est considérée comme négligeable, de même que la variation de leur module d'Young
- La proportion d'ions nécessaire au processus d'oxydo-réduction est supposée constante.

La force F d'un actionneur correspond à la force qu'il faut opposer au matériau pour le maintenir en position lorsqu'il est électriquement sollicité. Cette force peut être calculée en appliquant le principe de la mécanique statique appliqué dans le cas des poutres. Dans ce cas précis la somme des moments constituant le moment de flexion interne de la poutre ainsi que le moment de la force s'exerçant sur elle est nulle (Équation 1).

Équation 1 : Force de l'actionneur selon le principe de la mécanique des poutres

$$\frac{1}{R} EI + \epsilon_0 E_1 b h_1(h_1 + h_2) - F L = 0$$

Avec $EI = E_1 I_1 + E_2 I_2$ la rigidité en flexion de l'actionneur (en m^4), E_1 le module des électrodes de polymère conducteur (en Pa), E_2 le module du support d'électrolyte (en Pa), h_1 et h_2 leurs épaisseurs respectives (en m), I_1 et I_2 leurs moments d'inertie respectifs tels que $I_x = b \times h_x^3 / 12$, b la largeur de l'échantillon (en m), R son rayon de courbure (en m^{-1}), L sa longueur (en m) et ϵ_0 la déformation libre de la couche de PCE. ϵ_0 correspond plus précisément à la déformation de la couche de PCE si celle-ci était indépendante des contraintes liées à la présence du support d'électrolyte.

Cette équation permet de décrire deux cas extrêmes. Le premier étant le cas d'un déplacement maximal se produisant quand l'actionneur n'est pas bloqué, on parle alors de

déformation libre. Dans ce cas particuliers, la force F est nulle, ce qui permet notamment de déterminer le facteur ε_0 (Équation 2).

Équation 2 : Déformation libre de la couche de PEDOT

$$\varepsilon_0 = - \frac{EI}{R E_1 b h_1 (h_1 + h_2)}$$

Dans le second cas, l'extrémité de l'actionneur est bloquée et permet alors de mesurer la force bloquante. Le rayon de courbure R est alors considéré comme infiniment grand, le facteur $1/R$ de l'Équation 1 est donc proche de 0. La force bloquante est alors estimée à l'aide de l'Équation 3.

Équation 3 : Equation de la force bloquante générée par l'actionnement en flexion d'un dispositif tri-couche

$$F = \frac{E_1 b \varepsilon_0 h_1 (h_1 + h_2)}{L}$$

En remplaçant ε_0 par son expression (Équation 2) dans l'équation de la force, on obtient :

$$F = \frac{EI}{R L}$$

En remplaçant EI par son expression, on obtient :

$$F = \frac{E_1 I_1 + E_2 I_2}{R L} = \frac{b}{12} \times \frac{E_1 h_1 + E_2 h_2}{R L}$$

Le rayon de courbure R (Annexe 3.2.2) peut s'exprimer en fonction de l'épaisseur totale de l'échantillon h et de la différence de déformation des électrodes de PCE $\Delta\varepsilon$ pour une poutre encastree-libre (Sugino et al⁹) :

$$R = \frac{L^2 + D^2}{2 D} \quad \text{et} \quad \Delta\varepsilon = \frac{2 D h}{L^2 + D^2}$$

$$R = \frac{h}{\Delta\varepsilon}$$

Alors F peut s'exprimer tel que :

Équation 4 : Equation de la force bloquante générée par l'actionnement en flexion d'un dispositif tri-couche en fonction de la différence de déformation

$$F = \frac{b}{12 L h} \times \Delta\varepsilon \times (E_1 h_1 + E_2 h_2)$$

Ce modèle montre que les performances en terme de force sont intimement liées à la géométrie du tricouche (b , L et h) mais également aux propriétés mécaniques des électrodes de

polymère conducteur (E_1) et du PSE (E_2). L'Équation 4 montre également que l'augmentation des modules ne doit pas se faire au détriment de la déformation de la poutre. L'étude bibliographique s'est donc portée sur les différentes méthodes décrites pour augmenter la force des actionneurs à base de PCE et le module d'Young des polymères conducteurs.

1.2 Amélioration des forces par modification de la géométrie

Le modèle mécanique montre une dépendance de la force aux paramètres géométriques de l'actionneur, en particulier la longueur L séparant les contacts du point de la poutre auquel la force est mesurée. La variation de cette longueur de la poutre entraîne une variation de sa rigidité, pouvant modifier les forces et déformations de l'actionneur. La formule de la rigidité d'une poutre montre en effet l'importance sa longueur et de son module sur la force qu'elle peut générer (Équation 5).

Équation 5 : Formule de la raideur ou rigidité d'une poutre

$$k = \frac{A \times E}{L} = \frac{F}{\Delta L} \quad \text{d'où} \quad F = \frac{A \times E \times \Delta L}{L}$$

où k est la raideur de la poutre (en $N.m^{-1}$), A est l'aire de la section de la poutre (en m^2), E son module d'élasticité ou module d'Young (en Pa), L sa longueur (en m) et ΔL la variation de longueur lors de l'application d'une force F (en N).

L'influence de la longueur d'un actionneur tricouche (PEDOT/PEO-NBR/PEDOT) sur les performances en déformation et en force bloquante a été étudiée par N. Festin pendant sa thèse³⁰. L'étude a été réalisée sur un échantillon de largeur constante de 2,5 cm et d'environ 200 μm d'épaisseur gonflé à saturation d'EMITFSI (Figure 49)¹⁰.

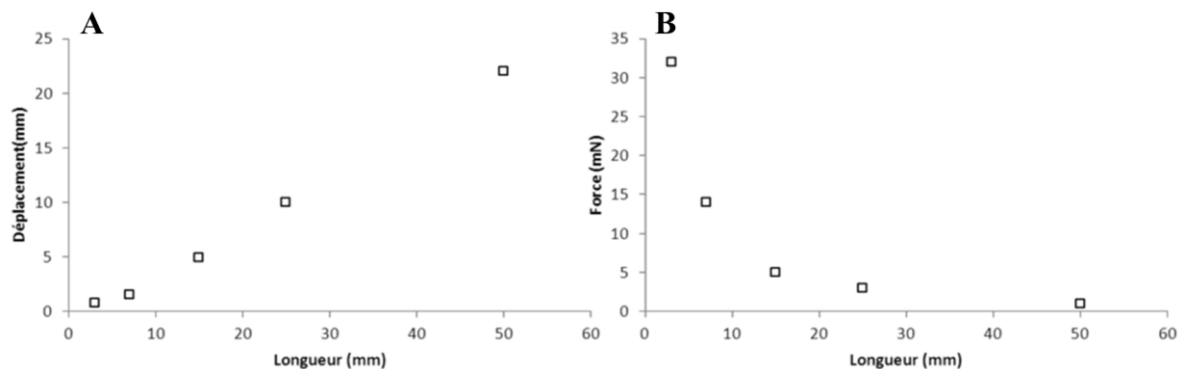


Figure 49 : (A) Déplacement et (B) force bloquante d'un actionneur PEO-NBR-PEDOT-EMITFSI en fonction de la longueur pour une différence de potentiel de $\pm 2V$ à $0.05 Hz$ ¹⁰

La diminution de la longueur de l'actionneur permet l'augmentation des forces. Par exemple, la force augmente de 2 à 32 mN pour des longueurs de 50 et 3 mm respectivement. En revanche, pour ces mêmes longueurs, le déplacement diminue linéairement de 22 à 1 mm. Une diminution de la longueur de la poutre entraîne une augmentation des forces mais également une diminution de l'amplitude d'actionnement.

Dans la même perspective d'augmentation des forces, l'influence de la largeur de l'échantillon (2 à 9 mm) a également été reportée dans la littérature par G. Alici et al¹¹ sur des actionneurs tricouche de type PPy/PVdF/PPy. Les dispositifs utilisés présentent une longueur de 15 mm, et sont composés d'une membrane PVdF de 120 μm et d'électrodes de PPy de 30 μm d'épaisseur. Sous une sollicitation électrique de $\pm 1\text{V}$ et immergé dans un électrolyte aqueux (le TBAPF₆ pour tetrabutylammonium hexafluorophosphate), les forces générées par l'actionnement ont été mesurées (Figure 50).

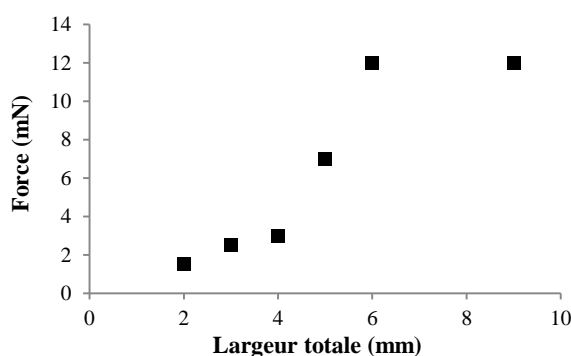


Figure 50 : Variation de la force bloquante en fonction de la largeur d'un actionneur tricouche PPy/PVdF/PPy dans TBAPF₆¹¹

Cette étude montre une augmentation de la force bloquante avec la largeur de l'échantillon. La force augmente fortement (de 2 à 12 mN) jusqu'à une largeur totale de 6 mm puis reste constante jusqu'à 9 mm. L'amélioration des forces est notamment liée à la hausse de la rigidité, néanmoins elle s'accompagne nécessairement d'une diminution de l'amplitude de déformation. En conséquence un compromis doit être trouvé entre une rigidité suffisante pour générer des forces non-négligeables et une souplesse nécessaire pour observer un actionnement en flexion à l'air libre.

En conservant des dimensions permettant d'obtenir un déplacement conséquent, M. Farajollahi et al¹² ont décidé d'utiliser une technique originale d'empilement de deux échantillons en parallèle (Figure 51).

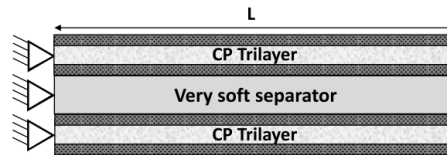











Figure 51 : Assemblage de deux actionneurs tri-couche séparés par espaceur

Dans ce cas précis, les auteurs ont utilisé deux actionneurs identiques de type tri-couche fonctionnant en flexion. L'espaceur de 250 μm présentant un module 1 MPa est utilisé pour séparer électriquement les deux actionneurs, évitant ainsi un court-circuit. Lors du processus d'oxydoréduction des électrodes de PCE de chacun des actionneurs, un mouvement en flexion est observé. La modélisation des forces mesurées lors de l'actionnement est réalisée pour trois configurations actionneur/espaceur/actionneur différentes. Dans le premier cas, les trois éléments sont indépendants et séparés les uns des autres. Dans le second cas, tous les éléments sont physiquement liés de telle sorte que le dispositif est assimilable à un unique bloc. Enfin, dans le troisième cas, les éléments sont assemblés mais peuvent coulisser entre eux. La modélisation mécanique de ces trois dispositifs est reportée dans le Tableau 5. Les couleurs représentent les forces développées localement par le dispositif lorsque les actionneurs sont soumis à une sollicitation électrique (vert pour une faible force jusqu'au rouge pour une force élevée). Les facteurs ε_0 et α correspondent respectivement au pourcentage de déformation de l'échantillon et au ratio de longueur entre les deux poutres lors de la déformation.

Tableau 5 : Propriétés d'un actionneur tricouche simple et de l'association de deux tricouches différents¹², indépendants, accolés et physiquement liés

Parameters ($\varepsilon = 2\%$)	Single trilayer	Two independent trilayers			Two Bonded trilayers			Two Coupled trilayers		
										
		$\alpha = 0.5$	$\alpha = 0.75$	$\alpha = 1$	$\alpha = 0.5$	$\alpha = 0.75$	$\alpha = 1$	$\alpha = 0.5$	$\alpha = 0.75$	$\alpha = 1$
Maximum beam deflection (mm)	4.1	4.1	4.1	4.1	1.7	0.8	0.3	4.0	4.0	4.0
Blocking Force (mN) (at tip deflection = 0)	5.3	8.5	10	10.4	9.4	13	10	9.1	10.3	10.5

La simulation montre un déplacement de 4,1 mm et une force bloquante de 5,3 mN pour un actionneur tricouche simple (colonne 2). Les échantillons physiquement liés grâce à l'espaceur ne peuvent pas coulisser entre eux, ce qui revient à un actionneur simple très épais (colonne 4). Dans ce cas, les auteurs obtiennent des forces importantes (entre 9,4 et 13 mN) car la rigidité augmente, mais une chute de la déformation de 4,1 mm à 0,3 mm est observée. En revanche, en couplant virtuellement des tricouches pouvant coulisser entre eux (colonne 5), ou en les laissant indépendants

l'un de l'autre (colonne 3), les déformations sont similaires au tricouche simple (proche ou égale à 4,1 mm). La liberté entre les tricouches laissée par ces deux configurations permet d'obtenir des forces bloquantes deux fois plus élevées (de 5,3 mN à 10 mN). Ainsi, les performances en déformation de chaque échantillon sont conservées tout en additionnant les forces générées. Cependant, ce procédé de fabrication semble expérimentalement difficile à réaliser et nécessite une interface générant peu de frictions, et un assemblage parfait.

En conclusion, les paramètres géométriques d'un dispositif permettent d'améliorer les forces générées en actionnement. Cela se répercute notamment par une modification proportionnelle de la taille de l'échantillon. Cependant, la marge de variation de la force est limitée par la diminution de l'amplitude de déformation. Ceci vient du fait que l'augmentation des forces ne provient pas intrinsèquement des propriétés de l'actionneur. Pour des raisons de mise en œuvre, la mise en parallèle d'actionneurs semble également difficile à réaliser.

1.3 Modulation des propriétés mécaniques du PCE

Outre la géométrie de l'échantillon, le modèle d'Alici⁸ prédit que la force dépend des propriétés mécaniques du polymère conducteur, et notamment du module d'Young des électrodes E_1 . En effet, d'après ce modèle, une augmentation du module d'Young des électrodes doit conduire à une augmentation linéaire des forces générées, et une diminution de la déformation (Équation 2). L'étude bibliographique s'est donc ensuite portée sur les différentes méthodes décrites pour augmenter le module d'Young des polymères conducteurs. Toutefois, il existe très peu de références dans la littérature étudiant la variation de module d'électrodes de PCE.

La nature du PCE constitue le premier facteur déterminant le module du PCE. Par exemple, des films autosupportés de PEDOT et de PPy dopés avec du poly(styrène sulfonate de sodium) (PSS-Na) obtenus selon le même mode opératoire présentent des modules différents¹³. Les modules des films de PEDOT/PSS et PPy/PSS ont été mesurés par AFM respectivement à 1,3 et 0,6 GPa. Le choix du PCE détermine donc en grande partie le module des électrodes. Cependant, pour des questions de propriétés et de stabilité, le nombre de PCE utilisés dans les actionneurs est restreint et se limite généralement au PPy, à la PANI et au PEDOT.

Les propriétés intrinsèques du PCE sont également définies par la nature du dopant. Par exemple la présence d'un dopant particulier peut alors être envisagée pour améliorer les modules. Pour un même polymère conducteur, le PPy, G. Wallace et al¹³ ont étudié l'influence de la présence et de la nature d'un dopant lors de l'électropolymérisation du pyrrole sur une électrode d'or. Avant l'électropolymérisation, la solution de monomère (0,2M) est mélangée à 2 mg/mL de différents

composés ioniques qui joueront le rôle de dopant. Les modules d'Young des différents films secs ont été mesurés par AFM (Figure 52).

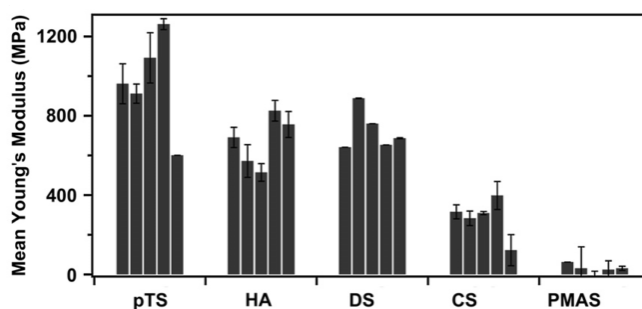


Figure 52 : Modules d'Young de films PPy dopés avec de l'acide para-toluène sulfonique (pTS), de l'acide hyaluronique (HA), du sulfate dextran (DS), du sulfate chondroïtin (CS) et de l'acide poly(2-méthoxyaniline-5-sulfonique) (PMAS) mesuré par AFM¹³

La variation de module entre les films dopés est très importante, elle peut effectivement passer de seulement 30 MPa pour un film de PPy / acide poly(2-méthoxyaniline-5-sulfonique) (PMAS) à environ 1 GPa pour un film PPy / acide para-toluène sulfonique (pTS). Les auteurs expliquent ces différences par les propriétés locales du PCE modifiées par le dopant, tels que la porosité, le degré de cristallinité ou bien la densité. Il est donc possible de moduler les propriétés mécaniques, en particulier le module en jouant sur la présence et la nature des dopants dans le PCE.

Enfin, une étude des modules de films autosupportés de PEDOT obtenus par électropolymérisation à 25°C dans différents liquides ioniques a été menée par A.Ispas et al¹⁴ afin d'étudier les influences respectives des cations et des anions dans le PCE (Tableau 6). Les auteurs ont choisi quatre liquides ioniques : [BMP][N(Tf)₂], [EMIm][N(Tf)₂] (ou EMITFSI), [BMP][OTf] et [EMIm][OTf]. Les modules ont été mesurés par la méthode de la microbalance à quartz (EQCM).

Tableau 6 : Modules des films de PEDOT en fonction de la nature du liquide ionique à 25°C : 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium bis(trifluoro- méthylsulfonyl)amide ([BMP][N(Tf)₂]) ; Bis-(trifluorométhylsulfonyl) imide de 1-ethyl-3- méthylimidazolium ([EMIm][N(Tf)₂] ou EMITFSI) ; 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium triflate ([BMP][OTf]) ; 1-ethyl-3-méthylimidazolium triflate ([EMIm][OTf])¹⁴

Liquide ionique	Viscosité (cP.g.cm ⁻³) du liquide ionique	G' (MPa)
[BMP][N(Tf) ₂]	104	20 - 25
[EMIm][N(Tf) ₂]	52	10
[BMP][OTf]	272	20
[EMIm][OTf]	57	2

En comparant les échantillons deux à deux, pour un même anion, une augmentation de module est observée lorsque la viscosité du liquide ionique augmente. Les auteurs attribuent ce comportement à l'atténuation de l'effet plastifiant des chaînes de PCE par le liquide ionique lorsque la viscosité augmente, ce qui conduit à une augmentation du module du PEDOT. Des différences allant jusqu'à un ordre de grandeur sont mesurées, avec entre autre des modules de 2 et 20 MPa pour des films contenant respectivement [EMIm][OTf] et [BMP][OTf]. L'utilisation de différentes espèces dopantes, ou de liquides ioniques pendant la synthèse permet donc de faire varier les modules des polymères conducteurs.

1.4 Modulation des propriétés mécaniques de la membrane PSE

En plus du module des électrodes (E_1), le modèle d'Alici (Équation 3) montre que les forces développées par l'actionneur dépendent, dans une moindre mesure, du module (E_2) de la membrane réservoir d'ions (partie 1.1). De plus, dans le cas particulier des actionneurs réalisés au LPPI, des études ont montré la structure interpénétrée des électrodes de PCE et du support d'électrolyte. L'accroissement du module E_2 du PSE peut être une solution à l'augmentation de forces générées lors de l'actionnement. Dans les applications où le PSE est peu sollicité mécaniquement (batteries...), le PEO est souvent utilisé pour ses bonnes propriétés de conducteur ionique lorsqu'il est gonflé d'électrolyte^{15,16}. Cependant, ses faibles propriétés mécaniques le rendent difficilement utilisable dans les applications de type actionneur. Depuis plusieurs années, des RIP à base de PEO ont été synthétisés, notamment au laboratoire LPPI, afin de renforcer mécaniquement la membrane PSE.

Les premières études, réalisées en 2003 au laboratoire LPPI¹⁷, ont porté sur des RIP à base de PEO et d'un réseau de polycarbonate (PC) dans les proportions 80-20. Cette structure RIP a permis un renforcement mécanique du réseau de PEO par le PC. Cependant, à cause du caractère vitreux du PC à température ambiante, cette première génération d'actionneur demeurerait encore très fragile et cassait rapidement lors des tests en actionnement. L'objectif a donc été d'apporter des propriétés d'amortissement au matériau. Pour cela, un élastomère composé d'un réseau uréthane de polybutadiène (PB ; $M_n = 2800 \text{ g.mol}^{-1}$) a été interpénétré avec le réseau PEO¹⁸. Cette matrice a permis d'obtenir des actionneurs pouvant fonctionner à l'air libre pendant un grand nombre de cycles ($3,5.10^6$). Néanmoins, les propriétés mécaniques des RIP restaient insuffisantes pour intégrer les actionneurs dans des dispositifs tels que des systèmes de perception biomimétiques. En 2013, N.Festin¹⁰ a interpénétré un réseau de PEO avec un réseau de caoutchouc nitrile NBR, un élastomère de haute masse molaire ($M_n = 80100 \text{ g.mol}^{-1}$). Le RIP ainsi synthétisé dans les proportions massiques 60-40 a montré une nette augmentation des propriétés mécaniques, en termes

de résistance mécanique, en particulier d'élongation à la rupture (10% pour le PEO contre 150% pour le RIP). Par interpénétration de différents polymères apportant chacun une contribution différente, il est possible de moduler les propriétés d'un matériau, et en particulier d'une membrane PSE à base de PEO.

1.5 Conclusion

La modification des dimensions, que ce soit en longueur ou en épaisseur, permet d'améliorer considérablement les forces mais elle s'accompagne généralement d'une forte diminution de la déformation. L'assemblage de plusieurs actionneurs ne semble pas non plus approprié dans le cas de notre étude. La modification des propriétés du PCE semble alors constituer l'axe de recherche le plus approprié. En modifiant les conditions de synthèses, avec l'utilisation de dopants ou de liquides ioniques, il est possible de moduler les propriétés du polymère, dont le module reste cependant trop faible à cause des phénomènes de plastification. En revanche, au vue des équations d'Alici, les structures RIP des PSE peuvent être adaptées pour agir sur le module des électrodes de PCE. Une multitude de possibilités de réseaux de polymères peuvent alors être envisagées.

2 Stratégie d'approche

Selon le modèle d'Alici la force d'un actionneur dépend essentiellement du module des électrodes. Dans le cadre des actionneurs ioniques, de nombreuses études ont été réalisées au laboratoire LPPI sur l'interpénétration entre le PCE et le PSE^{10,19}. Ce phénomène d'interpénétration rend les propriétés des électrodes de PCE dépendantes de celles du PSE. Cette configuration permet alors d'envisager d'augmenter de manière significative le module d'Young du PSE afin d'augmenter celui des électrodes interpénétrées et influencer sur les performances de l'actionneur.

Le principe de fonctionnement des actionneurs nécessite un réservoir d'ions, donc un polymère facilitant la conduction ionique (de type PEO). Le modèle d'Alici⁸ préconise quant à lui l'utilisation d'un PSE de module d'Young élevé (polymère vitreux). Le PSE pourrait alors se composer de ces deux types de polymère. Cependant, cette configuration a déjà été étudiée dans le cas d'un RIP PEO-PC. Afin d'éviter la fissuration d'un tel réseau, la présence d'un élastomère semble indispensable. Compte tenu des réalisations du laboratoire LPPI, nous envisageons alors d'interpénétrer un réseau de PEO pour ses propriétés de conducteur ionique, un élastomère pour ses propriétés d'amortissement, mais également un réseau d'un polymère vitreux à température ambiante pour augmenter considérablement le module du PSE. Une synergie des propriétés de chaque réseau est ainsi espérée. Par interpénétration avec les électrodes de PCE, une amélioration

des performances en actionnement est attendue, en particulier en termes de force. A notre connaissance, aucun réseau interpénétré de 3 polymères différents n'a été étudié en tant que PSE dans la littérature. L'étude qui va suivre semble donc innovante, en termes de synthèse mais également d'application.

Dans un premier temps, la synthèse du PSE à partir de 3 polymères sera entreprise. Différentes caractérisations morphologiques seront réalisées afin de comprendre l'organisation des phases de polymères au sein du matériau. Enfin, les deux paramètres pertinents vis-à-vis des performances d'actionnement seront étudiés : la conductivité ionique de la membrane et son module d'Young.

Dans un second temps, la synthèse des électrodes de PCE sera réalisée au sein du PSE. L'interpénétration entre le PCE et le PSE sera caractérisée, puis l'influence de la matrice sur le module des électrodes interpénétrées sera étudiée.

Les actionneurs résultants seront ensuite caractérisés électromécaniquement, en particulier la force générée afin de mettre en évidence l'influence du module d'Young du PSE sur les performances en actionnement. Les résultats obtenus seront enfin comparés au modèle théorique.

3 Synthèse et caractérisation des RIP PEO-NBR-PS

3.1 Synthèse de réseaux interpénétrés de 3 polymères : tri-RIP

Comme mentionné précédemment, cette partie vise à synthétiser et caractériser des matériaux combinant les propriétés de trois réseaux de polymères :

- un réseau polaire devant permettre le transport efficace des ions,
- un réseau élastomère devant conférer au matériau final des propriétés d'amortissement et de résistance à la déchirure,
- un réseau vitreux devant favoriser l'augmentation du module d'Young de matériau et *in-fine* des électrodes qui seront interpénétrées.

Ces matériaux combinant trois réseaux interpénétrés de polymères seront appelés dans la suite de cette étude tri-RIP.

3.1.1 Choix et synthèse du RIP hôte

Afin de réaliser le tri-RIP, une combinaison de deux méthodes de synthèse sera utilisée. Dans un premier temps, les deux premiers réseaux PEO et NBR seront synthétisés par la méthode *in-situ* séquentielle selon un protocole et des proportions déjà optimisés par N. Festin au cours de sa thèse au LPPI. Le troisième réseau sera quant à lui incorporé au RIP de référence (PEO-NBR) par la méthode séquencée.

Le réseau PEO a été choisi pour ses propriétés de conducteur ionique en présence d'un électrolyte. Afin d'obtenir une phase continue de PEO nécessaire aux propriétés de conduction ionique, le réseau de PEO est formé le premier. Pour obtenir un important volume libre dans le réseau et ainsi faciliter la mobilité ionique, un réseau à branches pendantes composé de 75 wt% de méthacrylate de poly (éthylène glycol) ou PEGM et 25 wt% de diméthacrylate de poly (éthylène glycol) ou PEGDM (Figure 53) a été utilisé. Le PEGM monofonctionnel constitue les branches pendantes du réseau tandis que le PEGDM difonctionnel joue le rôle de réticulant. L'amorçage radicalaire par la décomposition de 3 % en masse de peroxydicarbonate de dicyclohexyle (PCDH) engendre la copolymérisation radicalaire du PEGM et du PEGDM.

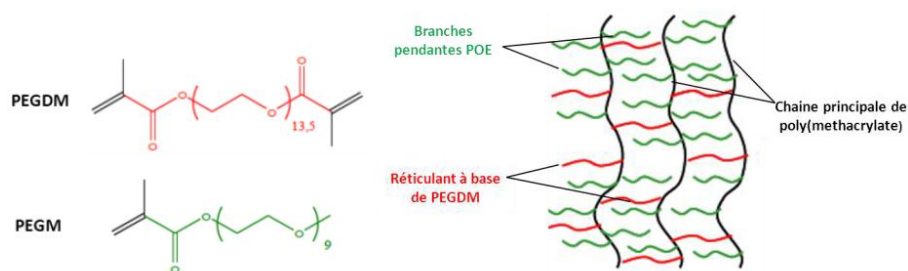


Figure 53: Structure chimique des précurseurs et du réseau PEO à branches pendantes

Le choix de l'élastomère, le second réseau formé, s'est quant à lui porté sur le NBR (Nitrile Butadiene Rubber), un caoutchouc nitrile de masse molaire élevée ($M_n = 80100 \text{ g.mol}^{-1}$) (Figure 54). Cet élastomère est un copolymère acrylonitrile-butadiène dans les proportions massiques 44-56 lui conférant une polarité importante. Cette polarité permet une certaine mobilité des espèces ioniques au sein de l'élastomère²⁰. La formation de ce réseau NBR est obtenue par réticulation à 160°C pendant 30 min suite à la décomposition de 2 % en masse d'un amorceur radicalaire, le peroxyde de dicumyle (DCP).

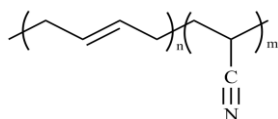


Figure 54: Structure chimique du NBR (80100 g.mol^{-1}), 44% de motifs acrylonitrile

Le réseau de PEO doit être continu afin de maximiser la conductivité ionique, c'est pourquoi il doit être formé le premier. Etant donné que les deux réseaux sont formés par un amorçage radicalaire à des températures très différentes, la voie de synthèse *in-situ* séquentielle a été choisie (Figure 55). Les précurseurs des deux réseaux sont donc solubilisés dans les proportions souhaitées à l'aide d'un solvant, le 1,1,2-trichloroéthane (TCE). Puis les synthèses de chaque réseau sont amorcées successivement. Ainsi, Le réseau PEO est formé en premier (3h 50°C, 1h 80°C), puis le NBR est réticulé (30 minutes à 160°C) (Figure 55) (Partie exp 2.1.3).

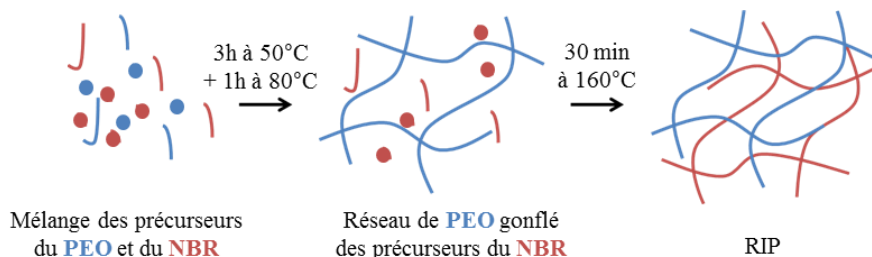


Figure 55: Schéma représentatif de la synthèse *in-situ* séquentielle d'un réseau interpénétré de polymères

Les échantillons transparents sont alors démoulés et séchés sous vide (10^{-2} mbar) à 70°C pendant 3 jours. Le choix des proportions du RIP PEO-NBR a été déterminé par N. Festin pendant sa thèse, et fixé à 60-40. Cette composition a été choisie car le PSE correspondant présentait de bonnes propriétés mécaniques ainsi qu'une conductivité ionique importante. Ce RIP servira de référence pour la suite de l'étude.

3.1.2 Synthèse du RIP PEO-NBR-PS

Afin de renforcer mécaniquement le RIP PEO-NBR servant de référence, et pour obtenir un matériau élastomère avec des propriétés caractéristiques des polymères à haut module, il a été entrepris d'interpénétrer un troisième réseau de polymère vitreux à température ambiante (Figure 56).

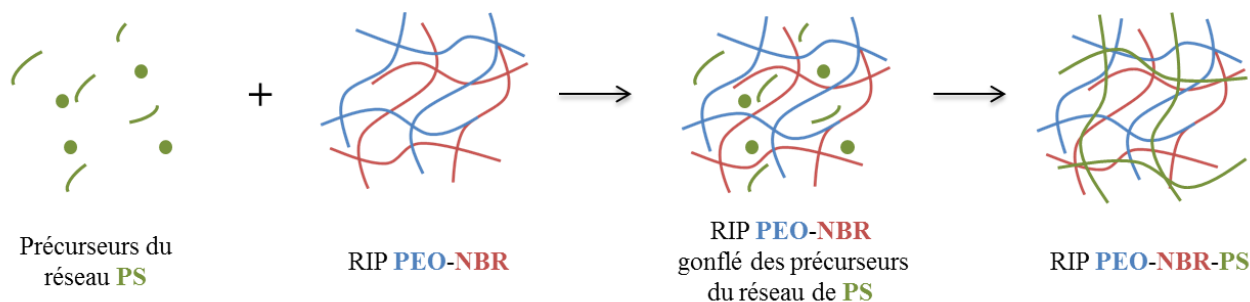


Figure 56 : Schéma représentatif de l'incorporation du 3^{ème} réseau de PS dans le RIP PEO-NBR

La synthèse du troisième réseau a été réalisée selon une méthode séquencée. Ainsi, le RIP est initialement gonflé des précurseurs du troisième réseau et ce dernier est ensuite polymérisé. Différents polymères vitreux ont été envisagés, notamment le polyméthacrylate de méthyle ou PMMA (2,3 GPa à 25°C et T_g de 108°C) et le polystyrène ou PS (3 GPa à 25°C et T_g de 95°C). Pour différentes raisons qui seront développées dans la suite de l'étude, seule l'utilisation du PS comme troisième réseau sera présentée ici. Les principaux résultats concernant le PMMA sont reportés en Annexe 2.4.

Le mélange de précurseurs du réseau PS est composé du monomère styrène, de son réticulant le divinylbenzène (DVB) à hauteur de 5 % en masse et de 3 % d'amorceur radicalaire, l'azobisisobutyronitrile ou AIBN (Figure 57).

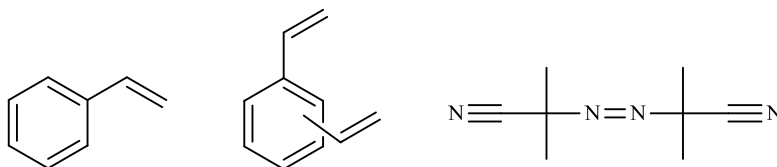


Figure 57 : Structure chimique du styrène, du divinylbenzène et de l'AIBN

L'incorporation du PS est réalisée à partir de films de RIP PEO-NBR 60-40 (partie 3.1.1). La solution de précurseurs (Styrène, 5 % DVB et 3 % AIBN en masse) est alors incorporée aux RIP par gonflement puis polymérisée par traitement thermique. Le taux de gonflement peut être contrôlé de 10 à 120%.

3.1.2.1 Etude cinétique de la formation du réseau PS

Le réseau PS est donc formé au sein d'un RIP PEO/NBR 60/40 déjà décrit et caractérisé précédemment par N.Festin¹⁰. Afin de déterminer la conversion du styrène, un suivi cinétique de la formation du réseau PS a été réalisé par suivi infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Cette technique consiste à suivre *in-situ* l'évolution d'une bande caractéristique du styrène qui disparaît lors de la polymérisation (Partie exp 3.4.1). Ici, la disparition de la bande harmonique à 6135 cm^{-1} , caractéristique de la fonction $\text{CH}_2=\text{CH}-$ du styrène, a été utilisée pour déterminer la conversion en fonction du temps (Équation 6).

Équation 6 : Conversion de la double liaison $\text{CH}_2=\text{CH}-$

$$\alpha = \left(1 - \frac{A_t}{A_0}\right) \times 100$$

avec A_0 et A_t les aires respectives de la bande d'absorption à 6135 cm^{-1} aux instants t_0 et t .

La Figure 58 représente la conversion du styrène au sein du RIP PEO-NBR. Pour comparaison, la cinétique de la polymérisation du styrène en masse est également reportée sur cette même figure.

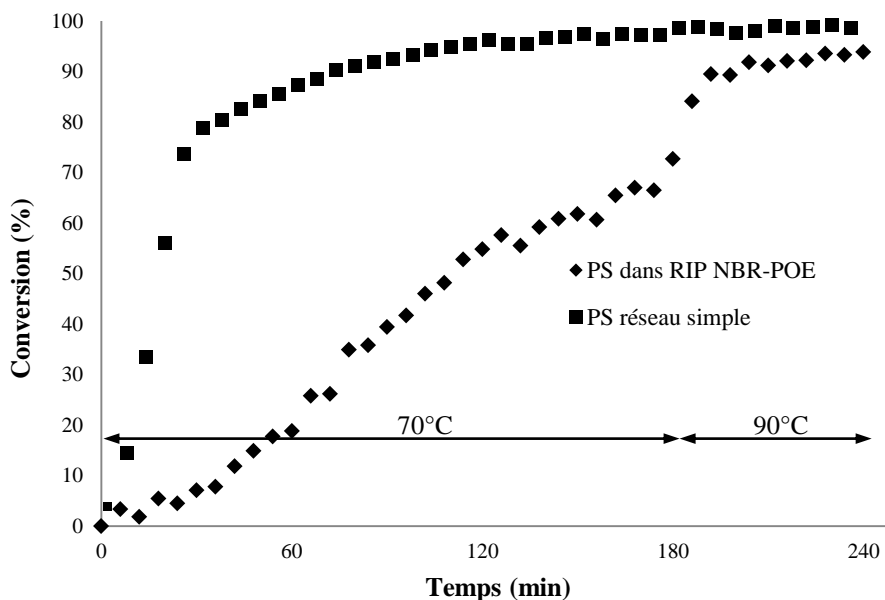


Figure 58 : (■) Cinétique de conversion en fonction du temps du styrène dans le réseau simple et (◆) dans le RIP PEO-NBR 60-40 contenant environ 30% de solution styrénique. Programme thermique de 3h à 70°C et 1h à 90°C.

La température de polymérisation est fixée à 70°C. Avec un taux de conversion de 99%, la polymérisation en masse du styrène est considérée comme complète après un traitement de 3h à 70°C. Trois heures de polymérisation à 70°C dans le RIP PEO-NBR semblent en revanche insuffisantes. Le taux de conversion n'atteint en effet qu'une valeur de 66%. La cinétique de polymérisation est logiquement plus lente car la mobilité des monomères est limitée au sein du RIP PEO-NBR préalablement formé. De plus, la concentration du styrène est beaucoup plus faible que dans le cas de la polymérisation réalisée en masse. L'application d'un post traitement thermique d'une heure à 90°C permet une conversion quasi complète (96%) des monomères styréniques. Ce programme thermique (3h à 70°C et 1h à 90°C) sera donc utilisé pour tous les réseaux PEO-NBR-PS qui seront ultérieurement synthétisés.

3.1.2.2 Contrôle du taux de PS dans le RIP

Dans l'optique de moduler la rigidité du matériau, une large gamme de RIP contenant différentes proportions de PS a été synthétisée. La morphologie, la conductivité ionique ainsi que les propriétés mécaniques pourront alors être comparées. Dans un premier temps, le taux de gonflement en précurseurs du réseau PS et la quantité finale de PS dans le matériau ont été déterminés par pesée et sont reportés en fonction du temps de gonflement sur la Figure 59. Le taux

de gonflement et le taux d'incorporation du PS dans le RIP ont été calculés au moyen des équations en Partie exp 3.5.1.

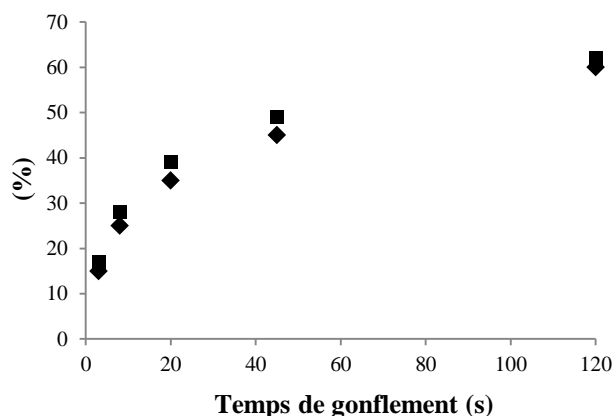


Figure 59 : Evolution du taux de styrène incorporée (■) et de PS formé (◆) dans le RIP PEO-NBR en fonction du temps de gonflement dans la solution de précurseurs du réseau PS

Le taux d'incorporation de la solution de précurseurs dans le RIP PEO-NBR est dépendant du temps d'immersion. La proportion de PS finalement présente dans le RIP est alors très proche du taux d'incorporation en précurseurs. La figure ci-dessus montre que le taux d'incorporation maximum en styrène est de 62%, ce qui permet d'obtenir des RIP contenant au maximum 60% de PS. La composition finale du matériau PEO-NBR-PS obtenu est dans ce cas 24-16-60. Les matériaux obtenus seront en effet notés par la suite PEO-NBR-PS X%, avec x% de PS, 0,6(100-x)% de PEO et 0,4(100-x)% de NBR. De manière générale, pour chacun des RIP, une faible fraction de solution, de l'ordre de 10% au maximum de la quantité introduite, est évaporée durant la polymérisation. Cette évaporation vient notamment de l'étanchéité limitée du moule utilisé et de la volatilité importante du styrène. Néanmoins, le taux de PS dans le RIP peut être finement contrôlé en régulant le taux gonflement en styrène. Les matériaux résultants de ces synthèses ont été utilisés dans la suite de cette étude. La gamme d'échantillons est donc composée de tri-RIP contenant respectivement 0, 15, 25, 35, 45 et 60% de PS.

3.1.2.3 Extraction solide-liquide et taux de greffage

La qualité de réticulation du réseau simple de PS, du RIP PEO/NBR ainsi que des tri-RIP est vérifiée par extraction au Soxhlet pendant 3 jours dans du dichlorométhane.

Le réseau PEO-NBR contient entre 2 et 4% de fractions solubles, ce qui s'explique notamment par la présence de 5 wt% d'additif dans l'élastomère commercial. Une partie des additifs est alors très probablement extraite. En ce qui concerne le réseau simple de PS, le taux d'extractibles est de 2%. Cette valeur est en accord avec le taux de conversion très élevé (99%)

déterminé par FTIR (voir 3.1.2.1). Les réseaux PEO-NBR-PS contiennent des quantités de fractions solubles de l'ordre de 2% à 5%. Cette quantité peut s'expliquer d'une part par la fraction soluble provenant du RIP PEO-NBR, et d'autre part par celle émanant du PS. Ces faibles valeurs permettent de conclure quant à la bonne réticulation du réseau de PS dans le RIP PEO-NBR.

Pendant la polymérisation du styrène, il est possible qu'un co-réseau se forme, c'est à dire qu'un réseau de PS se greffe au réseau de PEO-NBR. En effet, comme dans le cas du PS choc^{21,22}, le PS a tendance à se greffer sur le carbone en alpha de la double liaison de la partie butadiène du NBR (Figure 60). Pour mettre en évidence ce greffage, s'il existe, des échantillons PEO-NBR-PS contenant 25% et 60% de PS ont été préparés en absence du réticulant DVB. En absence de DVB, les taux d'extractibles de ces mêmes matériaux sont de 21% et 38% respectivement. Par différence entre les taux théoriques de PS et les taux d'extractibles, il est alors possible de calculer des taux de greffage en PS de l'ordre de 4% et 22% respectivement. Ce taux de greffage correspondant aux fractions non extraites est donc supposé être du PS linéaire greffé. Plus la quantité de styrène introduite dans le RIP PEO-NBR est importante, plus la probabilité pour que la polymérisation ait lieu sur une extrémité déjà greffée est élevée. Ainsi, le taux de greffage du réseau contenant 60% de PS est 5 fois plus important que celui contenant 25% de PS. Malgré l'existence de phénomènes de greffage de certaines chaînes de PS sur le RIP PEO-NBR préalablement formé, la mesure des taux d'extractibles a permis de conclure quant à une bonne réticulation des réseaux constituant les tri-RIP.

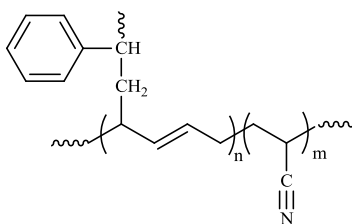


Figure 60 : Schéma de greffage du PS sur NBR²¹

3.1.3 Conclusion de la partie synthèse

Dans cette partie, le styrène a été polymérisé dans une matrice RIP PEO-NBR avec une conversion quasi-totale (99%) à l'aide d'un programme thermique adapté. Il a également été démontré que la proportion en PS dans le RIP était finement contrôlable entre 0% et 60% par le contrôle du gonflement en styrène. L'étude des fractions solubles a permis de conclure quant à une bonne réticulation des réseaux constituant les tri-RIP. Cependant, la présence de lien covalent entre le RIP PEO-NBR et le réseau de PS a été constaté.

3.2 Caractérisations morphologiques des RIP PEO-NBR-PS

Les RIP n'échappent pas au problème de séparation de phases, même si dans ce cas, la taille des domaines de phases séparées peut être faible du fait de la structure enchevêtrée des composants. Les caractérisations morphologiques des matériaux permettent alors d'obtenir des informations importantes sur la taille, la structure et l'organisation de ces différents domaines. Ces différences morphologiques seront notamment utiles dans la compréhension des différentes propriétés macroscopiques.

3.2.1 Gonflement des réseaux simples et du RIP PEO-NBR en monomère styrénique

La localisation du PS dans le RIP PEO-NBR peut conditionner les propriétés du matériau, en particulier les propriétés mécaniques et de conduction ionique apportées respectivement par les phases NBR et le PEO. Une étude de la cinétique de gonflement des réseaux simples PEO et NBR ainsi que du RIP PEO-NBR par la solution de précurseurs (Figure 61) a donc été réalisée pour apporter des informations sur la localisation supposée du PS après polymérisation.

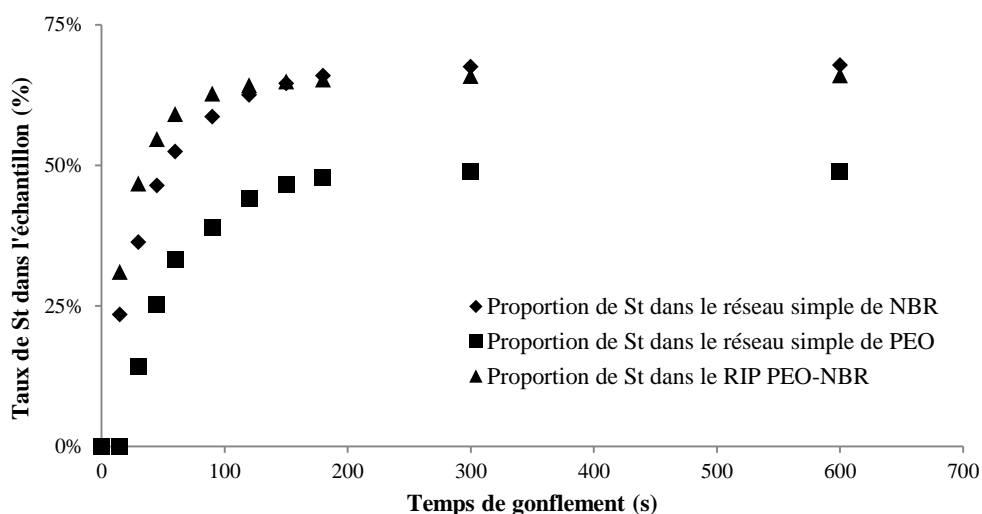


Figure 61 : Cinétiques de gonflement dans le styrène : RIP PEO-NBR (▲), réseaux simples PEO (■) et NBR (◆)

Dans le cas des deux réseaux simples et du RIP, la saturation est atteinte rapidement, au maximum après 300 s. Ceci indique qu'il existe une bonne affinité entre le styrène et les différents réseaux. Le taux de gonflement à saturation en styrène pour le NBR est deux fois supérieur à celui du PEO, respectivement 210 et 96%, ce qui équivaut à des taux d'incorporation respectifs de 68 et 49%. Cependant, malgré le ratio 60-40 en PEO-NBR, le RIP atteint un gonflement proche de celui du NBR. Le taux de gonflement dans le RIP n'est donc pas la simple combinaison des deux réseaux mais résulte d'une synergie. Les études morphologiques et thermomécaniques des RIP

détermineront si cette synergie induit une répartition préférentielle du PS dans l'une des deux phases.

3.2.2 Etudes thermomécaniques

L'étude thermomécanique des matériaux synthétisés est réalisée par analyse mécanique dynamique (DMA). Cette étude a pour but de déterminer la réponse viscoélastique de la matrice hôte PEO-NBR, du réseau simple de PS et des RIP PEO-NBR-PS afin d'accéder aux informations morphologiques des RIP à base de PS.

3.2.2.1 Matrice hôte PEO-NBR et réseau simple de PS

La caractérisation des RIP PEO-NBR 60-40 a été précédemment réalisée par N. Festin lors de son doctorat. Néanmoins les RIP synthétisés au cours de cette étude ont tout de même été caractérisés par DMA, ainsi que le réseau simple de PS. Le module de conservation (E') ainsi que le facteur d'amortissement ($\tan \delta$) du RIP hôte et du réseau de PS sont donc rapportés en Figure 62.

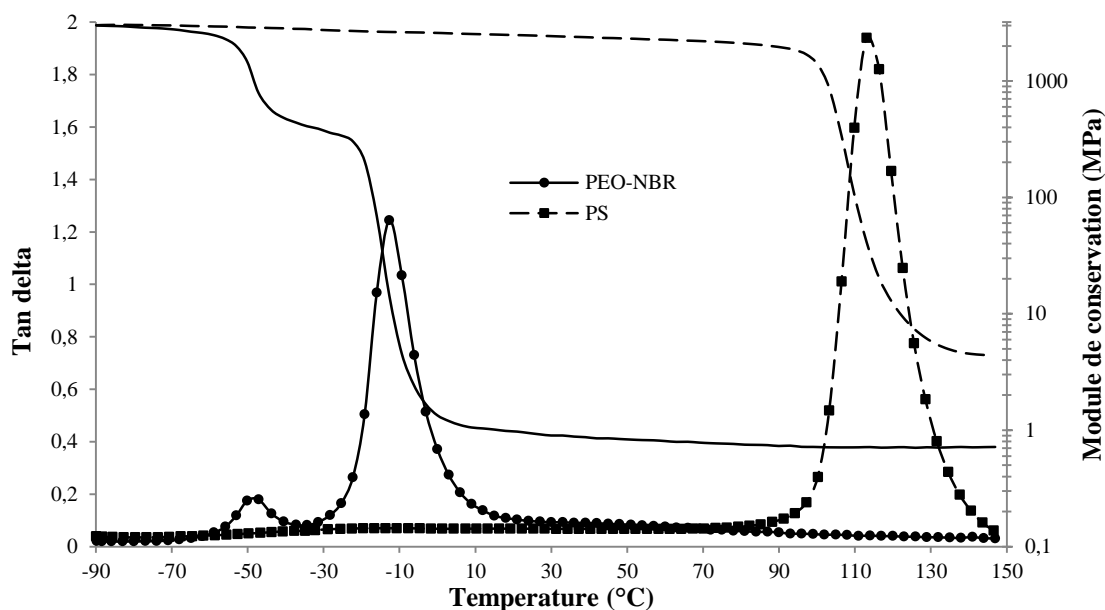


Figure 62 : Module de conservation (MPa) et facteur d'amortissement $\tan \delta$ du RIP PEO-NBR (●) et du réseau simple PS (■) en fonction de la température

Les RIP PEO-NBR 60-40 présentent deux températures de relaxation mécanique T_α bien distinctes. Le matériau PEO-NBR est constitué d'une phase continue riche en NBR (-10°C) et de nodules dispersés riches en PEO (-50°C)¹⁰. Cette séparation de phase est également visible sur la courbe de module de conservation. De -90°C à -50°C, un premier plateau de correspondance à l'état vitreux des 2 réseaux est tout d'abord observé. La première transition se manifeste par une chute du module à -50°C, correspondant à la transition viscoélastique de la phase riche en PEO. A partir de -

10°C, la deuxième chute de module correspond à la relaxation mécanique de la phase riche en NBR.

Concernant le réseau de PS réticulé, une seule T_α est constatée vers 113°C. Jusqu'à 95°C, le PS est à l'état vitreux et présente un module constant. La chute du module de conservation débute ensuite et traduit le phénomène de relaxation mécanique des chaînes de PS. Ces courbes mettent bien en évidence la différence importante de module à température ambiante entre le PS (2,5 GPa) et le PEO-NBR (1 MPa).

3.2.2.2 RIP PEO-NBR-PS

L'analyse thermomécanique des réseaux PEO-NBR-PS pour différentes compositions en PS a été réalisée de -90°C à 150°C. Les évolutions du module de conservation et du facteur d'amortissement en fonction de la température sont respectivement représentées en Figure 63 et en Figure 64. Pour comparaison, le réseau simple de PS ainsi que le RIP PEO-NBR ont été reportés sur les mêmes graphiques. Les valeurs de T_α relevées sur les DMA sont rassemblées dans le Tableau 7.

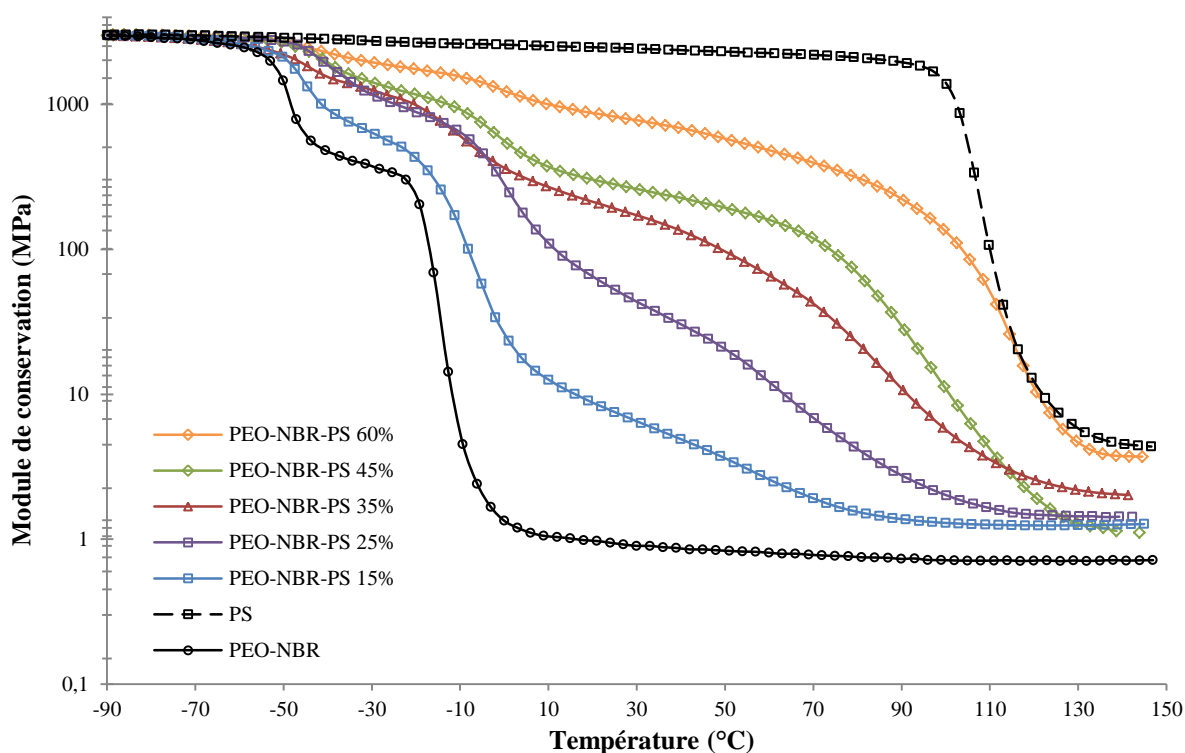


Figure 63 : Modules de conservation des RIP PEO-NBR-PS, du réseau simple PS et du RIP PEO-NBR en fonction de la température

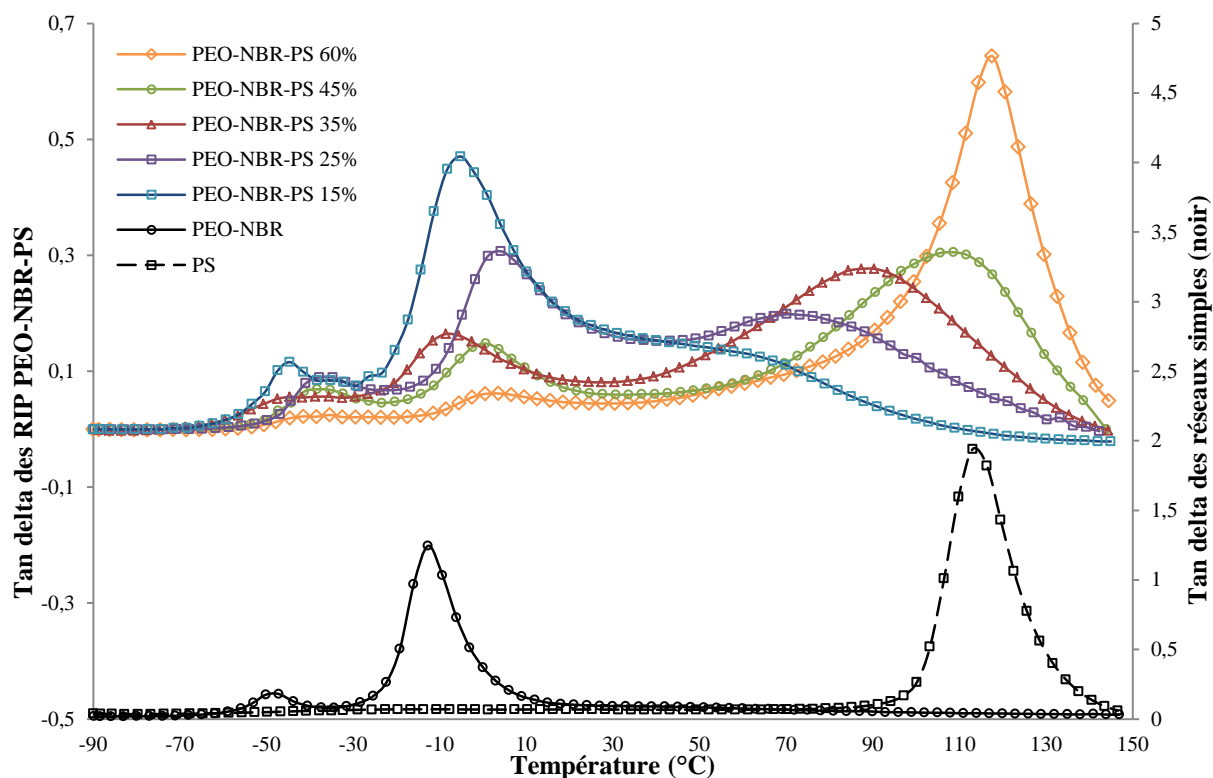


Figure 64 : Facteur d'amortissement ($\tan \delta$) des RIP PEO-NBR-PS, du réseau simple PS et du RIP PEO-NBR en fonction de la température

Tableau 7 : Température de relaxation mécanique (T_a) et module à 25°C ($E_{25^\circ\text{C}}$) des différents réseaux simples et RIP

	T_a du PEO (°C)	T_a du NBR (°C)	T_a du PS (°C)	$E_{25^\circ\text{C}}$ (MPa)
PEO-NBR	-47	-10	/	1
PEO-NBR-PS 15%	-44	-5	60	7
PEO-NBR-PS 25%	-38	3	73	52
PEO-NBR-PS 35%	-44	-4	87	194
PEO-NBR-PS 45%	-38	0	108	265
PEO-NBR-PS 60%	-41	2	117	860
PS	/	/	113	2456

L'étude du module de conservation des différents réseaux à base de PS montre la présence de trois chutes de modules plus ou moins distinctes et d'amplitude variable selon la quantité de PS. Les valeurs de module à T°_{amb} (25°C) repérées sur les courbes augmentent avec la proportion de PS dans le matériau. Les modules au plateau caoutchouteux permettent quant à eux de discuter de la morphologie de chacune des phases. Ces valeurs sont prises sur la partie linéaire après la dernière chute de module. Le module au plateau du réseau contenant 60% de PS est très similaire à celui du réseau simple de PS. Dans ce cas, le PS serait sous forme continue dans le RIP PEO-NBR. Dans le cas des autres réseaux, les modules au plateau (150°C) se situent entre celui du PS simple et celui du RIP PEO-NBR.

L'interpénétration des réseaux est étudiée à l'aide des courbes de $\tan \delta$ en fonction de la température. L'introduction du PS influence clairement les relaxations mécaniques des phases riches en NBR et en PEO. En effet, la relaxation de la phase riche en PS, caractérisée par l'apparition d'un pic de $\tan \delta$ à température élevée, provoque un décalage des pics respectifs du PEO et du NBR vers des températures plus élevées. La valeur de ce décalage est de l'ordre de 2 à 6°C pour le PEO et de 3 à 8°C pour le NBR selon la composition en PS. Les augmentations des T_α du PEO et du NBR peuvent provenir de la diminution de la mobilité de leurs segments de chaînes due aux interactions avec le réseau de PS. Etant donné que le styrène gonfle les deux phases, il polymérisera dans chacune d'elles. Ainsi, le PS sera en interaction avec les deux polymères, et il n'est donc pas surprenant qu'il influe sur les T_α du PEO et du NBR. Cette constatation est en accord avec l'étude de gonflement des réseaux simples par le styrène (3.2.1).

La température de relaxation mécanique du PS augmente avec la proportion de PS, passant de 60°C pour 15% de PS à 117°C pour 60% de PS. Dans un premier temps, nous remarquons que la T_α du réseau simple de PS est plus faible (113°C) que celle du RIP contenant 60% de PS. Ce phénomène peut être expliqué par le confinement plus important des chaînes de PS dans le RIP, qui induit localement une densité de réticulation plus élevée que dans le réseau simple. En 2006²³, un comportement similaire a été reporté dans la littérature, notamment entre le polyisobutène (PIB) et le PS dans un RIP PIB-PS. En effet, les auteurs ont mesuré une T_α du réseau simple de PS de l'ordre de 130°C alors que les RIP PIB-PS contenant plus de 50% de PS montraient des T_α supérieures, jusqu'à 140°C. Dans un second temps, nous observons une T_α du PS plus faible que celle de son réseau simple pour tous les RIP contenant moins de 60% de PS. La présence d'interactions entre le PS et NBR-PEO entraîne logiquement une diminution de la T_α du PS. Ici, entre 15 et 45% de PS, l'augmentation de la T_α du PS montre une diminution des interactions entre le PEO ou le NBR et le PS. De plus, la diminution de la valeur de $\tan \delta$ du PS entre 15 et 60% est un indicateur d'une séparation de phase marquée. A partir de 35% de PS, la séparation de phase dans le RIP est beaucoup plus marquée et un retour à la ligne de base de la courbe de $\tan \delta$ est observé.

Entre 15 et 35% de PS, la présence de trois pics plus ou moins confondus révèle une interpénétration à l'échelle macroscopique²⁴ (>50 nm) qui laisse espérer une synergie des propriétés apportées par chacun des réseaux composant le RIP. En revanche, la DMA des RIP à base de PMMA (Annexe 2.4.2) présente des pics quasi-confondus (notamment à partir de 15% de PMMA), ce qui traduit probablement une interpénétration plus fine.

3.2.2.3 Vérification de la morphologie par modélisation

L'utilisation de modèles théoriques devrait permettre d'approfondir l'analyse des résultats obtenus par DMA, et pourrait apporter des informations supplémentaires sur la morphologie des matériaux. Des modèles théoriques mettant en relation le module d'un système multiphasique avec sa composition et sa morphologie ont été alors utilisés. La plupart de ces théories admettent une adhésion entre les différentes phases. Parmi tous les modèles proposés, seuls les modèles de Kerner²⁵, de Budiansky²⁶, de Davies²⁷ et la loi des mélanges ont été utilisés ici. Le modèle de Kerner décrit le comportement d'une matrice dispersée sous forme d'inclusions sphériques dans une matrice continue. Le modèle de Budiansky prédit également la présence d'une phase dispersée dans une phase continue, mais avec une inversion de phase pour un ratio massique 1 : 1. Dans le cas de Davies, les deux réseaux sont co-continus. Les explications sur le comportement des phases ainsi que les relations permettant la représentation graphique de chacun des modèles ont été reportées en Annexe 2.1. Afin d'appliquer ces modèles, le RIP PEO-NBR a été considéré comme une seule et unique matrice et le réseau de PS comme la seconde.

En connaissant toutes les variables des quatre modèles, les courbes théoriques ainsi que les valeurs expérimentales mesurées pour les RIP PEO-NBR-PS de différentes compositions ont été tracées en Figure 65.

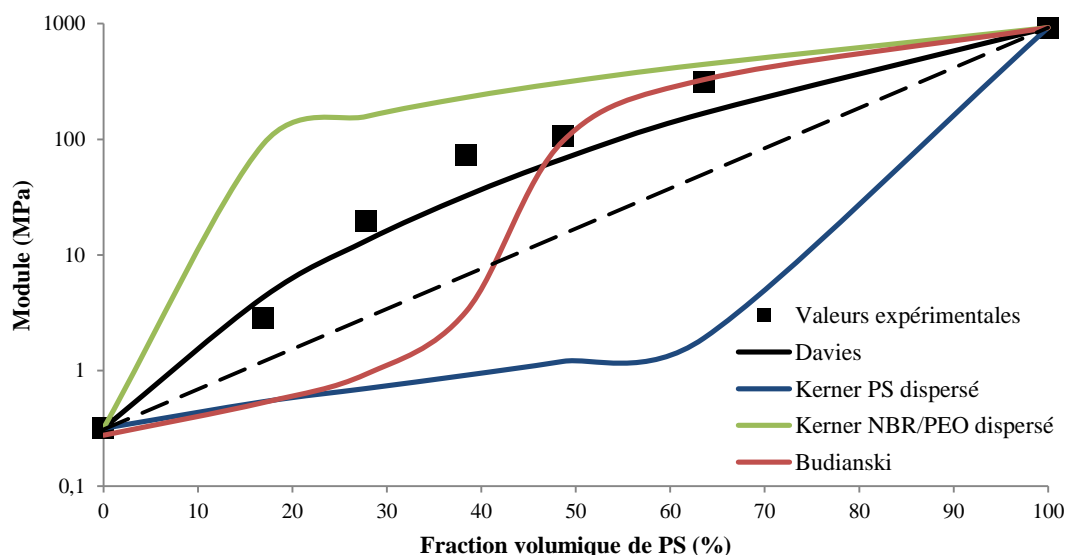


Figure 65 : Modules de cisaillement à 25°C du RIP PEO-NBR-PS en fonction de la fraction volumique en PS dans le matériau, comparés à la loi des mélanges (pointillé), le modèle de Davis (noir), le modèle de Budianski (rouge) ainsi que les limites hautes (vert) et basse (bleu) du modèle de Kerner.

Sans ambiguïté, les valeurs expérimentales des modules des tri-RIP en fonction de la fraction volumique ne sont pas prédites ni par la loi des mélanges, ni par les modèles développés par Kerner ou Budianski. En revanche, elles suivent la même tendance que la courbe tracée selon le

modèle de Davies, et ce dès 15% de PS. Le fait que les valeurs expérimentales ne concordent pas exactement au modèle provient certainement des approximations utilisées dans les calculs. Les valeurs de fractions volumiques ont en effet été calculées à partir des densités de chacun des réseaux et des proportions massiques. D'autre part, pour utiliser les différents modèles, le RIP PEO-NBR a été considéré comme une seule et unique phase continue, ce qui semble incompatible avec la présence de deux pic séparés en DMA. Malgré ces approximations, l'évolution des valeurs expérimentales laisse penser que le matériau PEO-NBR-PS suit le modèle de Davies. La phase de PS est donc très probablement continue pour des compositions comprises entre 15 et 60%. Des analyses microscopiques doivent cependant être réalisées afin de confirmer les conclusions tirées du modèle théorique.

3.2.3 Analyses par microscopie électronique en transmission

Une étude de la morphologie des tri-RIP a été réalisée par microscopie électronique en transmission (MET) afin d'obtenir des renseignements sur les relations entre structure et propriétés. L'utilisation d'un agent de contraste pour différencier au mieux les phases NBR, PEO et PS est nécessaire. Le marquage sélectif des phases est donc réalisé par vaporisation du tétraoxyde d'osmium qui se fixe uniquement sur les doubles liaisons C=C du NBR. Le PEO et le PS ne possédant soit pas de C=C, soit des C=C peu réactives, seul le NBR est marqué. Ainsi, les phases NBR apparaissent en noir sur les images MET et les phases PEO et PS en blanc. La Figure 66 montre les images MET des matériaux PEO-NBR-PS de compositions différentes en PS : 0, 25, 35 et 45%.

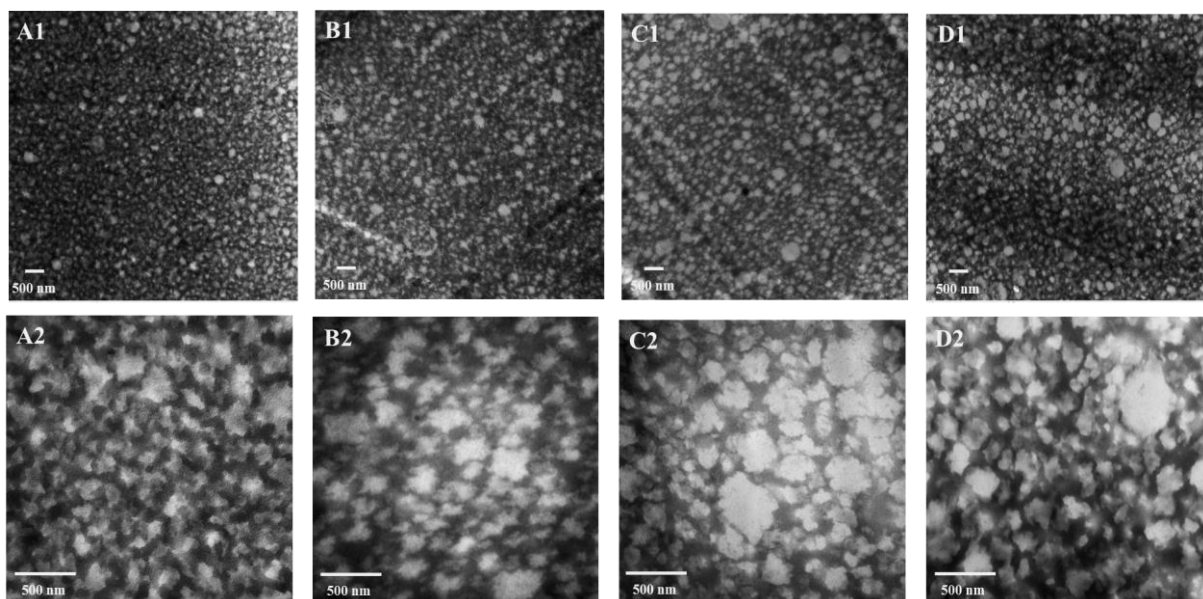


Figure 66 : Images de microscopie électronique en transmission des RIP PEO-NBR-PS contenant respectivement 0% de PS (A), 25% (B), 35% (C) et 45% (D). Images X1 = $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$, Images X2 = $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$

L'image A1 du RIP PEO-NBR 60-40 révèle clairement la nature biphasique du matériau. En effet, sur la totalité de l'échantillon, des nodules de PEO (en blanc) sont dispersés dans une phase continue de NBR (en noir). L'image A2 montre également des domaines de PEO allant d'environ 100 à 300 nm, qui témoigne de l'interpénétration relative décrite en DMA. Ces domaines semblent occuper une majorité de l'espace, ce qui est cohérent avec les proportions de chacun des réseaux (60-40). La formation du PEO précédant celle du NBR, il était attendu une phase continue de PEO dans laquelle des nodules de NBR auraient été dispersés. Cependant, il semble que le PEO polymérise sous forme de microgels dans une phase continue de NBR. Il a en revanche été démontré que ces nodules de PEO percolent pour cette proportion (PEO/NBR 60/40) conduisant à un matériau co-continu¹⁰.

Concernant les RIP PEO-NBR-PS, les images de MET (images de B à D) montrent des morphologies très similaires à celle du RIP PEO-NBR. En effet, malgré la présence d'une proportion importante de PS (jusqu'à 45%, image D), la structure semble toujours se composer de nodules dispersés dans une phase continue. Une augmentation modérée et peu significative de la taille des domaines est tout de même relevée lorsque la quantité de PS augmente. Cependant, il n'y a pas réellement de changement de morphologie en présence de PS. Le PS devant apparaître en blanc, il semble difficile de confirmer sa localisation par MET. Le fait qu'il n'y ait pas d'important changement dans la taille des domaines pourrait signifier que le PS est présent dans les deux phases.

3.2.4 Analyses des tri-RIP par microscopie à force atomique

La MET n'a pas permis de conclure quant à la localisation du PS dans le RIP. Une étude complémentaire de microscopie à force atomique (AFM) a alors été réalisée sur les différents échantillons. L'AFM permet non seulement de visualiser la topographie d'un échantillon, mais il est également possible de recueillir des informations sur les propriétés mécaniques des matériaux et notamment le module d'Young local en surface. Les échantillons ont donc été cryo-ultracoupés en tranches de 50nm d'épaisseur afin d'obtenir des informations caractéristiques dans la masse du matériau et non à sa surface.

La Figure 67 représente les images de topographie des RIP de compositions différentes en PS (de 25 à 45%) sur une surface de $25\mu\text{m}^2$ ($5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$) et de $4\mu\text{m}^2$ ($2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$).

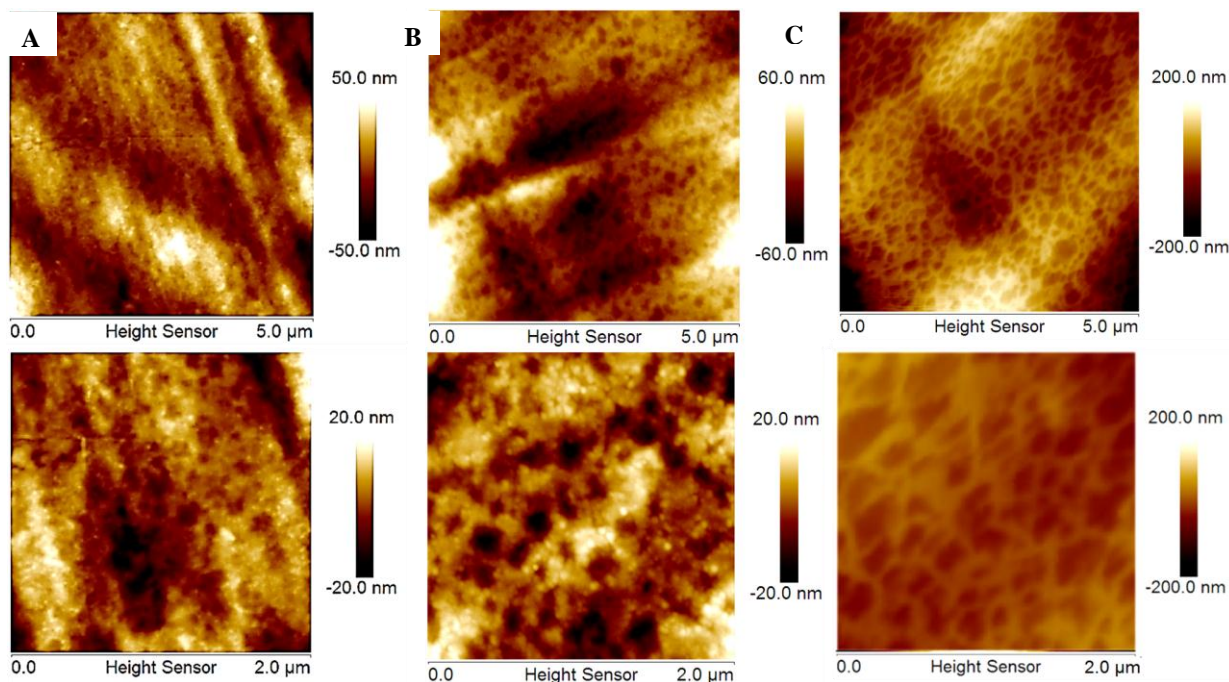


Figure 67 : Images de topographie des RIP PEO-NBR-PS en fonction de la composition en PS : (A) 25%, (B) 35% et (C) 45% sur une surface de $25\mu\text{m}^2$ et de $4\mu\text{m}^2$

En topographie, du fait des tranches régulières obtenues par cryo-ultracoupe, une surface parfaitement plane était attendue. Cependant, pour tous les RIP de compositions différentes en PS, les images de topographie montrent la présence de cavités de 50 à 150 nm de profondeur dispersées dans une phase continue. Le diamètre des domaines oscille entre 100 et 500 nm et semble augmenter légèrement lorsque le taux de PS augmente. En comparant avec les images de MET de la Figure 66, la taille et la forme des domaines sont très similaires. La morphologie du RIP étant confirmée, la phase de nodules dispersés correspond donc à la phase riche en PEO tandis que la phase continue est la phase riche en NBR. L'affaissement des zones riches en PEO observé sur l'ensemble des échantillons et symbolisé par des zones sombres, est relevé sur les images de topographie et sera expliqué ultérieurement. Il est à noter que les échantillons PEO-NBR synthétisés sans PS présentent une morphologie similaire (Annexe 2.2), cohérente également avec les images de TEM. Néanmoins, les surfaces obtenues après cryo-ultracoupe sont plus rugueuses, sans doute en raison de la faible rigidité de ces matériaux.

La localisation du PS dans les différentes phases ne peut être déterminée via le mode topographique, c'est pourquoi la réponse du matériau à une sollicitation mécanique a été étudiée. Les forces appliquées sont constantes en tout point de l'échantillon, et le module local du matériau est alors mesuré grâce au mode « PeakForce Tapping » de l'AFM. La Figure 68 représente la cartographie des modules d'Young des différents RIP à base de PS.

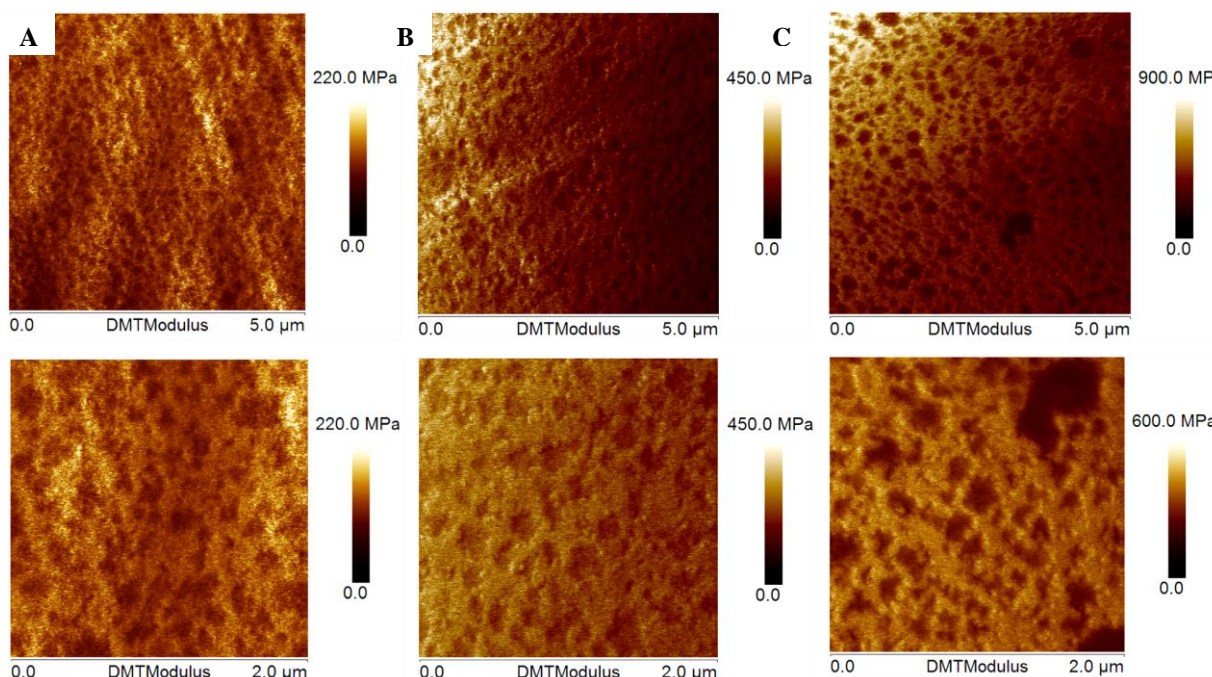


Figure 68 : Images représentant les modules des RIP PEO-NBR-PS en fonction de la composition en PS : (A) 25%, (B) 35% et (C) 45% sur une surface de $25\mu\text{m}^2$ et de $4\mu\text{m}^2$

L'image du RIP PEO-NBR n'a pas été présentée ici car les gammes de rigidité atteintes par les différentes pointes ne sont pas adaptées aux faibles modules du RIP ne contenant pas de PS. Quelle que soit la fraction en PS, des domaines de module plus faible (zones sombres) que la phase continue (zones plus claires) sont détectés. Ces zones correspondent en tout point aux domaines observés en topographie. Par analogie, les zones continues riches en NBR ont des modules plus importants que les nodules riches en PEO. Le module plus faible de la phase riche en PEO peut alors expliquer l'affaissement des domaines correspondants observés en topographie. En effet, lors de l'étape de cryo-ultracoupe, une contraction des zones les moins rigides peut avoir lieu et provoquer leur affaissement. Malgré tout, les gammes de module des deux zones semblent assez proches. En revanche, une augmentation importante des modules moyens est observée lorsque la fraction en PS augmente (de 100 à 700 MPa en passant de 25 à 45% de PS).

Afin d'analyser plus précisément les images, la distribution des modules a été étudiée en fonction du taux de PS dans le RIP. L'analyse fait apparaître un pic asymétrique correspondant à un module moyen qui augmente avec la fraction en PS. Une déconvolution de ce pic asymétrique à l'aide d'une fonction gaussienne permet de révéler deux pics de module très proches, le plus faible correspondant à la phase dispersée riche en PEO et le plus élevé à la phase continue riche en NBR (Figure 69).

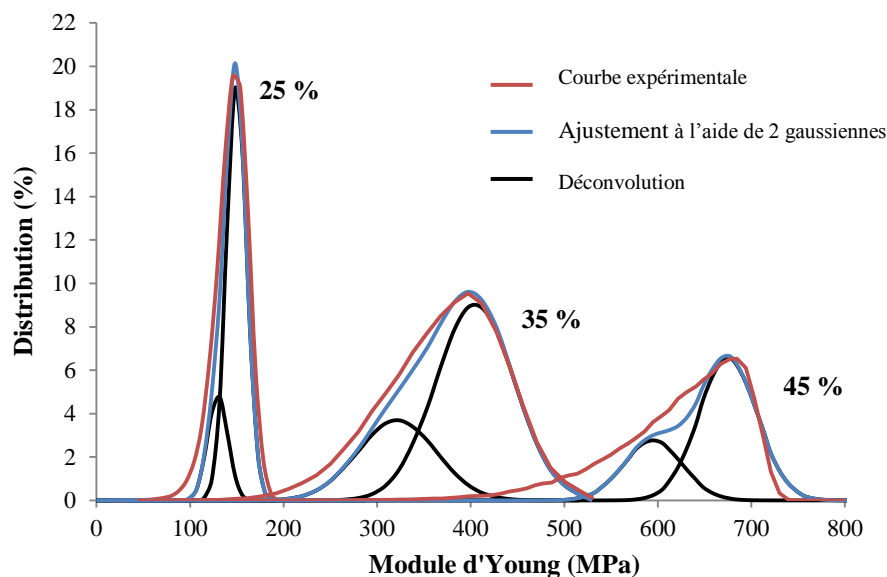


Figure 69 : Déconvolution à l'aide d'une gaussienne des courbes de distribution de module en fonction du taux de PS dans les RIP PEO-NBR-PS (0 à 45%)

Ainsi, deux gammes de modules très proches sont visibles pour les RIP PEO-NBR-PS 25% (131 et 155 MPa), 35% (323 et 397 MPa), 45% (595 et 675 MPa). Le module de chacune des phases étant bien supérieur à celui du NBR et du PEO (autour de 1 MPa et 10MPa respectivement¹⁰), la présence de PS dans les deux phases est confirmée. L'augmentation de la proportion en PS dans le RIP permet d'augmenter le module des deux phases de façon significative. Cependant, les modules des nodules riches en PEO restent légèrement plus faibles que ceux de la phase riche en NBR, ce qui signifie que cette dernière contient une plus grande proportion de PS. Le taux de gonflement du réseau simple de NBR, plus important que celui du PEO, pouvait également prédire ce résultat (3.2.1). L'incorporation du PS dans les deux phases distinctes, et plus majoritairement dans la phase NBR, peut jouer un rôle important dans le renforcement mécanique du matériau sans trop atténuer la conductivité ionique assurée par la phase PEO. Néanmoins, la déconvolution du pic correspondant au RIP contenant 45% de PS est assez éloignée de la courbe expérimentale et laisse à penser qu'un troisième pic pourrait être pris en compte (en dessous de 600 MPa). En plus des phases PEO-PS et NBR-PS, il est probable qu'une phase de PS pur soit présente à partir d'une quantité élevée de PS (45%) dans le matériau. Cette constatation est en accord avec les résultats obtenus en DMA qui indiquaient aussi une séparation de phase plus marquée avec l'augmentation de la proportion en PS.

3.2.5 Etude de la morphologie par incorporation d'un sel de Lithium

Dans le cadre d'une application actionneur, la matrice support d'électrolyte doit présenter de bonnes propriétés mécaniques mais également une conductivité ionique importante. La phase PEO, qui par sa polarité permet la mobilité des ions, doit être continue dans le matériau. Cependant, les

études morphologiques ci-dessus ont montré que le PEO était présent sous forme de nodules dans le tri-RIP et en interaction avec le PS. L'influence éventuelle du PS sur la percolation de ces nodules, mais également sur la conductivité ionique apportée par la phase PEO a donc été étudiée. La conductivité ionique en présence de sel de lithium a été mesurée en fonction de la température. Cette étude permet d'obtenir des informations sur la morphologie des RIP mais également sur l'affinité entre le PS et le PEO.

3.2.5.1 Incorporation du sel de Lithium

L'utilisation d'une solution électrolytique aqueuse gonflant spécifiquement la phase PEO permet d'obtenir des informations sur la continuité de cette phase. En effet, cette approche permet d'introduire le sel de lithium uniquement dans la phase PEO continue et accessible au gonflement, c'est-à-dire celle responsable de la conductivité ionique. Les domaines de PEO non continus seront en effet non accessibles au gonflement dans la solution électrolytique aqueuse car ils seront isolés dans la phase NBR continue et hydrophobe. Les RIP sont ensuite séchés sous vide à 50°C en présence d'un desséchant (P_2O_5) pour éliminer toute trace d'eau résiduelle. L'absence d'eau a été vérifiée par analyse calorimétrique différentielle (DSC), sur laquelle une évaporation d'eau aurait engendrée un endotherme. La Figure 70 montre alors le taux d'incorporation de sel de lithium en fonction du taux de PS dans le RIP. Le rapport entre le nombre de mole de $LiClO_4$ et de motifs oxyde d'éthylène (n_{LiClO_4} / n_{OE}) a également été calculé dans chaque cas à l'aide de l'équation présentée en partie exp 3.5.6. A noter que si pour tous les échantillons les domaines de PEO sont accessibles, alors ce rapport est constant³⁰.

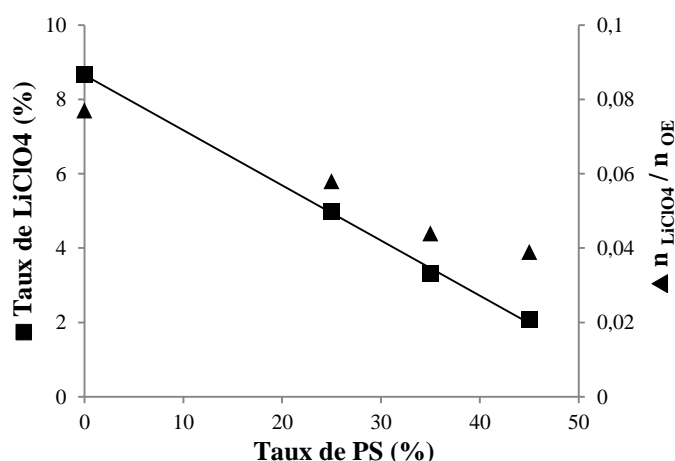


Figure 70 : (■) Taux d'incorporation de perchlorate de lithium en fonction du taux de PS dans le RIP
(▲) ratio nombre de moles de sel / nombre de moles oxyde d'éthylène

Dans un premier temps, nous observons que le taux d'incorporation en sel de lithium est inversement proportionnel au taux de PS dans le RIP. En effet, la variation suit une décroissance linéaire ($R^2 > 0.998$). Le NBR et le PS ne gonflent pas dans l'eau, seuls les nodules de PEO peuvent gonfler. La quantité relative de PEO dans le RIP diminue avec l'augmentation de la proportion de PS, ce qui réduit le gonflement en eau et donc le pourcentage de sel incorporé.

Dans un second temps, il est intéressant de constater que la valeur du rapport ($n_{\text{LiClO}_4} / n_{\text{OE}}$) diminue quand la quantité de sel dans le RIP diminue. Une quantité de 14% de sel a pu être incorporée par N. Festin³⁰ dans le réseau simple et continu de PEO, équivalant alors à un rapport $n_{\text{LiClO}_4} / n_{\text{OE}}$ de 0,095. L'accessibilité de LiClO_4 diminue avec l'augmentation du taux de PS dans le RIP. La pseudo-continuité de la phase PEO est alors diminuée en introduisant le PS.

3.2.5.2 Conductivité ionique en présence de sel de Lithium

La conductivité des échantillons séchés contenant les sels de lithium est alors déterminée tous les 10°C entre 25°C et 125°C, par spectroscopie d'impédance électrochimique. Les conductivités des PSE en fonction de $1000/T$ sont alors reportées en Annexe 2.3. Pour chacun des RIP, l'amélioration de la mobilité ionique due à l'augmentation de la température entraîne une augmentation d'un facteur 100 de la conductivité ionique (de 25 à 125°C). Au passage de la transition vitreuse du PS, les chaînes de PS recouvrent leur mobilité, et donnent à leur tour plus de liberté aux chaînes de PEO. La quantité de sel de lithium incorporée, qui diminue avec le taux de PS, influence également la conductivité, avec des valeurs de $8,0 \cdot 10^{-7}$, $1,8 \cdot 10^{-7}$, $1,2 \cdot 10^{-7}$ et $1,0 \cdot 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ mesurées à 25°C pour des RIP contenant respectivement 0, 25, 35 et 45% de PS.

3.2.5.3 Etude des paramètres VTF

Généralement, l'allure de la courbe de conductivité ionique en fonction de l'inverse de la température donne des indications sur la mobilité des charges. Pour les PSE, la conductivité ionique est soit dépendante, soit indépendante de la mobilité des chaînes de polymère support d'électrolyte. Quand la mobilité des charges dépend de la mobilité des chaînes, la conductivité ionique suit la relation de Vogel-Tamman-Fulcher (VTF), sinon elle suit la loi d'Arrhenius ($\sigma = f(1000/T)$ est alors linéaire) (Équation 7). Les courbes « $\sigma = f(1000/T)$ » reportées en annexe indiquent sans ambiguïté que la variation de la conductivité ionique en fonction de l'inverse de la température n'est linéaire pour aucun échantillon. Le modèle VTF doit être envisagé pour expliquer la variation de la conductivité en fonction de la température.

Équation 7 : Equation de Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) et d'Arrhenius

$$\sigma = A \exp\left(\frac{-B}{T-T_0}\right) \quad \sigma = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

où A est une constante relative au nombre d'ions intervenants dans la conduction, B est une constante relative à une pseudo-énergie d'activation de la conduction ionique, T_0 est une température de référence, considérée comme une température idéale où l'entropie de configuration devient zéro, fixée en général à 50 K en dessous de la T_g du polymère hôte. Afin d'étudier les différents paramètres de l'équation VTF pour chacun des échantillons, le logarithme de la conductivité ionique a été représenté en fonction de $1000 / (T-T_0)$ (Figure 71). Etant donné que les matériaux présentent chacun 3 T_g , la T_g globale du matériau a été fixée -50°C ou 223 K (T_g la plus basse, celle du PEO) pour tous les réseaux. Les plages de température grisées représentent les zones de relaxation mécanique du PS et ont été déterminée préalablement par DMA.

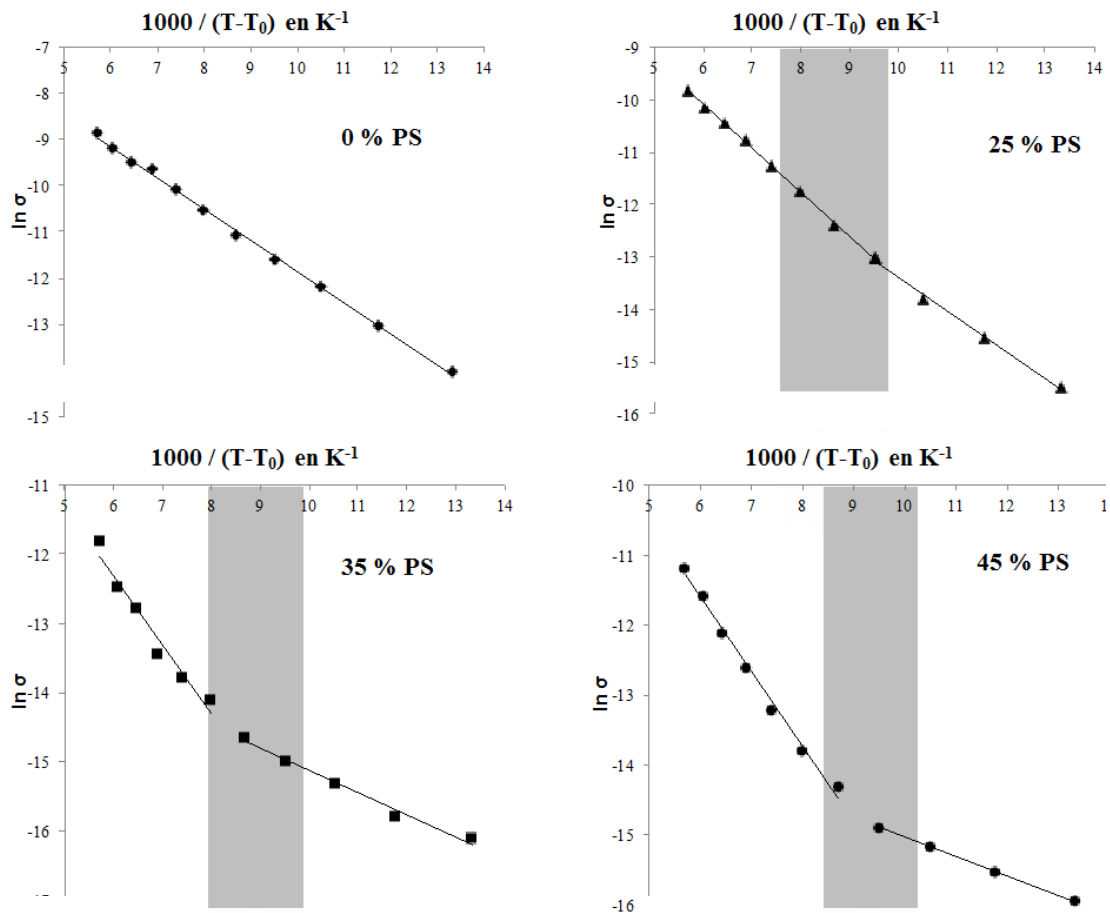


Figure 71 : Conductivité ionique en fonction de $1000/(T-T_0)$ selon la relation de VTF pour différentes compositions en PS : (♦) 0%, (▲) 25%, (■) 35% et (●) 45%. Droites de tendance au voisinage de la T_g du PS, $T_0 = 173$ K. Les zones grisées correspondent à la zone de transition vitreuse du RIP

Seul le RIP PEO/NBR/LiClO₄ suit la loi VTF dans la plage de température étudiée. Dans le cas des tri-RIP, il est nécessaire de considérer deux plages différentes de température (avant et après la transition vitreuse du PS) pour avoir une évolution linéaire de la conductivité en fonction de la température selon la loi VTF. Le RIP présente alors un comportement différent selon l'état physique du PS. Les valeurs des paramètres VTF, à des températures inférieures et supérieures à la T_g du PS dans les tri-RIP, sont reportées dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Paramètres de l'équation de VTF avant et après la T_g du PS

	T < T _g du PS			T > T _g du PS		
	A (S.cm ⁻²)	B (K)	R ²	A (S.cm ⁻¹)	B (K)	R ²
0 % PS	5,9.10 ⁻³	670	0,998	/	/	/
25 % PS	9,6.10 ⁻⁴	640	0,997	6,7.10 ⁻³	840	0,999
35 % PS	4,9.10 ⁻⁶	280	0,999	5,7.10 ⁻³	1070	0,991
45 % PS	6,7.10 ⁻⁶	320	0,985	1,7.10 ⁻³	990	0,956

Tout d'abord, on remarque que les valeurs de R² sont quasiment toutes supérieures à 0.99, ce qui signifie que la conductivité pour chaque échantillon en fonction de la température suit un comportement VTF, que ce soit avant ou après le passage de la T_g du PS.

En comparant les différents échantillons, une diminution des valeurs de A est observée lorsque la proportion en PS augmente. L'augmentation de la quantité de PS entraîne logiquement une diminution de la proportion de PEO et de la quantité de sel présent dans l'échantillon. Le nombre de porteurs de charges est ainsi réduit. Pour un même échantillon, quelle que soit la quantité de PS, une augmentation de la valeur de A est observée après le passage de la transition vitreuse du PS. Les études morphologiques ont montré l'existence d'une phase interpénétrée PEO-PS, cependant on suppose qu'il existe également une phase contenant principalement du PEO. Quand le PS est sous forme vitreux, seuls les ions contenus dans la phase PEO du RIP participent à la conduction. La contribution des ions de la phase PEO-PS est certainement très faible. Le PEO et le PS étant en interactions, le passage de la T_g du PS redonne de la mobilité au système et augmente le nombre d'ions disponibles. Bien qu'il soit difficile de comparer les valeurs de A, la nette augmentation après T_g signifie que la quantité d'ions présents dans la phase PEO-PS est beaucoup plus importante que dans la phase PEO. La phase PEO s'amenuise donc au dépend de la phase PEO-PS lorsque la proportion de PS dans le RIP augmente. Ceci se traduit également par une augmentation du ΔA ($A_{T < T_g} - A_{T > T_g}$) avec la proportion de PS.

Le paramètre B représente quant à lui l'énergie d'activation nécessaire à la conduction, donc à la dissociation du sel disponible. Il est connu que l'ion lithium se complexe avec les motifs OE, ce qui permet d'améliorer la dissociation du sel²⁸. A une température inférieure à la T_g du PS, seuls les ions dans la phase PEO sont disponibles et participent à la conduction. Le sel est alors facilement accessible et dissociable, ce qui se traduit par un paramètre B faible. Pour une température supérieure de la T_g du PS, les ions dans la phase PEO/PS sont accessibles et participent également à la conduction. La présence de PS dans la phase PEO peut potentiellement perturber la complexation des unités d'oxyde d'éthylène avec le Li, donc gêner la dissociation du sel. Le PS étant apolaire, il empêche le déplacement des ions et réduit la conductivité ionique. Ainsi, après la T_g, la présence de PS dans la phase PEO explique l'augmentation de la pseudo énergie d'activation B.

La présence de deux comportements VTF a mis en évidence l'existence d'une petite phase continue riche en PEO et d'une grande phase PEO dans laquelle du PS était interpénétré. En effet, des comportements différents en termes d'énergie de dissociation de sel et de disponibilité ont été décrits selon la quantité et l'état du PS.

3.3 Propriétés de conduction ionique des RIP gonflés d'EMITFSI

Les liquides ioniques sont très souvent utilisés en tant qu'électrolyte dans les EAP ioniques car ils possèdent de nombreux avantages. Le plus important d'entre eux est leur non volatilité, ce qui permet d'éviter une diminution des propriétés d'actionnement. En effet, une évaporation de l'électrolyte (ou du solvant associé) au cours du temps engendrerait une perte de conductivité ionique néfaste à l'actionnement. Le liquide ionique utilisé dans toute la suite de l'étude sera le 1-éthyl-3-méthyl-imidazolium bis (trifluorométhanesulfonyl) imide (EMITFSI) (Figure 72). La conductivité ionique d'EMITFSI à 25°C est mesurée expérimentalement à $9,28.10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$. Cette partie sera donc consacrée à l'étude de la conductivité ionique des différents RIP contenant EMITFSI à saturation en fonction de la composition en PS.

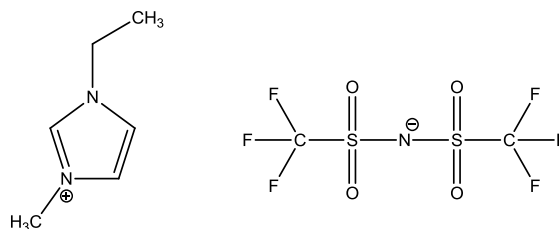


Figure 72 : Structure chimique du 1-éthyl-3-méthyl-imidazolium bis (trifluorométhanesulfonyl) imide (EMITFSI)

A température ambiante, les liquides ioniques jouent deux rôles : celui d'électrolyte et de solvant vecteur. Les propriétés de conduction ionique sont donc directement dépendantes de la

proportion de liquide ionique incorporée. Les matériaux avec une teneur de 0% à 100% de PS ont été gonflé à température ambiante dans EMITFSI jusqu'à atteindre la saturation. La Figure 73 présente d'une part le taux de gonflement en EMITFSI en fonction du taux de PS dans le RIP, et d'autre part la conductivité ionique à 25°C du RIP gonflé. La conductivité ionique a été étudiée par spectroscopie d'impédance électrochimique (Partie exp 3.2.1)

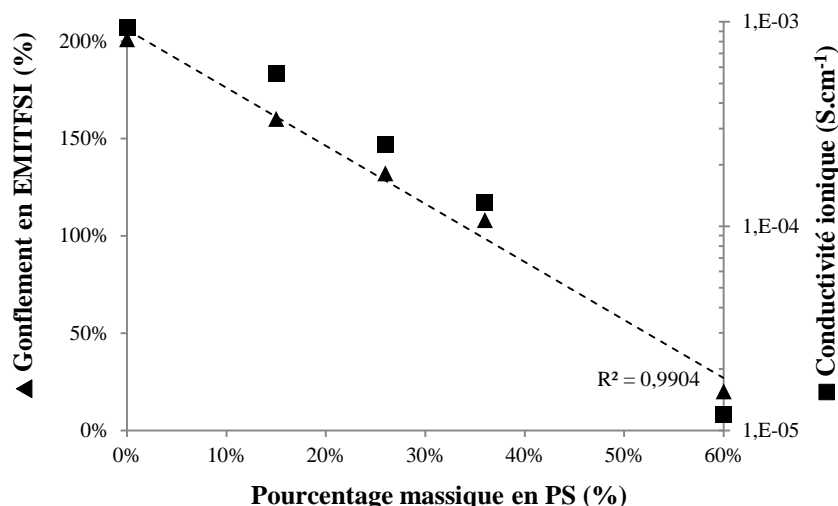


Figure 73 : Taux de gonflement en EMITFSI et conductivité ionique des RIP en fonction du taux de PS

Le RIP PEO-NBR présente un taux de gonflement de l'ordre de 200%. Il est également important de noter que le réseau simple de PS ne gonfle pas dans le liquide ionique, même après une période d'immersion supérieure à un mois. De plus, Watanabe et al²⁹ ont montré l'absence d'affinité entre EMITFSI et le PS. Ainsi, dans le cas des tri-RIP, on note une diminution du taux de gonflement avec la quantité de PS dans le réseau. L'absorption en EMITFSI n'est que de 20% pour une composition de 60% de PS dans le RIP, et atteint 160% lorsque le taux de PS est de 15%. De plus, l'augmentation de la rigidité du matériau par un PS vitreux et réticulé est un obstacle au gonflement par l'électrolyte. Le gonflement en EMITFSI suit alors une décroissance linéaire en fonction du taux de PS dans le RIP ($R^2 > 0,99$).

Le RIP PEO-NBR gonflé à 200% en EMITFSI présente une valeur de conductivité de l'ordre de celle du liquide ionique pur ($1,0 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ contre $9,23 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ à 25°C). Ces propriétés de conduction sont comparables à celles d'un gel électrolytique. En ce qui concerne la conductivité ionique des tri-RIP dans EMITFSI, l'incorporation du PS entraîne logiquement une diminution de la conductivité ionique. En effet, le gonflement en EMITFSI étant plus faible, la proportion en sel incorporé et donc en porteur de charges est diminuée et suit une décroissance exponentielle. Les valeurs diminuent de $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ (200% de gonflement) à $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ (20%) pour des proportions respectives de 0% et 60% en PS. De plus, la conductivité ionique étant

apportée par EMITFSI dans la phase PEO, le PS présent dans cette phase limite considérablement l'incorporation et la mobilité des ions.

L'interpénétration du réseau de PS avec le RIP PEO-NBR limite non seulement le taux de gonflement mais décuple également les temps d'incorporation. En effet, le RIP PEO-NBR gonfle en quelques heures pour atteindre la saturation en électrolyte, alors qu'il faut plusieurs jours au RIP PEO-NBR-PS 60%. Cette réduction de la capacité de gonflement est due à la morphologie co-continue du réseau de PS qui, ne gonflant pas dans le liquide ionique, agit alors comme un squelette et empêche le gonflement du matériau.

Afin de confirmer cette explication, les RIP PEO-NBR-PMMA ont été gonflés jusqu'à saturation en EMITFSI. Contrairement au cas du PS, et même si le réseau simple de PMMA ne gonfle pas à température ambiante dans EMITFSI, l'interpénétration fine avec la phase PEO permet le gonflement de l'échantillon dans le liquide ionique. Ainsi, le taux de gonflement et la conductivité ionique d'un RIP avec 55% de PMMA atteignent respectivement 140% et $10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ (Annexe 2.4.3) et la saturation est complète en seulement 24h. De plus, il existe une compatibilité importante entre le PMMA et EMITFSI qui accentue la capacité de gonflement du RIP. En effet, Watanabe et al²⁹ ont montré la possibilité de polymériser le MMA sans solvant en présence d'EMITFSI, contrairement au PS. L'interpénétration fine du PMMA et du PEO ainsi que la forte compatibilité avec EMITFSI ne permet pas au PMMA de jouer le rôle de « squelette » du tri-RIP.

3.4 Caractérisations mécaniques des RIP PEO-NBR-PS

L'incorporation du réseau de PS laisse espérer une augmentation globale du module du RIP. Le module d'Young des échantillons a été déterminé par essais de traction. Afin d'évaluer l'apport du PS aux propriétés mécaniques du matériau dans une configuration proche de l'application recherchée, les échantillons non gonflés et gonflés de différents électrolytes à saturation ont été étudiés.

3.4.1 Tri-RIP non gonflés et gonflés de liquide ionique EMITFSI

L'influence de la proportion de PS sur le module d'Young des Tri-RIP a été étudiée par des essais de traction. Ces mesures ont été effectuées respectivement sur les RIP non gonflés et gonflés à saturation de liquide ionique EMITFSI (Figure 74).

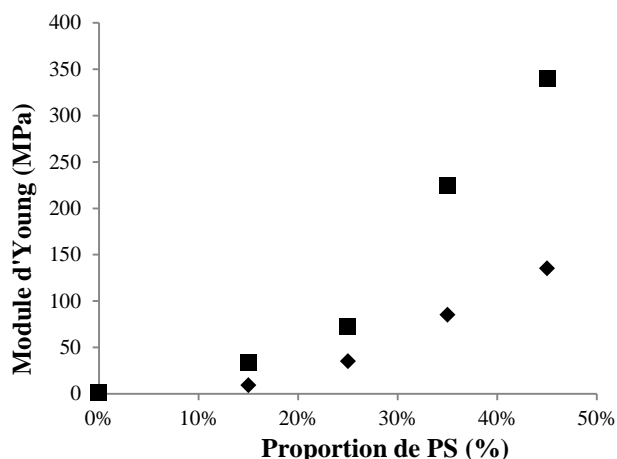


Figure 74 : Modules d'Young non gonflé (◆) et gonflé d'EMITFSI (■) en fonction de la proportion en PS dans le RIP

A température ambiante, le réseau PEO-NBR présente un module de Young faible (1,2 MPa) tandis que le réseau simple de PS possède un module très élevé de 2300 MPa, typique d'un polymère vitreux. Dans un premier temps, l'étude des RIP non gonflés montre une augmentation importante du module d'Young du matériau lorsque la proportion en PS augmente, passant de 1,2 MPa sans PS jusqu'à 340 MPa pour 45% de PS.

Dans un second temps, que ce soit gonflé ou non de liquide ionique, le RIP PEO-NBR montre un module d'environ 1 MPa. En revanche, une nette augmentation du module des tri-RIP gonflés est mesurée lorsque le taux de PS augmente (jusqu'à 135 MPa pour 45% de PS). Cette augmentation de module s'explique d'une part par la quantité de PS présente mais également par la diminution du taux de gonflement de la membrane (partie 3.3). Cependant, la présence de liquide ionique induit également une baisse du module, de 72 à 35 MPa par exemple pour le tri-RIP contenant 25% de PS. Cette diminution commence à être très importante à partir de 35% de PS (225 à 85 MPa).

En parallèle, une étude sur les RIP contenant du PMMA (RIP PEO-NBR-PMMA) a montré une interpénétration fine du PMMA avec le RIP PEO-NBR (Annexe 2.4.2). Bien que le réseau simple de PMMA ne gonfle pas dans le liquide ionique, cette bonne interpénétration ainsi que l'affinité PMMA/EMITFSI engendre le gonflement de la phase PMMA. Un taux de gonflement très élevé de 140% est par exemple relevé pour le tri-RIP contenant 55% de PMMA. En présence de ce même tri-RIP dont la phase PMMA est gonflée de liquide ionique, une chute du module du matériau de 1,1 GPa à seulement 7 MPa est mesurée (Annexe 2.4.3). Comme dans le cas du PS, il faut donc éviter une trop bonne interpénétration pour conserver l'augmentation de module en présence d'électrolyte. L'importance de la solvation ou non du troisième réseau par l'électrolyte conditionne alors les propriétés mécaniques du Tri-RIP.

3.4.2 Influence de la nature de l'électrolyte

L'influence sur les propriétés mécaniques de l'incorporation de différents électrolytes dans les RIP à base de PS a donc été étudiée. Les tests de traction ont seulement été effectués sur les RIP contenant 25% de PS gonflés à saturation de 120 à 130% d'électrolyte. Cette quantité de PS a été choisie car elle autorise un gonflement important tout en présentant des propriétés mécaniques intéressantes dans EMITFSI (35 MPa). Les modules d'Young mesurés dans différents électrolytes sont rapportés dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Modules d'Young des RIP PEO-NBR et PEO-NBR-PS 25% en fonction de l'électrolyte

	E (PEO-NBR) en MPa	E (PEO-NBR-PS 25%) en MPa
Non gonflé	1	72
EMITFSI	1	35
LiClO₄-CP	1	5
LiClO₄-H₂O	1	34
LiTFSI-H₂O	1	34

Quel que soit l'électrolyte utilisé, les modules d'Young des RIP PEO-NBR sont tous de l'ordre de 1 MPa. La présence de PS dans le matériau a en revanche une influence différente sur le module selon l'électrolyte incorporé.

En absence de solvant, l'échantillon présente un module de 72 MPa. En introduisant un électrolyte aqueux, LiClO₄-H₂O ou LiTFSI-H₂O, une diminution du module à 34 MPa est observée. Quel que soit le sel de Lithium, ces électrolytes aqueux sont des bons solvants du PEO et des non-solvants du PS et du NBR. Par conséquent, ils ne gonflent que la phase PEO. EMITFSI est connu pour avoir de très faibles interactions avec le PS et une bonne affinité avec les polymères possédant des groupements polaires (NBR et PEO). Le module est alors mesuré à 35 MPa, et est équivalent à celui déterminé pour les solvants aqueux. En conclusion, tant que la partie riche en PS n'a aucune interaction avec l'électrolyte, la diminution de module restera limitée. La plastification ou non du NBR par l'électrolyte ne semble pas être un critère déterminant pour l'obtention de modules élevés.

Une chute importante de module est observée lorsque le tri-RIP est gonflé de l'électrolyte LiClO₄-CP (de 72 MPa à 5 MPa). Cette perte de propriété mécanique provient de la plastification du PS dans le RIP par le CP. Cette plastification réduit drastiquement la contribution mécanique du PS dans le RIP. Afin de garder un module d'Young important tout en gardant une bonne conductivité ionique, l'électrolyte doit donc gonfler sélectivement le partenaire PEO sans interagir avec le PS.

3.5 Etude complémentaire : incorporation sélective du PS

Une étude complémentaire démontrant les nombreuses possibilités de synthèse autorisées par la structure RIP a été réalisée et est rapidement discutée ici. Afin d'augmenter les propriétés mécaniques du matériau sans diminuer sa conductivité ionique, il a été envisagé d'introduire le PS seulement dans la phase riche en NBR. Ainsi, il est possible d'éviter de figer la phase riche en PEO, gouvernant la conductivité ionique. Cette étude, détaillée en Annexe 2.5, a permis de montrer qu'il était possible d'introduire le PS à hauteur de 43% dans le RIP de façon sélective. L'étude morphologique (DMA, TEM et AFM) a effectivement démontré qu'en jouant sur les conditions de synthèse, il était possible de localiser principalement la polymérisation du styrène au sein de la phase NBR. Ainsi, cette incorporation sélective du PS induit une combinaison de bonnes propriétés mécaniques au sein du matériau gonflé ou non, et d'une conductivité ionique élevée.

3.6 Conclusion et choix de la proportion de PS optimale

Afin d'améliorer les forces générées par un actionneur tri-couche, une étude de modélisation réalisée par Alici et al⁸ a révélé que le module du PCE tenait un rôle essentiel. Cependant, dans le cas des actionneurs à base de RIP où le PCE est interpénétré à la matrice PSE, ce module est également dépendant du module de cette matrice. Notre étude s'est donc portée sur l'augmentation du module de ce PSE. Nous avons donc montré qu'il était envisageable d'interpénétrer un troisième réseau de polymère à haut module (PS) dans un RIP préalablement formé. Il a été démontré que la quantité de PS introduite était finement contrôlable. Après optimisation des conditions de synthèse de ces réseaux, l'interpénétration des phases et la localisation préférentielle du PS ont été observées par diverses méthodes de caractérisation. Ces matériaux possèdent des modules d'Young plus élevés tout en conservant une conductivité ionique suffisante.

Pour la suite de l'étude et dans l'objectif d'élaborer des actionneurs, une seule proportion de PS a dû être choisie. Concernant le choix de cette proportion de PS à incorporer dans le RIP PEO-NBR, les critères suivants ont été retenus :

- Les modules d'Young des tri-RIP. Le module pour les matériaux en présence d'électrolyte doit être suffisamment important pour avoir une répercussion sur le module des électrodes de PCE. A partir de 25% de PS, les matrices conservent un module d'Young important même après gonflement dans divers électrolytes.
- La conductivité ionique. Cette valeur est également un paramètre essentiel, et doit être également supérieures à de 10^{-4} S.cm⁻¹ pour observer un actionnement significatif. Jusqu'à 25% de PS, la conductivité ionique semble suffisamment élevée ($2,5 \cdot 10^{-4}$ S.cm⁻¹),

contrairement aux échantillons contenant plus de 35% de PS qui s'avèrent donc inappropriés pour l'application visée (de 10^{-4} à 10^{-5} S.cm⁻¹).

Afin de comparer les performances en actionnement avec un RIP sans PS, les taux de gonflement des deux matrices doivent être comparables. Etant donné que le RIP PEO-NBR atteint un gonflement en liquide ionique de 120 à 130%, le RIP PEO-NBR-PS doit pouvoir atteindre un taux de gonflement au moins égal à 120%. Or, au-dessus de 25% de PS, les taux de gonflement ne dépassent pas 110%. Les échantillons contenant plus de 25% de PS ne seront donc pas étudiés dans la suite de ce travail. La proportion de 25% de PS semble présenter un bon compromis entre souplesse, rigidité, conductivité ionique, temps et taux de gonflement. L'échantillon PEO-NBR-PS 45-30-25 sera donc retenu pour le reste de l'étude.

4 Synthèse et caractérisations des semi-RIP PEO-NBR-PS-PEDOT

Dans cette partie, des RIP conducteurs seront réalisés à partir des matrices hôtes PEO-NBR-PS 25% obtenues dans la partie précédente. Le but de cette étude sera d'introduire une quantité de PCE similaire à celle incorporée dans les matériaux conducteurs PEO-NBR-PEDOT de référence. Afin de vérifier l'apport du PS dans les RIP sur les performances en actionnement, la quantité de PEDOT doit en effet être identique. L'objectif est donc d'avoir un contrôle précis de la quantité de PCE et de sa dispersion dans la matrice en modulant les conditions de synthèse du semi-RIP conducteur. Les semi-RIP conducteurs seront ensuite caractérisés par mesure de résistance électrique, par MEB-EDX et par tests de traction et d'actionnement. Le terme « semi-RIP » est utilisé ici pour faire référence aux électrodes de PCE qui ne sont pas déposées en surface du matériau mais interpénétrées sur une certaine épaisseur.

4.1 Synthèse des semi-RIP PEO-NBR-PS-PEDOT

Des semi-RIP conducteur (semi-RIPC) ont été réalisés au laboratoire LPPI par le N. Festin au cours de ses travaux de thèse à partir de RIP PEO-NBR. Un polymère linéaire, conducteur électronique, le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT), a été incorporé dans la matrice hôte de manière à obtenir une architecture tri-couche. Les semi-RIPCs exposés dans la suite de l'étude présentent cette même architecture à la différence que la matrice hôte comporte également un réseau de PS dans le but d'améliorer les forces développées par les actionneurs.

La synthèse du PEDOT dans le tri-RIP sera effectuée de la même façon que dans le cas des RIP PEO-NBR¹⁰. Les différentes étapes de cette synthèse sont schématisées en Figure 75.

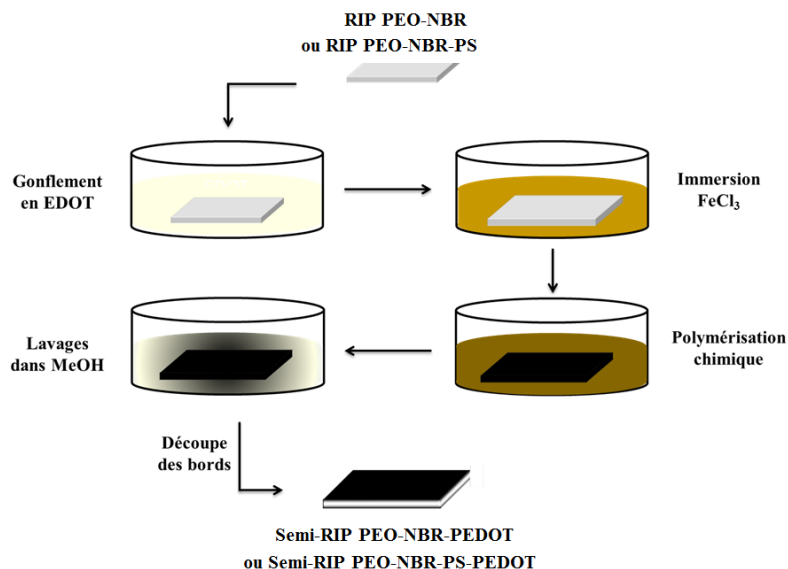


Figure 75 : Schéma des étapes de synthèse des semi-RIP conducteurs avec et sans PS

La première étape consiste au gonflement de la matrice hôte PEO-NBR ou PEO-NBR-PS par le monomère EDOT. Le gonflement est effectué par immersion à température ambiante jusqu'à l'obtention du taux de gonflement souhaité. Quelques minutes d'attente sont nécessaires pour laisser l'EDOT diffuser de façon homogène dans l'échantillon. La matrice ainsi gonflée est immergée pendant un temps donné dans une solution aqueuse oxydante de chlorure ferrique (FeCl_3) à $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Le FeCl_3 permet la polymérisation oxydante de l'EDOT dans la matrice selon la réaction décrite en Figure 76.

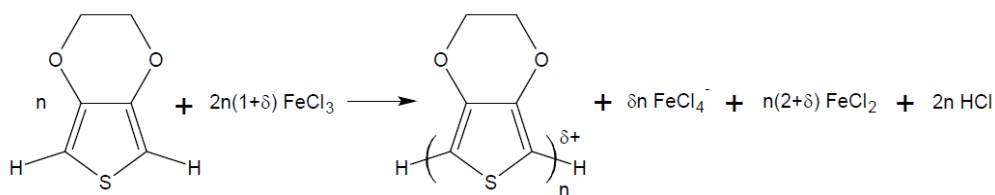


Figure 76 : Polymérisation chimique oxydante de l'EDOT dans le chlorure ferrique FeCl_3

Le taux ainsi que la répartition du PEDOT dans la matrice hôte sont dépendants de deux phénomènes opposés. D'une part, un phénomène d'absorption de la solution oxydante dans la matrice gonflée, et d'autre part la désorption de l'EDOT contenu dans la matrice vers la solution oxydante (Figure 77). Ces deux phénomènes ont lieu simultanément, ce qui conduit à une dispersion inhomogène du PEDOT dans l'épaisseur de la matrice. Un gradient de PCE est en effet créé avec une plus forte concentration au niveau des bords et une absence au cœur du matériau. Ce gradient est notamment dû à la faible solubilité de l'EDOT dans l'eau ($10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) qui favorise la rencontre des réactifs proche de la surface du matériau³⁰. Une fois la polymérisation terminée, les

bords de l'échantillon sont découpés afin de séparer les électrodes et d'obtenir une structure pseudo-tricouche. Par lavages successifs dans le méthanol, les résidus d'EDOT et de FeCl_3 n'ayant pas réagi sont ensuite éliminés.

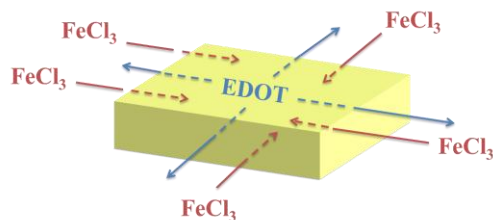


Figure 77 : schéma représentatif de la rencontre des réactifs au sein de la matrice hôte

Dans le cas de notre étude, et afin de pouvoir comparer les échantillons avec et sans PS, nous avons décidé de fixer une même quantité de PEDOT. Une quantité de 22% de PCE a été choisie comme suite aux résultats obtenus avec les RIP PEO-NBR-PEDOT¹⁰. Pour obtenir de tels matériaux, le taux de gonflement en EDOT de la matrice hôte est fixé à 150%, pour un temps de polymérisation dans la solution aqueuse de chlorure ferrique (FeCl_3 à $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$) de 20h à 25°C .

La cinétique de gonflement en EDOT du RIP PEO-NBR-PS (25%) est différente de celle du RIP PEO-NBR. Le temps de gonflement nécessaire à l'insertion de 150% d'EDOT en présence de PS est d'environ 5 minutes contre à peine 1 min 30 secondes sans PS. L'EDOT ne gonflant pas le réseau PS, la phase de gonflement du RIP par immersion est ralentie par ce manque d'affinité. Pour la même raison, une phase d'attente de 15 min est nécessaire à l'homogénéisation de l'EDOT dans la matrice. L'étape de polymérisation de 20h à 25°C suivie des lavages successifs au MeOH permet d'obtenir un échantillon noir caractéristique de la présence de PEDOT. La Figure 78 montre également que l'échantillon reste flexible.

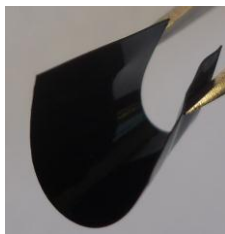


Figure 78 : Photographie de l'échantillon PEO-NBR-PS (25%)-PEDOT polymérisé 20h à 25°C

L'analyse élémentaire des échantillons a été réalisée afin de déterminer les quantités de soufre présentes dans les matériaux conducteurs, avec ou sans PS. Le soufre étant présent uniquement dans le motif de répétition du PCE, il peut être considéré comme la signature chimique du PEDOT et sa quantification permet d'en déduire la teneur en PEDOT dans le matériau (Partie

exp 3.5.4). Dans les deux cas, les mesures par analyse élémentaire ont révélé des taux de soufre de 5% ce qui correspond à un pourcentage massique de 22% en PEDOT. L'analyse élémentaire permet ainsi de démontrer que pour les deux matrices hôtes utilisées, la cinétique de polymérisation oxydante de l'EDOT au sein de la matrice PEO-NBR n'est pas influencée par la présence ou non de PS. Il sera ainsi possible de comparer les performances en actionnement des semi-RIP conducteurs et de conclure quant à l'apport du PS.

4.2 Caractérisations des semi-RIP PEO-NBR-PS-PEDOT

4.2.1 Répartition du PEDOT dans le RIP : MEB-EDX

La répartition du PEDOT dans le matériau PEO-NBR-PS-PEDOT a été évaluée par des mesures de résistance électronique. Les résistances de surface et d'épaisseur de 15 Ω et 250 Ω montrent respectivement une continuité du PEDOT en surface et une faible percolation dans l'épaisseur. Afin de localiser plus précisément le PEDOT une analyse MEB couplée à la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie de l'élément soufre a été réalisée sur la tranche de l'échantillon (Figure 79).

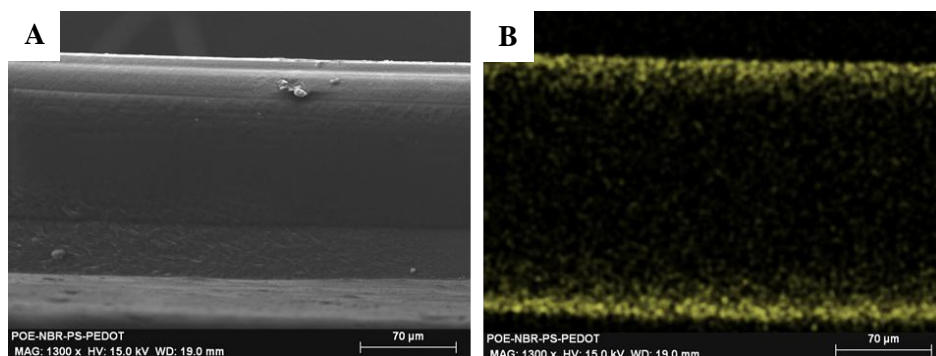


Figure 79 : Images MEB (A) et cartographie du soufre (B) de la tranche de l'échantillon PEO-NBR-PS-PEDOT (22%)

La présence de deux zones plus claires de part et d'autre de l'échantillon est observée sur l'image MEB. Ces zones quasi-symétriques représentent les électrodes de polymère conducteur. La cartographie du soufre, élément seulement présent dans les motifs de répétitions du PEDOT, permet de valider cette observation. En effet, le soufre représenté en jaune est bien présent de façon symétrique. Une petite quantité de PEDOT semble également se trouver dans l'épaisseur de la matrice, ce qui peut expliquer la résistance en épaisseur relativement peu élevée.

En combinant les informations fournies par la cartographie (MEB-EDX) et la teneur massique en soufre (analyse élémentaire), le profil de la concentration massique locale de PEDOT dans l'épaisseur de l'échantillon peut être tracé (calcul en Partie exp 3.5.5). La Figure 80 montre la

concentration massique en PCE dans l'épaisseur des échantillons PEO-NBR-PEDOT et PEO-NBR-PS-PEDOT pour une même proportion de PEDOT (22%).

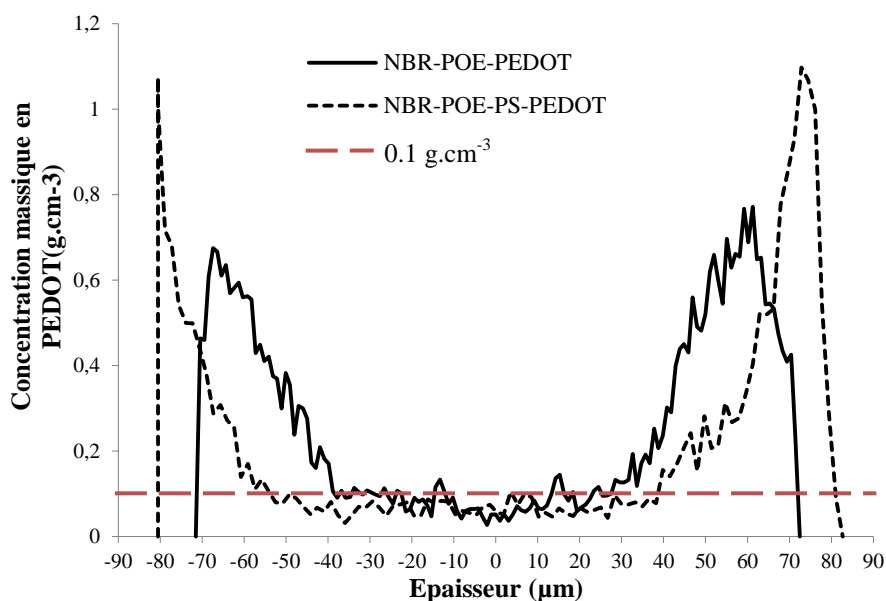


Figure 80 : Profils de concentration massique de PEDOT incorporé en fonction de la présence ou non de PS, et valeur limite à laquelle on considère que le PEDOT participe à l'actionnement

Les concentrations massiques maximales en PEDOT des deux électrodes sont approximativement de $1,1 \text{ g.cm}^{-3}$ avec PS contre $0,8 \text{ g.cm}^{-3}$ sans PS. En comparant les deux échantillons, on note que la présence de PS permet d'obtenir des électrodes de PEDOT plus fines et plus concentrées en PCE que sans PS. Dans les deux cas, une légère percolation dans l'épaisseur est observée. La concentration massique n'est jamais nulle mais atteint une valeur de l'ordre de $0,1 \text{ g.cm}^{-3}$. Afin de mesurer les épaisseurs de polymère conducteur participant à l'actionnement en présence et en absence de PS, on considère cette valeur de $0,1 \text{ g.cm}^{-3}$ comme valeur seuil. On considère alors que pour des concentrations inférieures, le PEDOT n'est pas impliqué dans le processus d'actionnement. Les épaisseurs de PEDOT sont donc respectivement de $46 \mu\text{m}$ sans PS contre $44 \mu\text{m}$ avec PS. En revanche, les valeurs d'épaisseur de PCE à mi-hauteur avec et sans PS sont très différentes et valent respectivement 10 et $25 \mu\text{m}$. Ces valeurs à mi-hauteur donnent accès à davantage de renseignements sur la répartition du PCE, qui est localisée plus près de la surface pour l'échantillon avec PS. Cette différence de répartition dans l'échantillon peut s'expliquer par le gonflement en eau plus lent de la matrice avec le PS lors de la polymérisation de l'EDOT. Par conséquent, en présence de PS, la polymérisation a majoritairement lieu proche de la surface de l'échantillon.

4.2.2 Propriétés mécaniques des semi-RIP PEO-NBR-PS-PEDOT

La matrice hôte PEO-NBR-PS possédant une rigidité supérieure à la matrice PEO-NBR, l'interpénétration du PEDOT laisse espérer une répercussion sur les propriétés du matériau PEO-NBR-PS-PEDOT. Dans cette partie, l'étude portera essentiellement sur l'apport du PS sur le module d'Young du RIP et des électrodes de PCE.

4.2.2.1 Modules d'Young des semi-RIP conducteurs non gonflés et gonflés

Les tests de traction ont été effectués sur tous les semi-RIP conducteurs non gonflés et gonflés de différents électrolytes. Tous les échantillons étudiés possèdent la même quantité de PEDOT (22%) et les taux de gonflement en électrolytes sont équivalents et de l'ordre de 120 à 130%. Les modules des échantillons avec et sans PS, gonflés ou non d'électrolytes, sont reportés dans le Tableau 10.

Tableau 10 : Modules d'Young des RIP avec/sans PS et avec/sans PEDOT gonflés (de 120 à 130%) ou non d'électrolyte

	Sans PEDOT		Avec PEDOT	
E (MPa)	PEO-NBR	PEO-NBR-PS	PEO-NBR-PEDOT	PEO- NBR-PS-PEDOT
Non gonflé	1	72	74	240
EMITFSI	1	35	30	90
LiClO₄-H₂O 1M	1	34	55	91
LiTFSI-H₂O 1M	1	34	49	90
LiClO₄-CP 1M	1	5	45	51

Les propriétés mécaniques des échantillons sans PEDOT ont déjà été étudiées en partie 3.4.2 et insérées ici pour rappel (colonne 2 et 3). La présence de 25 % de PS permet l'augmentation du module du matériau de 1 à 35 MPa en présence d'électrolyte (EMITFSI et sels de lithium dans l'eau). La plastification du PS par le carbonate de propylène a également été constatée par la très faible augmentation du module (de 1 à 5 MPa).

L'incorporation du PEDOT a pour influence d'augmenter le module des matériaux PEO-NBR (colonne 2 et 4). Quel que soit l'électrolyte incorporé dans l'échantillon, la présence de PCE permet d'augmenter le module du matériau (de 1 à 30 MPa pour EMITFSI par exemple).

Le PS et le PEDOT permettent donc d'obtenir des matériaux de modules plus élevés. Les modules des semi-RIP conducteurs en absence ou en présence de PS ont alors été comparés en fonction de l'électrolyte (colonne 4 et 5). Dans les semi-RIP conducteurs gonflés d'EMITFSI ou

d'électrolytes aqueux, la présence de PS permet d'augmenter le module jusqu'à environ 90 MPa. En revanche, la plastification du PS par le CP est confirmée malgré la présence du PCE. En effet, seul l'apport du PEDOT permet d'augmenter le module (de 5 à 51 MPa), alors que le PS n'a que très peu d'incidence sur les propriétés mécaniques (de 45 à 51 MPa). La présence de PS apporte bien la rigidité souhaitée, que ce soit avec ou sans PEDOT, et dans tous les électrolytes ne plastifiant pas le PS.

Si on s'intéresse plus précisément aux semi-RIP conducteurs, il est possible d'observer l'apport du lithium sur les propriétés mécaniques. Les modules des échantillons PEO-NBR-PEDOT gonflés d'électrolyte avec sel de lithium ($\text{LiClO}_4\text{-CP}$, $\text{LiClO}_4\text{-H}_2\text{O}$ et $\text{LiTFSI-H}_2\text{O}$) sont plus importants que ceux gonflés de liquide ionique (autour de 50 MPa contre 30 MPa). Cette différence vient probablement de la réticulation physique entre les motifs oxy-éthylène et le cation Li^+ . De plus, par gonflement dans l'eau, Li^+ est seulement incorporé dans la phase PEO, ce qui explique le module plus élevé qu'en gonflant dans le CP (55 MPa contre 45 MPa). Concernant les semi-RIP PEO-NBR-PS-PEDOT, le PS perturbe l'insertion et la complexation du lithium dans la phase PEO. Ainsi, quel que soit l'électrolyte utilisé ne plastifiant pas le PS, les modules mesurés sont tous similaires (90 MPa).

4.2.2.2 Modules d'Young des électrodes de PEDOT non gonflées et gonflées

Le modèle mécanique rapporté dans la partie 1.1 de ce chapitre prédit que la force générée par l'actionnement est essentiellement due au module de la couche de PCE. Le module des électrodes a été calculé en utilisant les équations de base des matériaux laminés, et également utilisées par A.Haitami et al³¹ sur des films tricouche d'élastomères halogénés (Équation 8).

Équation 8 : Module d'Young des couches de PEDOT

$$E_{\text{PEDOT}} = \frac{(e_{\text{totale}} \times E_{\text{total}}) - (e_{\text{RIP}} \times E_{\text{RIP}})}{2 \times e_{\text{PEDOT}}}$$

où E est la valeur du module d'Young en MPa, et e_x l'épaisseur en mm de la couche considérée.

Le Tableau 11 rapporte les modules des électrodes de PEDOT en absence et en présence de PS dans différents électrolytes.

Tableau 11 : Valeurs de module des couches de PEDOT avec/sans PS dans différents électrolytes

	E_{PEDOT} (en MPa) PEO-NBR-PEDOT	E_{PEDOT} (en MPa) PEO-NBR-PS-PEDOT
Non gonflé	115	381
EMITFSI	70	188
LiClO ₄ -H ₂ O 1M	119	165
LiTFSI-H ₂ O 1M	106	170
LiClO ₄ -CP 1M	104	135

Pour l'échantillon non gonflé ainsi que pour tous les électrolytes ne plastifiant pas le PS, une augmentation significative du module des électrodes de PEDOT est observée en présence de PS. En effet, dans EMITFSI, le module passe de 70 à 188 MPa en présence de PS, tandis qu'il atteint 165 à 170 MPa dans les électrolytes aqueux. La plastification par le CP du PS dans la couche de PEDOT induit uniquement une faible augmentation du module (de 104 à 135 MPa). La présence de PS dans la couche de PEDOT permet donc une augmentation importante des modules des électrodes.

4.3 Caractérisations électromécaniques des semi-RIP PEO-NBR-PS-PEDOT

Le modèle mécanique prédit que l'augmentation de module des électrodes devrait permettre à l'actionneur de générer des forces plus importantes. La suite de l'étude sera donc consacrée à l'étude des performances en actionnement des RIP PEO-NBR-PS-PEDOT dans différents électrolytes. Les résultats seront alors comparés à ceux prédits par le modèle théorique.

4.3.1 La déformation libre des actionneurs différents électrolytes

L'étude de la déformation libre d'un actionneur permet de caractériser la capacité de l'échantillon à se déformer lorsqu'il n'est soumis à aucune contrainte. Les échantillons utilisés dans cette partie sont tous découpés selon la même géométrie rectangulaire, avec des dimensions de l'ordre de 10 mm de longueur et 3 à 4 mm de largeur. L'étude du déplacement libre est réalisée selon le schéma de la Figure 81.

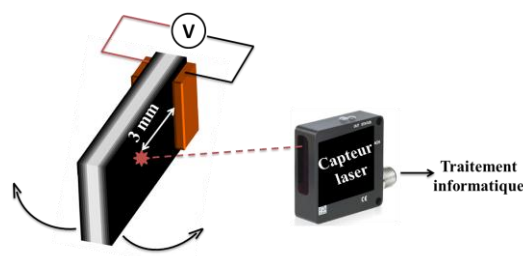


Figure 81 : Schéma du montage utilisé pour l'étude de la déformation libre des actionneurs (à l'air libre)

L'échantillon est pincé entre deux plaques de verre sur lesquelles des contacts de cuivre sont disposés. L'actionneur est alors considéré comme une poutre encastrée-libre. La mesure du déplacement libre est toujours effectuée à 3 mm des contacts électriques à l'aide d'un capteur laser précis au micromètre et dont la fréquence d'acquisition atteint 1000 Hz. Une différence de potentiel de $\pm 2V$ est alors appliquée aux échantillons selon un signal carré à $1,66 \cdot 10^{-2}$ Hz. La Figure 82 représente cette sollicitation ainsi qu'un exemple de réponse en courant et en déplacement d'un actionneur PEO-NBR-PS-PEDOT gonflé de 130% d'EMITFSI.

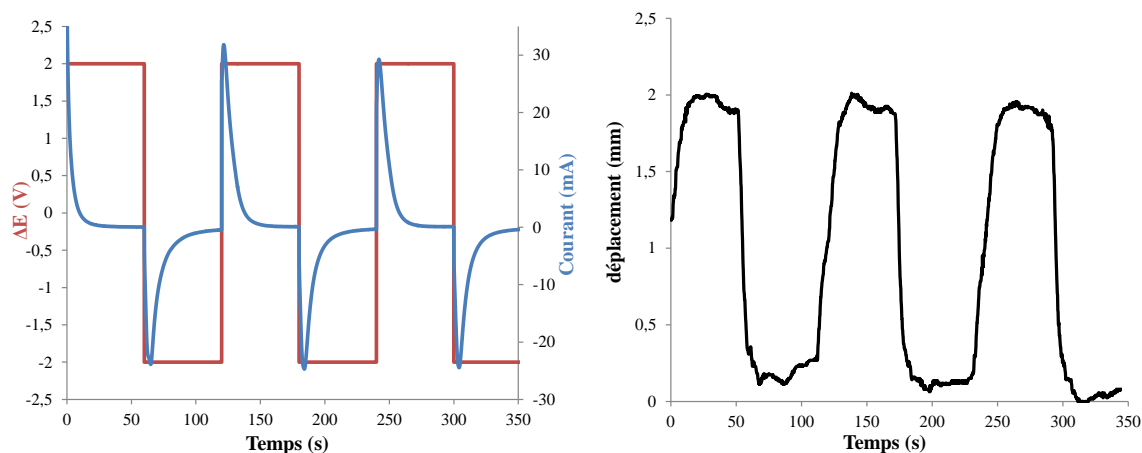


Figure 82 : Courbes de tension appliquée aux électrodes, courant mesuré, et déplacement en fonction du temps pour un actionneur PEO-NBR-PS-PEDOT gonflé de EMITFSI

Lors de l'application d'une différence de potentiel positive, l'électrode de travail est oxydée et se contracte. Le sens de la déformation indique alors une expulsion de cation EMI^+ de cette électrode. Dans le cas d'EMITFSI, on assiste donc à une migration des ions EMI^+ engendrant alternativement l'expansion et la contraction des électrodes de PEDOT. Dans ce cas particulier, pour un actionneur PEO-NBR-PS-PEDOT gonflé d'EMITFSI, le courant i mesuré atteint un maximum d'environ $\pm 30mA$. Les deux électrodes sont alors chargées et possèdent respectivement une charge $+q$ et $-q$. Le courant étant relié à la charge par l'expression $i = dq/dt$, le courant diminue alors avec le temps et tend vers une valeur proche de 0. Dans notre exemple, le courant tend vers une valeur non nulle de l'ordre de $\pm 0.05mA$ que l'on appelle courant de fuite. Cette valeur est la différence entre le courant lorsque celui-ci est stable et 0. Malgré une bonne séparation des électrodes apportée par le gonflement en électrolyte ($R_{\text{épaisseur}} = 4 \text{ à } 5 \text{ k}\Omega$), une petite quantité de courant passe entre les électrodes à cause de leur légère percolation en épaisseur. Une amplitude de déformation de 2 mm est mesurée lors du processus d'oxydo-réduction. La valeur de déplacement atteinte à l'état oxydé ou réduit reste constante (apparition d'un plateau) jusqu'à l'application du potentiel inverse.

Lorsque les performances d'actionnement sont évaluées en terme de déplacement pour un matériau se déformant en flexion, les valeurs mesurées sont dépendantes de la géométrie de l'échantillon et du placement du capteur laser. En effet, plus une poutre sera longue et plus le point de mesure sera loin des contacts électriques, plus la valeur du déplacement sera grande. Ainsi, il est généralement préféré d'exprimer le déplacement libre sous forme de différence de déformation des électrodes (%) afin de comparer les résultats entre eux et avec ceux de la littérature. Pour une poutre encastree-libre, la différence de déformation des électrodes est donnée par le modèle de T.Sugino et al⁹ (Équation 9).

Équation 9 : Différence de déformation d'une poutre encastree-libre

$$\Delta\epsilon = \frac{2 \times D \times w}{(L^2 + D^2)} \times 100$$

où D représente la demi-amplitude de déplacement total en mm, w l'épaisseur de l'échantillon en mm, et L la distance entre les contacts et le laser (3 mm).

Ainsi les performances des actionneurs ont été comparées en termes de pourcentage de déformation en absence et en présence de PS, gonflés à saturation (de 110 à 130%) de différents électrolytes. Toutes les mesures de déformation ont été réalisées jusqu'à l'obtention d'un plateau, c'est-à-dire une stabilisation de la mesure. Tous les résultats obtenus sont rapportés sur la Figure 83.

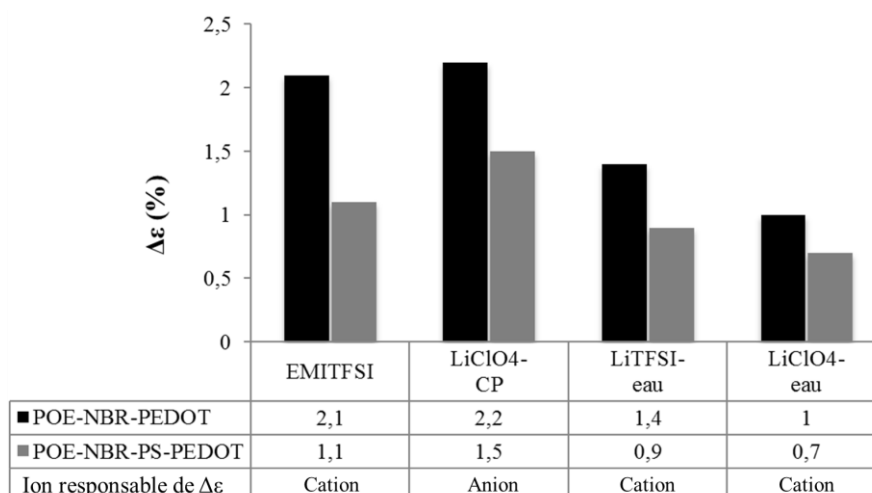


Figure 83 : Différence de déformation (%) des ationneurs sans PS (■) et avec (■)gonflés à saturation d'EMITFSI, de LiClO₄-CP 1M, de LiTFSI-eau 1M et de LiClO₄-eau 1M (cycles +2/-2V jusqu'à l'obtention d'un plateau)

En absence de PS, la différence de déformation la plus importante est mesurée pour l'actionneur gonflé de LiClO₄-CP (2.2%). Les résultats sont également conséquents dans EMITFSI (2.1%). Les déformations sont en revanche moins importantes dans les électrolytes aqueux (1,4 et 1%). Le gonflement plus faible des échantillons (de l'ordre de 110% dans l'eau contre 130%

dans le PC) ainsi que les valeurs de module plus importantes peuvent expliquer cette diminution des déformations.

La présence de PS n'influence pas le sens de déformation, cependant les performances dans tous les électrolytes sont plus faibles lorsque les échantillons contiennent du PS. En effet, la présence de PS dans les matériaux rigidifie l'actionneur et limite donc les déformations. Comme le montre la Figure 84, une diminution par 2 de l'amplitude de déformation est constatée lorsque l'actionneur avec PS est gonflé à saturation d'EMITFSI (2,1 à 1,1 %). La perte d'un facteur 10 de la conductivité ionique traduisant une perte de mobilité des ions est également responsable de la diminution de la déformation³⁰. Dans le cas de LiClO₄-CP, les déformations restent cependant conséquentes (1,5%). La plastification du PS par le CP permet en effet de réduire la rigidité de l'actionneur d'une part et facilite d'autre part la mobilité des ions. La diminution de la déformation est alors seulement de 25% contre 50% dans EMITFSI.

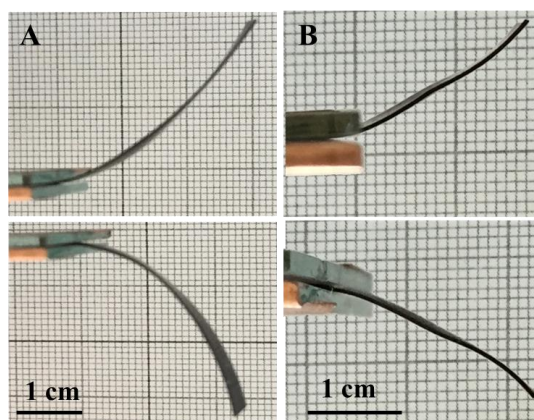


Figure 84 : Photographie de la déformation maximale atteinte à l'état oxydé et réduit d'actionneurs PEO-NBR-PEDOT (A) et PEO-NBR-PS-PEDOT (B) gonflé à saturation de liquide ionique EMITFSI

4.3.2 Force bloquante dans différents électrolytes et comparaison au modèle

L'étude de la force bloquante d'un actionneur correspond à l'étude de la force maximale développée par l'échantillon pour un déplacement nul. Les échantillons caractérisés sont en tous points identiques à ceux utilisés pour déterminer le déplacement libre. L'étude de la force bloquante est réalisée à l'aide d'un capteur de force dont le bras est placé à 3 mm des contacts (Figure 85).

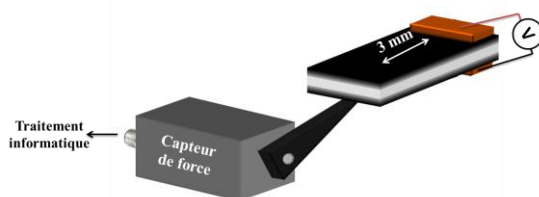


Figure 85 : Schéma du montage utilisé pour l'étude de la force bloquante des actionneurs (à l'air libre)

Une différence de potentiel de $\pm 2V$ est alors appliquée aux échantillons selon un signal carré à $1,66.10^{-2}$ Hz. La Figure 86 représente cette sollicitation ainsi qu'un exemple de réponse en courant et en force bloquante d'un actionneur PEO-NBR-PS-PEDOT gonflé de 130% d'EMITFSI.

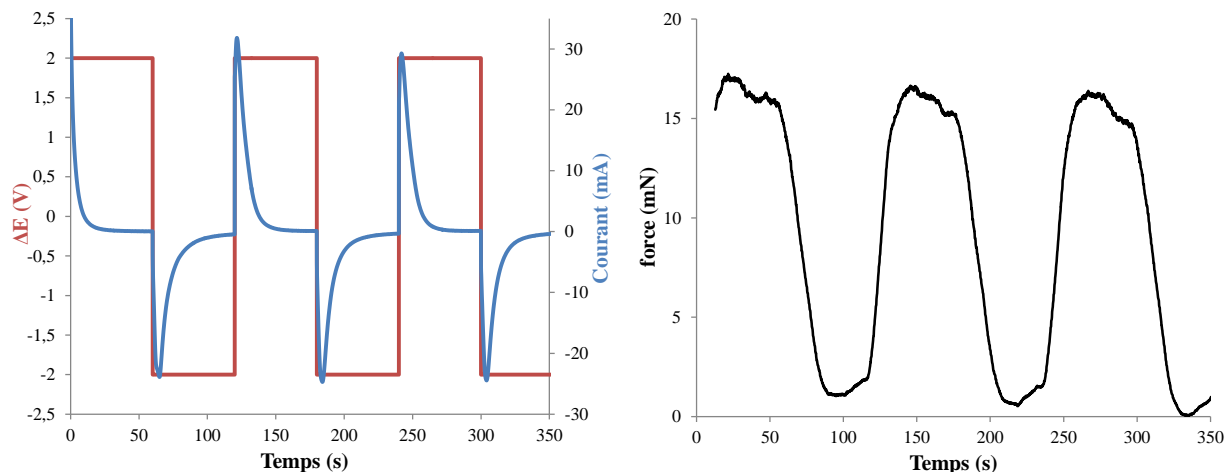


Figure 86 : Courbes de tension appliquée aux électrodes, courant mesuré, et force bloquante en fonction du temps pour un actionneur PEO-NBR-PS-PEDOT gonflé de EMITFSI, $L=20$ mm, $l=5$ mm et $w=190\mu m$

Le même type de réponse que lors de l'étude de la déformation est observé lorsqu'une différence de potentiel de $\pm 2V$ est appliquée. Dans cet exemple, l'actionneur exerce une force de 18 mN. Une très faible relaxation de la force est également mesurée. Ce type de réponse est similaire dans $LiClO_4$ -CP mais différent dans les solvants aqueux (Figure 87).

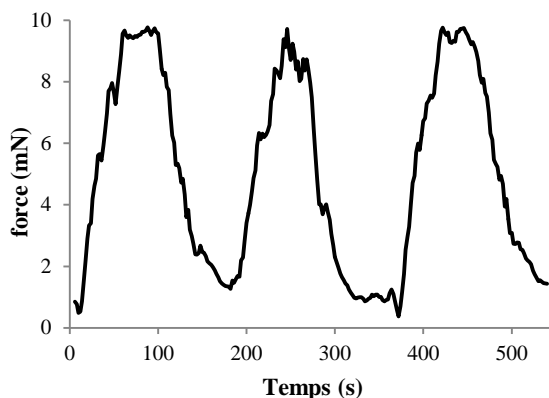


Figure 87 : Courbe de force bloquante en fonction du temps pour un actionneur PEO-NBR-PS-PEDOT gonflé de LiTFSI-eau 1M

Dans le cas de l'électrolyte aqueux, le plateau de force est atteint beaucoup plus lentement que dans les autres électrolytes (environ 90s). Ce plateau est probablement atteint lentement à cause des phénomènes de compétition de mouvements d'ions dans ces électrolytes aqueux.

Les performances des actionneurs ont été comparées en termes de forces bloquante en absence et en présence de PS, gonflés à saturation (de 110 à 130%) de différents électrolytes. Toutes les mesures de force ont été réalisées jusqu'à l'obtention d'un maximum puis d'un plateau, sur des échantillons de géométrie similaires. Les valeurs théoriques de forces ont été calculées à l'aide de l'Équation 4 déduite du modèle d'Alici et al⁸ (redonnée ci-dessous), en connaissant les dimensions et valeurs de modules de chaque couche. Les résultats sont reportés sur la Figure 88.

$$F = \frac{b}{12 L h} \times \Delta \epsilon \times (E_1 h_1 + E_2 h_2)$$

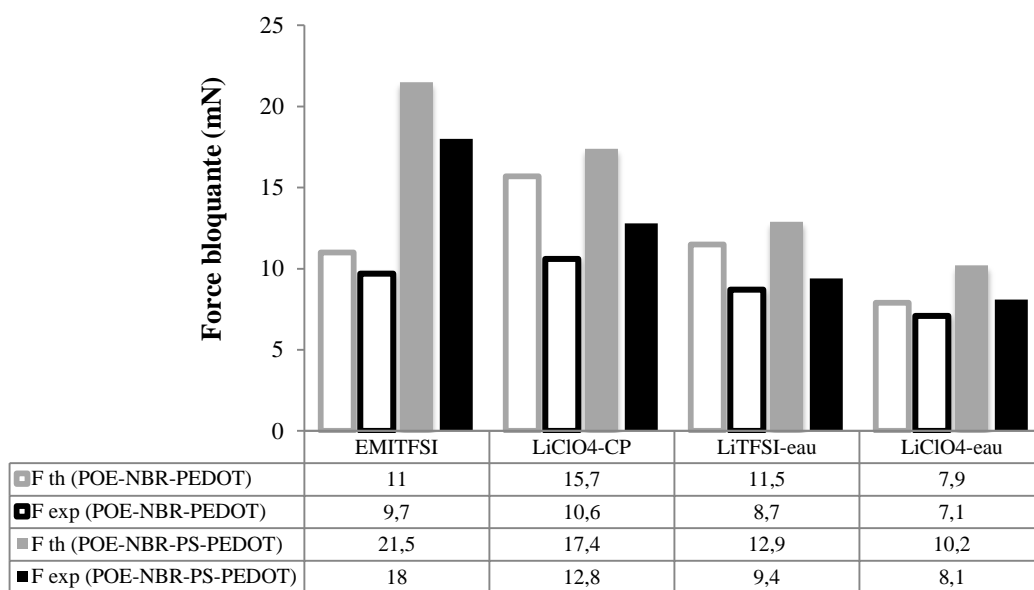


Figure 88 : Valeurs des forces bloquantes (mN) théoriques sans (□) et avec (■) PS, et expérimentales sans (▣) et avec (■) PS pour des actionneurs gonflés à saturation d'EMITFSI, de LiClO₄-CP 1M, de LiTFSI-eau 1M et de LiClO₄-eau 1M (mesurées sur des cycles +2/-2V jusqu'à l'obtention d'un plateau)

Dans un premier temps, en comparant les valeurs expérimentales de force, on observe une augmentation de la force bloquante de l'actionneur en présence de PS. L'incorporation de PS permet quasiment de doubler la valeur de la force (9,7 à 18 mN) dans le cas d'EMITFSI. En revanche, pour les électrolytes aqueux et pour le LiTFSI-CP, l'augmentation est beaucoup moins importante. Dans l'eau, la force varie peu avec l'introduction de PS à cause de la perte importante en déformation. L'expression de la force montre en effet un phénomène de compétition entre la déformation et les valeurs de module de l'échantillon. Les déformations élevées de l'actionneur dans LiClO₄-CP entraînent la mesure de forces plus importantes que dans les électrolytes aqueux. Néanmoins, la plastification quasi-totale du PS conduit à une augmentation limitée du module d'Young des électrodes et ne permet pas donc une nette augmentation des forces générées. L'amélioration la plus significative est donc relevée pour le liquide ionique.

Dans un second temps, les valeurs expérimentales ont été comparées aux valeurs théoriques déduites de la modélisation mécanique des actionneurs. Que ce soit en absence ou en présence de PS, les valeurs théoriques sont proches de celles mesurées expérimentalement. Une surévaluation d'environ 20% de la force est tout de même observée pour les échantillons, qu'ils contiennent ou non du PS. Plusieurs facteurs peuvent expliquer cet écart avec la théorie. Concernant l'échantillon, une résistance électrique est mesurée en surface. Un phénomène de chute ohmique le long de l'échantillon ou des irrégularités dans le PCE peut alors expliquer la diminution des forces générées. La qualité des contacts et de l'encastrement peuvent également engendrer une dissipation de la force bloquante. En outre, la différence peut aussi provenir de la structure du matériau. En effet, le modèle a été développé pour des matériaux tricouches avec des électrodes homogènes, et géométriquement bien définies. Dans notre cas, le matériau est un « pseudo-tricouche » avec des électrodes qui présentent un gradient de concentration en fonction de l'épaisseur. En conséquence, cette morphologie entraîne probablement un gradient de propriétés au sein des électrodes.

4.4 Conclusion

Dans cette partie, la synthèse de RIP conducteur à base de PS a été réalisée. La présence de deux électrodes de PCE semi-interpénétrées à la matrice hôte a été observée. En présence de PS, ces électrodes sont plus fines mais plus denses qu'en absence de PS. Une étude mécanique a démontré que l'ajout de PS dans le RIP permettait l'augmentation du module d'Young du RIP et des électrodes de PEDOT. Comme le prédisait la modélisation mécanique, et en dépit d'une diminution de l'amplitude de déformation conséquente, cet apport de PS a eu pour conséquence d'augmenter les forces générées en actionnement de 9,7 à 18 mN en présence d'EMITFSI.

5 Conclusion

Ce chapitre a été articulé autour de l'amélioration des forces générées par un actionneur tri-couche PEDOT/PEO-NBR/PEDOT. La modélisation mécanique basée sur le modèle d'Alici⁸ a montré une dépendance de la force au module des électrodes. Dans le cas particulier des actionneurs à base de RIP dans lesquels les électrodes sont interpénétrées à la matrice, ce module est également dépendant du module du PSE. L'étude s'est donc portée sur l'augmentation du module de ce PSE.

La première partie a permis de montrer la possibilité d'interpénétrer un troisième réseau de polymère (PS) dans un RIP (PEO-NBR) préalablement formé. Après optimisation des conditions de synthèse, il a été démontré que la quantité de PS introduite était finement contrôlable de 0 à 60%. De nombreuses méthodes de caractérisation ont été utilisées afin de mettre en évidence l'interpénétration des phases ainsi que la localisation préférentielle du PS dans le matériau pour différentes compositions. L'amélioration importante du module d'Young du matériau en présence de PS, gonflé ou non d'électrolytes, a été montrée pour différentes compositions. Par exemple, le module du PSE en présence de 25% de PS gonflé d'EMITFSI passe de 1 à 35 MPa. Malgré la présence de PS, ces matériaux conservent une conductivité ionique suffisante (entre 10^{-3} et 10^{-5} S.cm⁻¹ dans EMITFSI). Pour des critères de conductivité et de module d'Young, un unique tri-RIP composé de 25% de PS a été choisi pour la suite de l'étude. Gonflé à saturation d'EMITFSI, ce tri-RIP présente un bon compromis entre conductivité ($2,5 \cdot 10^{-4}$ S.cm⁻¹) et module d'Young (35 MPa).

Dans la seconde partie, la synthèse de semi-RIP conducteur à base de PS a été réalisée. Que ce soit avec ou sans PS, la présence de deux électrodes de PCE semi-interpénétrées à la matrice hôte a été observée. En présence de PS, ces électrodes sont plus fines mais plus denses qu'en absence de PS. Une étude mécanique a démontré que l'ajout de PS dans le RIP permettait l'augmentation du module d'Young du RIP conducteur gonflé d'EMITFSI (de 30 à 90 MPa) et des électrodes de PEDOT (de 70 à 188 MPa). En accord avec le modèle mécanique, cet apport de PS a eu pour conséquence d'augmenter les forces générées en actionnement de 9,7 à 18 mN en présence d'EMITFSI, malgré une diminution de l'amplitude de déformation (de 2,1 à 1,1 %).

Compte tenu de l'état de l'art actuel, nous pensons avoir montré pour la première fois un actionneur tricouche à base de polymère conducteur électronique composé d'un réseau interpénétré de quatre polymères. Les résultats obtenus ouvrent de nouvelles perspectives dans diverses applications, y compris biomédicales, telles que le cathéter actif. Ces matériaux nécessitent effectivement des propriétés mécaniques modulables, un caractère actif et flexible, et pouvant fonctionner sous faible tension.

- ¹ Y. Min, A.G. Mac Diarmid, K. Kaneto, *Polymer materials sciences*, 71, p.713, 1994.
- ² Zhou, D., Wallace, G. G., Spinks, G. M., Liu, L et al, *Synthetic metals*, 135, 39-40, 2003.
- ³ Madden, J. D., Cush, R. a, Kanigan, T. S., & Hunter, I. W. *Synthetic Metals*, 113(1-2), 185–192, 2000.
- ⁴ Kaneto, K., Kaneko, M., Min, Y., & MacDiarmid, A, *Synthetic Metals*, 71, 2211–2212, 1995.
- ⁵ C. Gauthier et al, *Polymer (Guildf)*. 48, 7476–7483, 2007.
- ⁶ E. Smela, F. Carpi, *Biomedical Applications of Electroactive Polymer Actuators*, 2009.
- ⁷ S.R.Madden, Thesis, *The design and evaluation of a query Processing architecture for sensor network*, 2003
- ⁸ Alici, G. & Huynh, N. N. *Sensors Actuators A Phys.* 132, 616–625, 2006.
- ⁹ T. Sugino, K. Kiyohara, I. Takeuchi, K. Mukai, K. Asaka, *Sensors Actuators B Chem.* 141, 179–186, 2009.
- ¹⁰ Festin, N, Maziz, A, Plesse, C, Teyssié, D, Chevrot, C, Vidal, F, *Smart Materials and Structures*, 22(10), 2013.
- ¹¹ G. Alici, G. Spinks, N. N. Huynh, L. Sarmadi, R. Minato, *Bioinspir. Biomim.* 2, S18–30, 2007.
- ¹² M.Farajollahia, V.Woehling , A.Fannir, C.Plesse, F.Vidal, J. D.W. Madden et al. *SPIE Smart*, 2015.
- ¹³ A. Gelmi, M. J. Higgins, G. G. Wallace, *Biomaterials*. 31, 1974–83, 2010.
- ¹⁴ A. Ispas, R. Peipmann, A. Bund, I. Efimov, *Electrochim. Acta.* 54, 4668–4675, 2009.
- ¹⁵ M. Watanabe, J. Ikeda, I. Shinohara, *Polymer*, 15, p.65, 1983.
- ¹⁶ T. Furukawa, K. Yoneya, Y. Takahashi, K. Ito, H. Ohno, *Electrochimica Acta*, 45, p.1443, 2000.
- ¹⁷ Vidal, F, Popp, J, & Plesse, C, *Journal of Applied polymer science*, 90(13), 3569-3577, 2003.
- ¹⁸ Vidal, F., Plesse, C., Palaprat, G., Kheddar, A ..., & Chevrot, C. *Synthetic Metals*, 156(21-24), 1299–1304, 2006.
- ¹⁹ Plesse, C, Khaldi, A, Wang, Q, Cattani, ... C, Vidal, F, *Smart Materials and Structures*, 20(12), 124002, 2011.
- ²⁰ S. Seki et al, *J. Phys. Chem. B.* 110, 10228–30, 2006.
- ²¹ B. Sosa, J. M., Ullah, S., & Ellis, *U.S. Pat. Appl.* 1, 2011.
- ²² L. Chao et al, *Eur. Polym. J.* 39, 1291–1295, 2003.
- ²³ C. Vancaeyzeele, O. Fichet, J. Laskar, S. Boileau, D. Teyssié, *Polymer (Guildf)*. 47, 2046–2060, 2006.
- ²⁴ Sperling LH, Klemperer D, Utracki LA, editors. *Advances in chemistry series*, 239, 3-38, 1994.
- ²⁵ Kerner EH. *Proc Phys Soc London B*;69:808-13, 1956.
- ²⁶ Budiansky B. *J Mech Phys Solids*;13:223-32, 1965.
- ²⁷ Davies WEA. *J Phys D Appl Phys*; 4:1176e81, 1971.
- ²⁸ D. Fish, M. Khan, E. Wu, J. Smid, *British polymer journal*, 20, 281–288, 1988.
- ²⁹ Watanabe et al., *Journal of the American Chemical Society*, 127(13), 4976-4983, 2005.
- ³⁰ N.Festin, Elaboration d'actionneurs et capteurs polymères et intégration dans des systèmes de perception biomimétiques. *Université de Cergy-Pontoise*, 2012.
- ³¹ A. El Haitami, F. Bretagnol, P. Assuid, *Langmuir*, 2013.

Chapitre 4 :

Cathéters Electrocontrôlables,

Mise en forme et Caractérisation

1 Introduction et état de l'art

1.1 Historique, applications courantes et contexte

Un cathéter est un dispositif médical consistant en un tube creux, fin et souple destiné à être inséré dans une cavité ou un vaisseau sanguin du corps. De nombreuses applications médicales utilisent ce dispositif. Il peut en effet être utilisé pour le drainage de fluides tels que l'urine, ou pour l'injection intraveineuse de médicaments ou de nutriments. Le cathéter étant peu invasif, il est souvent employé dans l'insertion de matériel chirurgical dans des zones particulières, sensibles et difficiles d'accès. Il peut également être utilisé pour insérer un « stent » permettant de maintenir ouverte une artère commençant à se boucher par la présence de gras, ou un « ballonnet » biodégradable (ballon gonflant) pour libérer un médicament (Figure 89-B,C).

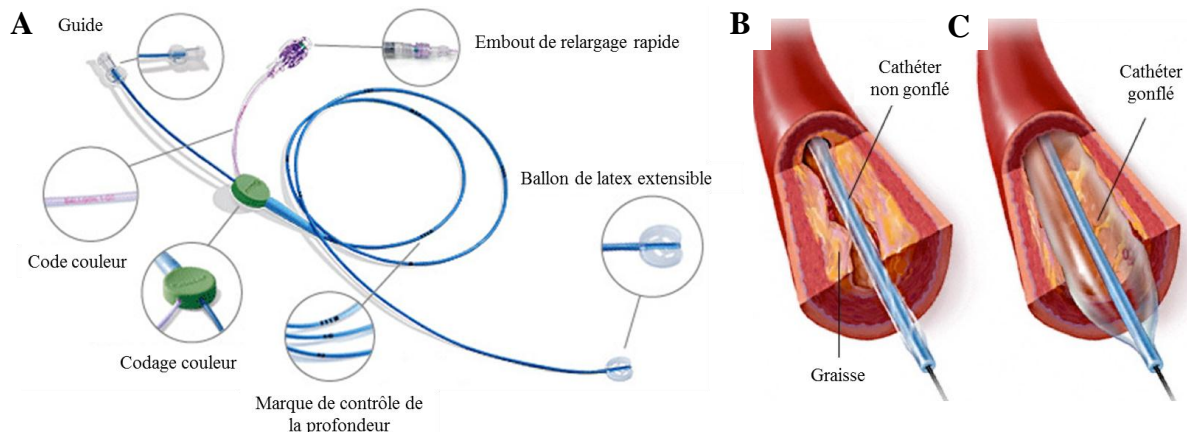


Figure 89 : (A) Schéma d'un cathéter, (B) non gonflé et (C) gonflé dans une artère bouchée par de la graisse¹

Dans cette étude, l'application finale envisagée consiste en l'insertion de cathéters dans les vaisseaux sanguins jusqu'à atteindre des zones bien précises du cerveau dans lesquelles des anévrismes peuvent se former. Un anévrisme est une dilatation localisée de la paroi d'une artère conduisant à la formation d'une poche. Cette poche, qui peut atteindre un diamètre de plusieurs centimètres, possède généralement une paroi très fine et fragile. Le sang ne circulant plus dans cette cavité, la formation de caillot peut engendrer une rupture de l'anévrisme fatal pour le patient (Figure 90). De l'extérieur, le chirurgien dirige alors des cathéters fins et flexibles pour pénétrer jusqu'à la poche et réduire le caillot afin d'éviter la rupture de l'anévrisme.

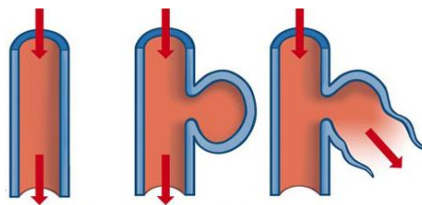


Figure 90 : Représentation schématique d'une artère saine, présentant un anévrisme et d'une rupture d'anévrisme²

Historiquement³, le premier cathéter réalisé en feuille d'arbre laquée a été utilisé en chine 100 av. J-C pour drainer l'urine. En 1036, le premier cathéter flexible a été utilisé, il était fait à partir de peau de bête rigidifiée et était constitué de collagène. Quelques siècles plus tard, en 1752, Benjamin Franklin a développé un cathéter flexible en argent permettant de soigner les patients atteints de maladie de la vessie. L'insertion de dispositifs médicaux a commencé en 1868 avec le Dr N.B.Sornborger et l'utilisation de cathéter dont la profondeur d'insertion pouvait être contrôlée. Le cathéter jetable tel qu'on le connaît aujourd'hui a été inventé dans les années 1940 par S.Sheridan. Les récentes avancées en termes de design permettent maintenant de contrôler efficacement les mouvements du cathéter pour en faire un dispositif peu invasif et très utilisé dans de nombreux actes chirurgicaux. Cependant, ces cathéters « conventionnels » deviennent limitant

dans un certain nombre d'opérations chirurgicales de plus en plus complexes et précises. Il est donc nécessaire de développer une nouvelle génération de cathéters afin d'augmenter l'opérabilité en répondant à de nouveaux besoins.

Actuellement, le challenge consiste à miniaturiser, baisser le prix de fabrication, améliorer la biocompatibilité et les propriétés mécaniques des cathéters afin de démocratiser son utilisation. La biocompatibilité est l'exigence sans laquelle il n'est pas envisageable d'utiliser un cathéter. Etant directement en contact avec le milieu physiologique, il ne doit ni être toxique, ni avoir d'effets indésirables sur le système. Par exemple, les cathéters destinés à être utilisés dans le cœur sont soumis à des règles bien particulières imposées par l'agence américaine du cœur (AHA)⁴. La miniaturisation des cathéters est également indispensable, d'une part pour réduire l'incision nécessaire à l'insertion du dispositif, et d'autre part pour atteindre des artères et vaisseaux jusqu'ici inaccessibles. Ceci permettra notamment d'élargir le champ des possibilités, et espérer diagnostiquer, prévenir et soigner des pathologies encore trop peu connues. Actuellement, la fabrication de micro-cathéters coûte relativement cher, il est alors important de travailler sur cet aspect. Les propriétés mécaniques du cathéter sont également très importantes et différentes pour toutes les applications évoquées précédemment. Tout d'abord, la base doit être suffisamment rigide pour que le cathéter soit autosupporté, et pour pouvoir pénétrer dans les vaisseaux sanguins sans se replier sur lui-même. Deuxièmement, la tête doit rester suffisamment flexible pour emprunter les chemins tortueux du système cardiovasculaire par exemple. Pour combiner ces propriétés, il peut être intéressant d'utiliser des rigidités différentes le long du cathéter. Les rigidités axiale EA et flexurale EF du dispositif peuvent être évaluées (Équation 10), et dépendent essentiellement du module d'Young E du matériau et des dimensions du tube⁵ (r_{ext} et r_{int}).

Équation 10 : Rigidité axiale (EA) et flexurale (EF) d'un cathéter⁵

$$EA = E \pi (r_{ext}^2 - r_{int}^2) \quad \text{et} \quad EF = E \frac{\pi (r_{ext}^4 - r_{int}^4)}{4}$$

Comme le montre les relations ci-dessus, il est possible d'augmenter la rigidité des tubes en augmentant le diamètre extérieur du tube et/ou en diminuant le diamètre intérieur. Cependant, cette solution n'est pas envisageable si l'on souhaite conserver la mobilité du cathéter. La deuxième solution utilisée pour renforcer la structure est d'incorporer des fibres dans la gaine de polymère pour augmenter le module d'Young. J.Carey et al⁵ ont incorporé des fibres de Kevlar, de polyester ou de Nylon 6,6 dans des tubes de différentes compositions. Les auteurs ont également démontré que l'orientation des fibres le long du tube pouvait permettre de moduler leurs propriétés mécaniques.

Les paramètres de biocompatibilité, de miniaturisation à faible coût et de modulation de la rigidité sont donc à prendre en compte lors de la synthèse et pour l'utilisation des cathéters. De plus, les mouvements de ces matériaux après insertion doivent pouvoir être facilement contrôlables de l'extérieur. Au bénéfice du manipulateur et donc du patient, il semble alors indispensable de développer parallèlement de nouveaux modes d'actionnement des cathéters.

1.2 Cathéter actif

Actuellement, les cathéters simples ne permettent pas d'atteindre les endroits sensibles tels que le cerveau. En effet pour accéder à la zone ciblée, un guide est utilisé afin d'introduire et manœuvrer le cathéter, puis retiré et remplacé par des électrodes ou de quoi délivrer une substance médicamenteuse lorsque le cathéter atteint la zone ciblée. Le guidage effectué par le chirurgien est très primitif car il consiste à faire avancer, reculer, tourner le cathéter manuellement. Cette manipulation est dépendante de la morphologie du milieu et dure généralement plusieurs heures et peut même atteindre 12h d'opération dans le cas d'une intervention sur le cerveau.

Récemment, de nombreuses équipes de recherche se sont concentrées sur l'utilisation de différents types de cathéters actifs permettant de supprimer le guide et ainsi réduire l'impact du manipulateur lors de l'opération.

1.2.1 Cathéters motorisés contrôlables

Dans les domaines de l'échographie ou des maladies veineuses, des dispositifs contrôlables ont déjà testés⁶. Par exemple, pour le traitement de varices, des micromoteurs électriques installés au bout d'un cathéter commercial permettent de sectionner et fractionner les varices afin de les aspirer. Ces technologies sont déjà commerciales mais le champ d'application est encore très limité, notamment pour leurs prix, leur complexité de mise en œuvre et les dimensions importantes des dispositifs (diamètre de 1.9 mm).

Une autre technologie permettant de contrôler le cathéter est abondamment étudiée. Des cathéters à base d'actionneurs élaborés en ressort destinés à l'endoscopie (imagerie de l'intérieur de conduits ou de cavités) ont été développés entre 1985 et 1996 par plusieurs équipes^{7,8,9}. Par exemple, D.Reynaerts et al⁹ ont imaginé un dispositif contrôlé électriquement sous forme de colonne vertébrale pouvant générer des mouvements de flexion et d'extension (Figure 91-A). Pour cela, chaque « vertèbre » serait contrôlable indépendamment grâce à un circuit électronique intégré, et pourrait effectuer un mouvement de rotation de 90° (Figure 91-B). En ajoutant une fibre optique dans cet actionneur, ce prototype non commercial serait destiné à visualiser le système digestif lors d'interventions chirurgicales.

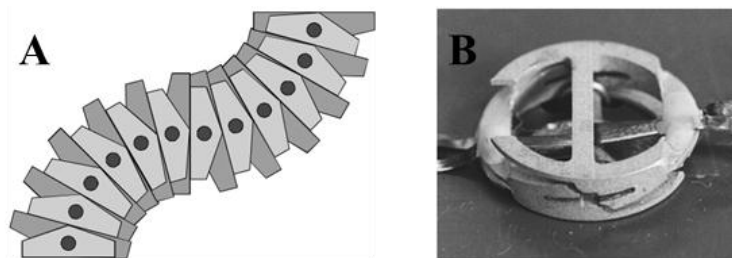


Figure 91 : (A) Prototype d'actionneur motorisé fonctionnant en flexion, (B) composé de plusieurs «vertèbres»⁹

Malgré de bonnes propriétés mécaniques et des résultats en flexion pouvant atteindre 45° de courbure, ces actionneurs présentent néanmoins d'importants inconvénients. Alors qu'un cathéter classique atteint des diamètres de l'ordre de 0.5 mm, ces prototypes montrent un diamètre minimum de 1.5 mm qui limite leur utilisation. Ces dispositifs présentent également des fuites de courant, des temps de réponse longs et présentent surtout des températures de fonctionnement incompatibles avec le milieu physiologique (>37,5 °C).

1.2.2 Cathéters contrôlables à base de polymère électroactif

Les limitations des cathéters contrôlables électromécaniquement pourraient être contournées par l'utilisation de polymères électroactifs. La nouvelle génération de cathéters à base de polymères électroactifs offre en effet de nouvelles possibilités en termes de mécanisme de progression et de maniabilité. Ces polymères faciles à mettre en œuvre, fonctionnant sous faible potentiel et développant des déformations correctes peuvent tout à fait convenir à une utilisation en tant que cathéter contrôlable. L'utilisation d'IPMC et de polymères à mémoire de forme a notamment été décrite dans la littérature.

Dans le cas des IPMC, des déformations en flexion de l'ordre de 0,5 à 3% peuvent alors être mesurées pour une différence de potentiel appliquée inférieure à 1V. Par exemple, l'équipe de S.Guo¹⁰ a réalisé un guide actif à base d'acide perfluorosulfonique sur lequel des électrodes de Pt ont été déposées. Ce guide pourrait être incorporé dans un cathéter commercial afin de permettre l'actionnement du dispositif (Figure 92).

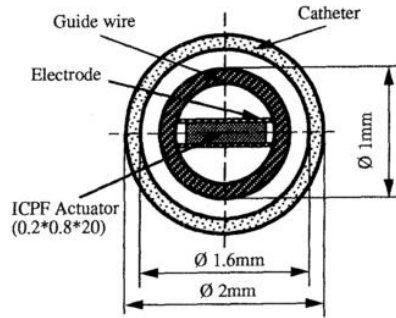


Figure 92 : Représentation de la section d'un cathéter. Actionneur IPMC composé d'acide perfluorosulfonique et d'électrodes de Pt emprisonné dans un guide. Le système est ensuite inséré dans un cathéter commercial ¹⁰

Dans cet exemple, un IPMC a été utilisée comme actionneur. Les mouvements générés par l'actionneur engendrent alors la flexion du cathéter. Ce cathéter contrôlable a été capable d'actionner en flexion dans une solution saline proche du milieu physiologique. Cependant, le diamètre important de 2 mm est un frein à son utilisation pour la plupart des applications nécessitant un déplacement dans des vaisseaux sanguins. Une autre étude de K.Onishi et al¹¹ a démontré la possibilité de couvrir l'extérieur mais aussi l'intérieur d'un tube creux constitué d'un polymère perfluoré avec une couche conductrice d'or. Par découpe laser, les auteurs ont séparés quatre électrodes sur la couche extérieure d'or afin d'obtenir un cathéter pouvant se mouvoir dans toutes les directions de l'espace (Figure 93).

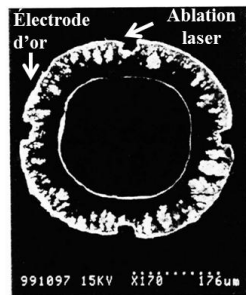


Figure 93 : Cathéter à base d'acide poly(perfluorocarboxylique) recouvert d'une couche d'or. Quatre électrodes séparées par ablation laser

En ajoutant des dispositifs tels que des fibres optiques à ces différents systèmes, une utilisation dans l'imagerie de la peau¹², des vaisseaux sanguins ou des artères coronaires peut être envisagée. Cependant, pour des problèmes de biocompatibilité et/ou d'électrolyse de l'eau liés à la présence de métal dans le milieu physiologique, l'encapsulation de ce type de dispositif est indispensable. De plus, des phénomènes de délamination des couches d'or incompatibles avec l'application cathéter peuvent avoir lieu.

Les polymères à mémoire de forme ont également été étudiés durant ces dernières années. Ces polymères sont capables de garder en mémoire une forme initiale et de la retrouver sous l'action d'une stimulation même après avoir été déformé. L'utilisation de polyuréthane est assez répandue dans le domaine médical notamment pour sa biocompatibilité¹³. Sous l'effet d'un changement de température, le guide actif à base de polyuréthane (PU) initialement programmé est capable de changer de forme (Figure 94).

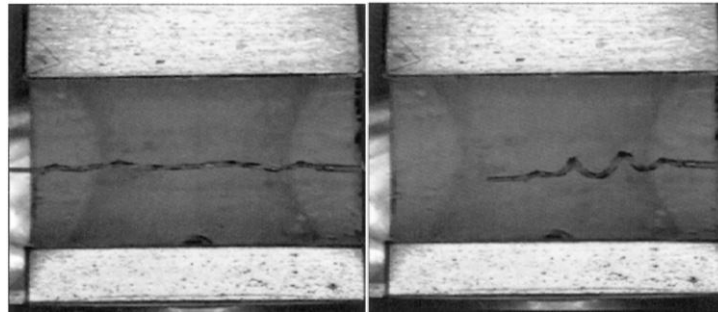


Figure 94 : Micro-actionneur à mémoire de forme allongé (forme temporaire) et enroulé (forme permanente) sous l'effet d'une variation de température, diamètre extérieur 1,4 mm¹³

Initialement, l'échantillon obtenu après synthèse est sous sa forme permanente de ruban. L'échantillon est ensuite étiré sous contrainte et chauffé à 65°C pendant 30s, puis refroidi jusqu'à température ambiante tout en le maintenant sous sa forme temporaire allongée. Une fois relâché, le polymère à mémoire de forme reste allongé, et peut retrouver sa forme initiale repliée par simple chauffage à 65°C. Au passage de la transition vitreuse du PU (entre 35 et 60 °C), les chaînes de polymères retrouvent de la mobilité, le matériau devient souple et reprend sa forme initiale rétractée. L'utilisation de polymère à mémoire de forme est intéressante car elle permet d'obtenir des guides actifs de faible diamètre, de l'ordre de 350 µm dans cet exemple. Cette technologie présente une vitesse de réponse lente de 5s mais qui reste compatible pour une application en tant que cathéter. Cependant, la nécessité de chauffer l'échantillon à des températures importantes n'est pas adaptée à l'utilisation en milieu biologique et aux applications biomédicales. De plus, dans la plupart des cas, une seule transition de l'état temporaire à permanent est possible.

Malgré les bonnes propriétés mécaniques, le faible coût et la facilité de mise en forme, les IPMC ainsi que les polymères à mémoire de forme ne semblent pas adaptés aux applications biomédicales. En effet, la délamination des couches métalliques ainsi que les températures d'utilisation élevées sont incompatibles avec un usage en milieu biologique.

1.2.3 Cathéters contrôlables à base de polymère conducteur

Les polymères conducteurs sont de plus en plus étudiés pour la réalisation de cathéters contrôlables. En effet, ils ont la particularité d'être biocompatible, de fonctionner à faible potentiel ($\pm 2V$), de présenter des déformations en actionnement de l'ordre de 2%, tout en étant relativement rigides. Ces propriétés en font de bons candidats pour l'application cathéter. Les propriétés mécaniques du PCE peuvent également être modulées en fonction de la nature du polymère utilisé ainsi que par l'insertion de dopants. De plus, il a été démontré que ce processus d'oxydo-réduction, et donc l'actionnement, pouvait être effectué directement en milieux physiologiques (sang, plasma, urine ou liquide céphalorachidien¹⁴).

Dans la plupart des études, le polymère conducteur est directement déposé sur un cathéter commercial. L'entreprise *Micromuscle* a développé un dispositif orientable composé d'une bobine contenant sur une paroi un cathéter commercial sur lequel du PPy (DBS) a été déposé¹⁵ (Figure 95). Dans ce cas particulier, une seule électrode de PCE est présente, ce qui nécessite l'utilisation d'une référence et d'une contre électrode. Ce dispositif ne contient pas d'électrolyte et fonctionne dans le fluide environnant. Le cathéter, qui ne dispose que d'un seul degré de liberté, entraîne la bobine lors de sa déformation, et est tourné manuellement selon l'orientation souhaité.

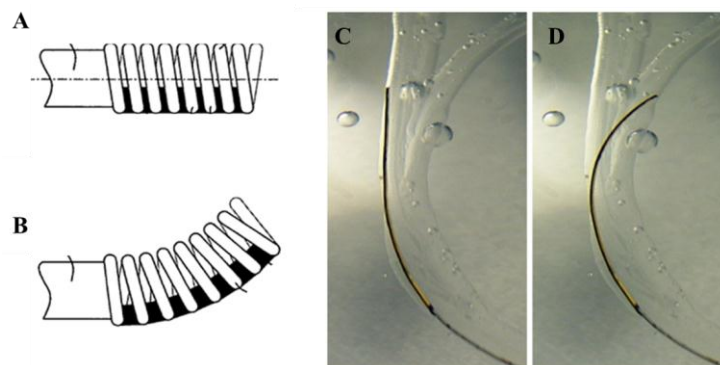


Figure 95 : Schéma et image d'une bobine contenant un cathéter commercial sur lequel du PPy(DBS) est déposé : non sollicité (A et C) et sollicité (B et D)¹⁵

Néanmoins, dans la plupart des études, le polymère conducteur déposé sur un cathéter commercial est séparé en plusieurs électrodes afin de réduire les manipulations durant l'opération. T. Shoa et al¹⁶ ont notamment réalisé un cathéter contrôlable pour la détection de maladies vasculaires. Une fibre optique est insérée dans le cathéter contrôlable lui-même encapsulé (Figure 96). Par actionnement (jusqu'à 2% de déformation) à haute fréquence (10 à 30 Hz) du cathéter et donc de la fibre optique, il est alors possible d'imager le milieu dans lequel il se trouve. La surface détectable par ce système est de 1 mm^2 et est suffisante pour de fins vaisseaux sanguins.

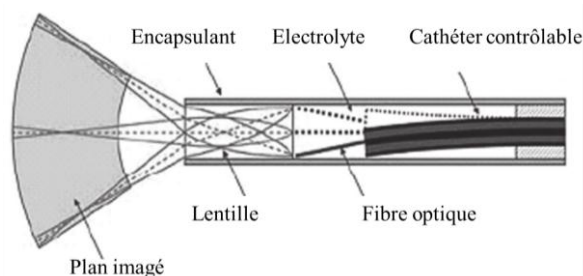


Figure 96 : Schéma d'un cathéter contrôlable dans le quel une fibre optique est insérée afin d'imager des vaisseaux¹⁶

Les auteurs ont réalisé une prépolymérisation chimique de pyrrole sur un cathéter commercial afin de pouvoir ensuite électrodéposer une seconde couche de PPy. Quatre fines bandes de cette couche extérieure sont alors retirées par ablation laser pour obtenir quatre électrodes distinctes de PCE (Figure 97). Pour cela, un masque est appliqué sur le tube, puis un faisceau laser Kr/F à la longueur d'onde de 248 nm est appliqué et grave la surface non protégée. Cette méthode de gravure n'endommage pas l'échantillon car elle ne produit ni dommage thermique notable, ni débris nécessitant un nettoyage.

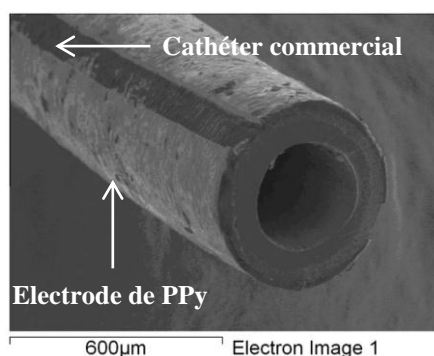


Figure 97 : Image de microscopie électronique à balayage d'un cathéter commercial couvert par quatre électrodes de PPy obtenues par ablation laser¹⁶

La présence de quatre électrodes distinctes permet au cathéter de bouger dans les deux directions de l'espace. Les performances sont faibles et erratiques en termes de déformations si les ions nécessaires à l'actionnement proviennent du milieu extérieur. Le système complet est alors encapsulé dans une structure pouvant contenir l'électrolyte apportant les ions nécessaires au processus d'oxydoréduction du PPy. Dans cet exemple, l'électrolyte utilisé est une solution aqueuse d'hexafluorophosphate de sodium (NaPF_6). L'actionnement est obtenu en appliquant des créneaux de potentiel de $\pm 0,5\text{V}$ par période de 50s. Cependant, un tel système présente des limitations :

- Une structure encapsulante est alors indispensable au cathéter pour contenir la solution électrolytique et ainsi éviter de contaminer le milieu physiologique.

- La méthode d'électrodépôt du PCE ne permet pas de moduler les propriétés mécaniques le long de la partie active du cathéter. En effet, comme mentionné en début chapitre, il serait intéressant d'utiliser des rigidités différentes le long du cathéter afin que l'extrémité du cathéter puisse atteindre des zones peu accessibles tout en conservant un caractère autosupporté.

Afin de pouvoir incorporer l'électrolyte dans le cathéter et éviter tout échange avec le milieu physiologique, l'utilisation d'un PSE semble appropriée. D.Santa et al¹⁷ ont alors modélisé deux structures permettant de contenir l'électrolyte dans un cathéter commercial de diamètre inférieur à 1 mm. La première (Figure 98-A) est constituée d'une couche d'élastomère constituant le PSE, entourée de deux électrodes de PCE, le tout dans une gaine de polyéthylène (PE). La seconde structure (Figure 98-B) est également insérée dans une gaine de PE, et est composée d'un PSE englobant des fibres de PPy. Dans ce cas, une seule électrode de PCE est utilisée (Figure 98).

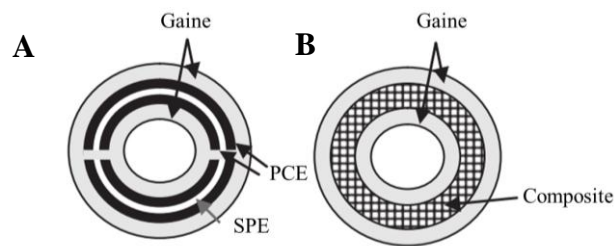


Figure 98 : Schéma de deux dispositifs permettant l'incorporation de l'électrolyte dans le cathéter. (A) configuration PCE/PSE/PCE dans un cathéter commercial ; (B) fibres de PPy recouvertes d'un PSE dans un cathéter commercial¹⁷

Grâce à ces méthodes, les auteurs ont modélisé la modification d'un cathéter passif en cathéter électro-contrôlable. Une simulation sur ces matériaux a montré l'importance des modules des gaines de PE, des électrodes de PCE mais aussi du PSE. La seconde configuration apportait de meilleures performances en termes de rigidité ainsi qu'en déformation linéaire ($\approx 1\%$). Les auteurs ont également montré que la gaine de PE limitait les déformations. De plus, une augmentation du module du PSE améliorerait considérablement les performances de la première configuration tricouche. Il serait donc intéressant d'élaborer des matériaux sur la base de cette simulation.

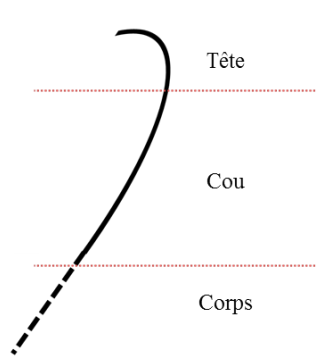
1.3 Conclusion

Quelques études répertoriées dans la littérature ont montré l'élaboration et l'utilisation de différents types de cathéters contrôlables dans le domaine biomédical. Cependant, la plupart de ces dispositifs possèdent des limitations réduisant le champ d'application dans le domaine biomédical. Les cathéters contrôlables électromécaniquement sont par exemple trop encombrants, complexes, chers à mettre en œuvre et atteignent des températures trop élevées lors de l'actionnement. Pour ce

même problème de température, les polymères à mémoire de forme restent difficilement utilisables. De plus, dans la majorité des cas, la déformation n'a lieu qu'une seule fois (de la forme temporaire à la forme permanente). Malgré une miniaturisation possible et des températures correctes, les IMPC montrent des problèmes de délamination incompatibles avec les applications biomédicales. Enfin, les polymères conducteurs semblent présenter tous les prérequis pour l'actionnement de cathéters. Il est possible de moduler les propriétés mécaniques du cathéter actif en choisissant parmi différents cathéters commerciaux celui qui servira de support au PCE. Cependant, étant donné que les ions proviennent du milieu physiologique, les actionnements sont faibles et erratiques, l'utilisation d'une gaine encapsulante est alors inévitable pour utiliser les électrolytes nécessaires à l'actionnement. L'utilisation de PSE dont les propriétés seraient modulables, et qui pourrait contenir son propre électrolyte constituerait une avancée majeure, et laisserait un champ de possibilités important dans l'élaboration de cathéters actifs.

2 Stratégie d'approche

L'étude bibliographique a montré le potentiel des polymères conducteurs utilisés sur des cathéters commerciaux, mais aussi l'intérêt d'utiliser directement un PSE pouvant contenir les ions nécessaires au processus d'oxydoréduction. Le cathéter actif que l'on se propose de réaliser dans ce chapitre sera constitué de trois parties. Un cathéter commercial, appelé le corps formera la première partie. Sur le corps sera fixée la partie électroactive constituée du cou et de la tête. Le cahier des charges du cathéter a été décidé en collaboration avec le Pr John Madden, en tenant compte de ses précédentes expériences effectuées sur des cathéters commerciaux ainsi que des spécifications attendues par Victor Yang, un neurochirurgien de Toronto, Canada (Figure 99). En plus des dimensions fixées, ces spécifications imposent que la tête du cathéter présente un module faible et de fortes déformations pour que cette partie puisse atteindre les anévrismes et balayer le volume total de la poche. En revanche, de faibles déformations du cou du cathéter sont suffisantes, mais le module de cette partie doit être élevé. En effet, le matériau doit présenter une rigidité suffisante pour pouvoir progresser dans le réseau tortueux de vaisseaux. La connexion électrique et mécanique entre le corps inerte et le cou ne sera pas examinée au cours de ces travaux.



	Longueur	Diamètre ext/int	Déformation	Propriétés mécaniques	Vitesse de réponse	Nombre cycles
Tête	10 mm	0,5 / 0,3 mm	Importante	Faible module	< 10 s	> 10
Cou	30 mm	0,5 / 0,3 mm	Faible	Haut module	< 10 s	> 10
Corps	500 mm	0,5 / 0,3 mm	/	/	/	/

Figure 99 : Spécifications et propriétés recherchées pour les différentes parties composant le cathéter

Afin de répondre à ces spécifications, nous nous proposons d'utiliser le RIP PEO-NBR comme matériau de structure du cathéter. Ce PSE pourrait à terme éviter les échanges d'ions avec le milieu extérieur à condition de le recouvrir d'une couche encapsulante. Le fait de synthétiser à façon le cathéter à base de PSE permet d'en moduler les propriétés mécaniques. Ainsi, nous envisageons de réaliser la tête du cathéter avec le RIP PEO-NBR, tandis qu'un RIP PEO-NBR-PS pourrait tout à fait convenir pour le cou du cathéter. Le chapitre précédent a en effet montré que la rigidité et le module de ce tri-RIP permettait de générer des forces importantes pour des déformations plus faibles mais non négligeables. L'utilisation de PEDOT chimiquement interpénétré au PSE aura l'avantage d'éviter les phénomènes de délamination lors de l'actionnement, mais aussi de présenter un caractère biocompatible.

Dans ce chapitre, nous serons confrontés à plusieurs problématiques afin d'obtenir le matériau désiré. La synthèse d'un tube creux en PSE sera une des difficultés à surmonter, notamment à cause de la géométrie et des dimensions requises. L'utilisation de deux matériaux (PEO-NBR et PEO-NBR-PS) aux propriétés mécaniques différentes pour la tête et le cou du cathéter risquera de créer des tensions pouvant entraîner la rupture du dispositif. La troisième problématique à traiter consistera en la gravure des quatre électrodes nécessaires à l'acquisition des deux degrés de liberté. Ainsi, la tête et le cou du cathéter pourraient être indépendamment contrôlables.

La première partie de ce chapitre traitera d'une étude préliminaire ayant pour but de démontrer la faisabilité d'un tube creux électroactif. Les deuxième et troisième parties de ce chapitre seront dédiées à la mise en forme spécifique du tube PEO-NBR et à l'incorporation locale du PS dans le cou du cathéter. Enfin, la dernière partie traitera de l'incorporation du polymère conducteur et des premiers tests de gravure.

3 Etude préliminaire

Cette étude préliminaire a été réalisée en collaboration avec le professeur John. D. Madden et le doctorant Meisam Farajollahi du groupe « Microsystèmes et Nanotechnologies » de l'Université de la Colombie-Britannique (University of British Columbia, UBC) (Canada). Une première étude a été réalisée afin de vérifier la faisabilité d'un tube creux électroactif comportant le PSE. La stratégie retenue a été la suivante :

- Synthèse d'un tube plein PEO-NBR (LPPI)
- Incorporation du polymère conducteur (LPPI)
- Gravure des électrodes (UBC)
- Forage du tube par laser afin lui donner la géométrie tubulaire du cathéter (UBC)
- Premiers tests d'actionnement (UBC)

La première problématique rencontrée consiste en la mise en forme d'un tube creux de plusieurs centimètres et de diamètre régulier. Pour cela, il a été décidé d'utiliser des capillaires comme moule. La même solution de précurseurs des réseaux PEO et NBR que celle employée pour réaliser les RIP PEO-NBR (Partie exp 2.1.3) a été utilisée, c'est-à-dire une solution dans le TCE de NBR, PEGM, PEGDM et les amorceurs PCDH et DCP. La solution étant relativement visqueuse, celle-ci a été introduite dans les capillaires à l'aide d'une pompe. Après avoir bouché les capillaires, le programme thermique habituel de 3h à 50°C, 1h à 80°C et 30 min à 160°C est appliqué. Afin d'extraire les tubes des moules, les capillaires sont plongés dans un bain d'azote liquide (-195°C), ce qui provoque le passage à l'état vitreux des polymères et une rétractation du RIP qui devient alors facilement démoulable. Le solvant de synthèse (TCE) résiduel est évaporé sous vide afin d'obtenir les tubes pleins (Figure 100).

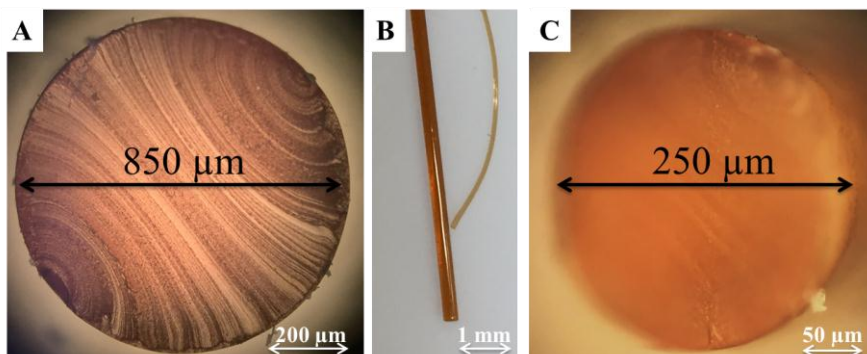


Figure 100 : Microscopies optiques et photographie de tubes pleins RIP PEO-NBR de diamètres différents : (A) microscopie zoom $\times 10$ d'un tube plein de diamètre 850 μm , (B) photo des deux tubes pleins, et (C) microscopie ($\times 20$) d'un tube plein de diamètre 250 μm

Par cette méthode de mise en forme, il est possible d'obtenir des tubes de différents diamètres en choisissant simplement le capillaire en fonction de son diamètre intérieur. Ici, deux tubes de section parfaitement circulaires sont présentés avec des diamètres de 250 et 850 μm .

L'étape suivante consiste en l'incorporation du PEDOT. Afin d'obtenir des taux de PEDOT de l'ordre de 20%, les mêmes taux de gonflement et temps de polymérisation que sur les films ont été utilisés. Les échantillons sont alors gonflés dans le monomère EDOT jusqu'à atteindre un taux de gonflement d'environ 150%. La polymérisation chimique oxydante de l'EDOT est effectuée dans une solution aqueuse de FeCl_3 à 1,5M pendant 20h à 25°C. L'analyse élémentaire de l'élément soufre effectuée sur ces tubes révèle une quantité de PEDOT d'environ 18%, suffisante mais légèrement inférieure à celle mesurée sur une géométrie de film (22%).

Afin de pouvoir actionner le tube, des électrodes ont été formées en enlevant deux couches de PEDOT sur toute la longueur du tube (Figure 101). La gravure ainsi que les tests d'actionnement, ont été réalisées au laboratoire « Microsystèmes et Nanotechnologies » par Meisam Farajollahi. La méthode d'ablation laser permet généralement d'obtenir des structures 3D. Ici, cette technique a été utilisée pour enlever des bandes de PCE sur une surface cylindrique.

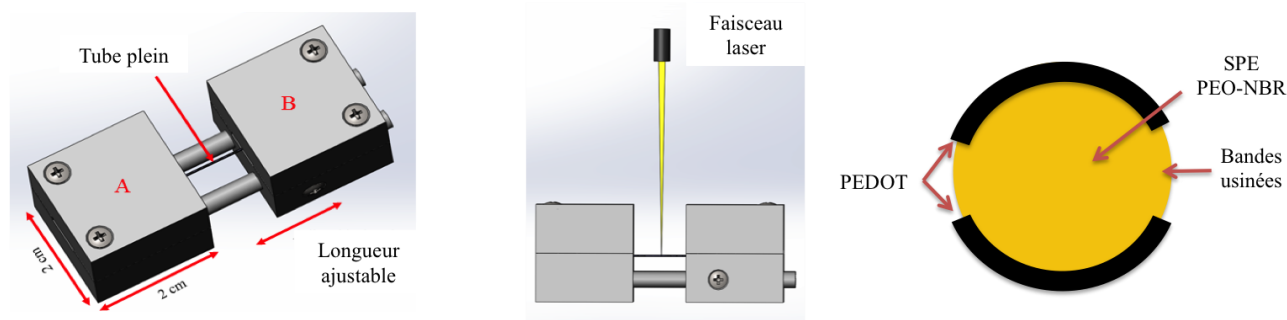


Figure 101 : Schéma du montage d'ablation laser le long d'un tube

Après plusieurs essais, une puissance de 5% du laser et une vitesse de gravure de $0,1 \text{ mm.s}^{-1}$ ont été fixées. Ces paramètres permettent de brûler le PEDOT interpénétré sur une profondeur de 20 μm , une profondeur suffisante pour séparer électriquement la couche de PCE en deux électrodes distinctes distantes d'environ 40 μm (Figure 102-A, B). Enfin, pour obtenir la géométrie de cathéter voulue, le tube a été creusé sur une longueur d'1cm en utilisant le même laser (Figure 102-C-D). Cette méthode est efficace mais fastidieuse car plusieurs heures sont nécessaires pour obtenir la cavité centrale. Par ailleurs, le tube doit être parfaitement droit et des vérifications au microscope doivent être faites régulièrement pour vérifier la progression du laser dans le matériau.

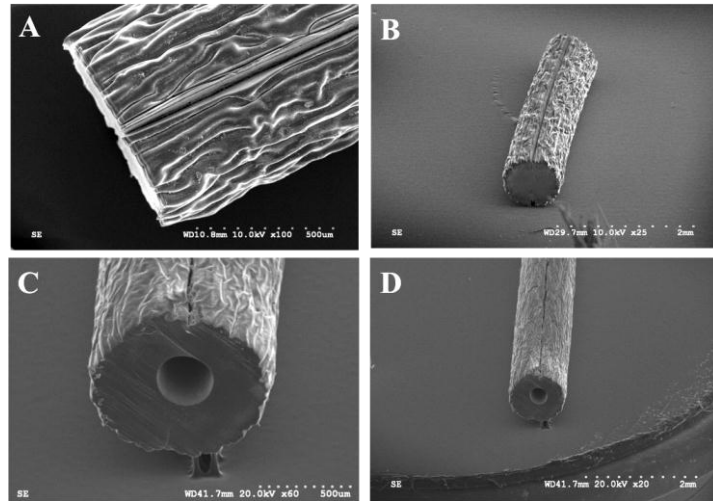


Figure 102 : Images MEB des tubes pleins après gravure des électrodes (A et B) puis après ablation de la partie centrale du tube (C et D)

Pour la dernière étape d'actionnement, les tubes creux ont été gonflés à saturation de liquide ionique EMITFSI, permettant également d'augmenter la distance latérale entre les électrodes de 40 à 70 μm . Des créneaux de potentiel de $\pm 2\text{V}$ à 0,33 Hz ont été appliqués, induisant une courbure du tube. Un rayon de courbure de 31 mm a été mesuré pour un échantillon de 10 mm de longueur, 1,2 mm de diamètre extérieur et 0,3 mm de diamètre intérieur (Figure 103).

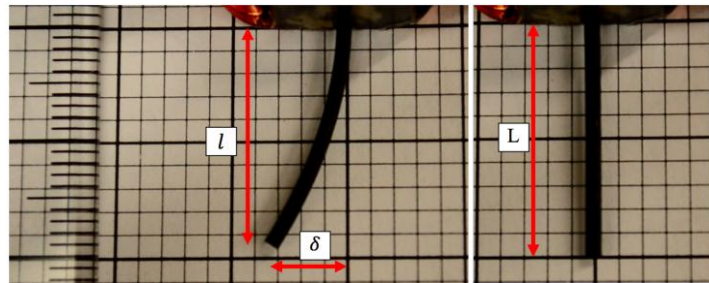


Figure 103 : Actionneur tube creux PEO-NBR-PEDOT-EMITFSI sollicité et non sollicité électriquement (2V), $L = 10\text{ mm}$, $r_{\text{ext}} = 1,2\text{ mm}$, $r_{\text{int}} = 0,3\text{ mm}$, déformation de 6,5 mm de déflexion

Cette étude préliminaire a permis de prouver la faisabilité d'un dispositif actionneur tubulaire creux à base de RIP PEO-NBR-PEDOT. Cependant, des verrous demeurent présents pour l'utilisation en tant que cathéter électroactif :

- Les diamètres extérieurs sont imposés par les capillaires, et les diamètres intérieurs par l'ablation laser. Cependant, l'augmentation des déformations passe par la diminution de l'épaisseur de la paroi du tube qui semble compliquée par la méthode d'ablation laser.

- L'ablation laser pour la réalisation du trou central est une technique trop contraignante en terme de temps (plusieurs heures/cm) qui deviendrait quasi impossible pour des longueurs de cathéter de plusieurs centimètres.

L'obtention d'un long cathéter électroactif possédant deux parties différentes (tête et cou) nécessitera donc une mise en forme différente, dans laquelle le trou central serait réalisé lors de l'étape de synthèse.

4 Mise en forme du cathéter

L'étude préliminaire a permis de définir un ordre de priorité pour la synthèse du cathéter électroactif. Dans un premier temps, la mise en forme du tube creux constitue la première problématique rencontrée lors de cette étude. Le but est en effet d'obtenir par la synthèse, un tube creux constitué d'un RIP PEO-NBR dans les proportions 60-40. Les dimensions du cathéter doivent être respectées, tant en longueur (4 cm minimum) qu'en diamètre ($d_{\text{ext}}=500\mu\text{m}$, $d_{\text{int}}=300\mu\text{m}$). Ainsi, la méthode de dépôt, la solution à déposer, le choix du support, et la méthode de polymérisation des précurseurs des réseaux PEO et NBR ont été étudiés.

4.1 Choix de la solution et du support

Dans le but d'obtenir un matériau cylindrique creux, la méthode retenue a été de déposer la solution de précurseurs des réseaux PEO et NBR dans les proportions 60-40, non plus à l'intérieur mais à l'extérieur d'un capillaire en verre de très faible diamètre. Les précurseurs du PEO et du NBR choisis sont les mêmes que ceux utilisés dans le chapitre précédent. Le NBR est donc dissous dans le TCE, puis le mélange PEGM/PEGDM (75/25) est introduit, et enfin les amorceurs thermiques (PCDH et DCP) sont ajoutés au dernier moment. Le mélange est déposé sur le capillaire par trempage, puis l'excès de solution est éliminé en laissant le surplus s'écouler. Cette méthode de dépôt nécessite un bon contrôle de la viscosité du mélange pour enrober suffisamment et de façon homogène le support. Les viscosités ont été mesurées à l'aide d'un rhéomètre entre deux géométries planes, pour des fréquences allant de 0.1 à 100 Hz et pour une déformation de 1%. La Figure 104 montre alors l'évolution de la viscosité intrinsèque du mélange final NBR/PEGM/PEGDM/TCE en fonction du ratio NBR/TCE.

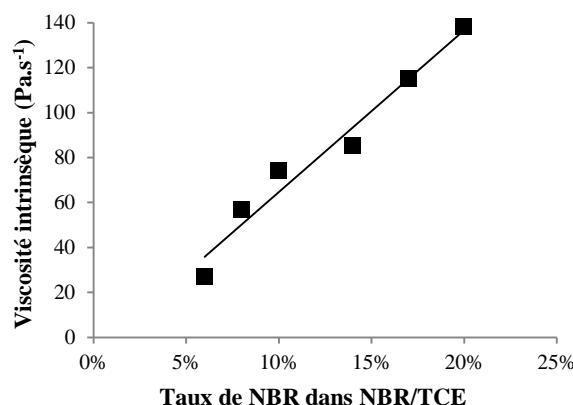


Figure 104 : Viscosité intrinsèque du mélange NBR-PEGM-PEGDM-TCE en fonction du taux de NBR dans NBR/TCE (tel que PEGM-PEGDM 75-25 et PEO-NBR 60-40)

Une augmentation linéaire ($r^2 > 0,965$) de la viscosité de la solution est mesurée lorsque la quantité de NBR augmente dans le TCE. Pour des taux de NBR inférieures à 10%, la solution est trop fluide et s'écoule totalement du capillaire. Au-delà de 14%, la solution trop visqueuse ne se répartie pas de façon homogène autour du tube, et la formation de gouttelettes est alors constatée. En revanche, pour une valeur de 10% de NBR, le dépôt apparaît homogène autour du support, et aucune gouttelette ne se forme. Pour la suite de l'étude, la solution contenant 10% de NBR par rapport au TCE sera utilisée pour réaliser les tubes creux PEO-NBR. Pour rappel, une proportion de 20% de NBR est utilisée pour réaliser les films PEO-NBR.

Le support sur lequel la solution est déposée est également un élément important pour l'obtention d'un tube homogène. En effet, il existe des différences de mouillabilité entre les différents supports. Les difficultés rencontrées sont de recouvrir le support de façon homogène, mais également de démouler facilement le tube sans le détériorer. Différents supports de diamètres similaires (300 à 400 μm) tels que des fils d'élasthanne, de cuivre, de téflon, de polymère hydrosoluble ou de verre ont été testés (Tableau 12). Les solutions de précurseurs ont été déposées puis polymérisées thermiquement sous argon selon le programme thermique utilisés dans les chapitres précédents (3h à 50°C, 1h à 80°C puis 30 min à 160°C).

Tableau 12 : Tests de mouillabilité et de démoulage des RIP PEO-NBR sur différents supports

Support	Mouillabilité	Démoulage
Fil d'élasthanne	Surface fibreuse ✗	✗
Fil de cuivre	Dépôt homogène ✓	Dissolution du fil de cuivre ✗
Fil de cuivre + PVA	Dépôt homogène ✓	Dissolution du PVA dans l'eau ✗
Fil de Téflon	Formation de gouttelettes ✗	✗
Fil hydrosoluble (PVA)	Support trop souple ✗	✗
Capillaire en verre	Dépôt homogène ✓	Gonflement du RIP dans l'eau ✓

Le capillaire en verre est le support le plus approprié pour déposer la solution de précurseurs et démouler le matériau une fois les réseaux formés. Les autres supports montrent soit une mauvaise mouillabilité à la solution, soit des difficultés lors de l'étape de démoulage. Cependant, la Figure 105 montre que le dépôt du RIP sur le capillaire en verre n'est tout de même pas aisé. Ainsi, malgré un dépôt homogène et un démoulage facile du tube, la polymérisation thermique en moule ouvert entraîne une évaporation rapide du solvant, et un éclatement du tube autour du capillaire en verre.

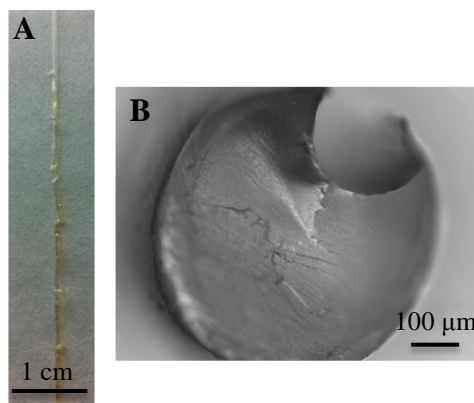


Figure 105 : (A) Photographie du tube PEO-NBR sur un capillaire en verre, et (B) microscopie optique de la section du tube après polymérisation thermique

La Figure 105-A montre que le tube se craquelle en différents endroits. La microscopie optique d'une section du tube montre une répartition inhomogène du matériau autour du capillaire. Cette particularité est probablement due au fait que le capillaire soit maintenu en position verticale pendant l'étape de polymérisation. La polymérisation thermique étant lente, le dépôt n'est pas figé rapidement ce qui provoque cette mauvaise répartition du polymère autour du capillaire.

Le diamètre du tube est supérieur à la base qu'à l'extrémité supérieure. Toutefois, le diamètre du tube est proche de 500 μm .

Cette partie a permis de choisir le support le mieux adapté au dépôt de la solution de précurseurs des réseaux PEO et NBR, ainsi qu'au démoulage du matériau final. Néanmoins, la méthode de polymérisation thermique sur capillaire semble inadaptée pour obtenir un matériau suffisamment long et homogène dans l'optique d'une application cathéter.

4.2 Mise en forme par photopolymérisation

4.2.1 Influence de la photopolymérisation sur les propriétés du RIP

La polymérisation thermique n'étant pas assez rapide pour figer la forme du matériau avant écoulement par gravité de la solution de précurseurs, la formation du réseau de PEO a été réalisée par photopolymérisation. Dans le mélange réactionnel, l'amorceur thermique (PCDH) a donc été remplacé par un photoamorceur, le méthyl éther de benzoïne (BME). Dans un premier temps, il est indispensable de déterminer la durée d'exposition aux UV nécessaire à la photopolymérisation. Il faudra dans un second temps vérifier que les propriétés du RIP restent similaires à celle d'un RIP réalisé par polymérisation thermique.

Par soucis de praticité, l'étude concernant la durée optimale de photopolymérisation a été réalisée sur un film d'épaisseur similaire à celle souhaitée pour la paroi du cathéter, soit 100 μm . La polymérisation du tube ayant lieu à l'air, le film de 100 μm d'épaisseur a dû être réalisé en moule ouvert. Pour cela, la solution de précurseurs des réseaux PEO et NBR (dans les proportions déterminées en 4.1) a été mise en forme sur une lame de verre à l'aide d'un bar-coater afin de contrôler et fixer l'épaisseur du dépôt à 100 μm (Figure 106). Le dépôt est ensuite laissé sous hotte environ 20 à 30 minutes afin d'évaporer une petite partie du solvant.

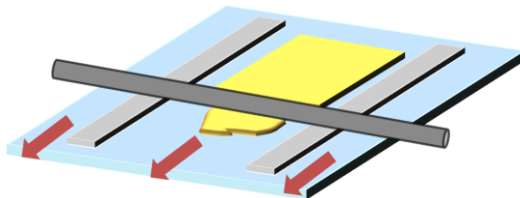


Figure 106 : Dépôt de la solution de précurseurs des réseaux PEO et NBR au bar-coater

L'échantillon est alors déposé sur un tapis roulant défilant sous une lampe UV de 120 $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$. Le dépôt est alors exposé de façon homogène sur toute sa surface par passage de seulement 6s sous le « banc UV ». La puissance de la lampe est telle que l'échantillon chauffe rapidement, entraînant l'évaporation du solvant restant. Afin d'éviter la dégradation du matériau et

la réticulation prématurée du NBR due à une élévation trop importante de la température, un laps de temps d'environ 10 secondes est respecté entre chaque passage. Une partie de l'échantillon est alors prélevée tous les 10 passages, puis caractérisée par spectroscopie infrarouge en réflexion (ATR). La Figure 107 montre une partie du spectre IR des échantillons en fonction du nombre de passages.

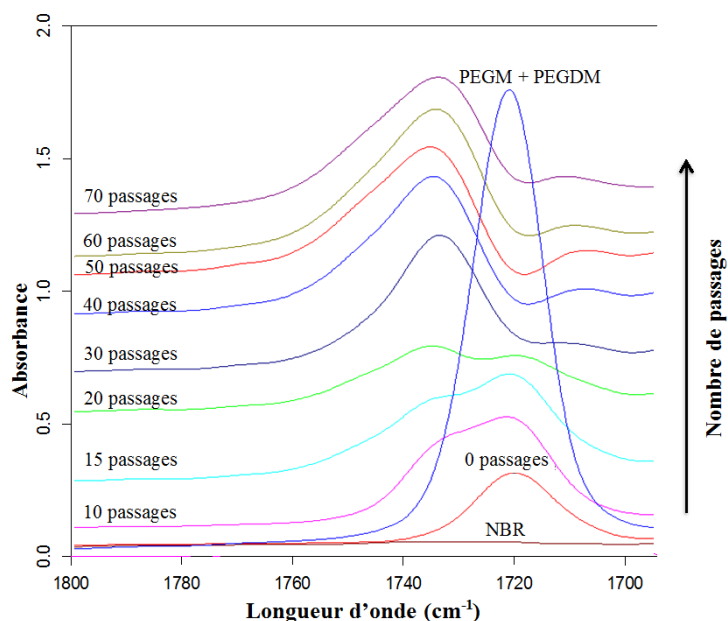


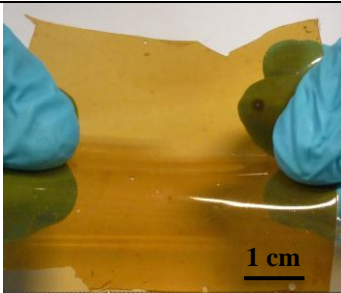
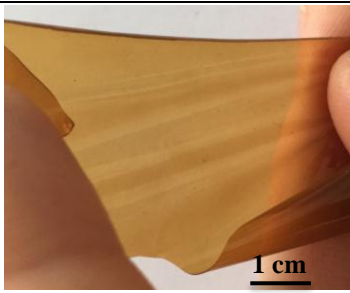
Figure 107 : Cinétique infrarouge (1700 et 1800 cm^{-1}) sur un film de 100 μm de la photopolymérisation du PEO dans le mélange PEO-NBR-TCE en fonction du nombre de passages sous la lampe du banc UV.
Références : NBR (marron), mélange NBR+PEGM+PEGDM (orange) et PEGM+PEGDM (bleu)

L'étude IR de la cinétique de polymérisation est réalisée dans la zone des bandes d'absorption des fonctions ester (entre 1700 et 1760 cm^{-1}). Le mélange PEGM-PEGDM ainsi que le mélange PEGM-PEGDM-NBR montre une bande d'absorption des fonctions ester conjuguées aux fonctions méthacrylate à 1716 cm^{-1} . Lors de la formation du réseau PEO, l'intensité de cette bande à 1716 cm^{-1} diminue, tandis qu'une bande à 1733 cm^{-1} apparaît, correspondant à l'absorption des esters non-conjugués du réseau PEO. Cette bande est donc caractéristique de la formation du réseau de PEO. A partir de 30 passages, la bande à 1716 cm^{-1} devient quasi invisible, alors qu'apparaît une bande de forte intensité à 1733 cm^{-1} , révélant une conversion élevée de la polymérisation. Le taux de conversion n'a pas été calculé mais semble constant à partir de 40 à 50 passages. Pour la suite de l'étude, 50 passages seront réalisés pour considérer la polymérisation terminée, soit 5 minutes d'exposition aux UV.

Après polymérisation du PEO, la vulcanisation du NBR est réalisée pendant 30 min à 160°C. Dans le but de vérifier l'influence de la substitution de la polymérisation thermique par la photopolymérisation sur les propriétés du RIP, une étude des propriétés du film a été réalisée.

Des analyses de DMA et de traction ainsi qu'une extraction solide-liquide ont notamment été faites et les résultats sont reportés dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Photographies, taux d'extractibles et propriétés mécaniques des RIP PEO-NBR en fonction du mode de polymérisation du PEO. Colonne 1 : Polymérisation thermique du PEO puis vulcanisation du NBR (30 min)
Colonne 2 : Photopolymérisation du PEO (5 min) puis vulcanisation du NBR (30 min)

	RIP PEO-NBR ($\Delta + \Delta$)	RIP PEO-NBR ($UV + \Delta$)
Photographie du film étiré		
Taux d'extractibles (%)	3	5,5
T α PEO / T α NBR (°C)	-50 / -10	-50 / -10
Module d'Young (MPa)	1,2	2,7
Elongation à la rupture (%)	110	70
Gonflement en EMITFSI (%)	200	160

Visuellement, une teinte légèrement plus foncée est observée dans le cas du RIP obtenu par photopolymérisation. Cependant, les deux échantillons sont tout à fait manipulables, flexibles et étirables. Aucune différence n'est mesurée par analyse thermomécanique, avec des T α identiques, tant pour la phase riche en PEO (-50°C) que pour la phase riche en NBR (-10°C). Quelle que soit la méthode de polymérisation, des matériaux similaires ont bien été réalisés. Néanmoins, un taux d'extractibles faible mais plus important est mesurée pour le RIP ayant subi une photopolymérisation (5,5 contre 3%). Les tests de traction ont également mis en évidence un module d'Young légèrement supérieur (2,7 contre 1,2 MPa) et une plus faible elongation à la rupture (70 contre 110 %) pour ce même échantillon. Ainsi, un gonflement maximum logiquement plus faible a été observé (160 contre 200%). Des réactions de greffage / réticulation engendrées par le rayonnement UV pourrait expliquer ces légères différences. Néanmoins, ces différences restent faibles, et les propriétés du matériau demeurent tout à fait acceptables pour l'application visée.

Une photopolymérisation de 5 min du PEO a été utilisée afin de remplacer la longue étape de polymérisation thermique (4h) et doit ainsi permettre de fixer rapidement la géométrie du matériau. L'étape de vulcanisation du NBR reste la même (30 min à 160°C) et est réalisée sur le tube déjà formé. Cette étude réalisée sur un film d'épaisseur similaire à celle de la paroi du tube a démontré la possibilité d'obtenir un RIP proposant des caractéristiques très proches de celle du RIP

PEO-NBR utilisé dans les chapitres précédents. Les tubes PEO-NBR seront donc réalisés de la même façon que les films étudiés ici.

4.2.2 Mise en forme du tube

Comme dans l'étude préliminaire, les capillaires en verre ont été trempés dans la solution de précurseurs des réseaux PEO et NBR, selon la concentration déterminée en partie 4.1. Le banc UV ne permettant pas d'effectuer la photopolymérisation en position verticale, les capillaires ont été déposés et scotchés sur un cadre de verre (Figure 108-A). Deux techniques de polymérisation ont alors été testées : en retournant ou non le cadre sur lequel reposent les capillaires entre chacun des 50 passages sous le banc UV. La vulcanisation du NBR est ensuite réalisée pendant 30 min à 160°C en position verticale.

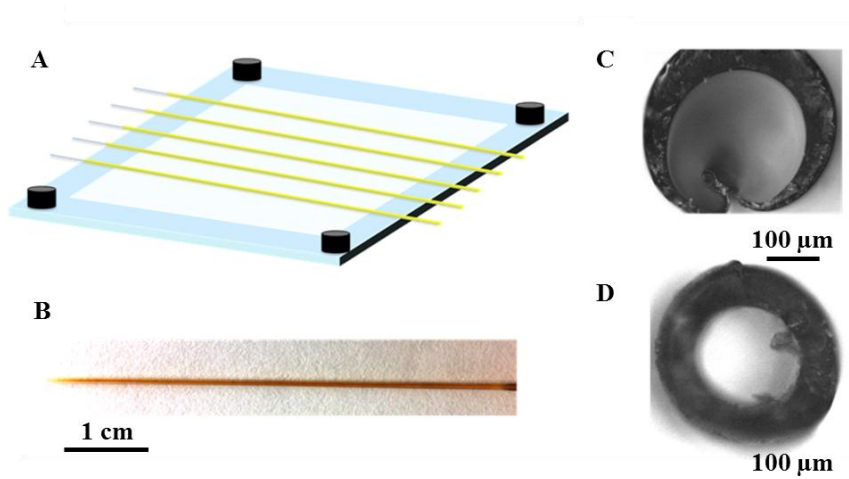


Figure 108 : (a) Schéma du cadre sur le lequel reposent les tubes, (b) tube PEO-NBR sur le capillaire, (c) microscopie (zoom $\times 10$) de la section d'un tube non retourné entre chaque passage sous le banc UV, (d) microscopie (zoom $\times 10$) de la section d'un tube retourné entre chaque passage sous le banc UV

Que les capillaires soient retournés ou non lors de la photopolymérisation, la gaine de polymère n'est pas éclatée et semble homogène sur toute sa longueur (Figure 108-B). Après démoulage de la gaine (par gonflement dans l'eau puis séchage), une tranche est analysée par microscopie optique. Conformément à l'objectif, un diamètre extérieur de l'ordre de 500 μm est mesuré. L'image (C) montre une épaisseur non régulière de la gaine de PEO-NBR, contrairement à la section présentée sur l'image (D) qui correspond au tube retourné entre chaque passage sous le banc UV. La polymérisation n'étant pas instantanée, la solution de précurseurs coule lentement par gravité autour du capillaire lorsque celui-ci est en position horizontale. Il est donc préférable de retourner les capillaires entre chaque passage sous le banc UV afin d'obtenir une gaine d'épaisseur bien homogène. Ces tubes ont été démoulés afin d'être manipulés (Figure 109).

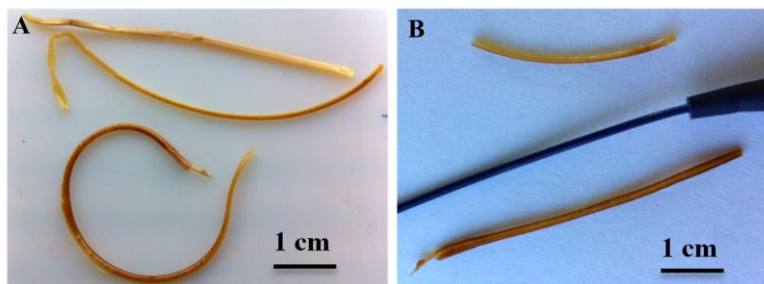


Figure 109 : (A) Photographies des tubes PEO-NBR démoulés et (B) comparés à un cathéter commercial (Boston Scientific, ExcelsiorTM 1018TM Microcatheter de diamètre extérieur de 480 μm)

La longueur des tubes PEO-NBR ainsi synthétisés atteint jusqu'à 8 cm, ce qui est suffisant dans le cadre de l'application cathéter désirée (4 cm requis). Ces tubes sont souples, étirables et résistent à des mouvements de torsion et d'écrasement. Enfin, les diamètres homogènes des tubes de l'ordre 500 μm sont tout à fait comparables à ceux des cathéters commerciaux existants.

4.3 Conclusion

Cette première partie a permis de fixer le protocole expérimental d'élaboration de tubes creux de PEO-NBR. En particulier, le choix du support le mieux adapté à la nature et à la viscosité du mélange a été déterminé. Il a été conclu que la polymérisation thermique des films PEO-NBR n'était pas directement applicable à la géométrie tubulaire. La méthode de polymérisation par photochimie a donc été réalisée sur un film d'épaisseur similaire à celle de la paroi des tubes. Les propriétés de ce nouveau RIP sont très proches de celles des RIP PEO-NBR habituellement synthétisés. Les tubes PEO-NBR ont alors été réalisés selon les paramètres optimisés de la photopolymérisation. Après démoulage des tubes de dimensions comparables aux cathéters commerciaux, une gaine complètement uniforme, souple, résistante et étirable est récupérée.

5 Incorporation du PS

Les propriétés mécaniques du RIP PEO-NBR en font un bon candidat pour la tête du cathéter. Néanmoins, ces propriétés mécaniques sont insuffisantes pour le cou du cathéter. En effet, une rigidité plus importante est attendue afin que le cathéter puisse progresser dans les artères sans se replier sur lui-même. La stratégie est donc d'incorporer un troisième réseau de polymère dans le RIP PEO-NBR qui apporterait de la rigidité et une augmentation de module au matériau. Aux vues des résultats décrits dans le chapitre précédent, l'incorporation de PS semble être une solution intéressante. Toutefois, les différences de propriétés, notamment de rigidité entre la tête et le cou du cathéter, pourraient engendrer des phénomènes de tension qui fragiliseraient le matériau.

La présence d'un gradient de PS entre ces parties permettrait de réduire et minimiser ces phénomènes. Cette partie sera alors consacrée à l'incorporation du PS et à l'obtention de ce gradient pour répondre à cette problématique de l'étude.

5.1 Incorporation d'un gradient de PS sur film PEO-NBR

La caractérisation d'un potentiel gradient de PS sur un tube de 500 μm semble compliquée. Une étude sur un film PEO-NBR (polymérisé thermiquement) de même épaisseur a été réalisée afin de déterminer si l'obtention d'un gradient était possible. La solution de précurseurs du réseau de PS est la même que celle utilisée dans le chapitre précédent : une solution de styrène contenant 5% massique de divinylbenzène (DVB) et 3% d'AIBN. La moitié d'un film de PEO-NBR est plongée dans la solution pendant environ 10 secondes, puis séchée en surface avant de le placer entre plaque de verre pour l'étape de polymérisation de 3h à 70°C puis 1h à 90°C. Après polymérisation, une première constatation visuelle montre un élargissement de la partie du film contenant le PS (Figure 110-A). La largeur du film a donc été mesurée sur toute la longueur de l'échantillon.

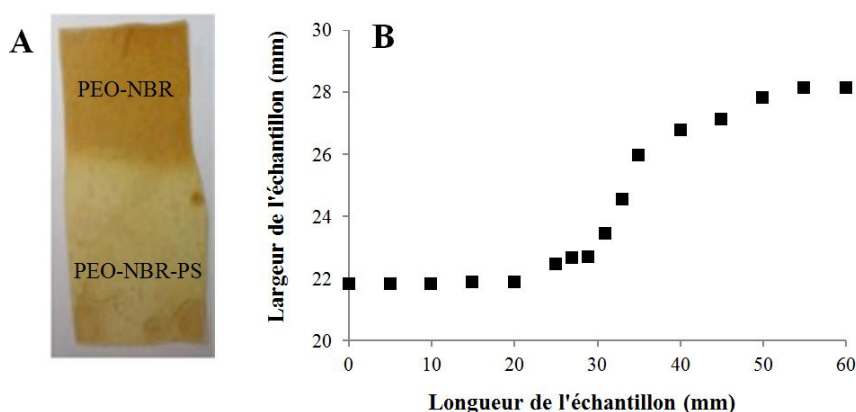


Figure 110 : (A) Image de l'échantillon après polymérisation du styrène, (B) évolution de la largeur en fonction de la longueur de l'échantillon

L'élargissement observé lorsque l'échantillon contient du PS est bien confirmé et quantifié sur la Figure 110-B. En effet, lors de l'étape de gonflement, les dimensions de l'échantillon augmentent puis sont finalement figées lors de la polymérisation du styrène. L'élargissement progressif de 22 à 27 mm sur une longueur d'environ 10 mm est caractéristique du gradient de PS qui a pour origine la diffusion par capillarité de la solution de précurseurs dans le film. Dans un second temps, une coloration moins prononcée est remarquée sur la partie contenant du PS. Le caractère incolore du PS explique cette dilution de la coloration du film initialement brun.

Afin de quantifier la présence du gradient de PS, des mesures de spectroscopie infrarouge en transmission ont été effectuées à intervalles réguliers le long de l'échantillon (Figure 111). Les

bandes caractéristiques des doubles liaisons C=C du cycle benzénique (entre 1500 et 1600 cm^{-1}) présent dans le motif de PS sont difficilement discernables, notamment à cause des doubles liaisons C=C du NBR. Par contre, les bandes de vibration harmoniques du cycle aromatique du PS sont visibles vers 4600 cm^{-1} .

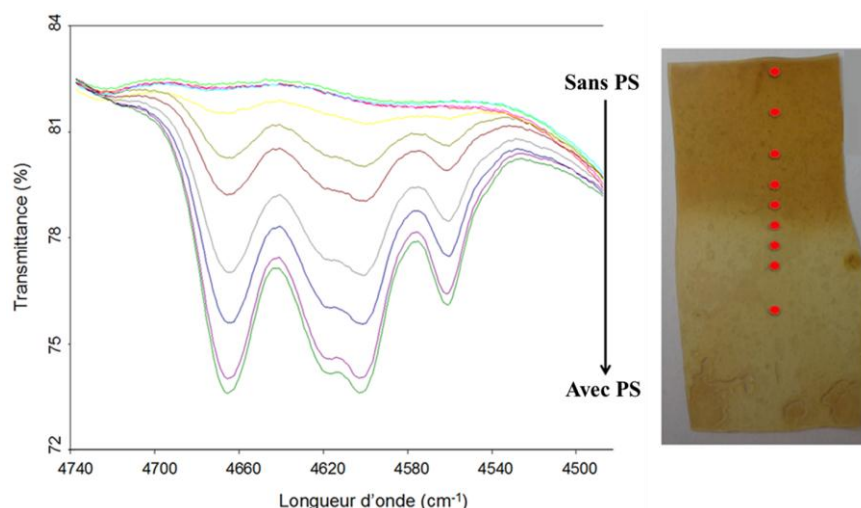


Figure 111 : Spectres infrarouge en transmission (4740 et 4500 cm^{-1}) effectués le long de l'échantillon PEO-NBR-PS

Etant donné l'absence de PS et donc de cycle aromatique dans la partie supérieure de l'échantillon, aucun des deux premiers spectres ne présentent la bande de transmission à 4600 cm^{-1} caractéristique de la présence de PS (Figure 111). L'augmentation progressive de l'intensité de cette bande vers la partie inférieure du film indique une présence plus importante de PS. En considérant que la moitié du film contient du PS, le pourcentage massique de PS dans cette moitié déterminé après pesée a été mesuré autour de 22%. En posant l'hypothèse que l'intégration maximale correspond à 22% de PS, les intégrations des bandes de transmission ont été utilisées afin de déterminer la quantité de PS le long de l'échantillon (Figure 112).

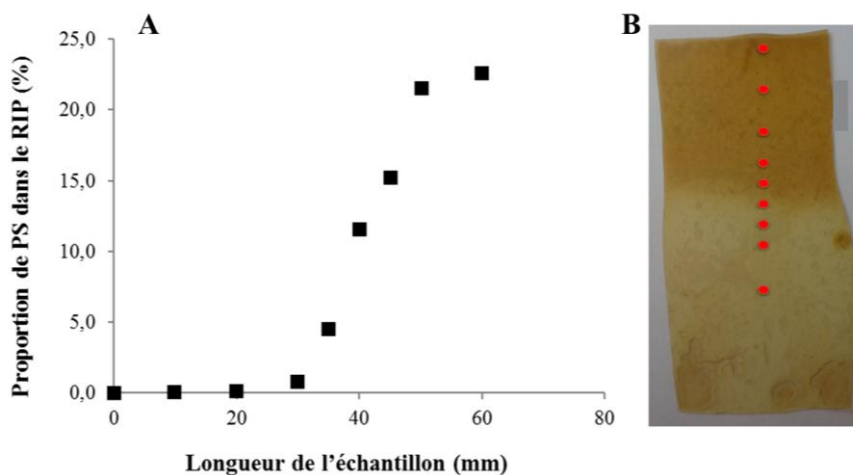


Figure 112 : (A) Proportion de PS le long de l'échantillon, (B) zones de l'échantillon visées par le faisceau

A partir de 30 mm de longueur, une augmentation progressive de la quantité de PS de 0% à 22% est observée sur une distance d'environ 15 mm. La méthode d'incorporation du PS par gonflement de ses précurseurs permet bien d'obtenir un gradient sur une longueur d'échantillon d'environ 1 cm. Néanmoins, les valeurs de taux de PS sont à prendre avec précautions. En effet, le diamètre important du faisceau IR (3mm), la méthode d'intégration des pics ainsi que la précision du taux de PS dans la partie sans gradient sont autant d'approximations ne permettant pas d'assurer la précision de ces valeurs.

Le chapitre 3 a permis de montrer une augmentation du module du matériau en présence de PS. Des essais de traction ont alors été effectués sur trois bandes de 5 mm de large prélevées aux abords et dans la zone du gradient de PS (Figure 113).

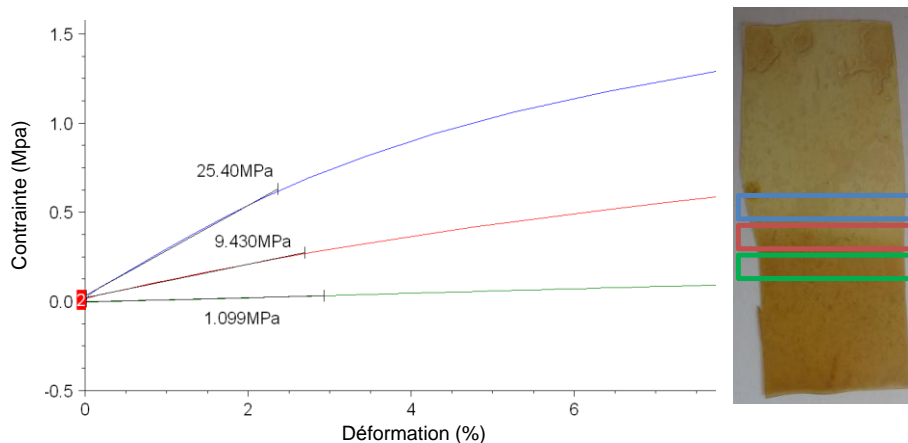


Figure 113 : Essais traction sur trois bandes d'échantillon prélevées aux abords du gradient de PS

Une augmentation conséquente du module d'Young est mesurée en s'approchant de la zone avec PS. Le module de la zone sans PS est estimé à 1,1 MPa et correspond parfaitement avec les modules généralement mesurés pour les RIP PEO-NBR. Dans la zone de gradient, des modules de 9,4 et 25,4 MPa sont respectivement déterminés en s'approchant de la zone avec PS. Pour comparaison, une valeur de 34 MPa a été mesurée sur un tri-RIP PEO-NBR-PS contenant 15% de PS (Chapitre 3). Le gradient de PS génère donc logiquement un gradient de rigidité le long de l'échantillon.

Cette partie a permis de montrer que la création d'un gradient de PS était facilement réalisable par gonflement grâce aux phénomènes de capillarité de la solution dans le film. Le gradient a été confirmé par simple mesure des dimensions, mais aussi par spectroscopie infrarouge. Enfin, ce gradient amène bien une augmentation progressive des propriétés mécaniques le long de l'échantillon, permettant alors de minimiser les tensions mécaniques entre les deux parties.

5.2 Incorporation d'un gradient de PS sur tube PEO-NBR

En partant du tube PEO-NBR synthétisé en partie 4.2.2, l'objectif est d'incorporer le PS sur une petite partie de l'échantillon, qui constituera alors le cou du cathéter. A partir des résultats obtenus dans le chapitre précédent, une quantité optimale de 25% de PS est envisagée. Afin de minimiser les tensions tête/cou, la solution styrénique a été incorporée par gonflement et diffusion pour obtenir un gradient. En revanche, la géométrie du tube ne permet pas de sceller l'échantillon entre plaque pour une polymérisation thermique. La polymérisation thermique radicalaire du styrène étant lente (4h) et inhibée par l'air, celle-ci n'est donc pas adaptée au cas particuliers du tube. La synthèse du PS a donc été réalisée par photopolymérisation (50 passages) au banc UV à l'aide d'un photoamorceur, la BME. La géométrie tubulaire est relativement fragile, notamment lors de son gonflement. En effet, étant donné la présence du support collé à l'échantillon, le tube a tendance à gonfler exclusivement depuis la paroi extérieure, créant alors des tensions dans l'épaisseur et un éclatement du tube. Néanmoins, le capillaire doit être conservé pour éviter l'incorporation de PS dans le trou central. Des précautions particulières ont alors été prises lors de l'étape de gonflement de l'échantillon en solution styrénique (Figure 114) :

- Décoller le tube de son support : le gonfler dans l'eau puis le sécher à l'étuve pour éviter les phénomènes de tension dans le tube. Il peut alors coulisser autour du capillaire (A \rightarrow C).
- 2 min de gonflement : au-delà, le tube éclate car le gonflement est rapide (C \rightarrow D).
- 5 min de photopolymérisation : 12 % de PS incorporé (D \rightarrow E).
- 2 min de gonflement additionnelles : faisable car le tube est déjà rigidifié (C \rightarrow D).
- 5 min de photopolymérisation : 22 % de PS incorporé (D \rightarrow E).

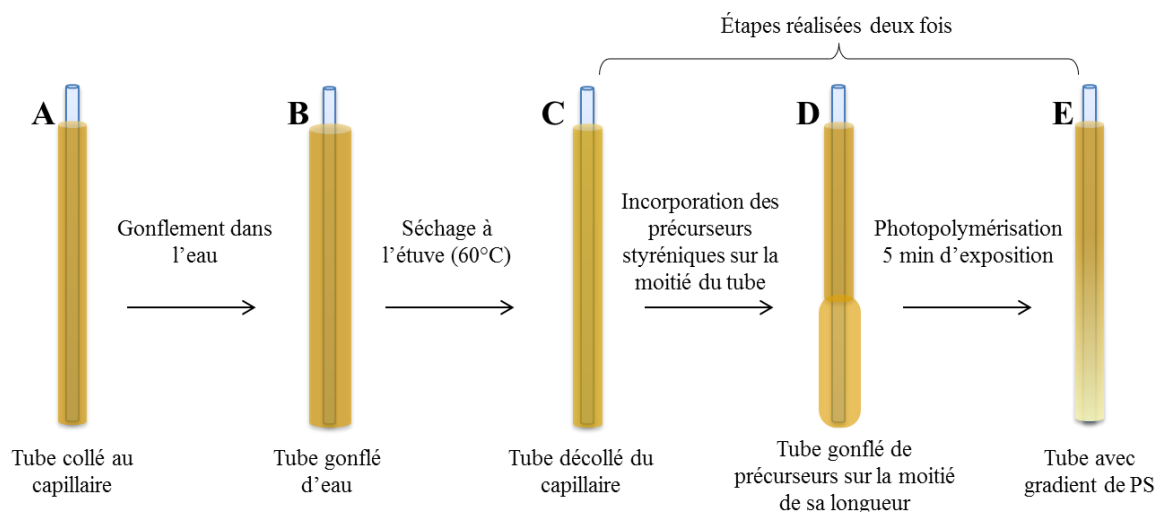


Figure 114 : Protocole de réalisation d'un tube PEO-NBR-PS avec un gradient de PS sur sa longueur

La quantité de PS incorporée a été déterminée par analyse infrarouge en réflexion (ATR) à l'aide d'une courbe d'étalonnage (Annexe 3) établie préalablement en utilisant les RIP PEO-NBR-PS de compositions connues en PS (Chapitre 3). Cette analyse est destructive car les tubes sont démoulés de leur support puis pressés sur le cristal du spectromètre à l'endroit voulu. Le spectre infrarouge en réflexion de l'échantillon présente un pic caractéristique de la liaison $C_{sp^2}-H$ du cycle aromatique monosubstitué du PS (à 760 cm^{-1}).

Grâce à cette méthode, 9 et 22% de PS sont respectivement incorporés sur les parois inférieure et extérieure du tube. Un gradient est alors présent dans la longueur du tube mais également dans l'épaisseur de la paroi. Ainsi, aucune tension liée à la présence du PS n'apparaît dans l'échantillon.

5.3 Conclusion

La possibilité de générer un gradient de PS par simple gonflement d'un film PEO-NBR a été mise en évidence dans cette partie. La caractérisation des films a montré un gradient de PS peu étendu mais suffisant pour générer un gradient de propriétés mécaniques. En adaptant ce mode d'incorporation aux tubes PEO-NBR, il a été possible d'obtenir un tube contenant du PS à hauteur de 22%. La différence de rigidité tête/cou nécessaire à l'application cathéter est donc respectée. De plus, la présence du gradient de PS devrait minimiser les phénomènes de tension entre les deux parties.

6 Cathéter électroactif

Afin de rendre les tubes PEO-NBR-PS électroactifs, le PEDOT a été incorporé. Dans un premier temps, une étude a été réalisée sur un film présentant un gradient similaire aux tubes. Ainsi, les propriétés en actionnement des parties avec et sans PS ont été comparées en présence du gradient. Dans un second temps, l'incorporation du PEDOT a été effectuée sur les tubes. La gravure des électrodes a alors été expérimentée afin de procéder aux premiers tests d'actionnement.

6.1 Film PEO-NBR-PS-PEDOT avec gradient de PS

Dans le but d'étudier aisément les propriétés en actionnement d'un matériau de composition hétérogène, l'étude a d'abord été effectuée sur les films correspondants. Les synthèses des échantillons conducteurs ont été réalisées selon le mode opératoire décrit dans le chapitre 3, et en Partie exp 2.1.6, afin d'obtenir une architecture de type tri-couche. Les films avec gradient sont donc gonflés 5 min dans le monomère EDOT jusqu'à atteindre un gonflement de 150% de la partie avec PS. Etant donné que la cinétique de gonflement en EDOT du RIP PEO-NBR est plus rapide que celle du tri-RIP PEO-NBR-PS (1 min 30 contre 5 min), un gonflement supérieur à 150% est mesuré dans la partie sans PS. Cependant, cette différence n'a pas d'incidence sur l'incorporation du PEDOT. Que ce soit sans PS ou avec 25% de PS, la polymérisation chimique oxydante de 20h à 25°C permet d'obtenir des échantillons contenant environ 20% de PEDOT. Ce résultat a été confirmé par analyse élémentaire de l'élément soufre du PEDOT, avec 22 et 20% de PEDOT respectivement dans les parties sans et avec PS. Les propriétés d'actionnement de l'échantillon ont été testées après gonflement dans le liquide ionique EMITFSI jusqu'à saturation. Le taux de gonflement est globalement homogène sur tout l'échantillon étant donné les RIP conducteurs gonflent de 120 à 130% avec ou sans PS. Une différence de potentiel de $\pm 2V$ est alors appliquée aux échantillons selon un signal carré à $1,66.10^{-2}$ Hz. Des déformations différentes ont été observées selon la partie de l'échantillon qui a été encastrée (Figure 115).

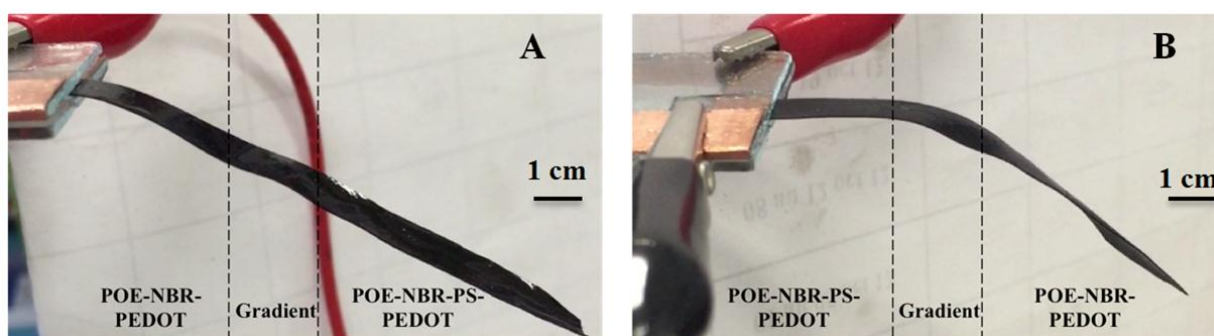


Figure 115 : Images de déformation des échantillons PEO-NBR-PS avec gradient gonflés de EMITFSI sous sollicitation électrique de $\pm 2V$: (a) partie PEO-NBR encastrée, (b) partie PEO-NBR-PS encastrée

Lorsque le matériau est encastré du côté PEO-NBR, la déformation a lieu au niveau des contacts, correspondant à la zone sans PS (Figure 115-A). En revanche, la déformation de la partie avec PS est peu visible. Le constat est inverse dans le cas où le matériau est encastré du côté PEO-NBR-PS-PEDOT (Figure 115-B). Malgré la faible déformation de la partie avec PS proche des contacts, une déformation importante est visible à partir du gradient et dans la zone sans PS. En dépit d'une longueur importante des échantillons (> 5 cm), les phénomènes de chute ohmique liés à la résistance en surface du PEDOT n'empêchent pas la déformation loin des contacts. En présence de PS, la déformation est donc faible tandis qu'elle augmente lorsque le taux de PS diminue.

Afin de quantifier la déformation de chacune des parties, la moitié de l'échantillon et le gradient sont bloqués entre les lames de verre. Dans les expériences suivantes, les déformations mesurées sont alors uniquement celles des parties PEO-NBR-PS ou PEO-NBR (Figure 116).

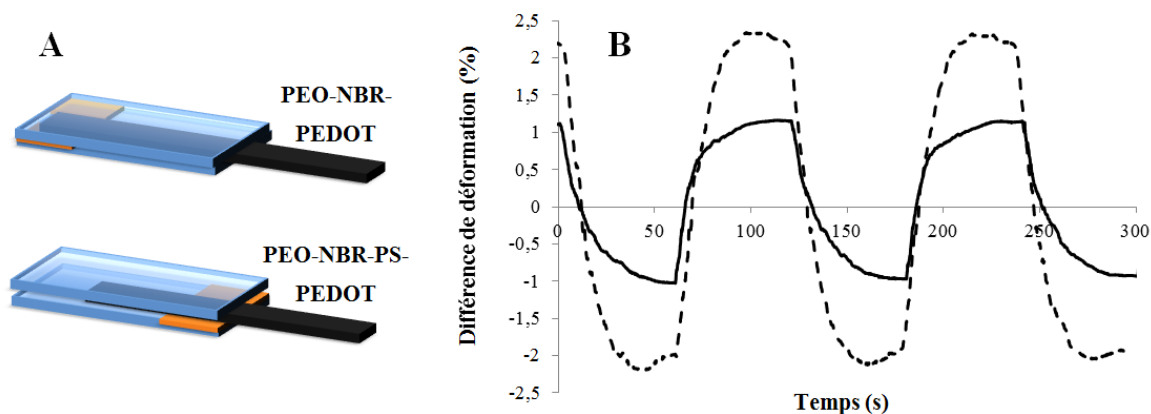


Figure 116 : (a) schéma du montage et (b) déformation libre de la partie sans PS (pointillé) et avec PS (plein) gonflé à saturation d'EMITFSI, sollicité à ± 2 V à $1,66 \cdot 10^{-2}$ Hz,

La différence de déformation de la partie sans PS est mesurée à 2,1%. En présence de PS, elle diminue à 1,05%. L'augmentation de rigidité apportée par le PS entraîne logiquement une diminution de la déformation. Ces résultats sont très similaires à ceux mesurés dans le chapitre précédent sur les RIP conducteurs sans et avec 25% PS. Lors de ces tests d'actionnement, les valeurs de force bloquante générées par l'actionnement ont également été mesurées (Figure 117).

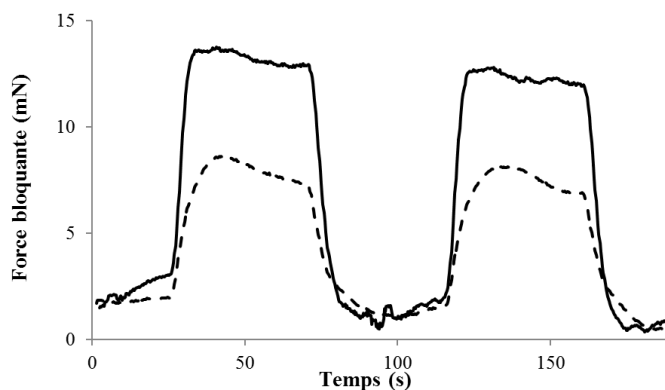


Figure 117 : Force bloquante de la partie sans PS (pointillé) et avec PS (plein) gonflé à saturation d'EMITFSI, sollicité à $\pm 2V$ à $1,66.10^{-2}Hz$

L'augmentation de module de la partie avec PS influence les propriétés mécaniques du PEDOT et induit une augmentation de la force bloquante. En effet, la force bloquante de la partie sans PS est mesurée à environ 6 mN tandis qu'elle augmente jusqu'à 13 mN en présence de PS. Cette augmentation est liée à l'augmentation de rigidité apportée par le PS.

6.2 Tube PEO-NBR-PS-PEDOT avec gradient de PS

L'étude réalisée sur les films PEO-NBR-PS (0) a été reproduite sur les tubes afin d'obtenir des échantillons électroactifs. Toutefois, l'incorporation du monomère EDOT par gonflement sur cette géométrie est plus problématique car l'incorporation se fait essentiellement par l'extérieur du tube lorsque celui-ci est sur son support. La répartition de l'EDOT est alors inhomogène dans l'épaisseur de la paroi du tube et provoque des tensions et l'éclatement de l'échantillon. Le gonflement des tubes a donc été réalisé sur les échantillons démoulés de leur support. Cependant, le gonflement trop rapide et la présence de monomère dans le trou central du tube n'ont pas permis de contrôler le taux de gonflement. L'incorporation par immersion a donc été remplacée par un gonflement en phase vapeur (vide de 10^{-2} mbar à $40^{\circ}C$). Cette méthode permet de ralentir la cinétique de gonflement et de laisser le temps à l'EDOT de diffuser dans toute l'épaisseur du matériau. Après plusieurs tests, les paramètres suivants ont été choisis : 3h d'exposition aux vapeurs d'EDOT à $40^{\circ}C$. Afin d'éviter la présence de PCE à l'intérieur du tube, celui-ci a été scellé à l'aide de ruban adhésif avant l'étape de polymérisation par immersion dans la solution aqueuse de chlorure ferrique (1.5 molL^{-1}) pendant 20h à $25^{\circ}C$.

Après lavages dans le méthanol et séchage, la résistance électrique en surface de l'échantillon a été mesurée à environ 70Ω sur la partie sans PS et 90Ω sur la partie avec PS. Après polymérisation de l'EDOT, les dimensions du tube électroactif restent très similaires à celles du cathéter commercial (Figure 118). Dans chacune des deux parties de l'échantillon, un taux de

PEDOT similaire de l'ordre de 16 à 17% a été déterminé par analyse élémentaire. Cette quantité est plus faible que dans les films car la réaction d'oxydation a lieu à une seule interface et non pas sur deux faces comme dans le cas d'un film.

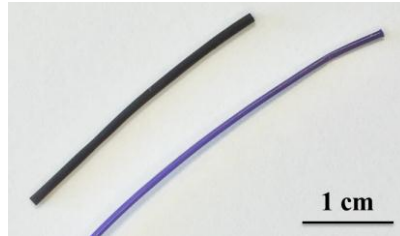


Figure 118 : Photographie d'un tube PEO-NBR-PS-PEDOT comparé à un cathéter commercial (Boston Scientific, ExcelsiorTM 1018TM Microcatheter, $d_{ext} = 480 \mu m$)

La dernière étape consiste en la gravure des électrodes nécessaire pour effectuer les tests d'actionnement. L'ablation laser nécessite de maintenir l'échantillon en place pour graver à la bonne profondeur et de façon rectiligne. Cette étape est donc plus délicate sur un tube creux déformable que sur un tube plein rigide. Les études sur la gravure des électrodes sont en cours à l'Université de la Colombie-Britannique (Canada). Une fois les électrodes définies, des tests d'actionnement dans différents électrolytes pourront alors être effectués.

7 Conclusion

Lors de cette étude, des tubes creux PEO-NBR-PS-PEDOT de la taille d'un cathéter commercial ont été synthétisés afin de réaliser un cathéter électroactif. Ce matériau présente la particularité d'avoir deux parties de rigidité différentes.

Dans un premier temps, une étude préliminaire a démontré la faisabilité d'un dispositif actionneur tubulaire creux à base de RIP PEO-NBR-PEDOT. Néanmoins, la technique de mise en forme utilisée et les dimensions obtenues par cette méthode représentent un verrou pour l'utilisation de ce matériau en tant que cathéter électroactif.

La technique de mise en forme du tube PEO-NBR a alors été étudiée et optimisée. La composition de la solution de précurseurs, sa viscosité, et le choix du support (capillaire en verre) ont été déterminés de telle sorte que la solution puisse être répartie de façon homogène par trempage. La méthode de polymérisation thermique habituellement utilisée pour les films a été substituée par une photopolymérisation, mieux adaptée à la géométrie tubulaire. Le matériau obtenu est souple, résistant, étirable, présente une épaisseur uniforme et les dimensions recherchées : 0,5/0,3/80 mm ($d_{\text{ext}}/d_{\text{int}}/L$).

La seconde partie du chapitre a permis l'incorporation sélective par photopolymérisation du PS à hauteur de 22% dans les films, puis dans les tubes de PEO-NBR. Un gradient de PS peu étendu mais suffisant pour générer un gradient de propriétés mécaniques a été caractérisé. La différence de rigidité tête/cou nécessaire à l'application cathéter est donc respectée tandis que la présence du gradient de PS entre les deux parties réduit considérablement les phénomènes de tension.

Enfin, la dernière partie, également réalisée successivement sur des films et sur des tubes a permis l'incorporation du PEDOT à hauteur de 17%. Les tests d'actionnement effectués sur films ont montré une force élevée (13 mN) et une déformation faible (1,05%) sur la partie avec PS, et inversement sur la partie sans PS (6 mN / 2,1%).

Cette étude pourrait se poursuivre par la gravure de deux voir quatre électrodes le long du cathéter afin de lui donner le degré de liberté souhaité. Ceci permettrait un contrôle plus fin du cathéter, nécessaire lors d'opérations aussi minutieuses que l'approche d'un anévrisme. Il serait également intéressant de réaliser des tests d'actionnement en milieu biologiquement compatible afin de vérifier que les déformations sont suffisantes. Enfin, une dernière étape d'encapsulation du dispositif permettrait d'envisager des tests *in-vivo*.

-
- ¹ www.cardio-paramed.com
- ² www.docvadis.fr
- ³ S. Patel, A. Caldamone, *Med. Heal. Rhode Isl*, 2004.
- ⁴ www.americanheart.org
- ⁵ J. Carey, A. Fahim, M. Munro, *J. Biomed. Mater. Res. B. Appl. Biomater.* 70, 73–81, 2004.
- ⁶ Lehr, H., Ehrfeld, W., Hagemann, B., et al. *Minimally Invasive Therapy & Allied Technologies*, 191-194, 1997.
- ⁷ Ikuta, K., Tsukamoto, M. and Hirose, S. *Proceedings of the IEEE International Conference on Robotics and Automation, Philadelphia, PA*, 427–30, 1988.
- ⁸ S. Kaneko, S. Aramaki, K. Arai, *Journal of Intelligent material systems and structures*.7(3), 331-335, 1996.
- ⁹ D. Reynaerts, J. Peirs, H. Van Brussel, *Euroensors X*, 1181-1184, 1996.
- ¹⁰ S. Guo, T. Fukuda, K. Kosuge, *Robot. Autom.*, 6–12, 1995.
- ¹¹ K. Onishi, S. Sewa, *SPIE's 7th annual International Symposium on Smart Structures and Materials*. 3987, 1–8, 2000.
- ¹² Y. Wang *et al*, *Opt. Lett.* 30, 53, 2005.
- ¹³ M. Metzger, T. Wilson. *Biomedical Microdevices*, 4(2), 89–96, 2002.
- ¹⁴ E. Jager, E. Smela, O. Inganäs, *Science*, 111–114, 1540-1545, 2000.
- ¹⁵ M. Krogh, O. Inganaes, E. Jager, *Fibre-Reinforced Microactuator*, 2003
- ¹⁶ T. Shoa, J. D. Madden, N. R. Munce, V. Yang, *Polym. Int.* 59, 343–351, 2010.
- ¹⁷ A. Della Santa, *Journal of Intelligent material systems and structures*, 7(3), 292-300, 1996.

Chapitre 5 :

Electrofilage d'un réseau RIP

de microfibres élastomère

à porosité variable

1 Introduction

Les travaux décrits dans ce chapitre s'inscrivent dans une collaboration entre le LPPI et le PERC (Université d'Auckland, Nouvelle-Zélande) et ont été financièrement supportés par Campus France et par le Réseau Européen ESNAM (European Scientific Network on Artificial Muscles) via le programme STSM (Short Term Scientific Mission).

Toujours dans l'optique de réaliser et d'étudier des systèmes à base de RIP conducteurs de plus en plus complexes, ce chapitre rapporte la synthèse de tapis de microfibres présentant à la fois des propriétés d'élastomère et de matériaux électroactifs (Figure 119-a). Le but est d'obtenir des matériaux microporeux par électrofilage et de pouvoir induire une variation de volume par sollicitation électrique du polymère conducteur présent en surface des fibres du tapis (Figure 119-B).

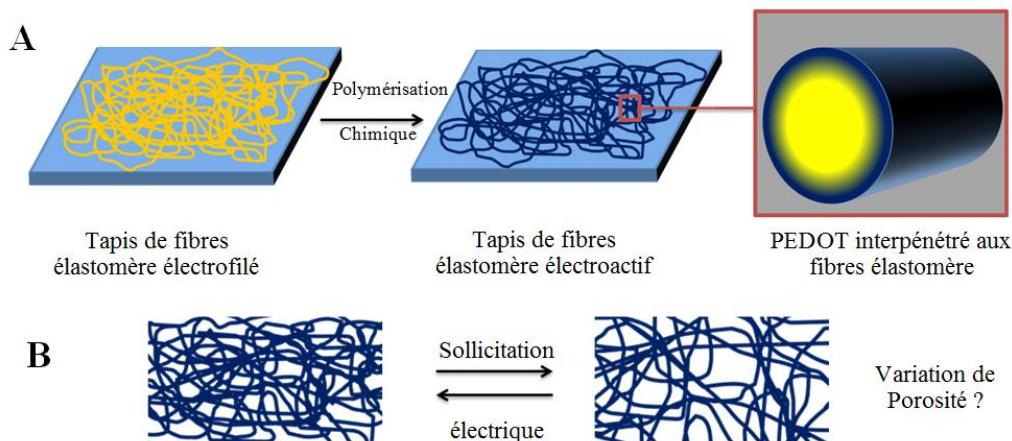


Figure 119 : Schéma de principe de la synthèse (A) et la sollicitation (B) de tapis de fibres électroactif

Les tapis de microfibres seront préparés en utilisant une méthode de mise en forme particulière : l'électrofilage. Cette technique connaît un regain d'attention de par l'émergence des nanotechnologies et la compatibilité avec une production à grande échelle. Ce procédé permet de générer des fibres de diamètres différents allant de plusieurs micromètres au nanomètre en appliquant un potentiel électrique élevé à une solution de polymère. L'électrofilage de solutions conduisant à des matériaux possède de nombreux attraits. Il est notamment possible de mettre en forme des structures fibreuses en 3 dimensions possédant une porosité importante, de larges interfaces, des propriétés de transparence, ... En incorporant un polymère conducteur électronique à la surface des fibres, il est également possible d'ajouter des propriétés d'électroactivité aux matériaux. Les matériaux poreux électroactifs peuvent être destinés à diverses applications telles que les membranes de désalinisation¹, les filtres^{2,3}, les polariseurs de lumière⁴, les capteurs^{3,5}, les cellules solaires⁶, les dispositifs pour l'ingénierie tissulaire^{7,8}, la culture cellulaire⁹, la classification d'agent pathogène¹⁰, la détection d'odeur¹¹, les micro-pompes et micro-muscles pour les dispositifs de microfluidique¹².

Comme il a été étudié dans les chapitres précédents, les phénomènes d'oxydo-réduction de PCE^{13,14,15,16,17,18,19} conduisent à des changements de volumes contrôlables de la matière. Cependant, dans le cas des tapis de fibres électroactives, et contrairement à la structure tricouche précédemment étudiée, une seule électrode est présente, le PCE recouvrera en effet l'intégralité de la surface des fibres. Ainsi, l'actionnement n'est pas réalisable à l'air, et les ions seront donc directement apportés par un électrolyte extérieur au matériau.

Dans un premier temps, la synthèse des fibres réticulées sera réalisée par électrofilage. Pour obtenir de bonnes performances d'actionnement, c'est-à-dire des grandes variations en volume des fibres, les microfibres doivent avoir une certaine élasticité. Pour cela, nous étudierons le choix des

partenaires (nature du polymère, solvant, amorceur..), leurs différentes proportions, les conditions d'électrofilage nécessaires à l'obtention d'un matériau réticulé. Dans un second temps, l'incorporation du polymère conducteur sera présentée. Une attention particulière sera apportée aux conditions de synthèse essentielles à la conservation de la morphologie du tapis. Enfin, les performances en actionnement (déformation, réversibilité, ...) seront examinées dans différents électrolytes. A notre connaissance, cette étude est une des premières décrivant la synthèse par électrofilage de matériaux fibrillaires élastomères électroactifs.

2 Bibliographie

2.1 Principe de l'électrofilage

Le matériel habituellement utilisé pour l'électrofilage se compose d'une seringue avec une aiguille métallique qui constitue l'électrode de travail, d'un collecteur métallique comme contre électrode, le tout relié à une source pouvant générer une tension électrique importante (5 à 50 kV). Une pression constante est appliquée sur la seringue grâce à un pousse seringue électrique afin d'extruder la solution à vitesse constante (Figure 120).

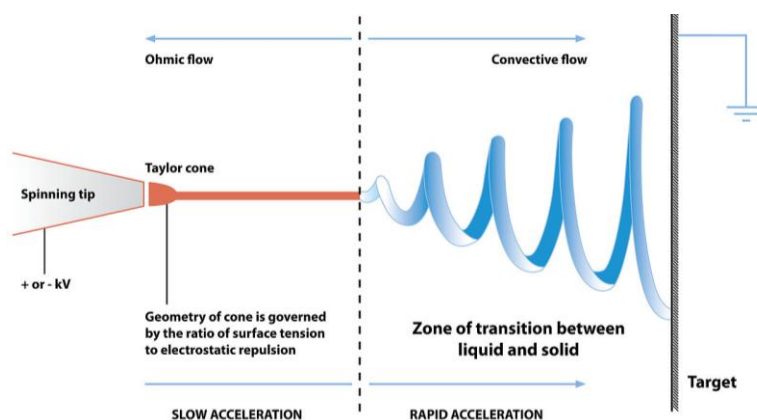


Figure 120 : Schéma de principe de la méthode d'électrofilage

La goutte de solution en bout d'aiguille se charge électriquement lorsqu'un potentiel électrique suffisamment élevé est appliqué. Reneker et al²⁰ ont démontré qu'une répulsion électrostatique s'opposant à la tension de surface du liquide était alors créée, induisant l'étirement de la goutte. Une fois le point critique d'étirement de la goutte atteint (entouré en rouge sur la Figure 121), un flux de liquide chargé électriquement jaillit de cette goutte, ce point est appelé « cône de Taylor ». La Figure 121-A montre un jet de solution aqueuse de PEO se formant à la base de ce cône et l'étirement de la goutte.

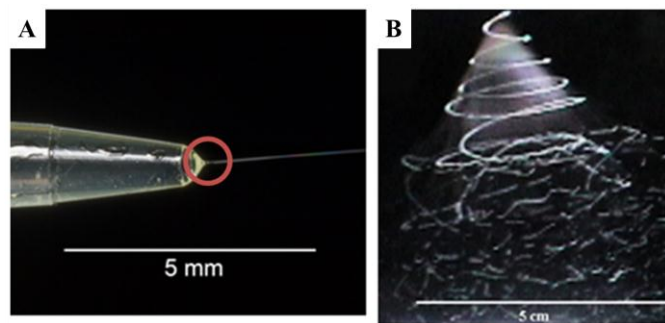


Figure 121: Image de la formation du cône de Taylor et de l'étirement du jet d'une solution aqueuse de PEO²⁰

Les auteurs ont montré que les répulsions électrostatiques le long du jet permettaient la dispersion des fibres. La Figure 121-B met en avant le désordre créé par les interactions le long du jet expliquant entre autre le dépôt aléatoire des fibres sur le collecteur. Le chemin parcouru par le jet entre les deux électrodes augmente donc, ce qui permet de l'étirer tout en évaporant un maximum de solvant. Le diamètre des fibres se déposant sur le collecteur est alors réduit de manière importante. En contrôlant le diamètre du jet, il semble alors possible d'influer sur le diamètre de la fibre déposée sur le collecteur.

J.Doshi et al²¹ ont étudié l'évolution du diamètre d'un jet de solution aqueuse de PEO en fonction de la longueur qui le sépare du cône de Taylor. (Figure 122).

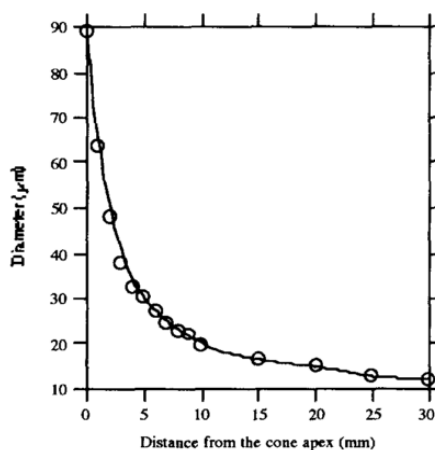


Figure 122: Diamètre du jet en fonction de la distance qui le sépare du sommet du cône de Taylor, pour une solution de PEO à 4% dans l'eau et pour un potentiel appliqué de 10kV²¹

Une décroissance exponentielle du diamètre des fibres est observée lorsque la distance parcourue par le jet augmente. Cette observation s'explique d'une part par l'évaporation du solvant, mais surtout par le phénomène de répulsion électrostatique amenant à l'élongation de la fibre. La distance entre l'aiguille et le collecteur est donc un paramètre important pour le choix du diamètre des fibres.

Gong et al²² ont démontré qu'il était possible d'obtenir une grande diversité de morphologies par la méthode d'électrofilage (Figure 123), notamment en modulant les propriétés de la solution (masse molaire du composé en solution, sa concentration, sa viscosité, sa conductivité ionique, sa tension de surface,...). D'autre part, il est également possible d'influer sur les paramètres propres à cette technique de dépôt. Ainsi, la morphologie finale est dépendante du potentiel appliqué, du débit de solution, de la distance entre l'aiguille et le collecteur, de la taille du collecteur, de la température extérieure, de l'humidité relative...

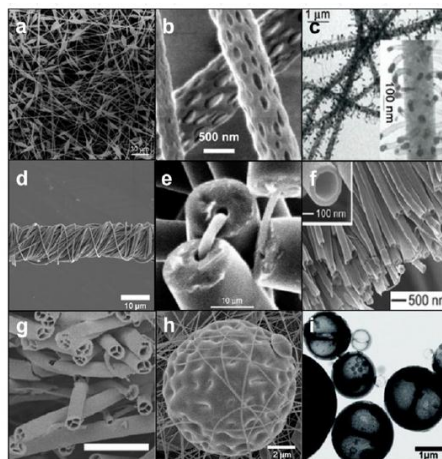


Figure 123 : Différents types de morphologies obtenues par électrofilage²²

Les différentes images montrent qu'il est possible de parvenir à des morphologies spécifiques et très éloignées des traditionnelles fibres pleines (a). Ainsi, les auteurs montrent la possibilité d'obtenir des fibres à haute porosité (b), des fibres greffées (c et d), des fibres creuses reliées ou alignées (e, f, g) et même des particules enchevêtrées (h)...

L'électrofilage est donc une technique de dépôt de polymère originale et innovante. Les différents auteurs ont montré qu'une multitude de paramètres était modifiables dans l'optique d'obtenir des morphologies diverses à l'échelle micrométrique.

2.2 Électrofilage de polymères sans réticulation

De manière générale, l'électrofilage permet de déposer n'importe quel polymère souhaité sous forme de fibres, sous la condition qu'il soit fondu ou soluble dans un solvant présentant une température d'évaporation suffisamment faible. En effet, l'évaporation du solvant doit être quasi complète lorsque le polymère est déposé sur le collecteur, au risque de perdre la géométrie de fibre par des phénomènes de coalescence. Des polymères présentant une température de transition vitreuse (T_g) au-dessus de la température ambiante sont facilement et fréquemment mis en forme par cette technique. Les polymères ayant une T_g au-dessous de la température ambiante conviennent

également à la condition qu'ils soient semi-cristallins et donc soluble et fusible. Ces caractéristiques propres permettent d'éviter les phénomènes de coalescence de fibres.

Le PEO, qui présente une bonne solubilité dans l'eau, est un polymère fréquemment mis en forme par électrofilage. H.Fong et al²³ ont étudié l'influence de la viscosité de la solution à déposer sur la géométrie du dépôt (Figure 124). Différentes solutions aqueuses de PEO (de masse molaire $9.10^5 \text{ g.mol}^{-1}$) ont été électrofilées sur une feuille d'aluminium à l'aide d'un potentiel de 30 kV.

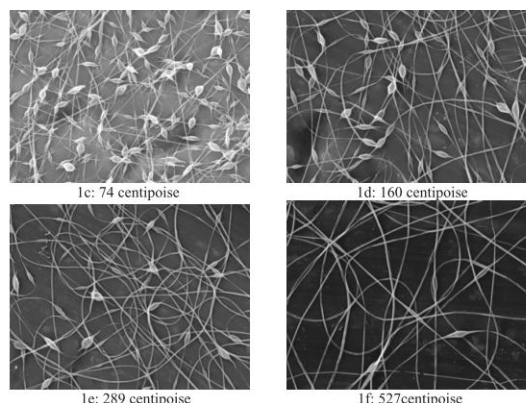


Figure 124 : Images de microscopie électronique à balayage de fibres de PEO électrofilées en fonction de la viscosité de la solution²³

Les images MEB montrent l'importance de la concentration de la solution, qui est directement reliée à la viscosité. La disparition des fibres coalescées intervient en augmentant la concentration en PEO et donc la viscosité de la solution. En utilisant une solution visqueuse (à partir de 527 Cp), les fibres déposées contiennent moins de solvant ce qui réduit les phénomènes de coalescence. Les auteurs révèlent aussi la nécessité de fixer un champ électrique adéquate pour l'obtention de fibres bien définies et homogènes. Un nombre considérable d'études^{24,25,26,27} témoigne également de la possibilité de déposer des fibres de PVA sous différentes formes et morphologies. S. J. Lee et al²⁷ ont montré également l'importance de la concentration en PVA sur la morphologie de l'échantillon. La Figure 125 montre en effet le passage d'une structure comportant des points de coalescence à une morphologie complètement fibrillaire avec des diamètres inférieurs au μm lors de l'augmentation de la concentration en PVA dans la solution.

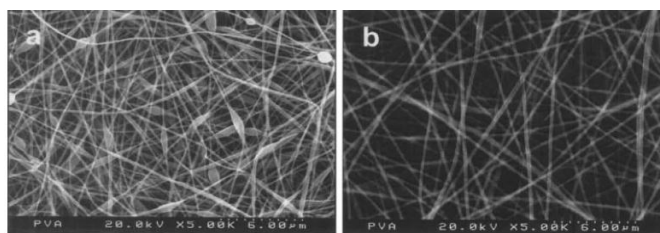


Figure 125 : Images MEB de fibres de PVA électrofilées (à 25kV) en fonction de la concentration en polymère (a) 7 g.dL^{-1} (b) 9 g.dL^{-1} ²⁷

Malgré la bonne géométrie des fibres obtenues par simple dépôt d'une solution de PVA, il s'avère que la résistance mécanique et chimique de ces fibres était limitée. Les auteurs ont en outre démontré que la réticulation à l'aide d'un post-traitement thermique de 3h à 150°C sous vide pouvait apporter une résistance mécanique accrue des fibres, ainsi qu'une résistance au solvant du PVA (l'eau). Le caractère autosupporté et léger du matériau permettrait de trouver des applications dans le domaine du textile ou de la filtration.

2.3 Électrofilage de polymères avec réticulation

Pour la plupart des applications dédiées aux matériaux électrofilés, le simple dépôt du polymère suffit rarement. La géométrie 3D n'est en effet pas réellement fixée, et la simple présence d'humidité, une température trop élevée, une sollicitation mécanique ou l'ajout d'un électrolyte peut engendrer la perte irréversible de la morphologie. La réticulation est donc une solution pour améliorer la stabilité chimique et mécanique du matériau électrofilé

Il existe alors deux procédés bien distincts permettant cette réticulation : la post-réticulation et la réticulation *in-situ*. La post-réticulation consiste à réticuler le matériau et donc à figer la morphologie du tapis de fibres, après son dépôt sur le substrat. Cette post-réticulation est souvent réalisée par traitement thermique. Néanmoins, lors de l'application d'un traitement thermique, une modification de la morphologie peut également apparaître au passage des transitions thermiques du polymère (T_g ou T_f). Quant à la réticulation *in-situ*, c'est une étape qui a lieu sur la fibre pendant le dépôt. La fibre est alors déjà partiellement réticulée lorsqu'elle est déposée sur le collecteur. Cette étape est généralement effectuée photochimiquement. L'utilisation de l'un ou l'autre des traitements dépend de différents paramètres, et en particulier de la nature du polymère à déposer. Une photo-réticulation (*in-situ*) est préférable dans le cas d'un polymère dont la géométrie doit être figée rapidement, évitant ainsi une coalescence prématurée des fibres. La post-réticulation thermique est généralement utilisée dans le cas de polymères dont la T_g survient au-dessus de la température ambiante.

Dans la littérature, le PVA^{24,27} et le PEO²⁸ sont fréquemment réticulés après l'électrofilage. S. Agarwal et al.²⁴ ont notamment post-réticulé des fibres de PVA en milieu aqueux à l'aide d'un dialdéhyde (éthanedial ou glyoxal). Les auteurs ont ensuite démontré la possibilité de post-réticuler des fibres de PVA par traitement UV à l'aide de l'acrylate de thionyle. La Figure 126 montre les images de MEB de fibres post-réticulées par traitement UV de 3 min avant et après exposition à des conditions extrêmes d'humidité et de température.

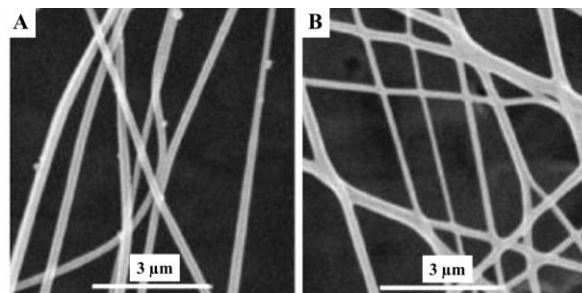


Figure 126 : Fibres de PVA réticulées par l'acrylate de thionyle (3 min d'exposition UV) avant exposition à l'humidité et à une température de 95°C (A) et après (B) ²⁴

La morphologie fibrillaire du matériau photo-réticulé est conservée après 1h d'exposition. Le traitement UV permet donc au PVA de conserver sa géométrie, alors qu'il est normalement fusible à cette température et soluble en présence d'eau ou lorsque l'hygrométrie est importante.

Dans la littérature, la réticulation de biopolymères électrofilés est également abondamment étudiée. On retrouve entre autres des études portant sur le collagène²⁹ ou la gélatine³⁰ (obtenues par hydrolyse partielle du collagène) qui trouvent une utilité dans des applications médicales comme l'ingénierie tissulaire³¹. Comme l'ont démontré Y.Z.Zhang et al.³⁰, la post-réticulation des fibres de gélatine est réalisée thermiquement (1h à 100°C) après exposition à des vapeurs de dialdéhyde (glutaraldehyde) à température ambiante. Les images MEB des fibres non réticulées et réticulées avant et après exposition à l'eau sont représentées en Figure 127.

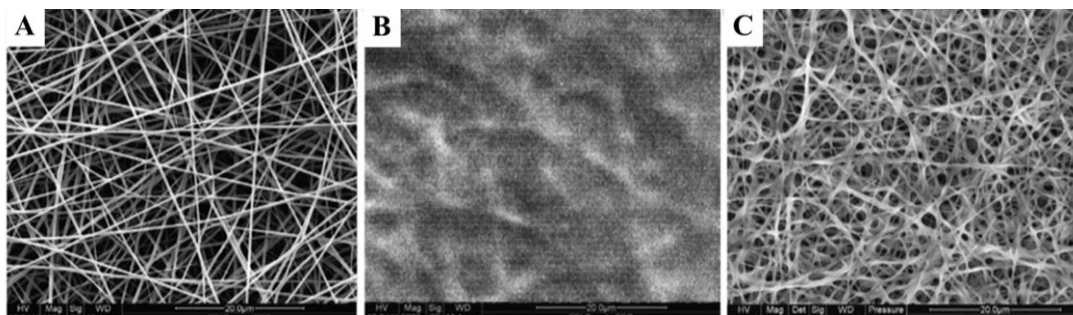


Figure 127 : Fibres de gélatine électrofilées (A) non réticulées, (B) non réticulées exposé à une goutte d'eau, (C) réticulées et immergées 2 jours dans l'eau³⁰

Les fibres de gélatine non réticulées (Figure 127-A) sont bien définies et possèdent un diamètre uniforme. Cependant, la seule présence d'une goutte d'eau suffit à la perte totale de morphologie (Figure 127-B). En effet, les fibres de gélatine se dissolvent dans l'eau. En revanche, la post-réticulation permet à l'échantillon d'acquérir une résistance importante à l'eau. La morphologie fibrillaire du matériau réticulé après immersion dans l'eau est conservée malgré une légère perte d'uniformité de leur diamètre (Figure 127-C).

Dans l'optique de renforcement des propriétés mécaniques, M. Angarano et al²⁹ ont réalisé une réticulation *in-situ* des fibres de collagène par du glyoxal. Ils ont notamment démontré que l'augmentation de la quantité de réticulant permettait d'une part l'amélioration de la résistance des fibres à l'eau, et d'autre part l'augmentation du module d'Young apparent du tapis. La biocompatibilité en milieu physiologique de ce type de matériau à base de collagène permet d'envisager des applications telles que le relargage de substances, ou l'ingénierie tissulaire.

Les étapes de post-réticulation ou de réticulation *in-situ* des différents polymères étudiés dans cette partie permettent de figer la géométrie fibrillaire des dépôts tout en leur apportant une résistance mécanique et chimique. Cependant, les propriétés mécaniques du PVA, du PEO et des biopolymères restent trop faibles pour la plupart des applications, y compris lorsqu'ils sont réticulés.

2.4 Électrofilage d'élastomères

L'élaboration de fibres d'élastomère par électrofilage est peu reportée dans la littérature. En effet, ces matériaux amorphes caoutchouteux affichent une température de transition vitreuse souvent très faible, généralement inférieure à -40°C, pouvant causer une coalescence prématurée des fibres, et une perte de la morphologie fibrillaire recherchée. Ceci impose donc de réaliser une réticulation *in-situ* rapide des fibres élastomères par traitement UV. La littérature fait état de rares cas de réticulation *in-situ* de fibres élastomères^{32,33,34}. L'étude de S.S.Choi et al³³ a décrit par exemple la photo-réticulation *in-situ* des fibres de polybutadiène (PB) durant l'étape d'électrofilage. L'irradiation UV à 306 nm d'un photoamorceur radicalaire (2-méthyl-4-(méthylthio)-2-morpholinopropiophenone) permet la réticulation des fibres par un tri-thiol, le triméthylolpropane tris(3-mercaptopropionate) (Figure 128).

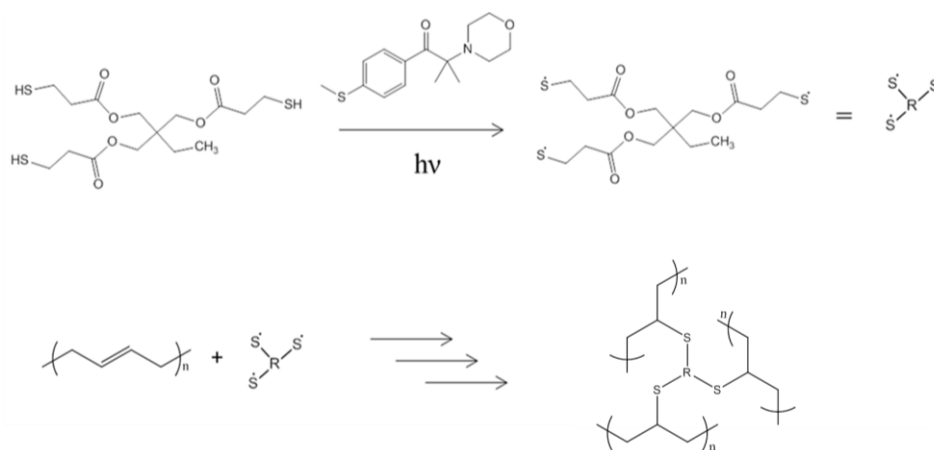


Figure 128 : Réaction de réticulation du PB par le Triméthylolpropane tris(3-mercaptopropionate), photo-amorcé à 306 nm par le 2-méthyl-4'-(méthylthio)-2-morpholinopropiophenone

La différence de morphologie entre une fibre de PB non réticulée et des fibres réticulées avec 0.5 et 3% massique de réticulant a été étudiée par microscopie électronique à balayage (Figure 129).

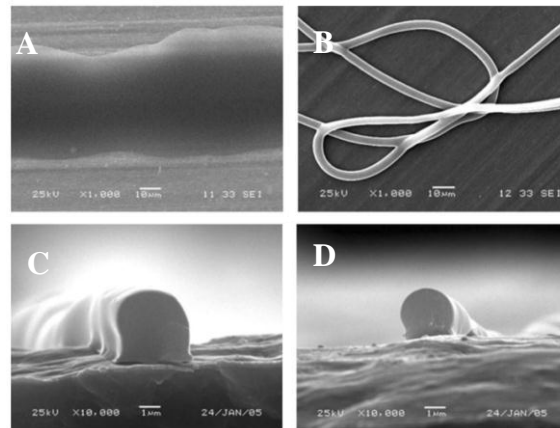


Figure 129 : Images de microscopie électronique à balayage de fibres de PB électrofilées en fonction du taux de réticulant : (A) 0%, (B) 3% (C) coupe transversale 0.5%, (D) coupe transversale 3%³³

Les images MEB montrent que la réticulation des fibres de PB est indispensable à l'obtention d'une morphologie fibrillaire (Figure 129-B). En effet, sans réticulation, le matériau obtenu est totalement coalescé à température ambiante (Figure 129-A). D'autre part, les auteurs montrent l'importance de la quantité de réticulant utilisé sur l'homogénéité de la fibre. En présence de 0,5% de réticulant, la fibre de PB semble s'affaisser (Figure 129-C), au contraire de celle formée avec 3% de réticulant qui conserve une section circulaire (Figure 129-D).

Au travers d'une étude en traction, les auteurs ont également démontré que l'augmentation de la quantité de réticulant permettait d'augmenter le module d'Young du matériau (de 0,47 MPa à 1,19 MPa), d'améliorer l'élongation à la rupture (de 64% à 90%) tout en augmentant légèrement la température de transition vitreuse (de -84°C à -80°C) (Figure 130).

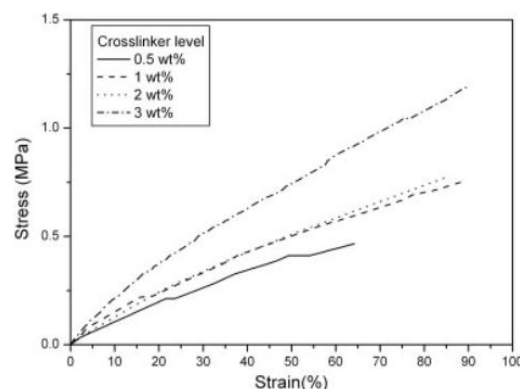


Figure 130 : Courbe de contrainte-déformation de tapis de fibres photo-réticulées de PB en fonction du taux de réticulant³³

Généralement la qualité de la réticulation de fibres peut être évaluée par immersion dans un bon solvant du matériau. M. Tian et al.³² ont alors immergé des fibres de PB dans du tétrahydrofurane (THF) pendant 20h. Comme le montre la Figure 131, les fibres non réticulées (A) perdent complètement leur morphologie après immersion (B). En revanche, la photo-réticulation *in-situ* amorcée par une quinone (la camphorquinone) permet la conservation d'une géométrie fibrillaire même après 20h d'immersion dans le THF.

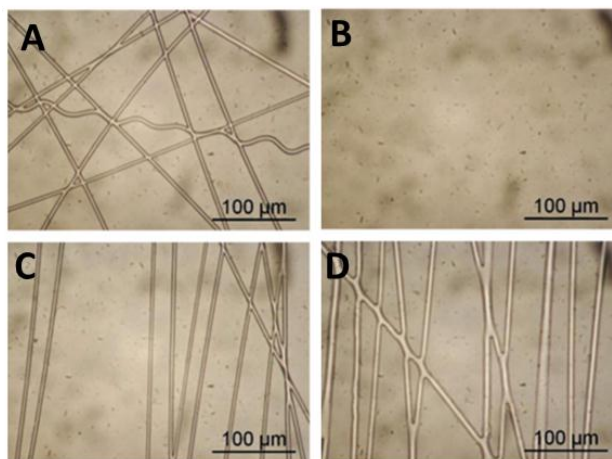


Figure 131 : Microscopie optique de fibres de PB non réticulées (A, B) et réticulées (C, D) avant (A, C) et après (B, D) immersion 20h dans du THF³²

La possibilité de déposer des fibres élastomères par électrofilage, et de les photo-réticuler durant ce processus laisse entrevoir des perspectives intéressantes dans l'optique d'utiliser des matériaux élastomères dans diverses applications, et notamment dans le cas particulier de notre étude.

2.5 Matériaux électrofilés électroactifs

Très peu d'études ont été réalisées sur la synthèse et l'utilisation de matériaux électrofilés électroactifs. En 2006, M. Abidian et al.³⁵ ont électrofilé un polymère biodégradable, l'acide poly (lactique-co-glycolique) ou PLGA, sur lequel ils ont électrochimiquement déposé différents polymères conducteurs tel que le PPy ou le PEDOT. Le PLGA est ensuite solubilisé afin d'obtenir un tube autosupporté de polymère conducteur. La Figure 132 montre la structure fibreuse particulière des matériaux obtenus par électrofilage.

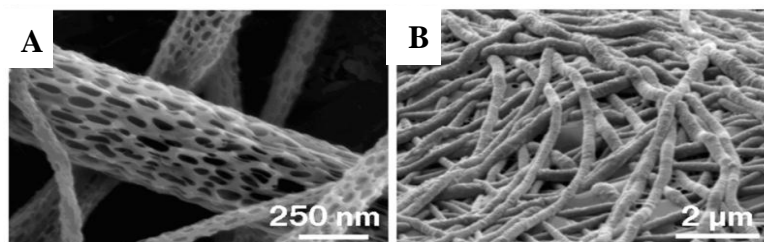


Figure 132 : Images MEB de fibres de PLGA électrofilées (A) et PLGA+PEDOT (B)³⁵

Une perte de porosité est observée à la surface des fibres après dépôt du polymère conducteur. Après solubilisation du support de PLGA, un principe actif (médicament) est alors introduit dans les tubes creux de PEDOT. La sollicitation électrique des tubes de PCE entraîne alors une diminution de leur diamètre et une expulsion sélective de la substance médicamenteuse dans l'organisme.

Très récemment (2015), A. Gelmi et al.³⁶ ont réalisé des matériaux fibreux électrofilés en PLGA recouverts de polymère conducteur (PPy) (Figure 133). Une première couche de PPy est chimiquement déposée sur les fibres par exposition à des vapeurs de pyrrole. Une seconde couche de PPy est ensuite électropolymérisée sur les fibres de PLGA conductrices. Dans cette étude postérieure à celle présentée dans ce chapitre, les auteurs ont voulu démontrer la possibilité d'utiliser ces matériaux comme stimulateur de tissu cardiaque. Une stimulation mécanique des tissus est en effet apportée par une stimulation électrique du PCE. Il a surtout été démontré la compatibilité entre le PPy et les cellules cardiaques grâce à un suivi de la prolifération cellulaire pendant 10 jours.

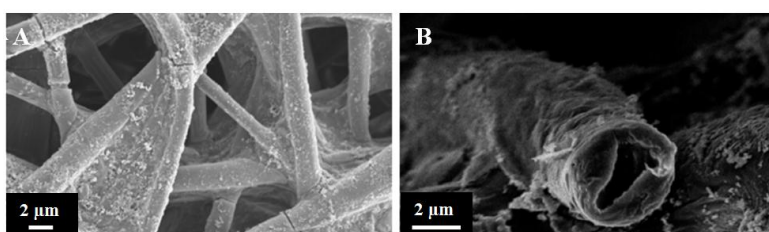


Figure 133 : PPy déposé par phase vapeur puis électropolymérisation sur des fibres de PLGA³⁶

Les images montrent une couche de PPy déposée autour de chacune des fibres. Cependant, l'image (a) montre une importante quantité de PCE présente entre les fibres. Ainsi, une légère perte de porosité des fibres est observée.

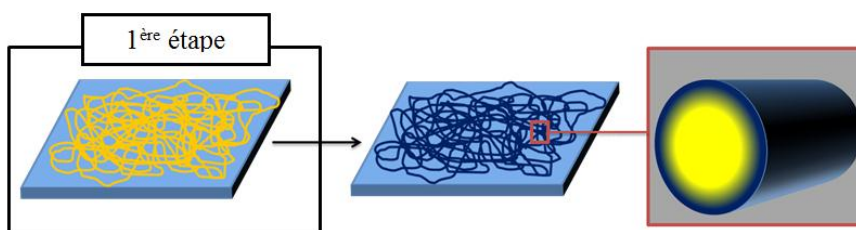
Les études bibliographiques de dépôt par électrofilage de différents polymères ont tout d'abord permis de déterminer les paramètres importants à fixer pour obtenir des fibres (quantité de solvant, d'amorceur, de réticulant ...). La nécessité de réticuler les fibres a été mise en évidence

pour la majorité des polymères étudiés afin d'agrandir le champ d'applications. Cette étape est obligatoire pour figer la géométrie des fibres d'élastomères. Des études ont également montré la possibilité de recouvrir les fibres à l'aide d'un polymère conducteur afin d'obtenir des variations de volume de ces structures. La synthèse de tapis de fibres élastomères électroactives fera donc l'objet de ce chapitre.

3 Synthèse de tapis de fibres élastomères par électrofilage.

La formation de tapis de fibres électroactives passe par deux étapes. La première consiste à mettre en forme l'élastomère, tandis que la seconde est dédiée à rendre le tapis de fibre électroactif.

Dans cette première partie, seule la synthèse des fibres élastomère par électrofilage sera décrite. Cette première étude sera alors consacrée au choix des partenaires, aux conditions d'électrofilage, à la composition de la solution électrofilée, ainsi qu'à la vérification de la réticulation. La morphologie des fibres et le choix des paramètres expérimentaux seront discutés.



3.1 Choix des partenaires utilisés et des conditions de synthèse

Comme reporté dans les chapitres précédents, les matériaux à base de PEO et de NBR sont utilisés comme matériaux de base dans la conception d'actionneurs. Par conséquent, et afin d'obtenir des matériaux élastomères électroactifs, le NBR et le PEO seront également utilisés dans cette étude. Néanmoins, contrairement aux tricouches, une seule électrode de PCE est nécessaire dans cette application, l'électrolyte n'est donc pas contenu dans le PSE mais provient du milieu environnant. Les chaînes pendantes de PEO favorisant notamment la conduction ionique du PSE ne sont donc pas nécessaires. Le PEO ne contiendra donc pas de PEGM (monofonctionnel) et sera alors uniquement composé de PEGDM (difonctionnel).

La formation du matériau étant réalisée par électrofilage, il semble difficile d'obtenir la même architecture macromoléculaire de type réseau interpénétré PEO-NBR observée dans les chapitres précédents. L'obtention de cette structure RIP nécessite un programme thermique spécifique et des conditions de synthèse (séquentielle) minimisant le greffage, que n'autorise pas le dépôt par électrofilage. En effet, la réaction de réticulation par exposition aux UV est très brève car

le dépôt nécessite d'être rapidement figé. Compte tenu des contraintes de la synthèse par électrofilage, les réactions de réticulation *in-situ* du PEGDM et du NBR sont amorcées en même temps. Le matériau sera donc vraisemblablement formé par des réactions de greffage PEGDM-NBR. Dans le meilleur des cas, une structure de RIP greffé sera attendue, sinon elle se présentera sous la forme d'un co-réseau.

Afin d'obtenir une solution homogène qui puisse être déposée par électrofilage, le mélange d'élastomère et de PEGDM a été réalisé dans le chloroforme. Le chloroforme est un bon solvant du NBR et du PEGDM, et sa pression de vapeur saturante est élevée (21,2 kPa à 20°C). Ainsi, l'évaporation du solvant pendant la phase d'électrofilage pourrait permettre une augmentation rapide de la viscosité et ainsi éviter la coalescence des fibres formées sur le collecteur. Le processus d'électrofilage sera réalisé à température ambiante. Dans ces conditions, le copolymère NBR est à l'état caoutchouteux car sa température de transition vitreuse est d'environ -10°C, et le PEGDM est sous forme liquide. Pour ces raisons et dans le but d'éviter la coalescence des fibres, une réticulation est indispensable, comme démontré dans l'étude bibliographique. Dans un premier temps, un photoamorceur (Irgacure 651, Figure 134) sera utilisé dans le but de polymériser le monomère PEGDM et ainsi réticuler les fibres.

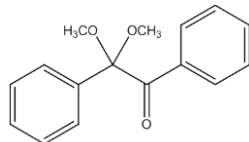


Figure 134 : Photoamorceur irgacure 651(ou 2,2-dimethoxy-1,2-diphenylethan-1-one)

Les paramètres d'électrofilage de la solution conditionnent également la qualité du dépôt, que ce soit en termes de géométrie ou de morphologie (schéma du montage en Figure 135)

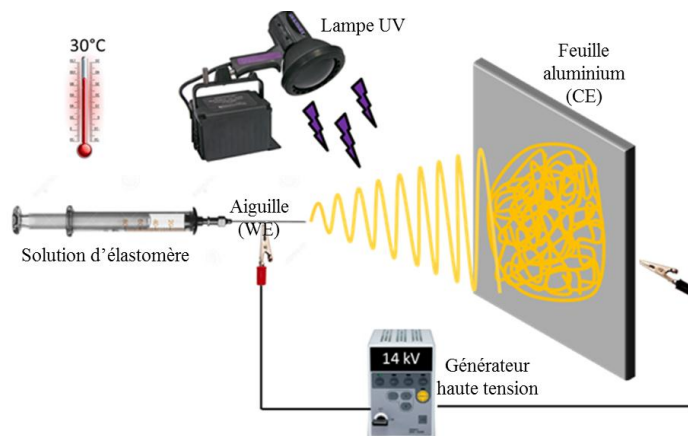


Figure 135 : schéma du montage d'électrofilage

L'électrofilage est réalisé dans une enceinte hermétique, conditionnée à 30°C et sous un flux continu d'azote. Ce flux d'azote est nécessaire car l'oxygène peut inhiber la réaction de réticulation. Une lampe UV dont la puissance est réglée sur 80 mW.cm⁻² est placée dans l'enceinte pour effectuer la photo-réticulation *in situ*. Cette lampe est placée de telle sorte à irradier les deux électrodes. La solution homogène de NBR et de PEGDM et d'amorceur dans le chloroforme est introduite dans une seringue en verre. L'aiguille métallique (de type 18G) et la feuille d'aluminium qui constituent respectivement l'électrode de travail et la contre électrode sont reliées à un générateur de haute tension fixée à 14 kV. Les deux électrodes sont séparées de 10 cm pour permettre une élongation suffisante du jet de la solution et l'évaporation du chloroforme. Le débit de la solution est contrôlé par un pousse seringue électrique pour permettre un débit constant de 1 mL.h⁻¹. Le débit doit être suffisamment faible pour éviter la formation de gouttelettes au bout de l'aiguille et assez important pour éviter une réticulation prématurée dans l'aiguille. L'échantillon ainsi synthétisé est alors délaminé de son support d'aluminium par trempage dans l'acétone.

3.2 Choix de la solution d'électrofilage

Les proportions de chaque partenaire conditionnent la géométrie et la qualité des fibres synthétisées. Dans cette partie, différentes solutions ont été formulées puis électrofilées selon les conditions décrites dans le Tableau 14. Les images MEB de chaque dépôt ont été réalisées et représentées en Figure 136.

Tableau 14 : Composition des solutions électrofilées dans le chloroforme (pourcentages massiques)

Echantillon	NBR (/vol %)	PEGDM (/NBR %)	Irgacure (/NBR %)	PBO (/NBR %)
A	10	150	20	0
B	10	56	5	0
C	10	56	10	0
D	10	56	20	0
E	10	56	5	5
F	10	56	10	5
G	10	56	20	5

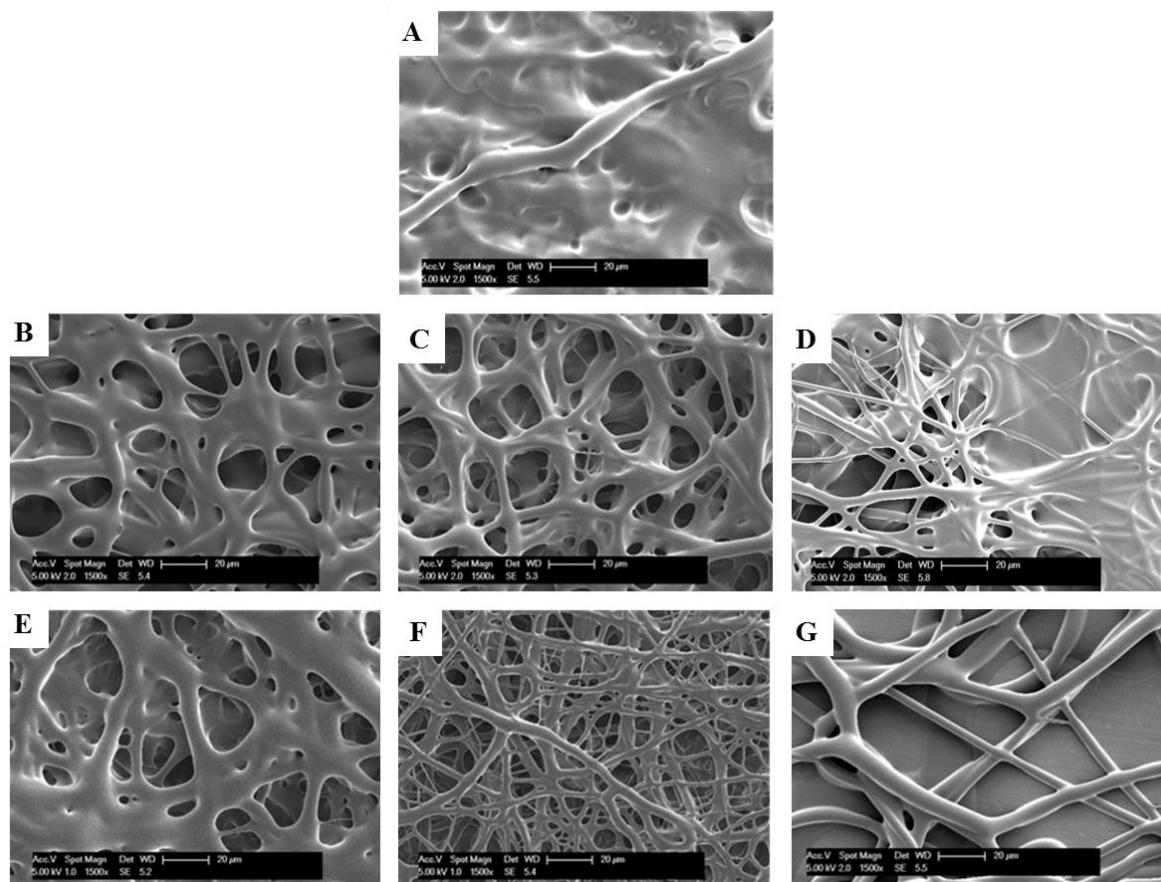


Figure 136 : Images MEB ($\times 1500$) des fibres élastomères NBR/PEGDM électrofilées. Pour différents taux de NBR, de PEGDM, de photoamorceur irgacure et d'amorceur thermique (se référer au Tableau 14 pour les compositions)

La viscosité est un paramètre essentiel de la technique de dépôt par électrofilage. Un compromis doit être fait entre une viscosité suffisamment importante pour éviter les phénomènes de fusion des fibres sur le collecteur, et une viscosité assez faible pour éviter la formation d'agrégats sur le collecteur et dans la seringue. Afin d'obtenir une solution dont la viscosité est suffisamment importante pour l'électrofilage, la concentration d'élastomère a été fixée à 10 % en masse par volume de chloroforme pour toute l'étude.

Afin de se rapprocher au maximum des actionneurs étudiés dans les chapitres précédents (PEO-NBR 60-40), une proportion de 150% de PEGDM a été retenue. L'image A montre d'importants phénomènes de coalescence des fibres sur le collecteur. Malgré une quantité importante d'amorceur UV (20%), la trop grande quantité de PEGDM empêcherait la formation de fibres. En diminuant la proportion de PEGDM à seulement 56%, une augmentation de la viscosité est mesurée (de 1650 à 2150 mPa.s⁻¹). Malgré l'obtention de fibres beaucoup mieux définies (D), le phénomène de coalescence de fibres est toujours présent. Les quantités de précurseurs NBR et PEGDM sont tout de même respectivement fixées pour la suite de l'étude à 10vol% dans le chloroforme et 56% en masse / NBR.

Etant donné la grande quantité de photoamorceur utilisée (20%), il ne serait pas judicieux de l'augmenter encore pour améliorer la réticulation. En complément de la réticulation *in-situ*, une post-réticulation thermique a alors été entreprise. Une étude systématique a été réalisée en utilisant 5, 10, 20% d'irgacure combiné ou non à 5% d'amorceur thermique. Une quantité de 5% de peroxyde de benzoyle (BPO, Figure 137) a donc été ajoutée aux solutions B, C et D afin d'amorcer la post-réticulation thermique des fibres qui est réalisée sous vide à 80°C. Les tapis résultants correspondent respectivement aux images E, F et G.

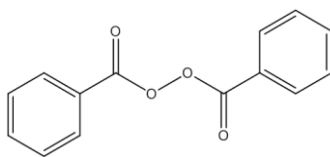


Figure 137 : Amorceur thermique peroxyde de benzoyle (BPO)

Dans un premier temps, il est intéressant de noter que les fibres produites sont légèrement coalescées mais restent relativement bien définies même sans post-réticulation (B, C et D). Cependant, lors de l'étape de délamination du matériau, les échantillons perdent complètement leur géométrie fibrillaire, ce qui traduit une photo-réticulation *in-situ* incomplète, et insuffisante pour figer la géométrie du tapis. En présence de 5% de photoamorceur, aucune amélioration en termes de morphologie n'est apportée par la post-réticulation thermique (B et E). En revanche, l'ajout du BPO

sur un échantillon contenant 10 % d'irgacure apporte une nette amélioration de la géométrie (C et F). En effet, les fibres déposées sont bien séparées et présentent un diamètre uniforme de l'ordre de 5 μm de diamètre. La morphologie générale de l'échantillon est bien fibrillaire et révèle même un caractère poreux intéressant. En présence de 20 % de photoamorceur et 5 % d'amorceur thermique (D et G), les fibres générées sont également bien séparées et bien définies.

Le but étant de produire des tapis autosupportés, le matériau doit présenter une densité de fibres importante. La Figure 138 montre une photographie des matériaux F et G sur le collecteur d'aluminium.

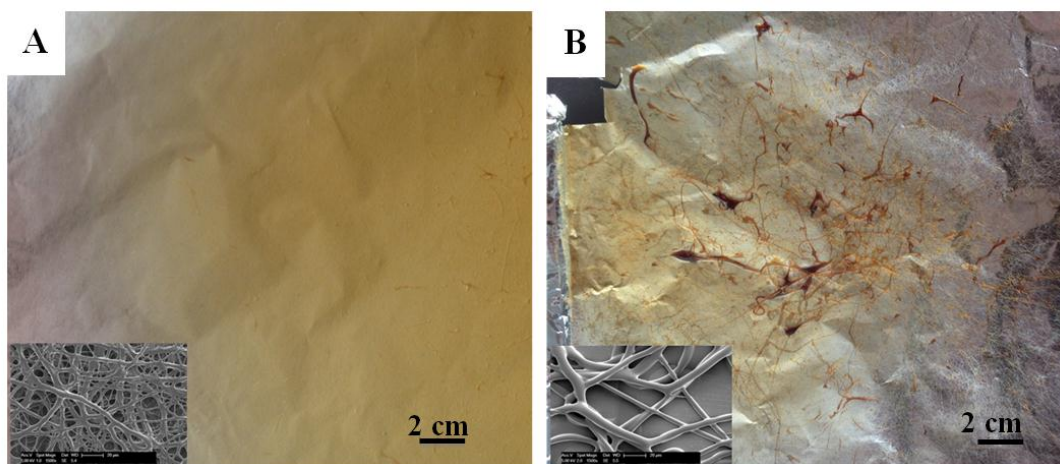


Figure 138 : Photographies de solutions électrofilées : (A) 10 % d'irgacure et 5 % BPO (solution f) et (B) 20 % d'irgacure et 5 % BPO (solution g)

La Figure 138-B montre que malgré une définition correcte des fibres à l'échelle microscopique, les fibres sont réparties de façon sporadique sur le collecteur et une grande quantité d'amas est également visible sur toute la surface. Ceci est notamment dû à un début de réticulation ayant lieu dans l'aiguille du fait des fortes proportions en photoamorceur (solution G). Cette pré-réticulation empêche alors l'obtention d'un débit constant et donc la formation de fibres fines et homogènes. La production d'un matériau autosupporté n'est pas envisageable dans ces conditions. En revanche, pour des proportions de 10 % d'irgacure et 5 % de BPO (solution F), le dépôt produit apparaît homogène, tant à l'échelle microscopique qu'à l'échelle macroscopique (Figure 138-A). Cette composition de solution semble donc appropriée pour obtenir la morphologie souhaitée.

La combinaison de l'amorçage UV et thermique a donc permis l'obtention d'un tapis de microfibres réticulées et homogènes. Néanmoins il reste à déterminer si la réticulation du matériau est suffisante pour maintenir cette morphologie fibrillaire dans le temps.

3.3 Vérification de la réticulation

La qualité de la réticulation des fibres est généralement estimée par la mesure du taux d'extractibles. Malheureusement, bien que les surfaces considérées puissent s'avérer élevées, les masses des tapis de microfibres restent en général trop faibles pour l'obtention d'une pesée fiable. Il a donc été choisi d'effectuer des clichés MEB avant et après extraction solide-liquide et de comparer les morphologies correspondantes.

Dans un premier temps, le tapis de fibres a été délaminé de son support d'aluminium par simple trempage dans l'acétone. L'extraction solide-liquide a ensuite été réalisée pendant 3 jours dans le chloroforme, un bon solvant du NBR non réticulé et du PEGDM. Les clichés MEB avant et après délamination/extraction sont présentés sur la Figure 139.

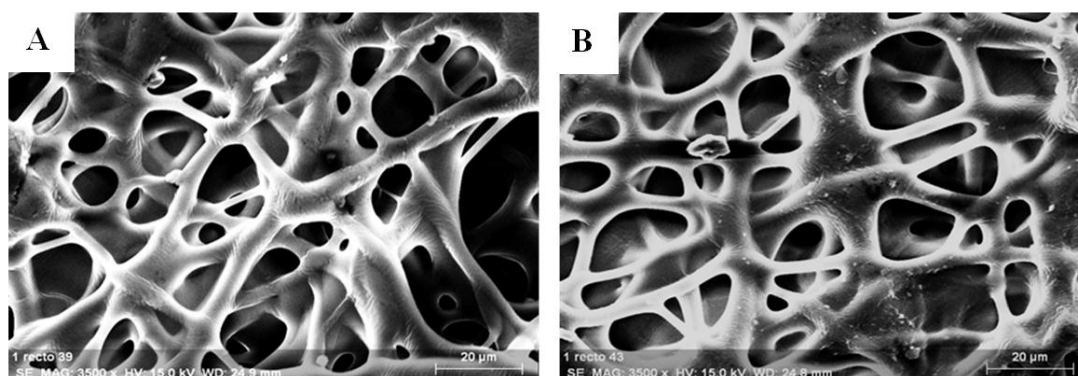


Figure 139 : Images MEB ($\times 3500$) de solutions électrofilées contenant 10% de NBR dans CHCl_3 , 56% de PEGDM, 10% d'irgacure et 5% de POB : (A) délaminé et non extrait, (B) délaminé et extrait 3 jours dans CHCl_3

Les images MEB montrent qu'après 3 jours d'extraction, le tapis a conservé une morphologie fibrillaire, très proche de la morphologie initiale. Les fibres sont toujours bien définies sur l'ensemble du matériau et présentent un diamètre similaire de l'ordre de 5 à 10 μm . La réticulation des fibres semble donc efficace pour la composition de la solution déterminée précédemment. Ce résultat suggère que le matériau est un co-réseau de PEO-NBR obtenu par greffage des chaînes de NBR sur le réseau de PEO. Après extraction, les films de microfibres (Figure 140-A) conservent leurs dimensions (Figure 140-B), sont autosupportés (Figure 140-C), manipulables, et montrent une bonne résistance mécanique à la torsion et à l'étirement (Figure 140-D). Dans la littérature, l'existence de tapis autosupporté de fibres élastomères n'a jamais été reportée.

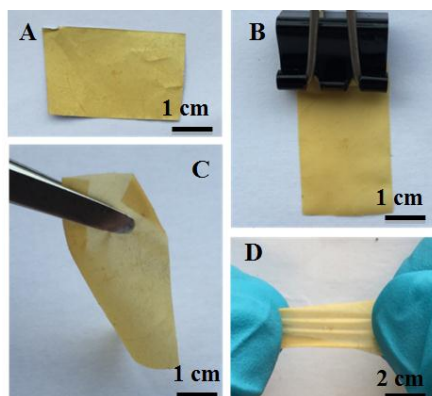


Figure 140 : Photographie d'un échantillon électrofilé : (a) sur le collecteur (Al), (b, c) délaminé, extrait et autosupporté, (d) délaminé, extrait et étiré. L'échantillon est composé de 10 % de NBR dans CHCl_3 , 56 % de PEGDM, 10% d'irgacure et 5 % de BPO

3.4 Conclusion

Cette partie a permis de mettre en œuvre et d'optimiser une technique de dépôt innovante : l'électrofilage. Un élastomère a pu être mis en forme par cette technique en jouant sur les caractéristiques et la composition de la solution. La quantité de solvant, d'élastomère, l'utilisation d'une photo-réticulation *in-situ* et d'une post réticulation thermique a permis d'obtenir une morphologie fibrillaire stable. La réticulation de ce matériau autosupporté et étirable a été prouvé par microscopie électronique à balayage.

4 Synthèse et caractérisation des tapis de fibres électroactifs

L'objectif de ce chapitre est d'élaborer un dispositif poreux électroactif à base de polymères conducteurs. Ce dispositif sera donc basé sur les tapis poreux de fibres élastomères, synthétisés dans la partie précédente au sein desquels sera interpénétré un PCE : le PEDOT (Figure 141). La quantité et la répartition du PEDOT seront en particulier discutées. L'électroactivité de ces tapis sera ensuite présentée dans deux milieux électrolytiques différents, un électrolyte aqueux biologiquement compatible et un électrolyte organique. Enfin, les tapis électroactifs seront caractérisés lors de stimulations électriques afin de mettre en évidence une éventuelle modification, contrôlable et réversible de la porosité.

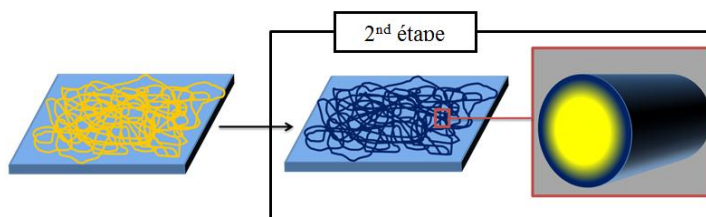


Figure 141 : Représentation schématisée d'une fibre élastomère dans laquelle un polymère conducteur est interpénétré

4.1 Synthèse du tapis de fibres électroactif

Le polymère conducteur sera obtenu par polymérisation chimique oxydante de l'EDOT par le chlorure de fer (III) au sein des fibres d'élastomères, selon une procédure similaire à celle décrite dans les chapitres précédents. Deux étapes seront donc nécessaires : premièrement, l'EDOT sera incorporé dans le matériau hôte via une étape de gonflement, et deuxièmement, le matériau gonflé de monomère sera immergé dans une solution aqueuse oxydante de chlorure ferrique 1,5M. La synthèse du tapis de fibres électroactives passera donc par la maîtrise du taux de gonflement en monomère et par le choix du temps et de la température de polymérisation. Ces paramètres influenceront notamment sur le taux de PEDOT et sa répartition au sein des microfibres.

4.1.1 Taux de gonflement en EDOT

La répartition du PCE au sein des fibres dépend du type de polymérisation mais aussi du taux de monomère dans la matrice. La finesse des fibres et la porosité du tapis rendent le gonflement des fibres rapide et délicat à maîtriser. Le gonflement par immersion directe dans le monomère liquide conduit en effet à des valeurs de gonflement aléatoires de 400 à 1000% en quelques secondes et ne pourra donc pas être utilisé. La méthode choisie sera un gonflement sous vide (10^{-2} mbar) à 40°C par exposition à des vapeurs de monomère. La cinétique de gonflement en EDOT par phase vapeur du tapis est représentée en Figure 142.

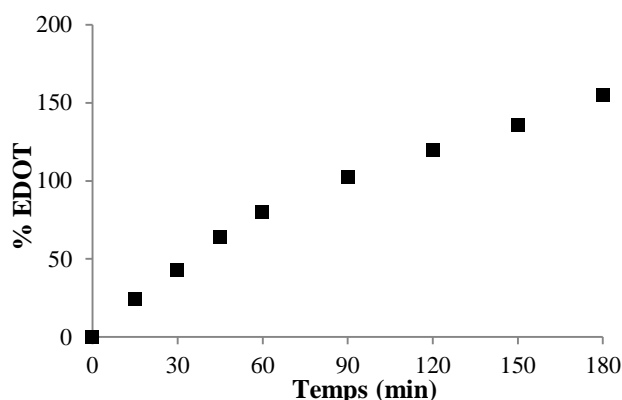


Figure 142 : Cinétique d'absorption en EDOT d'un tapis de fibres par gonflement sous vide à 40°C

Le taux d'absorption en monomère augmente avec le temps d'exposition aux vapeurs d'EDOT jusqu'à atteindre 155% en 3h. Cette méthode convient donc bien à ces tapis de microfibres puisque la cinétique de gonflement est lente, et donc plus aisément contrôlable et reproductible. Dans le cas de notre étude, le taux de gonflement est fixé à 120 %, soit 2h de gonflement. A.Maziz et al.³⁷ ont démontré que ce taux conduisait à des électrodes de PEDOT bien interpénétrées dans des films de RIP d'épaisseurs comparables aux fibres (10 μ m). Une polymérisation oxydante à 40°C

pendant quelques minutes suffisait à obtenir des quantités de polymères conducteurs suffisantes pour l'actionnement.

4.1.2 Effet du temps de polymérisation de l'EDOT

Le but de cette étude est de déterminer l'influence du temps de polymérisation sur la quantité de PEDOT incorporé, ainsi que sa répartition au sein du matériau. Les tapis de fibres gonflés d'environ 120% d'EDOT sont immergés dans une solution oxydante aqueuse de chlorure ferrique (FeCl_3) à 1.5 mol.L^{-1} afin de polymériser l'EDOT. La polymérisation de l'EDOT sur un même échantillon de fibres a donc été réalisée à 40°C pendant 10, 20, 30, 40 et 60 min. Les échantillons sont ensuite lavés dans le méthanol afin d'éliminer les traces d'EDOT restantes et le FeCl_3 résiduel.

Visuellement, des différences entre les échantillons sont observées. Pour 10 min de polymérisation, le tapis de fibres reste transparent, ce qui semble traduire une faible quantité de PCE. A l'inverse, le caractère friable de l'échantillon polymérisé 60 min semble indiquer une trop grande quantité de PEDOT. La fragilité de cet échantillon ne permet pas de le retenir pour la suite de l'étude. Les pourcentages massiques de PEDOT incorporés dans les fibres ont été calculés à partir des taux de soufre déterminés par analyse élémentaire (Partie exp 3.5.4). Les taux de PEDOT ainsi que les valeurs de résistance électrique en surface des tapis (mesurées entre deux pointes d'or) sont reportés sur la Figure 143.

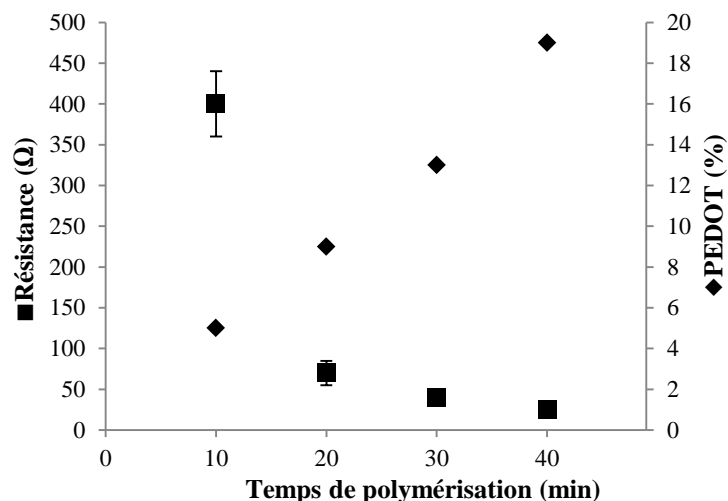


Figure 143 : Taux de PEDOT incorporé (◆) et résistance électrique en surface (■) de tapis de fibres en fonction du temps de polymérisation oxydante à 40°C des tapis contenant 120% d'EDOT

Une augmentation linéaire du taux de PEDOT incorporé en fonction du temps de polymérisation est observée. Cette observation révèle la possibilité de choisir la quantité finale de PCE de 5 à 20% en modulant le temps de polymérisation. La résistance de surface diminue tout

d'abord rapidement de 400 à 70 Ω pour des taux de PEDOT compris entre 5 et 9 % (10 à 20 minutes de polymérisation). L'incorporation progressive du PEDOT en surface peut expliquer cette chute de résistance. Dès lors qu'une couche conductrice continue et percolée commence à se former, la résistance de surface chute. Au-delà de 9% de PEDOT, l'incorporation de PEDOT supplémentaire influe moins sur les valeurs de résistance, diminuant de 70 à 25 Ω entre 20 et 40 minutes de polymérisation. Ces résultats indiquent qu'un temps de polymérisation minimum de 20 minutes semble nécessaire pour obtenir des surfaces suffisamment conductrices. La quantité de polymère conducteur doit en outre être suffisante pour permettre un actionnement du tapis sans pour autant entraîner la perte partielle ou totale de la porosité. Afin de définir un temps de polymérisation optimal, une analyse MEB a été réalisée sur les différents échantillons (Figure 144).

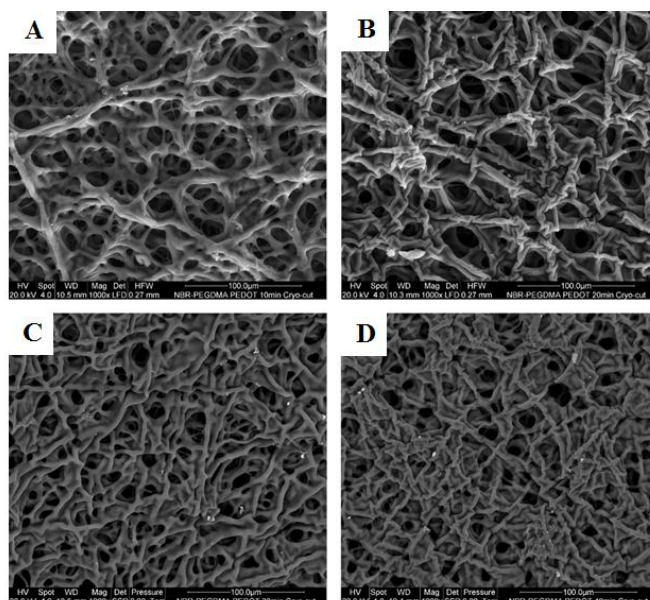


Figure 144 : Images MEB ($\times 1000$) du tapis de fibres en fonction du temps de polymérisation oxydante : (A) 10min, (B) 20min, (C) 30min et (D) 40min

L'image MEB (Figure 144-A) montre qu'après 10 min de polymérisation, la morphologie fibreuse du tapis est conservée et que les pores restent bien délimités. Après 20 min de polymérisation, les pores sont toujours bien visibles (Figure 144-B). Des plissures apparaissant à la surface des fibres sont attribuées à la formation d'électrodes de PEDOT de plus en plus denses et donc de plus en plus rigides. En effet, ces électrodes de PEDOT sont synthétisées au sein de tapis de fibres gonflés du monomère EDOT. Le séchage et donc la contraction de volume des tapis, conduit au plissement des électrodes rigides de PEDOT. Pour 30 (Figure 144-C) et 40 min (Figure 144-D) de polymérisation, les fibres commencent à se confondre et la structure poreuse du matériau disparaît progressivement. Le PEDOT vient alors se déposer non seulement à la surface des fibres mais commence à combler la porosité du matériau. Les tapis synthétisés après 20 minutes de

polymérisation et contenant 9% de PCE (Figure 144-B) semble représenter un bon compromis entre une résistance de surface faible et une porosité conservée.

La répartition du PCE au sein des fibres a été déterminée pour des tapis contenant 9% de PEDOT (20 min de polymérisation). Cette cartographie a été réalisée par MEB couplé à un EDX, en s'intéressant à la localisation de l'élément soufre, signature chimique du PEDOT (Figure 145).

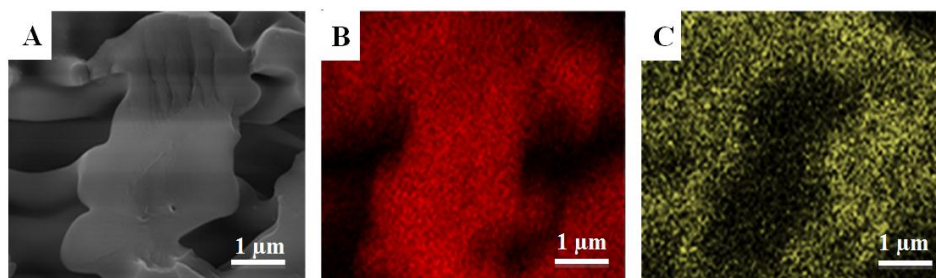


Figure 145 : Images MEB-EDX ($\times 8000$) d'une coupe transversale d'une fibre avec 9% de PEDOT: (A) image MEB, (B) cartographie du carbone, (C) cartographie du soufre

Le cliché MEB (Figure 145-A) présente la section d'une fibre obtenue par cryofracture. Bien que cette section ne soit pas parfaitement circulaire, elle a été choisie pour la netteté de la coupe. La présence de carbone est bien décelée dans toute la section de la fibre (Figure 145-B). La cartographie du soufre (Figure 145-C) met en évidence une faible intensité du signal du soufre au centre de la section. Ce résultat confirme l'interpénétration du PCE dans les fibres et la localisation principale du PEDOT au niveau de la surface.

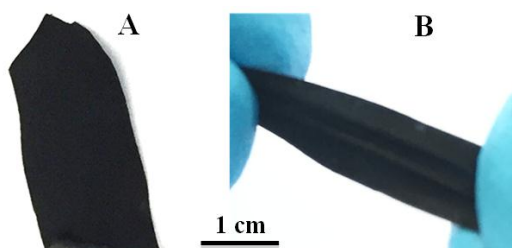


Figure 146 : Photographie d'un tapis de fibres électrofilées autosupporté, polymérisé chimiquement 20 min à 40°C dans FeCl_3 , aq : (A) non étiré et (B) étiré

Le caractère autosupporté du tapis de fibres est préservé après la polymérisation (Figure 146-a). L'image du tapis étiré (Figure 146-b) montre que le matériau conserve sa souplesse, sa robustesse, sa résistance mécanique à la traction, et reste par conséquent parfaitement manipulable. Aucune délamination du PCE n'est observée après avoir sollicité mécaniquement l'échantillon, notamment grâce à la méthode de synthèse par polymérisation chimique qui permet l'interpénétration du PEDOT dans les fibres.

Cette partie a permis de démontrer que la quantité de PEDOT incorporé au tapis était modulable par contrôle du temps de polymérisation. Les valeurs de résistance électronique décroissantes ont montré que le PEDOT était continu à partir de 20 min de polymérisation. Le PCE, essentiellement présent en surface des fibres, n'empêche pas l'obtention d'un matériau autosupporté souple et robuste. Ainsi, une quantité de 9% de PEDOT (20 min de polymérisation) semble présenter un bon compromis entre résistance électrique, conservation des propriétés mécaniques et morphologiques du tapis.

4.1.3 Electroactivité des tapis de fibres

L'électroactivité du tapis de microfibres a ensuite été caractérisée. La possibilité d'oxyder ou de réduire le PCE au sein du tapis de fibre est en effet un prérequis pour l'obtention d'un actionnement. L'électroactivité des échantillons a donc été caractérisée par voltampérométrie cyclique dans deux différents électrolytes : un électrolyte organique (LiTFSI-CP 1M) et un tampon PBS. Ce tampon phosphate salin, qui présente un pH de 7.2 est composé de chlorure de sodium (8,0 g.L⁻¹), d'hydrogénophosphate de sodium (1,44 g.L⁻¹), de dihydrogénophosphate de potassium (0,24 g.L⁻¹), et d'une très faible concentration de chlorure de potassium (0,2 g.L⁻¹). La concentration de chacun de ces sels est identique à celle présente dans le corps humain, ce qui en fait une solution aqueuse biologiquement compatible.

Tout d'abord, et afin de compléter l'étude du comportement des tapis dans chacun des électrolytes des mesures de conductivité ionique ont été effectuées. Ce type de caractérisation n'étant pas compatible avec des matériaux fibrillaires, des films de 250 µm d'épaisseur ont été synthétisés de façon analogue aux tapis. Les valeurs de conductivité, déterminées par spectroscopie d'impédance, ont été mesurées sur des films sans PEDOT gonflés à saturation de chacun des deux électrolytes (Tableau 15).

Tableau 15 : Conductivité ionique du film dans différents électrolytes

Electrolyte	Conductivité ionique (S.cm ⁻¹)
LiTFSI-CP 1M	3.1×10 ⁻³
Tampon phosphate (PBS)	7.9×10 ⁻⁷

La conductivité ionique du film sans PEDOT dans le PBS est anormalement faible (10⁻⁷ S.cm⁻¹). Le fait que le PEO ne forme pas une phase continue dans le film explique cette conductivité. Le matériau n'est donc pas un RIP mais très certainement un co-réseau PEO-NBR.

Les courants mesurés par voltamétrie cyclique ont été normalisés en fonction de la surface du tapis afin de pouvoir comparer les réponses en fonction des quantités de polymère conducteur incorporées. Les densités de courant en fonction de la quantité de PEDOT dans les deux électrolytes sont représentées en Figure 147.

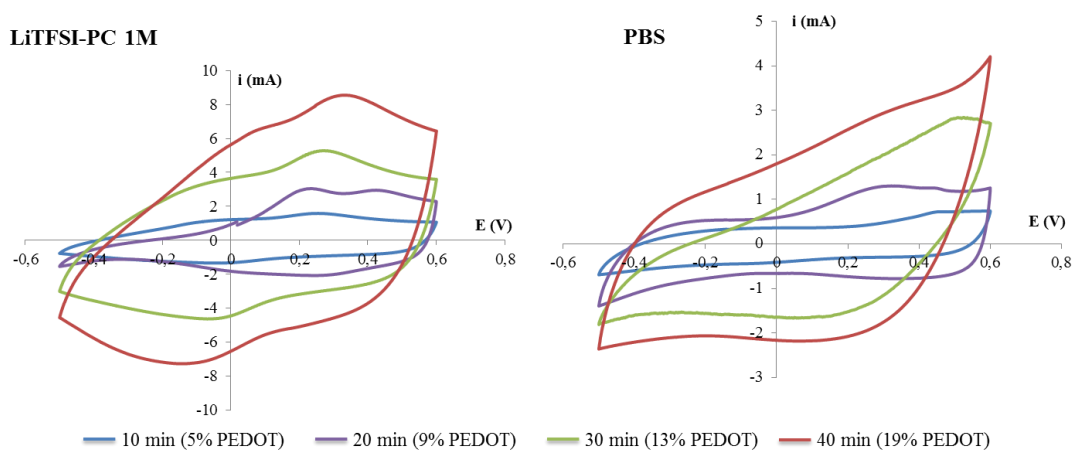


Figure 147: Analyse par voltampérométrie cyclique de tapis fibres dans LiTFSI-CP 1M et PBS en fonction du temps de polymérisation. WE = tapis dans une grille d'or, CE = grille de Pt et REF = fil d'Ag

Quel que soit l'électrolyte, un décalage du pic d'oxydation est observé lorsque la quantité de PEDOT augmente. Ce décalage est dû à l'augmentation de l'épaisseur et de la densité de l'électrode dans la fibre limitant la vitesse de diffusion des ions. Dans les deux solvants, les valeurs de densité de courant augmentent avec la quantité de PEDOT. Les pics d'oxydation et de réduction dans le carbonate de propylène sont bien définis, surtout pour des teneurs en PEDOT supérieures ou égales à 9%. Un comportement beaucoup plus résistif est constaté dans le PBS : les pics sont moins discernables et les valeurs de densité de courant sont plus faibles (environ deux fois plus faibles).

L'élastomère NBR étant hydrophobe et interpénétré aux chaînes de PEDOT, il est très probable que seul le PEDOT en surface des fibres participe à l'électroactivité du tapis. L'électroactivité du tapis de microfibres dans la solution aqueuse de PBS reste malgré tout non négligeable (1 mA.cm^{-2} pour 9% de PEDOT) et indique que des applications biologiques sont potentiellement envisageables.

Dans le cas où de l'électrolyte LiTFSI-CP, l'élastomère est gonflé par le carbonate de propylène. Une plus grande proportion de PEDOT est donc disponible. De plus, les ions sont peu volumineux, ce qui induit une mobilité importante et une conductivité ionique élevée dans le LiTFSI-CP ($3.1 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$). Ces valeurs importantes de conductivité expliquent la bonne électroactivité du tapis de fibres contenant le PEDOT (3 mA.cm^{-2} pour 9% de PEDOT).

4.1.4 Conclusion

Cette partie a permis de synthétiser des tapis poreux et robustes de microfibres électroactives. L'optimisation de la méthode de synthèse a été réalisée en fixant à 120% le taux d'EDOT à incorporer par gonflement. L'étude s'est alors principalement portée sur le temps de polymérisation chimique. Les différentes caractérisations (MEB, résistance de surface, analyse élémentaire, EDX, et voltamétrie cyclique) ont permis d'établir un temps optimal de 20 min pour l'obtention d'un matériau fibrillaire, poreux, conducteur et électroactif. Dans le cas de notre étude, le tapis contenant 9% de PEDOT sera donc le seul étudié en actionnement.

4.2 Contrôle de la taille des pores par actionnement

Les résultats précédents ont permis de déterminer tous les paramètres nécessaires à l'obtention d'un tapis de fibres électrofilé, poreux, conducteur et électroactif. Cette partie du chapitre est consacrée à la stimulation électrique de ces tapis dans différents électrolytes afin de mettre en évidence une éventuelle variation de porosité

4.2.1 Principe de la microscopie confocale in-situ et montage

Les différents échantillons ont été étudiés en configuration actionneur par microscopie confocale. Cette technique d'analyse permet de réaliser des images de très faible profondeur de champ. Ces images sont appelées sections ou plans optiques. En réalisant une série d'images à différents niveaux de profondeur, il est possible de reconstituer une représentation tridimensionnelle de l'échantillon. La représentation n'est donc pas réellement l'objet, mais une image recomposée. Le rayonnement lumineux utilisé provient d'un laser qui balaye toute la surface de l'échantillon, et puis cette lumière est réfléchi vers un détecteur. Le détecteur retransmet un signal électrique proportionnel à la quantité de lumière collectée.

Dans notre cas, l'utilisation de cette technique d'analyse paraît appropriée. En effet, le matériau étant très irrégulier, complexe et tortueux dans l'épaisseur, il est intéressant de pouvoir observer des sections de l'ordre de 400 à 500 nm sur toute l'épaisseur du tapis. De plus, ce type de microscope autorise l'utilisation du matériel nécessaire à l'application d'un potentiel indispensable aux tests d'actionnement. On peut alors parler de microscopie confocale avec simulation électrique *in-situ*.

La sollicitation de l'échantillon est réalisée en solution en présence de trois électrodes. Contrairement aux RIP sous forme de film qui comportent deux électrodes de PCE, le PEDOT présent dans le tapis constitue une seule et unique électrode. Il est donc nécessaire d'utiliser un montage à 3 électrodes pour oxyder et réduire le PCE, qui constituera l'électrode de travail (WE).

Les mêmes électrodes que celle utilisées pour réaliser les voltamétries cycliques ont été utilisées (Figure 148).

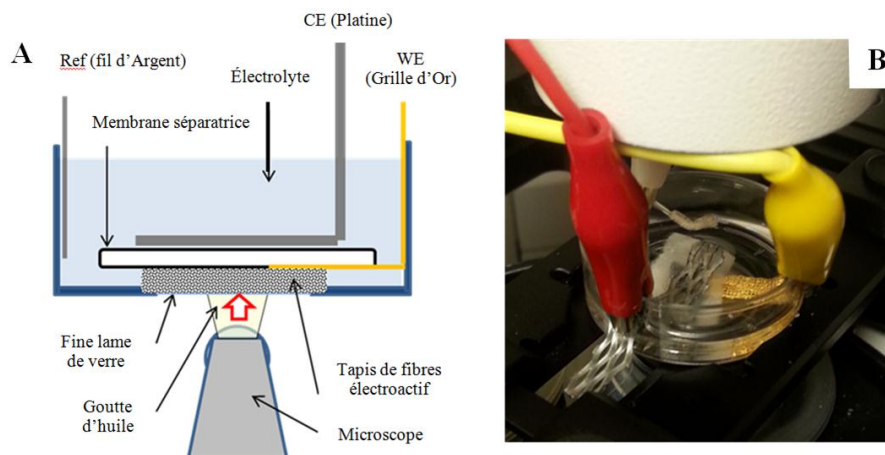


Figure 148 : Schéma (A) et photo (B) du montage sous le microscope confocal

L'électrolyte apportant les ions est contenu dans une boîte en polypropylène avec un fond en verre de 17 μm d'épaisseur afin de laisser passer la source lumineuse. Une goutte d'huile entre le verre et la lentille du microscope permet d'éviter la différence d'indice de réfraction avec l'air et concentre ainsi la source lumineuse. L'échantillon est en contact avec une grille d'or (WE) qui est séparée de la CE par une membrane poreuse de PVdF. Cette séparation permet la libre circulation des ions de l'électrolyte dans tout le montage, en particulier entre les deux électrodes. Les trois électrodes sont reliées à un potentiostat. Ainsi, il est possible d'observer le matériau, sous microscope, pendant le processus d'oxydo-réduction.

Les tapis de 1 cm^2 sont stimulés électriquement selon un signal en créneaux, par paliers de 15 secondes. Que ce soit pour LiTFSI-CP 1M ou le tampon PBS, la fenêtre de potentiel a été choisie sur la base des voltamétries cycliques, soit un potentiel d'oxydation de +0.6 V et un potentiel de réduction de -0.5 V.

Le microscope confocal permet de reconstituer plusieurs strates de l'échantillon selon deux modes différents (Figure 149). Le mode topographique est généralement adapté à l'analyse d'image, tandis que le mode réflectance est plutôt utilisé pour sa bonne définition qui le rend très visuel. Dans les deux cas, les parties sombres représentent les pores tandis que les parties claires révèlent les fibres.

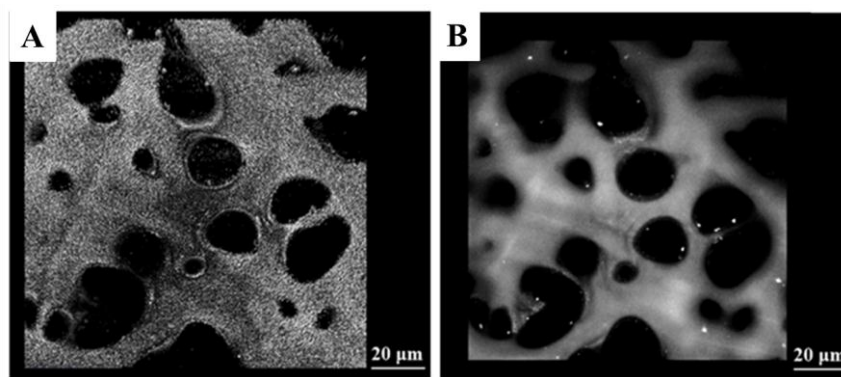


Figure 149 : Images de microscopie confocale d'un même échantillon en mode topographie (A) et en réflectance (B)

4.2.2 Actionnement en milieu organique : LiTFSI-CP 1M

Les premiers tests ont été réalisés en milieu organique car les résultats les plus significatifs sont attendus dans ce type d'électrolyte. En effet, une bonne électroactivité a été montrée par voltamétrie cyclique, et les résultats en déformation de RIP tri-couche sont les meilleurs dans ces électrolytes. Le tapis de fibres électroactives (9% de PEDOT) est gonflé dans une solution de LiTFSI-CP 1M puis immergé dans cette même solution afin de réaliser les tests d'actionnement en trois électrodes. La visualisation de la taille des pores sous sollicitation électrique est effectuée directement sous le microscope confocal dans la cellule électrochimique. Les images des strates d'échantillon en mode réflexion (Figure 150) et topographie (Figure 151) ont été réalisées tous les 500 nm puis assemblées pour obtenir une seule image. Afin d'éviter au maximum la superposition de fibres et de pores qui pourrait empêcher le calcul des aires, une épaisseur totale de 3 µm a été choisie.

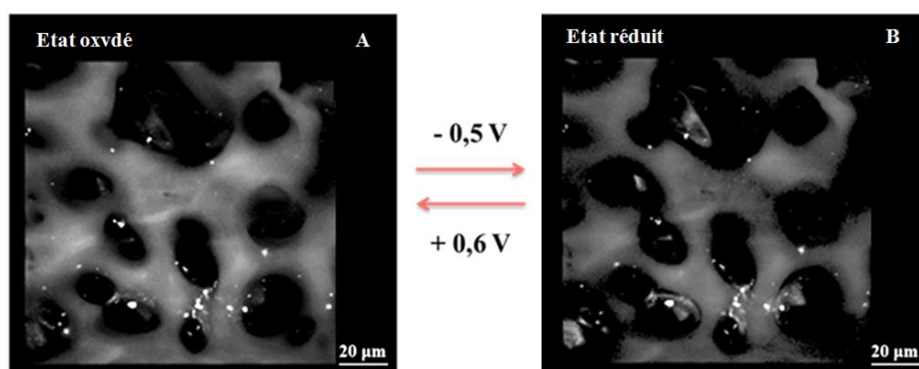


Figure 150 : : Images de microscopie confocale en réflexion d'une coupe de 3µm d'épaisseur du tapis de fibres (9% de PEDOT) dans LiTFSI-CP 1M, (A) à l'état oxydé, et (B) à l'état réduit.

Les reconstitutions en réflexion montrent une différence visuelle importante entre l'état oxydé et réduit. En effet, une augmentation de l'aire des zones sombres est observée lors du passage de l'état oxydé à réduit. Dans le même temps, les zones claires représentant les fibres diminuent. Afin de quantifier ces différences, les images ont également été réalisées en mode topographie.

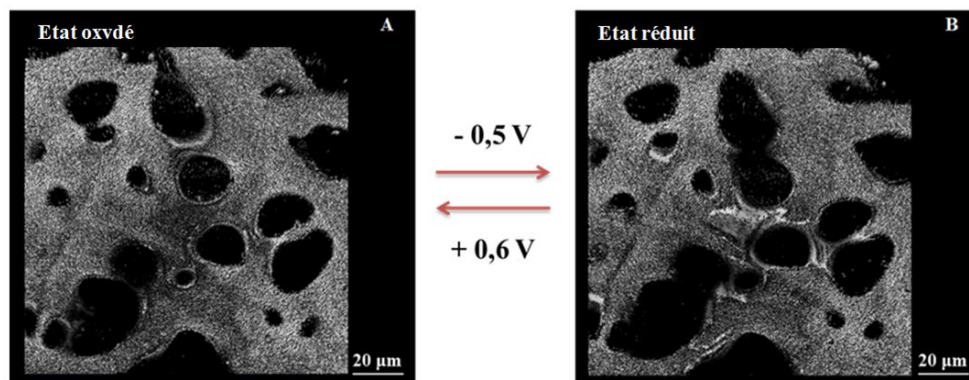


Figure 151 : Images de microscopie confocale en topographie d'une coupe 3µm d'épaisseur du tapis de fibres (9% de PEDOT) dans LiTFSI-CP 1M, (A) à l'état oxydé, et (B) à l'état réduit.

Comme en réflexion, les images en mode topographie montrent une augmentation de la taille des pores à l'état réduit, représenté par les cavités noires. Simultanément, l'aire des domaines blancs diminue durant le processus de réduction. Ce comportement correspond à une diminution de volume du PCE lors de la réduction. Ce résultat indique que les volumineux anions solvatés TFSI⁻ (2.24 nm dans l'acétonitrile³⁸) jouent le rôle de contre ion du PEDOT oxydé, amenant alors à un gonflement des fibres et à une diminution du volume des pores. Ce mécanisme gouverné par l'anion est en accord avec les résultats d'actionnement du PEDOT dans LiTFSI-CP déjà décrit dans le chapitre précédent. L'expulsion des anions solvatés lors de la réduction engendre une contraction de volume du PCE, et donc une contraction des fibres dans toutes les directions conduisant à l'étirement et l'ouverture des pores.

Afin de quantifier la variation de volume de l'ensemble des pores, un logiciel d'analyse d'images (ImageJ) a été utilisé. L'aire de 80 pores a été calculée à l'état oxydé ainsi qu'à l'état réduit, en prenant soin de sélectionner 4 zones différentes du tapis afin d'obtenir une moyenne représentative de l'échantillon. Les images utilisées sont celles en mode topographie car il est plus aisé pour le logiciel de traitement d'images de différencier le noir et les différents niveaux de gris. La distribution de taille des pores à l'état réduit ainsi que la variation d'aire entre l'état oxydé et réduit ont été reportés en Figure 152.

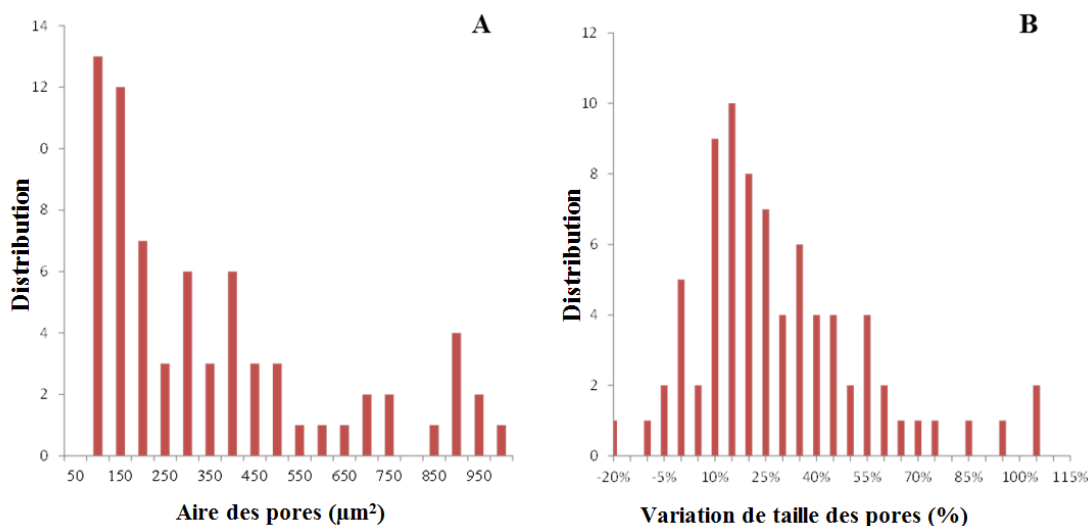


Figure 152 : (A) Diagramme de distribution de taille des pores à l'état réduit et (B) diagramme de distribution de la variation de taille des pores au passage de l'état oxydé à l'état réduit sur l'analyse de 80 pores dans LiTFSI-CP 1M

Une très large distribution de la taille des pores à l'état réduit est observée. Les images sont une représentation de l'échantillon sur une certaine épaisseur. Dans cette épaisseur, il est possible qu'une superposition aléatoire des fibres soit observée, conduisant alors à des mesures de taille de pores non représentatives et donc faussées. L'aire des pores varie alors de 100 μm^2 à près de 950 μm^2 . Cependant, une grande majorité (82%) des pores dispose d'une aire inférieure ou égale à 500 μm^2 . L'aire moyenne d'un pore déterminée sur cet échantillon est de 450 μm^2 , ce qui correspond à un diamètre de 24 μm . Cette valeur est difficilement comparable à celle déterminée par MEB où les fibres sont contractées suite à l'absence de solvant alors que l'échantillon est gonflé d'électrolyte lors de l'analyse par microscopie confocale. Cependant, l'ordre de grandeur est cohérent avec le MEB où des diamètres de 15 à 20 μm sont mesurés.

Concernant la variation de taille de ces pores, l'histogramme B révèle une distribution également assez étendue de -5% à plus de 100% de variation lors de la réduction électrochimique du PEDOT. La contraction des fibres lors de la réduction amène dans 95% des cas à une augmentation de l'aire des pores. Dans certains cas, ils arrivent que cette aire soit doublée (+100% de variation). Cependant, un resserrement de la distribution autour d'une valeur de +25% est observé lors de la réduction électrochimique du PCE. Les déformations combinées de chacune des fibres dans ce type de structure 3D expliquent cette augmentation importante de la taille des pores.

Deux cycles d'oxydo-réduction dans LiTFSI-CP 1M ont donc été réalisés sur un échantillon afin de vérifier la réversibilité du processus. Le même créneau de potentiel de [+0,6 V / -0,5 V] a été appliqué par période de 15s. L'aire totale occupée par les pores ainsi que la cinétique de variation de taille des pores ont été calculées et reportées en Figure 153. L'origine de la courbe correspond à

un état oxydé, puis les points relevés toutes les 5s représentent l'aire totale en μm^2 et le pourcentage moyen de variation de l'aire des pores comparativement au point zéro.

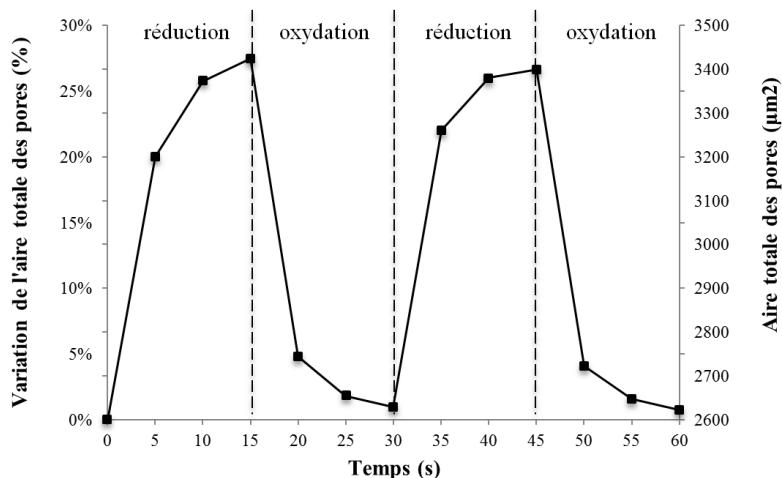


Figure 153 : Variation de la taille des pores et aire totale occupée par les pores sur 2 cycles d'oxydo-réduction en fonction du temps dans LiTFSI-CP 1M. Au temps $t=0$, les fibres de PEDOT sont à l'état oxydé

Le graphique révèle que même pour de faibles potentiels appliqués [+0,6 V /-0,5 V], la réponse est relativement rapide. En effet, que ce soit pendant l'étape de réduction ou d'oxydation, 95% de la déformation maximale des pores est atteinte en seulement 10 s. Une importante vitesse de déformation de $4\%.\text{s}^{-1}$ est mesurée sur les 5 premières secondes des processus d'oxydation et de réduction. Sur deux cycles complets, une recouvrance pratiquement complète (98%) de la variation d'aire des pores est observée. La cyclabilité de l'échantillon a également été constatée sur une dizaine de cycles, mais le calcul des aires n'a pas été entrepris.

Pour la première fois, l'obtention d'un tapis de microfibres à porosité électrocontrôlable a donc été démontrée en milieu électrolytique organique. Les résultats en termes de variation d'aire des pores et de réversibilité sont très encourageants. Cependant, il est également important d'étudier ces mêmes matériaux en milieu aqueux biologiquement compatible.

4.2.3 Actionnement en milieu biologique

L'application finale pouvant être destinée à une utilisation biomédicale, le comportement électromécanique du matériau a donc également été testé dans un tampon phosphate salin (PBS). La concentration des sels est suffisamment importante pour engendrer l'actionnement du PCE. Cependant, la présence d'un important nombre d'ions peut rendre le mécanisme d'actionnement complexe.

Des images en réflexion et en mode topographie de l'échantillon à l'état oxydé et réduit dans le PBS ont été réalisées par microscopie confocale (Figure 154).

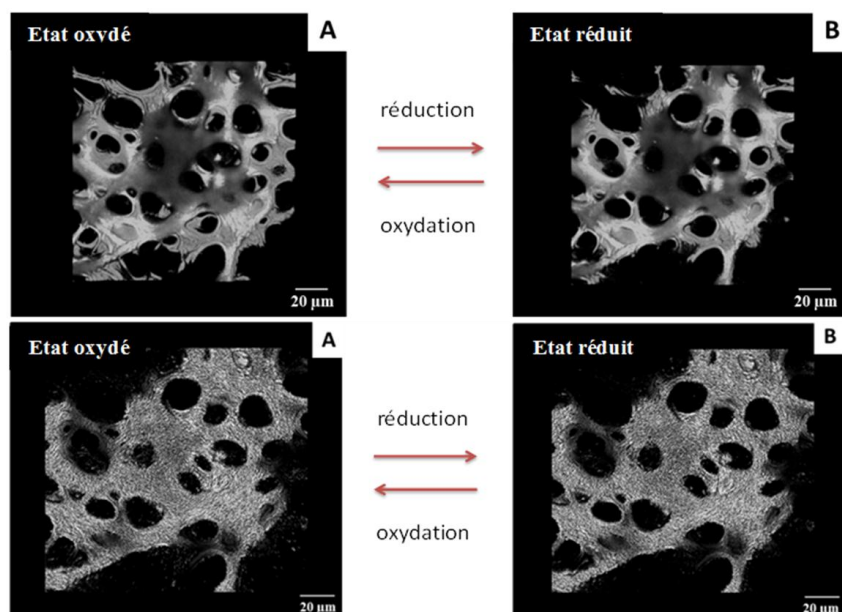


Figure 154 : Images de microscopie confocale dans PBS en réflectance (en haut) et en mode topographie (en bas) d'une coupe de 3µm d'épaisseur du tapis de fibres (9% de PEDOT), (A) à l'état oxydé, et (B) à l'état réduit

La morphologie de l'échantillon est similaire à celle observée dans l'électrolyte organique. Une variation de volume de pores entre les deux états redox semble présente mais d'amplitude très faible. Une légère augmentation de taille des domaines sombres semble en effet avoir lieu lors de la réduction de l'échantillon. Afin de confirmer cette observation, une analyse d'image est effectuée sur un échantillonnage de 45 pores pris sur 3 zones différentes. La distribution de taille des pores à l'état réduit ainsi que la variation d'aire entre l'état oxydé et réduit ont été calculées (Figure 155).

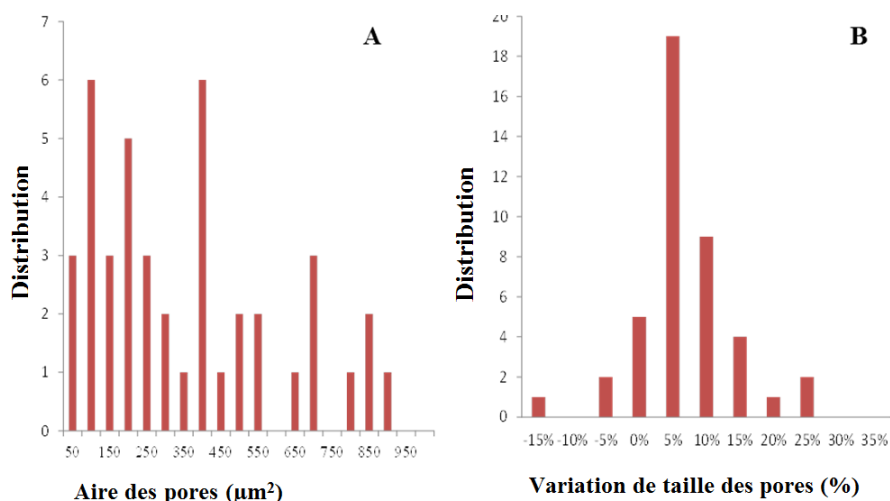


Figure 155 : (A) Diagramme de distribution de taille des pores à l'état réduit et (B) diagramme de distribution de la variation de taille des pores au passage de l'état oxydé à l'état réduit sur l'analyse de 45 pores dans LiTFSI-CP 1M (tranche d'échantillon de 3µm)

Le matériau utilisé étant le même que dans le cas de l'électrolyte organique, une large distribution de la taille des pores à l'état réduit est également observée (a). La valeur des aires des

pores est en effet comprise entre $50\ \mu\text{m}^2$ et $900\mu\text{m}^2$. Une grande majorité (78%) des pores dispose cependant d'une aire inférieure ou égale à $500\ \mu\text{m}^2$, traduisant une uniformité correcte du tapis. L'aire moyenne des pores est de $400\ \mu\text{m}^2$, ce qui correspond à un diamètre de $22,5\ \mu\text{m}$. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle trouvée dans LiTFSI-CP. Dans le cas d'une application de biofiltration sélective, ou même de stimulation de cellules cardiaques, ce diamètre pourrait être adapté aux cellules eucaryotes dont les tailles typiques varient généralement de 10 à $100\ \mu\text{m}$.

Sous sollicitation électrique [$+0,6\ \text{V} / -0,5\ \text{V}$] appliquée par période de $15\ \text{s}$, la variation de la taille des pores est beaucoup plus resserrée (de -15 à $+25\%$) que dans l'électrolyte organique. La réduction électrochimique mène à contraction des fibres et une augmentation de la surface des pores de $4,7\%$. De la même façon que pour LiTFSI-CP 1M, le mouvement d'anions est donc responsable de l'actionnement.

Compte tenu des résultats obtenus précédemment, l'amplitude de la réponse dans le PBS est logiquement moins importante que dans LiTFSI-CP. En effet l'électroactivité du PEDOT est ici beaucoup plus faible en milieu aqueux qu'en milieu organique. Contrairement aux cas des RIP, la phase NBR du co-réseau ne gonfle pas de PBS. De plus, la taille des ions anions solvatés étant responsable du changement de volume, la différence de taille entre l'anion TFSI⁻ solvaté ($2,24\ \text{nm}^{38}$ dans l'acétonitrile), et les anions solvatés Cl^{-} ($0,332\ \text{nm}^{39}$), HPO_4^{2-} , et PO_4^{3-} explique la variation de porosité supérieure en milieu organique.

Ces résultats démontrent que la réponse électromécanique du tapis de fibre électroactif est possible en conditions physiologiques, ce qui ouvre des perspectives intéressantes pour nombre d'applications biotechnologiques, notamment dans le développement de dispositif pour l'ingénierie tissulaire.

5 Conclusion

Au cours de cette étude, des tapis de microfibres électroactifs PEO-NBR-PEDOT ont été élaborés par la technique de l'électrofilage et ont montré des changements de taille de pores réversibles dans différents électrolytes.

Cette étude fait état d'un des rares cas de synthèse de tapis de microfibres élastomères par électrofilage. Il a été nécessaire de combiner photo-réticulation in-situ et post-réticulation thermique afin de fixer définitivement la morphologie de ces tapis. L'étude des paramètres de synthèse, en particuliers des proportions de solvants, des réactifs, des amorceurs thermique et photochimique, a permis l'obtention d'une morphologie fibrillaire stable. Les pores résultants ont présenté un

diamètre moyen de $25 \pm 10 \mu\text{m}$. La réticulation des fibres de PEO-NBR a ensuite été vérifiée par microscopie électronique à balayage.

Le polymère conducteur PEDOT a été interpénétré avec succès au tapis de fibres. L'influence du taux de polymère conducteur sur les propriétés du tapis a été étudié afin d'établir la quantité optimale à introduire. Les temps de gonflement en monomère et de polymérisation chimique ont été déterminés. Une proportion de 9% de PEDOT a permis d'obtenir des matériaux électroactifs conservant leur morphologie poreuse. La localisation du polymère conducteur, en majorité en surface des fibres, a également été constatée par MEB-EDX. Ces tapis ont de plus démontré qu'ils restaient robustes mécaniquement et qu'ils présentaient une certaine étirabilité.

Les tests d'actionnement du tapis électroactif de microfibres ont été réalisés et visualisés *in-situ* par microscopie confocale. La reconstitution de plusieurs plans des tapis a permis d'obtenir des images en réflectance et en topographie de la structure en 3D. La sollicitation électrique a été opérée en milieu organique (LiTFSI-CP 1M) et aqueux (PBS).

Dans les deux électrolytes, le diamètre moyen des pores est d'environ $23 \mu\text{m}$. Une valeur moyenne de 25% de variation de la taille des pores a été calculée dans LiTFSI-CP 1M. La réversibilité du processus électrochimique a été démontrée dans ce même électrolyte, avec notamment une recouvrance quasi-totale sur deux cycles. Dans un milieu biologiquement compatible (PBS), une variation de 5% de la taille des pores a été observée. Dans les deux cas, il a été prouvé que la migration de l'anion gouvernait les variations de volume du polymère conducteur électronique. Lors de la réduction, l'expulsion des anions entraîne la contraction du polymère et l'expansion des pores dans toutes les directions de l'espace. Ce nouveau matériau électroactif pourrait s'avérer prometteur pour des applications innovantes. Parmi d'autres, nous pouvons mentionner l'élaboration de filtres à porosité contrôlable dans la gamme du micromètre (entités biologiques, cellules eucaryotes, ...) mais également des applications en différenciation/croissance cellulaire par stimulation électrique et mécanique de cellules souches au sein de ces architectures 3D.

Les performances prometteuses de ces matériaux laissent le champ ouvert à une amélioration. En effet, il pourrait être intéressant d'utiliser des polymères conducteurs différents possédant des spécificités propres, déposés chimiquement ou électrochimiquement, de greffer des récepteurs spécifiques sur ces polymères afin d'induire une filtration électroactive et sélective, ...

- ¹ Su, C.-I., Shih, J.-H., Huang, M.-S., Wang, C.-M., Shih, W.-C., & Liu, Y. *Fibers and Polymers*, 13(6), 698–702, 2012.
- ² Guibo, Y., Qing, Z., Yahong, Z., Yin, Y., & Yumin, Y, *Journal of Applied Polymer Science*, 128(2), 2013.
- ³ Sahay, R., Kumar, P. S., Sridhar, R., et al S. *Journal of Materials Chemistry*, 22(26), 12953, 2012.
- ⁴ Yin, K, Zhang, L, Lai, C, Zhong, L, Smith, S, Fong, H, & Zhu, Z, *Journal of Materials Chemistry*, 21(2), 444, 2011.
- ⁵ Aussawasathien, D., Dong, J.-H., & Dai, L. *Synthetic Metals*, 154(1-3), 37–40, 2005.
- ⁶ Drew, C., *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 39(10), 1085-1094, 2002.
- ⁷ Gizdavic-Nikolaidis, M, Ray, J. R, ... & Cooney, R, *Macromolecular Bioscience*, 10(12), 1424–31, 2010.
- ⁸ Li, W-J, Laurencin, C. T, Caterson, et al, *Journal of Biomedical Materials Research*, 60(4), 613–21, 2002.
- ⁹ Jager, E., & Immerstrand, C.. *Biomedical microdevices*, 4(3), 177–187, 2002.
- ¹⁰ Smela, E et al, *The 14th International Symposium on: Smart Structures and Materials* 65240G-65240G, 2007.
- ¹¹ Otero, T. F., Martinez, J. G., & Arias-Pardilla, J, *Electrochimica Acta*, 84, 112–128, 2012.
- ¹² Immerstrand, C., Magnusson, K., Jager, ... , & Inganäs, O, *MRS bulletin* 27-06) 461–464, 2002.
- ¹³ Vidal, F., et al, *Synthetic Metals*, 156(21-24), 1299–1304, 2006.
- ¹⁴ Kiefer, et al *Electrochimica Acta*, 52(7), 2386–2391, 2007.
- ¹⁵ Romero, I. S., Bradshaw, N. P., Larson, J. D., Severt, S. Y., Roberts, S. J., Schiller, M. L., ... Murphy, A. R.. *Advanced Functional Materials*, 24(25), 3866–3873, 2014.
- ¹⁶ Kiefer, R., et al, A. *Synthetic Metals*, 171, 69–75, 2013.
- ¹⁷ Zainudeen, U. L., Careem, M. a., & Skaarup, S, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 134(2), 467–470, 2008.
- ¹⁸ Ding, J., Liu, L., Spinks, G. M., Zhou, D., Wallace, G. G., & Gillespie, J, *Synthetic Metals*, 138(3), 391–398, 2003.
- ¹⁹ Kiefer, R.Kilmartin, P. a, ... & Travas-Sejdic, J, *Electrochimica Acta*, 53(5), 2593–2599, 2008.
- ²⁰ Reneker, D. H., & Yarin, A. L, *Polymer*, 49(10), 2387–2425, 2008.
- ²¹ E., Doshi, J., & Reneker, D. H, *Industry Applications Society Annual Meeting*, pp. 1698-1703)35, 151–160, 1993.
- ²² Gong, G., & Wu, J, *INTECH Open Access Publisher*, 2012.
- ²³ Fong, H., Chun, I., & Reneker, D, *Polymer*, 40(16), 4585–4592, 1999.
- ²⁴ Agarwal, S., Greiner, A., & Wendorff, J. H, *Advanced Functional Materials*, 19(18), 2863–2879, 2009.
- ²⁵ Jin, W.-J., Jeon, H. J., Kim, J. H., & Youk, J. H, *Synthetic Metals*, 157(10-12), 454–459, 2007.
- ²⁶ Gangopadhyay, R., & De, A, *Journal of Materials Chemistry*, 12(12), 3591–3598, 2002.
- ²⁷ Lee, S. J., Lee, S. G., Kim, H., & Lyoo, W. S, *Journal of Applied Polymer Science*, 106(5), 3430–3434, 2007.
- ²⁸ Kalakkunnath, S., et al, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 44(15), 2058–2070, 2006.
- ²⁹ Angarano, M., et al, *Advanced Functional Materials*, 23(26), 3277–3285, 2013.
- ³⁰ Zhang, Y. Z., Venugopal, J., Huang, Z.-M., Lim, C. T., & Ramakrishna, S, *Polymer*, 47(8), 2911–2917, 2006.
- ³¹ Li, W.-J., et al *Journal of Biomedical Materials Research*, 60(4), 613–21, 2002.
- ³² Tian, M., Hu, Q., Wu, H., Zhang, L., Fong, H., & Zhang, L, *Materials Letters*, 65(19-20), 3076–3079, 2011.
- ³³ Choi. S.S.,et al, C, *Journal of Applied Polymer Science*, 101(4), 2333–2337, 2006.
- ³⁴ Hu, Q, *Express Polymer Letters*, 6(4), 258–265, 2012.
- ³⁵ Abidian, M. R., Kim, D.-H., & Martin, D. C, *Advanced Materials*, 18(4), 405–409, 2006.
- ³⁶ A. Gelmi et al, *Proc. of SPIE*, Vol. 9430, pp. 94301T-1, 2015.
- ³⁷ Maziz, A. et al. *Advanced Functional Materials*. 24(03), 4851-4859, 2014.
- ³⁸ Lin, R., et al *Electrochimica Acta*, 54(27), 7025–7032, 2009.
- ³⁹ Nightingale Jr, E. R. *The Journal of Physical Chemistry*, 63(9), 1381-1387, 1959.

Conclusion Générale

et Perspectives

L'utilisation d'actionneurs dans le domaine biomédical est de plus en plus étudiée afin de répondre à de nouveaux besoins. La communauté scientifique s'est alors tournée vers la recherche de matériaux légers, flexibles, robustes, capables de générer de grandes déformations sous de faibles tensions d'alimentation, proposant des propriétés mécaniques modulables, mais aussi des propriétés de capteur. Dans ce contexte, les travaux présentés dans ce manuscrit ont eu pour but de concevoir et mettre en forme des actionneurs à base de polymères conducteurs électroniques pouvant répondre à ces besoins biomédicaux, en particulier pour les cathéters. L'état de l'art du domaine des actionneurs à base de PCE a mis à jour certaines limitations majeures pouvant freiner le développement de ces actionneurs dans des dispositifs biomédicaux :

- Le mécanisme de détection des déformations n'est pas totalement appréhendé
- Les dispositifs actionneurs montrent des limitations en terme de forces générées
- Les déformations n'ont été obtenues essentiellement que pour des géométries de poutre et doivent pouvoir être transposées à des géométries plus complexes

En conséquence, notre projet de recherche a eu pour but de lever ces verrous scientifiques et techniques au travers d'une étude bibliographique et de quatre chapitres.

La première partie de ce travail a été consacrée à l'étude des matériaux PEO-NBR-PEDOT en tant que capteur de déformation. Cette propriété est indispensable dans une utilisation biomédicale de type cathéter car elle permet un retour d'informations sur le déplacement et la situation de dispositif. En dépit de la certitude que la mesure d'une ddp lors de la déformation provient des mouvements ioniques, l'étude bibliographique a montré que le mécanisme de détection

est encore peu décrit et difficilement expliqué. Au cours de ce travail, l'étude des réponses du système PEO-NBR-PEDOT a permis de déterminer plus précisément l'origine de la mesure d'une ddp. A l'aide de différentes expériences, le comportement de capteur a été attribué à un flux d'ions dans le matériau provenant de la contrainte générée par la déformation du capteur. Des mécanismes différents de transduction du mouvement ionique en signal électrique ont été proposés dans la littérature. Parmi ceux-là, Mirza et Farinholt attribuent respectivement cette transduction à une différence de potentiel chimique ou à une différence de densité de charges entre les électrodes. Bien qu'il soit impossible de trancher entre ces deux mécanismes, ils permettent d'expliquer la plupart des résultats obtenus dans ce chapitre. Seule l'influence de la longueur effective sur la réponse électrique du capteur ne peut être expliqué ni par l'un, ni par l'autre.

Cette étude pourrait être approfondie afin de relier le potentiel en circuit ouvert mesuré aux grandeurs géométriques, mécaniques (module d'Young, déformation, vitesse) et électriques (conductivités électroniques et ioniques). Ainsi un modèle mécanoélectrique permettrait de décrire précisément le signe et l'intensité de la ddp lors de la déformation, d'un changement d'électrolyte... A plus long terme, il pourrait être intéressant de réaliser une architecture particulière de nos matériaux permettant simultanément l'actionnement et la détection de déformation. Ceci passerait par un « patterning » particulier des électrodes dans lequel les deux parties seraient indépendantes et séparées par un blindage électrique. Enfin, en adaptant ces travaux à une géométrie tubulaire creuse, il serait possible d'obtenir un cathéter électrocontrôlable capable de renvoyer des informations tactiles à son manipulateur pendant sa progression.

La seconde partie de ce manuscrit s'est articulée autour de l'amélioration des forces générées. Pour cela, un actionneur tricouche PEDOT/PEO-NBR/PEDOT à base de RIP conducteur a été choisi comme matériau de départ. L'étude bibliographique a permis de diriger l'étude vers l'augmentation du module du polymère support d'électrolyte afin, *in fine*, d'augmenter le module d'Young des électrodes interpénétrées. Un troisième réseau de polymère à haut module, le PS, a été interpénétré au RIP PEO-NBR préalablement formé. L'augmentation du module d'Young du PSE gonflé d'électrolyte apportée par la présence de PS a été démontrée, tout en conservant des propriétés de conduction ionique suffisante pour permettre l'actionnement. La polymérisation chimique de l'EDOT a permis la semi-interpénétration d'électrodes fines et denses de PEDOT dans le RIP contenant 25% de PS. La présence de PS combinée à cette structure particulière a permis l'augmentation du module du RIP conducteur gonflé d'électrolyte et des électrodes. Comme prédit par le modèle mécanique, et en dépit de la diminution de l'amplitude de déformation, cette

amélioration a engendré le doublement des forces générées par l'actionneur gonflé d'EMITFSI (9,7 à 18 mN).

A court terme, un travail approfondi est possible sur l'insertion sélective du PS dans la phase NBR, qui permettrait d'augmenter les forces sans diminuer la conductivité ionique. En utilisant la photopolymérisation, il pourrait également être intéressant d'interpénétrer le PS au PEO-NBR sous forme de gradient uniquement sur une faible épaisseur. Ainsi, le PS permettrait bien d'augmenter le module des électrodes de PEDOT interpénétrées tout en conservant un support d'électrolyte sans PS nécessaire à l'obtention d'une conductivité ionique élevée. L'actionneur tricouche en résultant, PEDOT-PS/PEO-NBR/PEDOT-PS, pourrait présenter des forces aussi développées que l'actionneur étudié dans cette étude (PEDOT/PEO-NBR-PS/PEDOT) tout en conservant des déformations similaires à l'actionneur PEDOT/PEO-NBR/PEDOT. A plus long terme, les performances de ces matériaux pourraient être améliorées en passant par un meilleur contrôle de l'incorporation du PEDOT, qui permettrait l'augmentation des quantités interpénétrées tout en évitant les phénomènes de percolation dans l'épaisseur. Un travail est également possible sur les propriétés du PEDOT dont la conductivité électronique est limitée à environ 10 S.cm^{-1} . Le dépôt de PCE par phase vapeur, ou le dépôt par électropolymérisation peuvent par exemple permettre de contrôler l'organisation du PCE et améliorer ses propriétés.

La troisième partie, inscrite dans la continuité de la précédente, a été consacrée à la mise en forme de cathéter des matériaux précédents. Une collaboration avec le groupe du Pr John Madden de l'UBC (Vancouver, Canada) a permis dans un premier temps de réaliser la preuve de concept de ce projet. Par ablation laser, deux électrodes ont été séparées et un trou central a été réalisé sur un tube plein PEO-NBR-PEDOT. Bien que des tests d'actionnement concluants aient été réalisés, des limitations ont été mises à jour sur ces premiers échantillons. Des études sur films et sur tubes creux ont été menées en parallèle afin d'optimiser la synthèse et caractériser au mieux le matériau. La technique de mise en forme d'un tube PEO-NBR creux, souple, étirable, d'épaisseur homogène et aux dimensions recherchées a été optimisée. L'incorporation sélective par photopolymérisation de PS dans la moitié du tube a ensuite permis de générer un gradient de propriétés mécaniques. Les phénomènes de contraintes interfaciales liées à la différence de rigidité entre la tête et le cou du cathéter ont donc été résolus grâce à ce gradient. Enfin, l'incorporation de PEDOT a été réalisée en parallèle sur film et sur tube. Après gravure des électrodes à Vancouver (en cours), les tests d'actionnement des tubes creux avec gradient pourront être réalisés et les résultats seront exploités.

A court terme, des tests d'actionnement en milieu biologiquement compatible pourront alors être pratiqués. L'étude pourra alors se poursuivre par la gravure de deux électrodes additionnelles le

long du cathéter afin d'obtenir un degré de liberté supplémentaire. Ceci permettrait un contrôle plus fin du cathéter, nécessaire lors d'opérations aussi minutieuses que l'approche d'un anévrisme. A plus long terme, une étape d'encapsulation sera alors nécessaire pour envisager les premiers tests *in-vivo* de ces matériaux contrôlables.

La dernière partie de ce travail a été dédiée à une mise en forme encore plus complexe et originale du matériau PEO-NBR pouvant trouver également une application dans le domaine biomédical. Cette étude a été réalisée dans le cadre d'une collaboration entre le LPPI et le PERC (Auckland, N-Z). Bien que ce projet ne s'intègre pas directement dans l'objectif principal de cette thèse, il montre le côté versatile de ces matériaux qui peuvent être adaptés à l'application souhaitée. Pour la première fois, des tapis de microfibres élastomères électroactifs PEO-NBR-PEDOT ont été élaborés par la technique de l'électrofilage et ont montré des changements de taille de pores réversibles dans différents électrolytes. La morphologie poreuse du tapis ainsi que ses propriétés de robustesse et d'étirabilité ont été conservées après l'interpénétration du PEDOT dans les fibres. L'application originale de la microscopie confocale à l'étude de l'actionnement *in-situ* en solution a mis en évidence des variations réversibles de la taille des pores de 5 et 25% respectivement dans LITFSI-CP 1M et le PBS lors du processus d'oxydoréduction du PEDOT.

Ces résultats encourageants ont permis le prolongement de l'étude afin d'améliorer les déformations en milieu biologiquement compatible. Afin de résoudre le problème d'hydrophobicité des fibres, de l'acide polyacrylique (PAA) a été greffé sur du PEDOT préalablement électropolymérisé sur nos matériaux. Ainsi, au-dessus du pKa des fonctions acide du PAA, un meilleur gonflement, une meilleure électroactivité et une meilleure variation de porosité pourraient être mesurés. A long terme, des capteurs spécifiques pourraient aussi être greffés sur ces polymères afin d'espérer une filtration électroactive et sélective d'entités biologiques. Enfin, des applications en différenciation/croissance cellulaire par stimulation électrique et mécanique de cellules souches au sein de ces architectures 3D pourraient être envisagées.

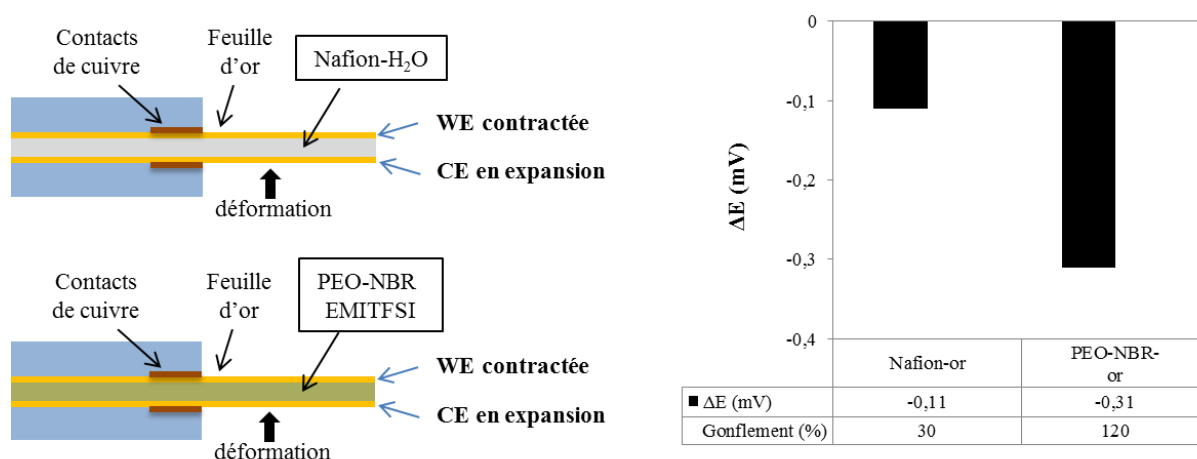
Si chacune de ces études a été considérée indépendamment, il a été tout de même été démontré qu'elles s'inscrivaient en tant que briques élémentaires vers des dispositifs biomédicaux électrostimulables et sensitifs tels que les cathéters actifs. Bien que des limitations en termes de performances subsistent toujours, nous avons montré qu'elles pouvaient être atténuées voir résolues par un travail sur la compréhension des mécanismes, sur la chimie macromoléculaire ainsi que sur l'optimisation de la géométrie de ces matériaux. Ainsi, les matériaux électroactifs à base de polymères conducteurs décrits dans ce manuscrit peuvent être considérés comme des précurseurs pour l'élaboration de dispositifs biomédicaux.

Annexes

1 Résultats complémentaires au chapitre 2

1.1 Influence de la nature du PSE

Le RIP PEO-NBR utilisé comme support d'électrolyte a été remplacé par une membrane conductrice protonique (Nafion®) utilisée généralement dans les piles à combustibles mais également dans les IPMC. Dans ce cas particulier, seuls les cations peuvent se déplacer librement dans la membrane. Des feuilles d'or ont été utilisées comme électrodes afin de comparer la réponse en capteur des deux échantillons (Annexe 1). Le Nafion® gonflant exclusivement en solution aqueuse, l'eau a été choisie comme solvant pour l'échantillon Nafion-or.



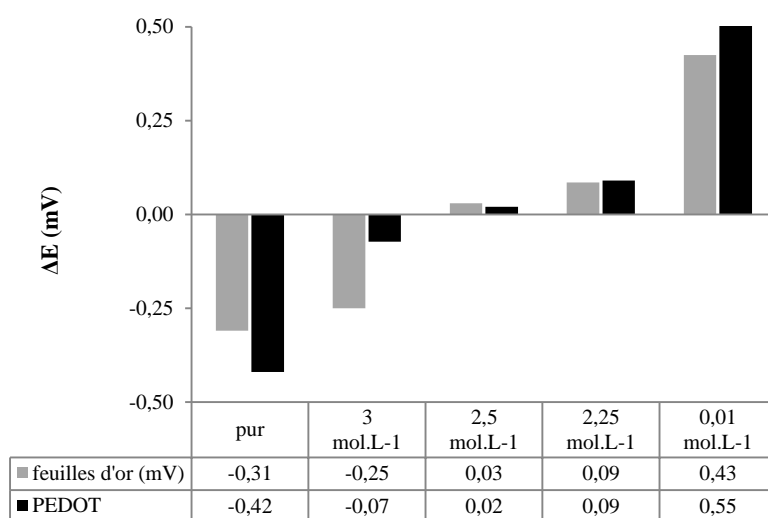
Annexe 1: Schémas, gonflement et différence de potentiel en circuit ouvert de capteurs PEO-NBR-or (EMITFSI) et Nafion-or (eau) pour 2% de différence de déformation

Le matériau combinant le Nafion comme support d'électrolyte et les électrodes d'or présente une configuration typique d'IPMC. Lors de la déformation de 2%, la ddp mesurée est du même signe et du même ordre de grandeur (-0.11 mV) que celle obtenue pour un RIP PEO-NBR (-0.31 mV). Etant donné que les électrolytes utilisés sont différents, les valeurs de ddp sont difficilement comparables. Néanmoins, la valeur de ddp moins élevée pour le Nafion pourrait être liée à un taux de gonflement

beaucoup plus faible limitant la conductivité ionique ainsi que l'épaisseur du capteur. La nature du support d'électrolyte ne semble pas directement responsable de l'apparition d'une ddp entre les électrodes d'or.

1.2 PEO-NBR-or : influence de la concentration en EMITFSI-CP

Une inversion du signe de la ddp a été mesurée pour une concentration de 2,5M d'EMITFSI-CP dans un échantillon contenant des électrodes de PEDOT. Dans le cadre de l'étude sur l'influence de la nature des électrodes, une comparaison de la réponse a été étudiée en fonction de la concentration pour des électrodes d'or et de PEDOT (Annexe 2).

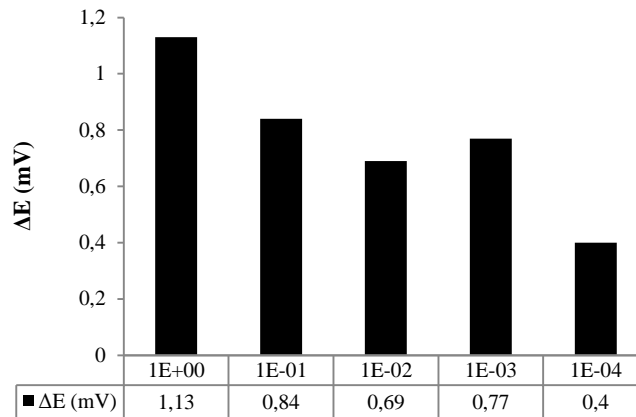


Annexe 2 : Différence de potentiel en fonction de la concentration en EMITFSI-CP, pour un capteur PEO-NBR-Or, $L=15\text{ mm}$, $l=5\text{ mm}$, $w=170\text{ }\mu\text{m}$

Quelle que soit la nature des électrodes, le comportement et le signe de la ddp sont similaires pour les concentrations étudiées. Une inversion du signe de la ddp est effectivement observée vers 2,5M d'EMITFSI-CP. L'intensité de la ddp est du même ordre de grandeur quelle que soit la nature de l'électrode.

1.3 Influence de la concentration en LiTFSI-CP

Dans le cadre de notre étude du comportement en capteur d'échantillons PEO-NBR-PEDOT, la différence de potentiel a également été mesurée pour différentes concentrations de LiTFSI-CP, pour une déformation de 2% (Annexe 3).



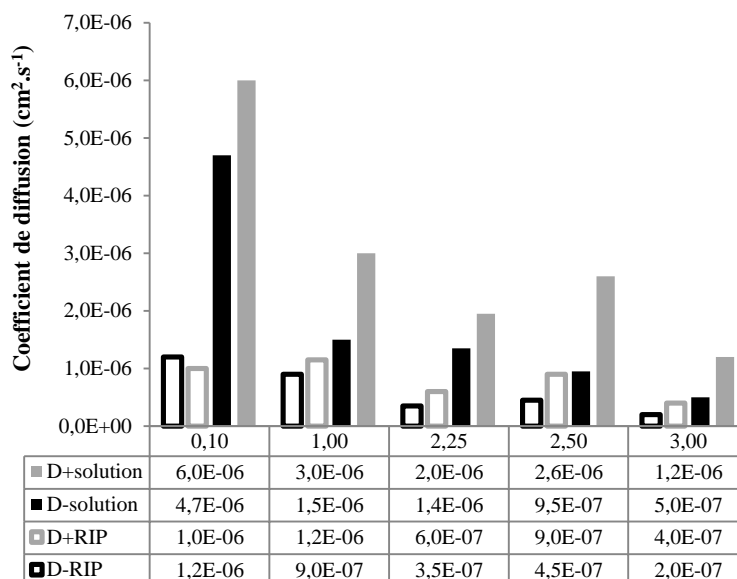
Annexe 3 : Différence de potentiel en fonction de la concentration en LiTFSI-CP pour un capteur PEO-NBR-PEDOT, $L=15$ mm, $l=5$ mm, $w=170$ μ m

Que ce soit pour des concentrations élevées (1M) ou faibles (10^{-4} M), la différence de potentiel mesurée est toujours positive. Cette observation permet d'affirmer que le mouvement d'anions est majoritaire et est globalement responsable du signe positif de la ddp. La contraction de l'électrode de travail entraîne en effet une expulsion d'anions. Une tendance à la diminution de la ddp est observée lorsque la concentration en sel de lithium diminue. Par exemple, des ddp de 1,13 mV et 0,4 mV sont respectivement mesurées à des concentrations de 1M et 10^{-4} M.

1.4 Mesure des coefficients de diffusion par RMN

Les expériences décrites dans cette partie ont été réalisées dans le cadre d'une collaboration avec le groupe de RMN du solide du département de Physique et d'Astronomie de l'Université de Colombie-Britannique (Canada), et notamment avec le Docteur Carl Michal et le Professeur John.D.Madden. En effet, la conductivité ionique est généralement utilisée pour caractériser un conducteur ionique, mais elle intègre la mobilité de toutes les espèces chargées. La mesure des coefficients de diffusion par RMN à gradients de champs pulsés permet de déterminer spécifiquement la mobilité de chaque espèce. Cette technique permet d'appliquer un gradient de champ magnétique, qui a pour conséquence d'entraîner une dépendance spatiale des charges. Les charges étant soumises à ce gradient, il est alors possible de suivre leur déplacement dans l'échantillon. Cependant, les sondes conçues pour mesurer la diffusion ne fonctionnent que dans une seule direction. Les mesures ont donc été réalisées dans la solution, sur la longueur du film gonflé et dans son épaisseur. Dans un premier temps, la RMN du fluor a permis de suivre la diffusion des anions TFSI⁻, puis dans un second temps la RMN du proton a permis de déterminer la diffusion des cations EMI⁺.

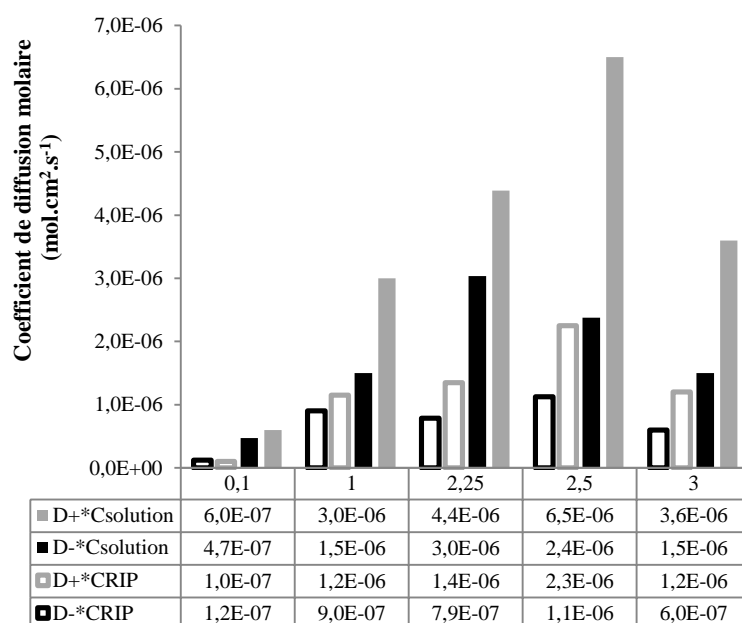
Les coefficients de diffusion des anions (D^-) et des cations (D^+) ont été mesurés dans l'électrolyte et dans le PSE pour diverses concentrations en EMITFSI-CP (Annexe 4).



Annexe 4 : Coefficients de diffusion des anions et des cations en solution et dans le PSE PEO-NBR en fonction de la concentration en EMITFSI-CP

La valeur des coefficients de diffusion est systématiquement plus faible lorsqu'ils sont mesurés dans les RIP que dans l'électrolyte liquide. En effet, l'électrolyte étant piégé dans la matrice polymère, la mobilité des ions est logiquement moins importante que dans la solution où aucun « obstacle » n'empêche la diffusion des espèces. Que ce soit en solution ou dans le RIP, les coefficients de diffusion sont différents pour les anions et les cations quelle que soit la concentration. En solution, le coefficient de diffusion des anions et cations diminue lorsque la concentration augmente. La mobilité des ions semble donc liée à la concentration de la solution dont la viscosité a été mesurée par rotoviscosimétrie. La viscosité d'EMITFSI pur a été mesurée à 39 mPa.s^{-1} tandis que celle du carbonate de propylène était de seulement 2.5 mPa.s^{-1} . Les viscosités des électrolytes à 0,1, 1, 2,25, 2,5 et 3M ont respectivement été mesurées à 27, 29, 32, 33 et 36 mPa.s^{-1} et peuvent avoir un impact sur la vitesse diffusion des ions dans l'électrolyte. Que ce soit pour les cations ou les anions, le même comportement et la même tendance sont relevés dans le PSE.

Afin de représenter différemment ces résultats, les coefficients de diffusion ont été multipliés par la concentration des espèces ($D \times C$) et représentés en Annexe 5.



Annexe 5 : Coefficients de diffusion molaires des anions et des cations dans l'électrolyte et dans le PSE PEO-NBR en fonction de la concentration en EMITFSI-CP

En normalisant les coefficients de diffusion par la concentration, l'évolution n'est plus fonction de la concentration. La tendance est alors similaire et équivalente à celle de la conductivité ionique. En effet, que ce soit en solution ou en dans le RIP, le maximum de diffusion est mesuré à la concentration d'inversion de 2.5M. En revanche, l'inversion de mobilité attendue entre les cations et les anions n'est pas visible sur ce diagramme. La méthode de mesure étant ciblée sur les ions libres, elle ne prend pas en compte les regroupements d'ions, ou les clusters. Les coefficients de diffusion mesurés ne sont alors pas représentatifs de l'ensemble de l'échantillon, et la mesure peut être faussée.

2 Résultats complémentaires au chapitre 3

2.1 Vérification de la morphologie par modélisation

Le modèle de Kerner décrit le comportement d'une matrice 2 dispersée sous forme d'inclusions sphériques dans une matrice continue 1. Le modèle prédit le module G du matériau final tel que :

$$\frac{G}{G_1} = \frac{(1-\Phi_2) G_1 + (\alpha+\Phi_2) G_2}{(1+\alpha\Phi_2) G_1 + \alpha (1-\Phi_2) G_2} \quad \text{avec} \quad \alpha = \frac{2(4-5\nu)}{(7-5\nu)} \quad (1)$$

Avec Φ_2 la fraction volumique de la matrice 2, G_1 et G_2 les modules de cisaillement des polymères 1 et 2, et α une constante provenant du coefficient de Poisson ν du matériau.

Le modèle développé par Budiansky prédit une inversion de phase lorsque $\Phi_1 = \Phi_2 = 0.5$. De part et d'autre de ce point d'inversion, la phase minoritaire est dispersée dans la phase majoritaire qui est continue. Le modèle prédit le module G du matériau tel que :

$$\frac{\Phi_1}{1+\varepsilon\left(\frac{G_1}{G}-1\right)} + \frac{\Phi_2}{1+\varepsilon\left(\frac{G_2}{G}-1\right)} = 1 \quad \text{avec} \quad \varepsilon = \frac{2(4-5\nu)}{15(1-\nu)} \quad (2)$$

Avec ε une constante fonction du coefficient de Poisson ν du matériau.

Davies a également développé un modèle prenant en compte les interactions entre les deux matrices. Ce modèle prédit le module de matériau final lorsque, pour n'importe quelle proportion, les deux réseaux sont co-continus. Ce modèle est décrit par l'expression suivante :

$$G^{1/5} = \Phi_1 G_1^{1/5} + \Phi_2 G_2^{1/5} \quad (3)$$

Enfin, la représentation graphique de la loi des mélanges a également été considérée. Cette loi prédit que les propriétés du mélange représentent la moyenne des propriétés des composants, pondérée par la fraction volumique de chacun d'eux.

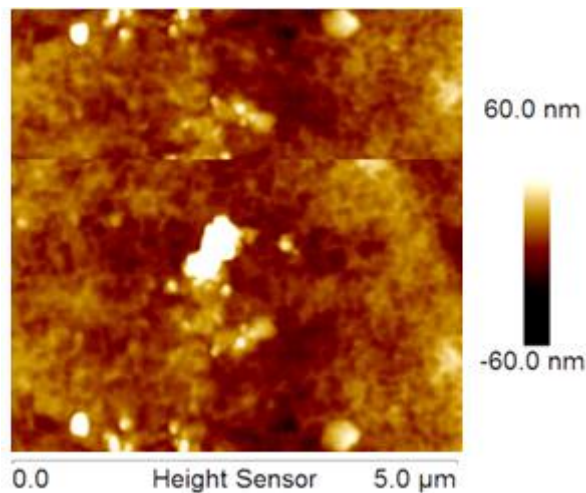
Ces quatre modèles théoriques ont été comparés aux valeurs expérimentales mesurées pour les RIP PEO-NBR-PS de différentes compositions. Afin d'appliquer les différents modèles, nous avons considéré en première approximation le RIP PEO-NBR comme une seule et unique matrice et le réseau de PS comme la seconde. Les fractions volumiques de chaque matrice ont été calculées et les différents modules E ont été relevés à 25°C. Les coefficients de Poisson des RIP ont été déterminés comme étant la moyenne pondérée des coefficients de chaque composant. Afin de

passer aux modules de cisaillement G , l'équation suivante a été appliquée en fonction du module d'Young E et du coefficient de Poisson ν ²³ :

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)}$$

2.2 Topographie du RIP PEO-NBR par AFM

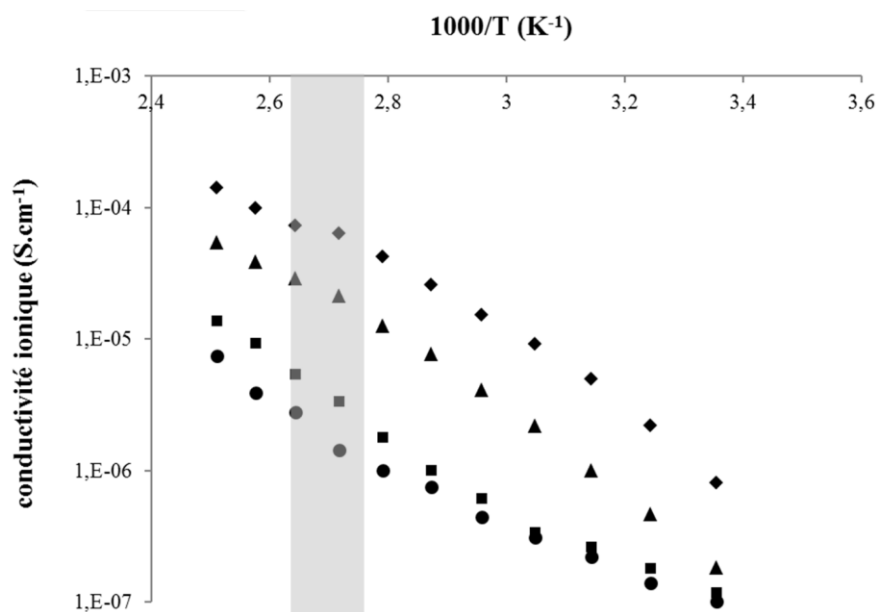
Afin de confirmer la morphologie découverte par TEM, l'image de topographie du RIP PEO-NBR a été effectuée sur une surface de $25 \mu\text{m}^2$ et représentée en Annexe 6.



Annexe 6 : Image de topographie du RIP PEO-NBR sur une surface de $25 \mu\text{m}^2$

2.3 Conductivité ionique en température

La conductivité des échantillons séchés PEO-NBR-PS contenant les sels de lithium est déterminée tous les 10°C entre 25°C et 125°C , par spectroscopie d'impédance électrochimique. Les conductivités des PSE en fonction de $1000/T$ sont alors reportées en Annexe 7.

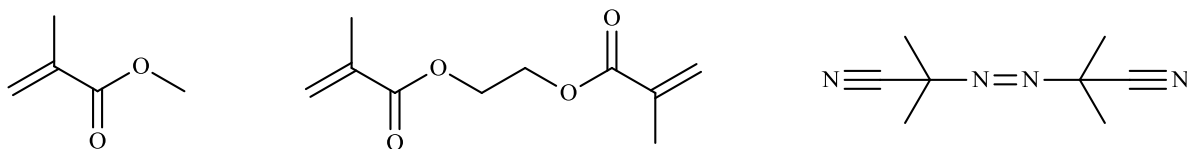


Annexe 7 : Conductivité en température des RIP PEO-NBR-PS contenant le sel LiClO_4 à saturation en fonction de la composition en PS : (◆) 0%, (▲) 25%, (■) 35% et (●) 45%

2.4 RIP PEO-NBR-PMMA

2.4.1 Synthèse du RIP PEO-NBR-PMMA

Dans le cadre de notre travail de recherche d'un polymère à haut module, le poly(méthacrylate de méthyle) ou PMMA a été étudié. Le PMMA est un polymère thermoplastique transparent, qui présente de bonnes propriétés mécaniques. La solution de précurseurs ; composée du monomère méthacrylate de méthyle (MMA), de 5 wt% de réticulant éthylène glycol diméthacrylate (EGDMA) et de 3 wt% d'amorceur radicalaire azobisisobutyronitrile (AIBN),) est incorporé à la matrice PEO-NBR par gonflement (Annexe 8).



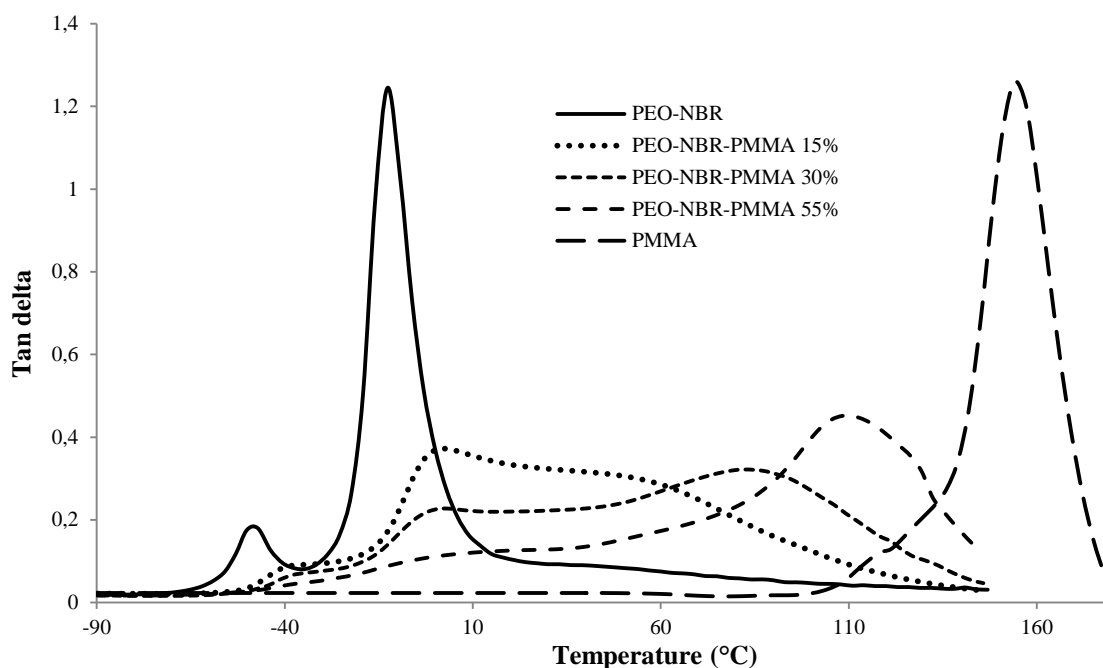
Annexe 8 : Structure chimique du méthacrylate de méthyle (MMA), de l'éthylène glycol diméthacrylate (EGDMA) et de l'azobisisobutyronitrile (AIBN)

L'amorçage radicalaire par l'AIBN permet la synthèse du réseau PMME au sein de la matrice hôte PEO-NBR grâce à un programme thermique de 3h à 70°C et 1h à 90°C. La synthèse étant réalisée en masse et en moule fermé, il est possible de contrôler le taux de PMMA de 0% à 55% incorporé dans le matériau par la quantité de réactifs introduits initialement par gonflement. L'extraction au dichlorométhane des différents matériaux amène à des taux de fraction solubles de

2% à 5%. Sachant que le RIP PEO-NBR génère lui-même des taux d'extractible de l'ordre de 2 à 3%, le PMMA semble donc bien réticulé dans la matrice hôte.

2.4.2 Etude thermomécanique

Les réseaux PEO-NBR-PMMA ainsi que les réseaux PMMA simple et PEO-NBR ont été étudiés par analyse mécanique dynamique (DMA). L'Annexe 9 montre l'évolution du facteur d'amortissement ($\tan \delta$) des différents réseaux en fonction de la température.



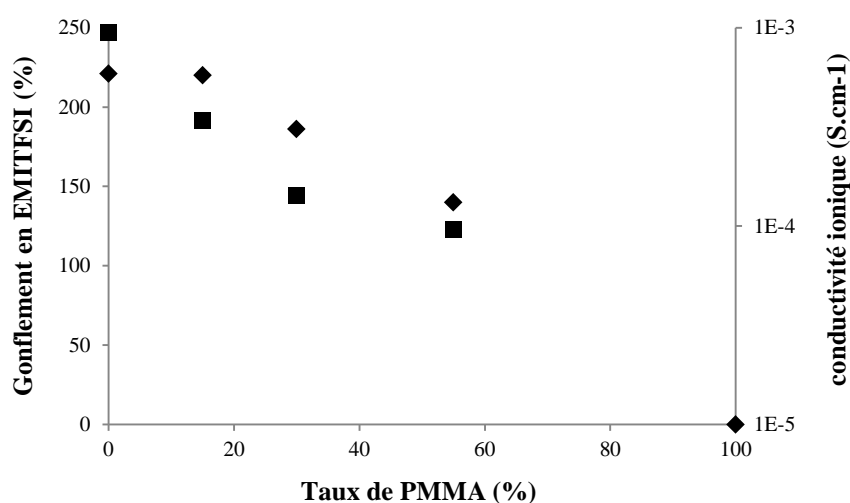
Annexe 9 : Facteur d'amortissement ($\tan \delta$) en fonction de la température de différents réseaux

La température de relaxation mécanique des matériaux (T_α) correspond au maximum du pic du facteur d'amortissement ($\tan \delta$). Ce phénomène traduit la dissipation d'énergie par des mouvements coopératifs le long des segments de chaînes des polymères. Pour le RIP PEO-NBR, les températures de relaxation mécanique du PEO et du NBR sont respectivement de -45°C et -10°C . La présence de deux $\tan \delta$ traduit l'existence de deux phases distinctes. En effet, une étude menée par Nicolas Festin a démontré dans sa thèse que dans le cas d'un RIP PEO-NBR 60-40, la phase PEO était présente sous forme de nodules dans une phase continue de NBR. La taille des nodules de PEO étant de l'ordre de $100\ \mu\text{m}$, l'interpénétration est confirmée et considérée comme macromoléculaire car de deux pics distincts de $\tan \delta$ sont observés. Cette interpénétration relative est nécessaire à la conservation des propriétés propres à chaque réseau. La T_α du réseau simple de PMMA est observée à une température élevée de 155°C . Dans le cas des matériaux PEO-NBR-PMMA, les T_α de chaque réseau sont toutes plus ou moins confondues en fonction du taux de PMMA. Le décalage des pics caractéristiques des réseaux PEO, NBR et PMMA a lieu vers les températures

intermédiaires. Ce regroupement traduit une interpénétration des réseaux à plus petite échelle, ce qui peut poser problème dans l'application visée. Effectivement, une interpénétration trop fine peut amener à une perte des propriétés propres à chacun réseau.

2.4.3 Propriétés de conduction ionique

L'application souhaitée induit l'introduction d'un électrolyte. Un liquide ionique, le 1-éthyl-3-méthyl-imidazolium bis (trifluorométhanesulfonyl) imide (EMITFSI) est utilisé pour sa stabilité thermique et électrochimique, sa conductivité ionique élevée de $8.8 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ et pour le fait qu'il soit non volatile. Les propriétés de conducteur ionique des RIP PEO-NBR-PMMA sont alors étudiées et reportées en Annexe 10.

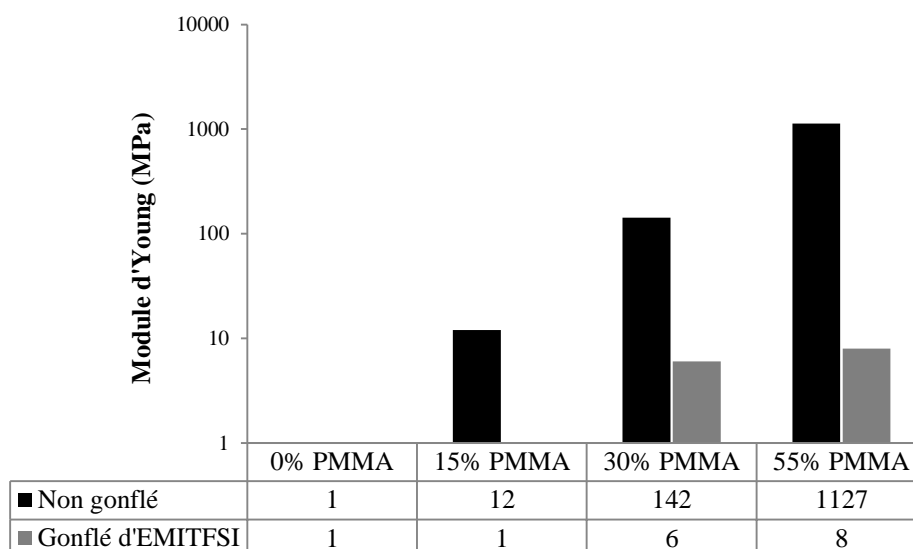


Annexe 10 : Gonflement et conductivité ionique dans EMITFSI des différents réseaux PEO-NBR-PMMA

Les valeurs de gonflement ont tendance à diminuer quand le taux de PMMA augmente dans le RIP. Cependant, elles restent suffisamment élevées pour observer des valeurs de conductivité ionique importantes. Alors que le gonflement du réseau simple de PMMA est nul, le gonflement du RIP avec 55% de PMMA atteint tout de même une valeur de 140%. Cette constatation ainsi que la faible diminution des valeurs de conductivité ionique confirme l'interpénétration prononcée du PMMA avec le RIP PEO-NBR.

2.4.4 Caractérisation mécanique des RIP gonflés ou non

Les propriétés mécaniques des RIP sont étudiées par essai de traction. Ce test sert notamment à déterminer l'allongement à la rupture, la limite d'élasticité ainsi que le module d'élasticité ou module d'Young. Les valeurs de module d'Young des RIP non gonflés et gonflés de liquide ionique sont reportées sur l'Annexe 11.



Annexe 11: Valeur de module d'Young des RIP PEO-NBR-PMMA non gonflés (plein) et gonflés d'EMITFSI (encadré)

Comparativement au RIP PEO-NBR, les réseaux non gonflés présentent des valeurs de module d'Young assez élevées, en particulier à partir de 35% (142 MPa). Cependant, une forte diminution est observée lorsqu'ils sont gonflés à saturation de liquide ionique. Ainsi, avec 55% de PMMA, la valeur de module passe de 1127 MPa à 8 MPa. Cette observation est en accord avec les constatations morphologiques et conductimétriques qui prévoyaient cette forte diminution. L'interpénétration importante engendre un gonflement de la phase PMMA, ce qui induit une perte quasi-totale des propriétés attendues par l'intégration de ce réseau.

2.5 Incorporation sélective dans la phase NBR

Les études thermomécaniques et morphologiques des RIP PEO-NBR-PS ont montré que le PS était présent dans les deux phases. Afin d'augmenter les propriétés mécaniques du matériau sans diminuer sa conductivité ionique, il serait intéressant de pouvoir introduire le PS seulement dans la phase riche en NBR. En effet, en évitant de « figer » la phase riche en PEO, le gonflement en électrolyte et la conduction des ions dans le matériau seraient probablement améliorés.

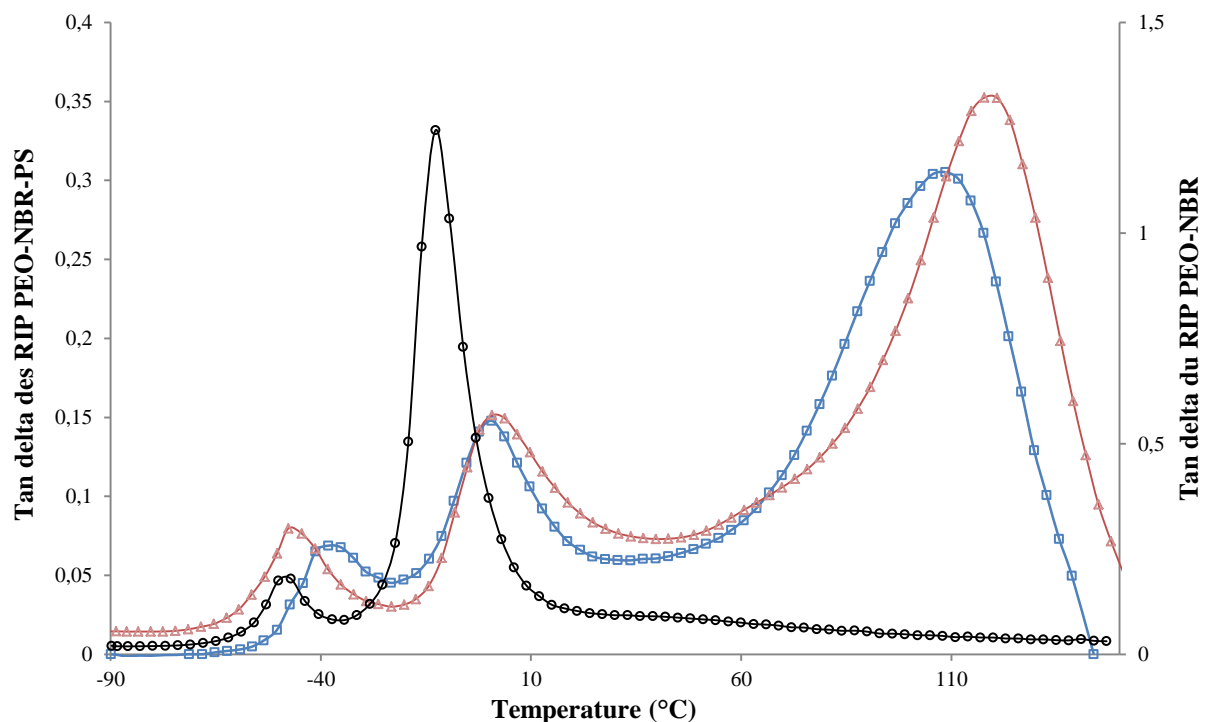
Afin d'incorporer le PS seulement dans la phase NBR, la phase PEO doit être saturée par un solvant qui la gonfle exclusivement. Ainsi, la phase saturée de PEO ne pourra être gonflée par le styrène. Le RIP PEO-NBR serait alors composé d'une phase NBR gonflée des monomères du réseau PS et d'une phase PEO gonflée de solvant. Après polymérisation et évaporation du solvant, seule la phase NBR devrait contenir du PS.

L'eau a été choisie comme solvant pour saturer la phase PEO. En effet, le PEO est très polaire et possède une bonne affinité avec l'eau. En revanche, le NBR ne gonfle pas dans l'eau. Le RIP PEO-NBR (60-40) a donc été préalablement gonflé dans l'eau jusqu'à saturation. La solution de monomères styréniques a ensuite été incorporée par gonflement jusqu'à saturation. Après polymérisation du styrène entre plaques de verre selon le programme thermique optimisé en partie 3.1.2.1, l'échantillon est ensuite séché sous vide. Le matériau obtenu est composé de 43% de PS et pourra alors être comparé au RIP PEO-NBR-PS de composition la plus proche (45%) (le protocole précis est reporté en Partie exp 2.1.5).

2.5.1 Caractérisations morphologiques

2.5.1.1 Analyse thermomécanique

Afin de déterminer la localisation du PS et l'éventuelle interpénétration avec l'une des phases, le RIP a été étudié par analyse thermomécanique. L'Annexe 12 représente le facteur d'amortissement en fonction de la température du RIP PEO-NBR-PS 45% ainsi que de l'échantillon dont la phase PEO a été préalablement saturée (ce RIP sera notée $\text{RIP}_{\text{PEO-sat}}$). Le RIP PEO-NBR est également reporté sur cette même Annexe 12.



Annexe 12 : Facteur d'amortissement ($\tan \delta$) du RIP PEO-NBR-PS 45% (□), du tri-RIP_{PEO-sat} (△), et du RIP PEO-NBR (○) en fonction de la température

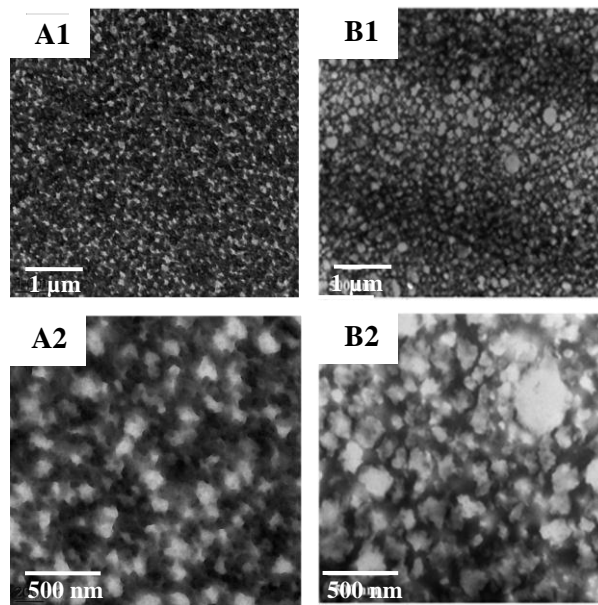
La figure montre tout d'abord que les courbes des tri-RIP ne se superposent pas, ce qui laisse à penser que les morphologies des échantillons sont différentes. On observe effectivement une différence sur les T_{α} du PEO et du PS mais pas sur la T_{α} du NBR qui reste égale à 0,5°C.

Concernant le tri-RIP_{PEO-sat}, la T_{α} du PEO est identique à celle du RIP PEO-NBR (-47°C). Cette réponse thermomécanique prouve que la formation du réseau PS ne se fait pas de manière significative au sein de la phase PEO. A l'opposé, la présence du PS dans le tri-RIP PEO-NBR-PS entraînait une augmentation de la T_{α} du PEO (de -47°C à -38°C). En ce qui concerne la T_{α} du NBR dans le tri-RIP_{PEO-sat}, elle est identique à celle du tri-RIP et décalée par rapport à celle du RIP PEO-NBR. Il y a donc interaction entre les phases NBR et PS dans la phase riche en NBR ; la présence de PS dans cette phase est ainsi confirmée. Le décalage de la T_{α} du PS vers les hautes températures (de 108°C à 121°C) confirme cette interpénétration à la seule phase NBR. Ce décalage pourrait provenir de la présence de domaines de PS plus larges que dans le cas du tri-RIP, provoquant alors une séparation de phases plus marquée. De plus, la T_{α} du PS (121°C) est plus élevée que celle du PS simple (113°C) (voir 3.2.2.1). Cette différence peut provenir du confinement important du PS dans la phase NBR, qui génère une grande densité de réticulation et une température de relaxation mécanique à plus haute température.

La saturation de la phase PEO avant l'incorporation des précurseurs du réseau PS permet donc bien de préserver les domaines de PEO « libres » dans une phase NBR-PS interpénétrée. La morphologie du matériau étant différente, la conductivité ionique ainsi que les propriétés mécaniques du réseau devraient en être modifiées.

2.5.1.2 Analyse par MET et AFM

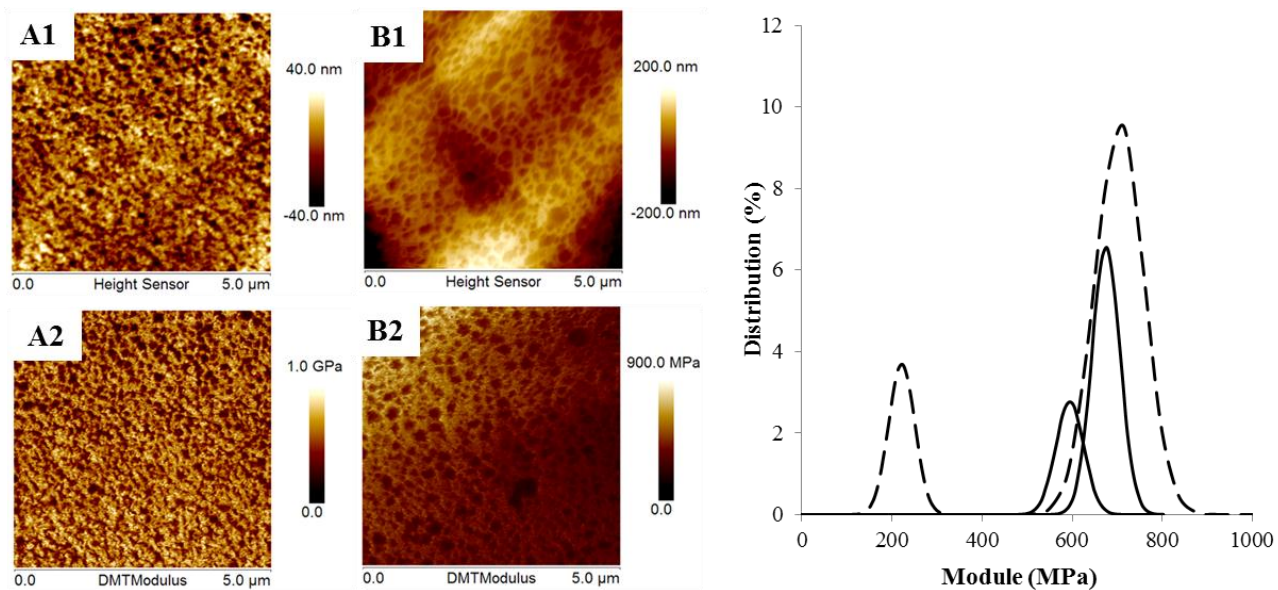
Une étude de la morphologie des RIP a donc été réalisée par microscopie électronique en transmission (MET). L'Annexe 13 montre les images MET du tri-RIP PEO-NBR-PS et du tri-RIP_{PEO-sat} de composition similaire en PS.



Annexe 13 : Images de microscopie électronique en transmission : (A) tri-RIP_{PEO-sat} et (B) tri-RIP PEO-NBR-PS 45%.
Images A1 et B1 = 5 μm × 5 μm, Images A2 et B2 = 2 μm × 2 μm

Les images B1 et B2 ont déjà été étudiées en partie 3.2.3 et montrent des nodules riches en PEO-PS dispersés dans une phase continue riche en NBR-PS. En comparant ces images aux images A1 et A2 correspondant au matériau tri-RIP_{PEO-sat}, une diminution de taille des domaines est observée. Cette différence est d'autant plus visible sur l'image A2. Malgré un taux similaire de PS (environ 45%), la phase continue semble occuper la majorité de l'espace. Etant donné la taille réduite des nodules, le PS est alors très probablement présent en majorité dans la phase continue riche en NBR.

Cependant, cette technique ne permet pas de localiser précisément le PS. Une étude par microscopie à force atomique a donc été envisagée. La microscopie à force atomique (AFM) a donc été réalisée sur les deux mêmes échantillons étudiés par MET. L'Annexe 14 représente les images de topographie, de modules et les distributions des modules du tri-RIP PEO-NBR-PS 45% et du tri-RIP_{PEO-sat} sur des zones de 25 μm².



Annexe 14 : Images de topographie de $25 \mu\text{m}^2$: (A1) tri-RIP_{PEO-sat} et (B1) tri-RIP PEO-NBR-PS 45%, représentations des modules sur $25 \mu\text{m}^2$: (A2) tri-RIP_{PEO-sat} et (B2) tri-RIP PEO-NBR-PS 45%, et distribution des modules du tri-RIP_{PEO-sat} (trait pointillé) et tri-RIP PEO-NBR-PS 45% (trait plein)

Sur les images de topographie et de module, et comme observé en TEM, la présence de domaines est visible sur les deux échantillons. Cependant, le diamètre des cavités du tri-RIP_{PEO-sat} (A₁) est largement réduit comparé à celui du tri-RIP PEO-NBR-PS (B₁). Comme évoqué en partie 3.2.4, les cavités sont formées lors de la cryo-ultracoupe, et correspondent aux zones de plus faible module. Le PS servant à renforcer la phase dans laquelle il est présent, nous pouvons déduire de la profondeur des cavités qu'il est moins présent dans les zones dispersées du tri-RIP_{PEO-sat} (zones sombres) que dans sa phase continue (zones claires).

Les images de module montrent que les domaines dispersés observés en topographie ont bien un module plus faible que la phase continue. Ainsi, les zones continues riches en NBR ont des modules plus importants que les nodules riches en PEO. En comparant les images A2 et B2, les modules paraissent plus importants dans la phase continue du tri-RIP_{PEO-sat} que dans celle du RIP PEO-NBR-PS. A partir de ces images, l'analyse de la distribution des modules a permis d'accéder à ces valeurs de modules. Des moyennes de 215 et 710 MPa sont respectivement mesurées pour les phases dispersée et continue du tri-RIP_{PEO-sat}. Le tri-RIP PEO-NBR-PS 45% présente quant à lui des modules respectifs de 595 et 675 MPa (3.2.4, Figure 69). La différence de module entre les deux zones est donc beaucoup plus marquée pour le tri-RIP_{PEO-sat} et permet de confirmer la très faible présence de PS dans les nodules riches en PEO.

Cette étude topographique et mécanique par microscopie à force atomique a permis de confirmer la présence de PS dans la phase continue riche en NBR, et son absence ou quasi-absence dans la phase dispersée riche en PEO.

2.5.2 Conductivité ionique et propriétés mécaniques

L'absence quasi-totale de PS dans la phase PEO a été montrée d'une part par DMA, et d'autre part par AFM. Des mesures de conductivité ionique ont été réalisées dans EMITFSI. Les valeurs de gonflement et de conductivité des deux matériaux contenant environ 45% de PS sont reportées sur l'Annexe 15. Les propriétés mécaniques du tri-RIP_{PEO-sat} ont également été étudiées et comparées à celles sur tri-RIP PEO-NBR-PS 45%. Des essais de traction ont donc été réalisés sur les deux échantillons non gonflés et gonflés à saturation de liquide ionique EMITFSI (Annexe 15).

	Gonflement (%)	θ_i (S.cm ⁻¹)	E _{non gonflé} (MPa)	E _{gonflé EMITFSI} (MPa)
tri-RIP PEO-NBR-PS 45%	71	5,1.10 ⁻⁵	340	135
tri-RIP_{PEO-sat}	88	1,5.10 ⁻⁴	204	70

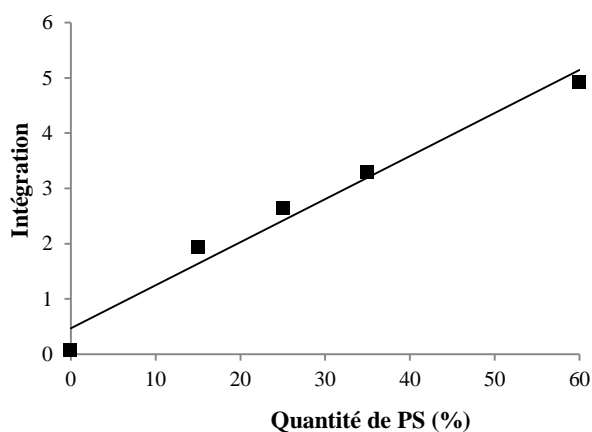
Annexe 15 : Gonflement, conductivité ionique dans EMITFSI, module d'Young non gonflé et gonflé d'EMITFSI du RIP PEO-NBR-PS 45% et du RIP_{PEO-sat}

Le gonflement du matériau est plus important (88% contre 71%) lorsqu'il n'y a pas ou peu de PS dans la phase PEO. Dans ce cas, les domaines de PEO ne sont pas rigidifiés par la présence du PS. L'incorporation de liquide ionique est ainsi facilitée dans la phase PEO et la conductivité ionique est alors 3 fois plus importante.

Concernant les propriétés mécaniques, les valeurs de module d'Young des échantillons non gonflés déterminées en traction sont très différentes. La continuité de phases présente dans les tri-RIP classiques permet d'obtenir de bonnes propriétés mécaniques ($E = 340$ MPa). En effet, la présence de PS dans la phase riche en PEO, qui est majoritaire, permet de renforcer mécaniquement le matériau. A contrario, dans le cas du tri-RIP_{PEO-sat}, le PS est majoritairement confiné dans la phase NBR ce qui induit une perte importante des propriétés mécaniques causée par l'absence de PS dans la phase PEO (de 340 à 204 MPa). La constatation est identique en présence de liquide ionique, avec une diminution par 2 du module du RIP (de 135 MPa pour le tri-RIP PEO-NBR-PS contre 70 MPa pour le tri-RIP_{PEO-sat}) comme suite à l'effet plastifiant d'EMITFSI. Les valeurs de module restent importantes, mais la présence d'une grande quantité de PS dans la phase NBR conduit probablement à une diminution de la résistance à la rupture.

3 Résultats complémentaires au chapitre 4

Les RIP PEO-NBR-PS-PEDOT de différentes compositions synthétisés dans le chapitre 3 ont été utilisés pour réaliser une courbe d'étalonnage en ATR. Le spectre infrarouge en réflexion de l'échantillon présente un pic caractéristique de la liaison $C_{sp^2}-H$ du cycle aromatique monosubstitué du PS (à 760 cm^{-1}). En intégrant ce pic, une courbe d'étalonnage en fonction de la quantité de PS est réalisée. Il est alors possible de relier la valeur de l'intégration de la bande à la teneur locale en PS dans le matériau.

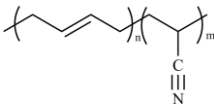
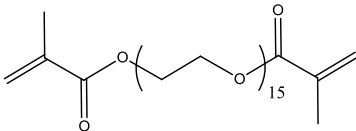
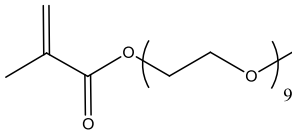
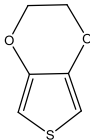
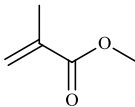
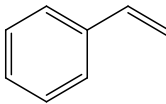
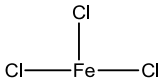


Annexe 16 : Intégration de l'aire sous le pic $C_{sp^2}-H$ du cycle aromatique monosubstitué (760 cm^{-1}) en fonction du taux de PS dans les films RIP PEO-NBR-PS, et droite d'étalonnage correspondante

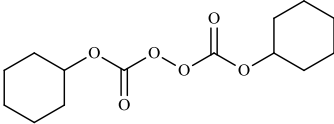
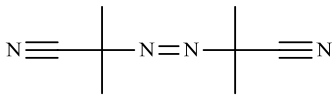
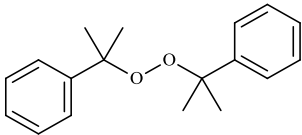
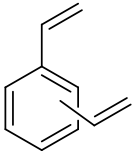
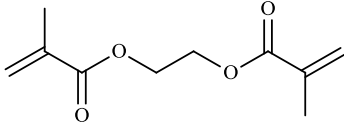
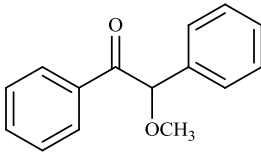
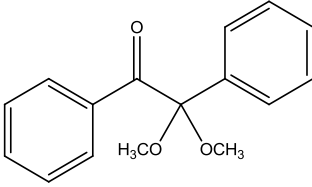
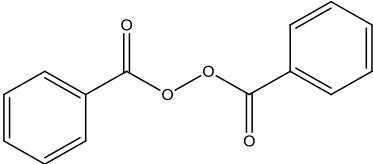
Partie expérimentale

1 Produits utilisés

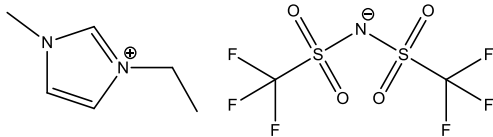
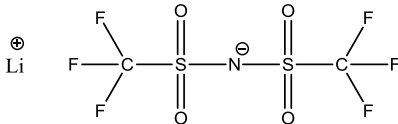
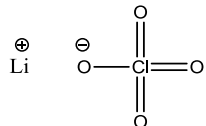
1.1 Réactifs

Nom	Formule	M (g.mol ⁻¹)	Fournisseur
NBR : Caoutchouc Nitrile		M _n = 80100	Lanxess
PEGDM : Poly(éthylène glycol) diméthacrylate		M _n = 750	Aldrich
PEGM : Poly(éthylène glycol) méthacrylate méthyl ether		M _n = 450	Aldrich
EDOT : 3,4-éthylènedioxythiophène		M = 164,20	Bayer (distillé)
MMA : Métacrylate de méthyle		M = 100,12	Aldrich
St : Styrène		M = 104,15	Aldrich
FeCl₃ : Chlorure ferrique anhydre		M = 162,20	Acros/Merck

1.2 Amorceurs et réticulants

Nom	Formule	M (g.mol ⁻¹)	Fournisseur
PCDH : Péroxydicarbonate de dicyclohexyle		M = 296	Groupe Arnaud
AIBN : Azobisisobutyronitrile		M = 164,21	Aldrich
DCP : Peroxyde de dicumyle		M = 270,37	Aldrich
DVB : Divinylbenzène		M = 130,19	Aldrich
EGDMA : Ethylène glycol diméthacrylate		M = 198,22	Aldrich
BME : Méthyl éther de benzoïne		M = 226,27	Aldrich
Irgacure 651 : 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenone		M = 256,30	Aldrich
BPO : Peroxyde de benzoyle		M = 242,23	Aldrich

1.3 Electrolytes

Nom	Formule	M (g.mol ⁻¹)	Fournisseur
EMITFSI : 1-éthyl-3-méthyl imidazolium bis- trifluorométhylsulfonylimide		M = 391,3	Solvionic
LiTFSI : Bis- trifluorométhylsulfonylimide de lithium		M = 287,1	Aldrich
LiClO₄ : Perchlorate de lithium		M = 106,4	Aldrich
PBS : Tampon phosphate salin			Aldrich

1.4 Solvants

Nom	Formule	Densité	T _{éb} (°C)	M (g.mol ⁻¹)
TCE : 1,1,2-Trichloroethane	C ₂ H ₃ Cl ₃	1,435	115	133,0
CP : Carbonate de propylène	C ₄ H ₆ O ₃	1,21	242	102,09
MeOH : Méthanol	CH ₃ OH	0,792	64,7	32,04
Chloroforme	CHCl ₃	1,49	61,2	119,38
Dichlorométhane	CH ₂ Cl ₂	1,33	40	85
Acétone	C ₃ H ₆ O	0,791	56,05	58,08

2 Synthèse

2.1 Synthèse des actionneurs sous forme de film

2.1.1 Synthèse du réseau de NBR

Pour effectuer un réseau simple de NBR, 48 g de NBR « vierge » (44% d'acrylonitrile) sont malaxés durant 21 min à 100°C dans un mélangeur (HaakePolyLab OS). La vitesse de rotation des pâles est de 50 tours.min⁻¹. Après 10 min de mélange, 0.96 g de DCP (2% massique) sont ajoutés au NBR. Un mélange de NBR contenant 2% de DCP est alors obtenu. Dans un second temps, 0.25g de ce mélange sont placés dans un moule puis pressés (285 kg.cm⁻²) à 180°C pendant 30 min afin d'obtenir un film d'épaisseur contrôlée.

2.1.2 Synthèse du réseau de PEO

La copolymérisation radicalaire du PEGM et du PEGDM est amorcée à l'aide de PCDH dont la masse représente 3% de la masse totale des précurseurs du réseau PEO. Dans un premier temps, le PEGM et le PEGDM sont mélangés à l'aide d'un agitateur magnétique, le PCDH est ensuite ajouté et le mélange dégazé pendant environ 15 à 20 min. Le dégazage est réalisé afin d'éviter toute réaction de l'amorceur sur l'oxygène présent dans le mélange PEGM-PEGDM, et permet de limiter la formation de bulles dans le film. Le mélange est alors introduit à l'aide d'une pipette pasteur entre deux plaques de verre (environ 10 cm de côté) séparées d'un joint en Téflon[®] de 250 µm. Le programme thermique appliqué est de 3h à 50°C suivi d'1h à 80°C. Les matériaux récupérés se présentent sous forme de films transparents et cassants de 250 µm d'épaisseur.

2.1.3 Synthèse de RIP PEO-NBR

Dans ces travaux, tous les RIP PEO-NBR sont réalisés avec du NBR possédant 44% de groupements acrylonitrile et 2% de DCP. Les RIP sont synthétisés par voie *in-situ* séquentielle. Les proportions mentionnées entre parenthèses sont utilisées pour obtenir un film d'environ 10 cm × 10 cm. Le NBR (1g) est dissous dans le trichloroéthane (4g) pendant environ 48h afin d'obtenir une solution homogène de concentration massique de 20%. Les précurseurs du réseau PEO, le PEGM (1.125 g) et le PEGDM (0.375 g) sont ensuite ajoutés de telle sorte que le ratio PEGM-PEGDM soit de 75-25 et que le ratio PEO-NBR soit de 60-40. Le mélange est agité pendant environ 15 min afin d'obtenir une solution bien homogène. 3% en masse de PCDH (45 mg), par rapport à la masse du PEGM et PEGDM utilisés et 2% en masse de DCP (20 mg) par rapport à la masse de NBR sont introduits dans le mélange. Le mélange est alors dégazé sous vide et sous agitation pendant environ 15 à 20 min, puis coulé entre deux plaques de verre séparées d'un joint en Téflon[®] de 250 µm d'épaisseur. Le programme thermique appliqué est de 3h à 50°C puis 1h à 80°C. Le moule est

ensuite placé directement à 160°C pendant 30 min (sans laisser l'échantillon durant la rampe de température). Enfin, les RIP sont démoulés et séchés sous vide à 70°C (10^{-2} mbar) pendant 2 jours. Les films obtenus sont souples, flexibles, transparents et légèrement teintés (jaune brun).

2.1.4 Synthèse de RIP PEO-NBR-PS

Les RIP PEO-NBR-PS sont réalisés selon un mode de synthèse séquencé à partir des RIP PEO-NBR (selon le mode opératoire décrit ci-dessus). Le mélange de précurseurs du PS est donc introduit dans le RIP PEO-NBR déjà formé. Ce mélange se compose de styrène (10 g), de 3% en masse d'amorceur thermique AIBN (0.3 g), et de 5% en masse de réticulant DVB (0.5 g). Le film de RIP PEO-NBR est alors plongé dans la solution de précurseurs du PS pendant un temps pouvant aller de quelques secondes à 5 min selon le taux de PS souhaité dans le matériau final. Le film gonflé est alors essuyé en surface, et placé entre deux lames de verre scellées à l'aide de Parafilm® afin d'éviter l'évaporation du styrène. Le dispositif est alors placé au four pendant 3h à 70°C puis 1h à 90°C. Les matériaux démoulés sont directement prêts à être utilisés, ils sont également plus ou moins souples et flexibles selon le taux de PS incorporé.

2.1.5 Synthèse de RIP_{PEO-sat} (incorporation du PS dans la phase NBR)

Les RIP PEO-NBR sont réalisés selon le protocole décrit précédemment. Le RIP est immergé dans de l'eau distillée pendant plusieurs heures afin de saturer la phase PEO. L'échantillon gonflé est alors directement plongé dans le mélange de précurseurs du PS jusqu'à atteindre la saturation de la phase NBR (environ 10 min). Ce mélange se compose de styrène (10 g), de 3% en masse d'amorceur thermique AIBN (0.3 g), et de 5% en masse de réticulant DVB (0.5 g). Le film gonflé est alors essuyé en surface, et placé entre deux lames de verre scellées à l'aide de Parafilm® afin d'éviter l'évaporation du styrène. Le dispositif est alors placé au four pendant 3h à 70°C puis 1h à 90°C. Après évaporation de l'eau résiduelle à l'étuve, les matériaux démoulés sont directement prêts à être utilisés.

2.1.6 Synthèse des RIP conducteurs

2.1.6.1 Préparation de la solution de FeCl₃ dans l'eau

Pour préparer 1L de solution, 243.32 g de chlorure ferrique anhydre sont introduits dans une fiole jaugée d'un litre. Sous agitation, 500 mL d'eau distillée sont lentement incorporé car la réaction est exothermique. Après quelques minutes, les 500 mL d'eau restants sont alors ajoutés jusqu'à atteindre le trait de jauge de la fiole. La solution est agitée jusqu'à ce que la température revienne à l'ambiante, puis filtrée à l'aide d'un papier filtre pour éliminer les résidus non solubilisés. La solution obtenue est marron orangée et conservée à température ambiante.

2.1.6.2 Polymérisation de l'EDOT au sein des matrices hôtes

Les matrices hôtes sont directement immergées dans l'EDOT liquide à température ambiante. Selon le RIP, la présence ou non de PS, le temps d'immersion peut varier de quelques secondes à plusieurs minutes en présence de PS, jusqu'à atteindre le taux de gonflement souhaité. Le film est laissé plusieurs minutes au repos afin de laisser le temps à l'EDOT de diffuser dans tout le volume de la matrice. Le film gonflé est alors plongé dans la solution de FeCl_3 dont la température est contrôlée (bain thermostatique ou étuve) pour que la polymérisation soit réalisée à température ambiante. La durée de polymérisation dépend du taux de PEDOT souhaité dans l'échantillon. Après avoir essuyé sa surface et coupé ses bords, le film est lavé dans un bain de MeOH jusqu'à ce que le bain soit incolore, dans le but d'éliminer l'EDOT et le FeCl_3 restant.

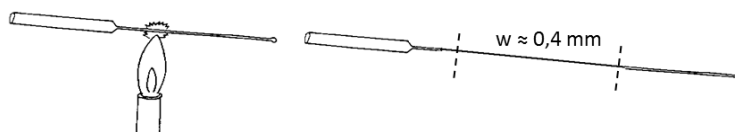
2.1.7 Synthèse de l'actionneur

Les RIP conducteurs sont immergés dans un électrolyte à température ambiante pendant le temps nécessaire à l'obtention d'un échantillon saturé en solution. Ils sont ensuite utilisés tels quels comme actionneur.

2.2 Synthèse des tubes PEO-NBR

2.2.1 Synthèse de tubes creux

Les capillaires servant de support utilisés pour la synthèse des tubes sont réalisés à partir de pipettes pasteur. Le corps de la pipette en verre est chauffé à l'aide d'un chalumeau jusqu'à ce que le verre soit malléable. La pipette est ensuite doucement étirée jusqu'à obtenir un capillaire du diamètre souhaité (Annexe 17). Les extrémités sont ensuite simplement cassées.



Annexe 17 : Mise en forme d'un capillaire par chauffage et étirement d'une pipette pasteur

La solution utilisée pour recouvrir le capillaire est un mélange de NBR dissous dans le TCE (10% en masse de NBR) et de PEGM-PEGDM (75-25) afin d'obtenir un RIP PEO-NBR 60-40. A ce mélange sont ajoutés 2% de DCP et 3% en masse de photoamorceur BME. La solution est mélangée pendant quelques minutes puis dégazé pendant environ 15 min. Les capillaires en verre sont alors trempés verticalement dans ce mélange puis ressortis doucement en prenant soin de bien les garder en position verticale pour permettre à la solution de s'écouler le long du tube en le recouvrant de façon homogène. En attendant que le dépôt devienne plus visqueux, le support est

gardé en position verticale. Il est ensuite déposé et scotché horizontalement sur un cadre rectangulaire. Le dispositif est alors déposé sur le tapis du banc UV réglé à la puissance de 120 W.cm^{-2} . Plusieurs passages de 6s chacun sous le banc UV sont réalisés en prenant soin de retourner le dispositif entre chaque passage pour conserver l'homogénéité du dépôt. Après la photopolymérisation du PEO, la réticulation du NBR est effectuée à 160°C pendant 30 min. Les tubes sont démoulés en les faisant gonflés dans l'eau pendant 1 à 2h, puis séchés à l'étuve (60°C) pendant 2h afin d'évaporer l'eau. Le TCE est évaporé sous cloche pendant environ 2 jours à 70°C . Les tubes sont alors de couleur jaune brun, souples et flexibles.

2.2.2 Synthèse de tubes pleins

Le mélange utilisé pour réaliser les tubes pleins est le même que celui employé pour les films PEO-NBR. 20% de NBR sont dissous dans le TCE, puis les précurseurs du PEO (PEGM-PEGDM 75-25) sont ajoutés tels que la proportion de PEO-NBR soit de 60-40. Après mélange, ajout des amorceurs thermique DCP (2%) et PCDH (3%), la solution est dégazée pendant 15 min. Pour réaliser des tubes pleins de diamètre homogène, des capillaires de diamètre intérieur connus et contrôlés sont utilisés pour mouler le tube. La solution est introduite dans le capillaire en la prélevant à l'aide d'une pompe à membrane. Les extrémités du capillaire rempli du mélange sont ensuite bouchées avec du Parafilm[®]. Le dispositif est déposé à la verticale dans un four afin de subir le programme thermique de 3h à 50°C , 1h à 80°C puis 30 min à 160°C . Afin de démouler ces tubes pleins, le capillaire est plongé dans un bain d'azote liquide pendant environ 10s, afin que le RIP PEO-NBR se rétracte. En cassant le bout du capillaire, il est alors possible de démouler le tube rigidifié. Le TCE est évaporé sous cloche pendant environ 2 jours à 70°C . Les tubes sont alors de couleur jaune brun, souples et flexibles.

3 Techniques de caractérisation

3.1 Techniques microscopiques

3.1.1 Microscopie Confocale

La variation de taille de pores des tapis de fibres a été observée *in-situ* par microscopie confocale. L'observation a été réalisée à l'aide d'un microscope inversé ZEISS Axio Lab A1 avec un objectif $\times 63$ à immersion dans l'huile, de type Plan Apo Lens. L'échantillon en contact avec une grille d'or et en présence d'une contre-électrode de platine et d'une référence d'argent, a été sollicité à l'aide d'un potentiostat de type Autolab PGSTAT 101. Un signal en créneau de -0.5 à $+0.6 \text{ V}$ a été appliqué à la fréquence de $3,33.10^{-2} \text{ Hz}$. Les images de microscopie en réflectance ou

en mode topographique reconstituées à l'aide du logiciel Zeiss ont été analysées et traitées grâce au logiciel de traitement d'images ImageJ afin de quantifier les déformations.

3.1.2 Microscopie électronique à transmission (MET)

Dans cette étude, la Microscopie Electronique à Transmission (MET) a été réalisée par le centre de Microscopie Electronique de la Faculté de Médecine de Saint-Etienne. En MET, l'échantillon est analysé par la détection du faisceau d'électrons transmis. Cette technique fournit une très bonne résolution mais nécessite que le matériau étudié soit suffisamment fin (50-100 nm) pour être pénétré par le faisceau d'électrons. Le même laboratoire a donc découpé les tranches d'échantillon par cryo ultracoupe. En conséquence, l'image obtenue est un négatif de l'échantillon. Cependant, afin de pouvoir observer les différentes phases présentes dans un mélange de polymères, un contraste est nécessaire. Or, les polymères sont en général principalement composés de motifs C-H. Il est donc impératif d'augmenter ce contraste, classiquement en marquant une des phases à l'aide de molécules ou d'atomes de numéro atomique élevé. Un des marqueurs les plus utilisés est le tétraoxyde d'Osmium 174 (OsO_4 , avec $Z_{\text{Os}} = 16$). Une fois le marquage sélectif effectué, les phases marquées apparaissent en noir. Le marquage sélectif des échantillons va être réalisé à l'aide du tétraoxyde d'Osmium. Ce marquage sélectif est possible car dans notre cas, seul le polybutadiène possède des doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$ susceptibles d'être marquées. Le tétraoxyde d'Osmium va donc réagir avec ces doubles liaisons et se fixer dans la phase NBR. Il faut noter qu'une réticulation de la phase NBR est envisageable. En conséquence, dans les RIP PEO-NBR, les phases PEO-NBR apparaîtront en noir et les phases PEO en blanc.

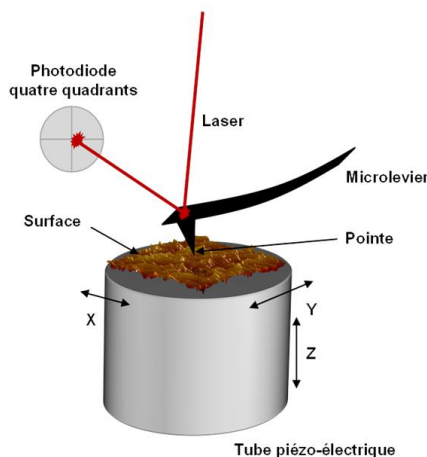
3.1.3 Microscopie électronique à balayage (MEB) et EDX

La microscopie électronique à balayage (MEB) ainsi que la spectroscopie dispersive en énergie (EDX) ont été utilisées afin de localiser et quantifier le polymère conducteur électronique dans la section du matériau. Les échantillons ont été cryofracturés dans l'azote liquide puis analysés à l'aide d'un MEB LEO S430 couplé à un EDX Bruker Quantax 123 eV.

3.1.4 Microscopie à force atomique (AFM)

Les caractérisations morphologiques et mécaniques de la surface des tranches d'échantillons ont été réalisées par microscopie à force atomique (AFM). Cette technique est basée sur l'interaction à très courte distance entre une pointe et la surface à analyser. La pointe possède un rayon de courbure de l'ordre du nanomètre et est fixée à un levier flexible (Annexe 18). La déformation du levier au contact de l'échantillon est mesurée à l'aide de la réflexion d'un faisceau laser sur celui-ci. Un photo-détecteur capte le faisceau réfléchi et permet de situer précisément le levier. Une céramique piézo-électrique permet quant à elle de générer les très faibles déplacements

de la pointe. Dans notre étude, le mode PeakForce Tapping a été utilisé car il est particulièrement adapté à l'étude des échantillons fragiles. Ce mode consiste à faire vibrer le levier à la fréquence de 2 kHz en maintenant une force d'appui constante.



Annexe 18 : Mode de fonctionnement de l'AFM

Les observations réalisées dans notre étude ont été faites à l'aide de l'AFM BRUKER, DIMENSION ICON, contrôlé par le module Nanoscope V. L'imagerie topographique peut être couplée à la cartographie de certaines propriétés physiques des matériaux grâce au mode PeakForce QNM (Quantitative Nanomechanical Mapping) de l'appareil. Ainsi, il est notamment possible de mesurer le module d'Young local du matériau grâce à l'analyse des courbes d'approche-retrait du levier. Les modules d'Young ont été calculés en utilisant le modèle Derjaguin-Muller-Toporov (DMT). Pour cela, le levier Tap150A en Antimoine dopé Silicium, de constante de raideur 5N.m^{-1} et permettant d'atteindre des gammes de module de 5 à 500MPa environ a été utilisé. Les résultats ont ensuite été traités à l'aide du logiciel NanoScope Analysis, en tenant compte des coefficients de Poisson des matériaux ($0.4 > 100\text{ MPa} > 0.3$).

3.1.5 Microscopie optique

Les clichés de microscopie optique présentés dans ce manuscrit ont été effectués par le microscope Olympus BX60M connecté à une webcam. Les images sont ensuite analysées à l'aide du logiciel Camera uEye.

3.2 Techniques électrochimiques

3.2.1 Conductivité ionique

Les mesures de conductivité ionique des échantillons sont réalisées dans une cellule hermétique, à température ambiante ou contrôlée. L'échantillon en présence de sel de Lithium ou gonflé d'électrolyte est placé sur une électrode d'acier inox pour la mesure. Les dimensions

latérales et en épaisseurs sont variables selon les réseaux étudiés. La mesure est effectuée par spectrométrie d'impédance électrochimique à l'aide d'un potentiostat VSP Biologic SA et du logiciel EC-Lab. Pour tous les échantillons, l'amplitude de perturbation est fixée à 10 mV pour un potentiel stationnaire de 0 mV et une fréquence variant de 0.01 Hz à 100 kHz.

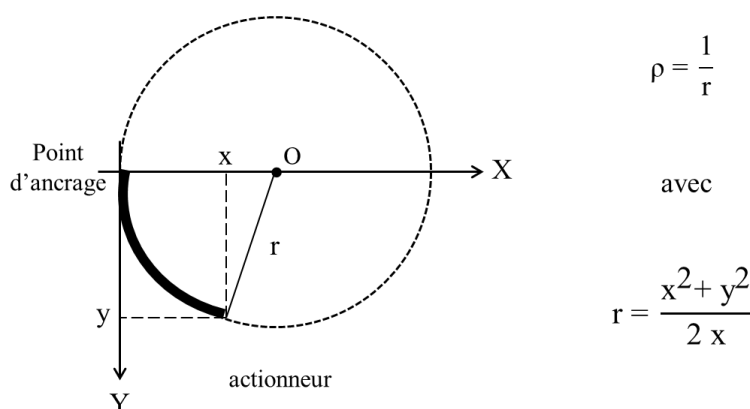
La conductivité ionique est alors calculée en utilisant la relation suivante :

$$\sigma_i = \frac{1}{Z} \times \frac{e}{S}$$

où Z est la partie réelle de l'impédance complexe en ohm, e l'épaisseur en cm et S la surface en cm^2 de l'échantillon.

3.2.2 Tests des actionneurs et capteurs

Les tests de déformation des échantillons sont réalisés en maintenant l'actionneur horizontalement entre deux lames de verre et en contact avec des électrodes de cuivre. En configuration capteur, un potentiostat VMP Bio-Logic (Science Instrument) ainsi qu'un capteur de force Aurora Scientific Inc. 300C dual-mode muscle lever systems ont été utilisés. En actionnement, un capteur laser de déformation opto-NCDT de Micro-epsilon a également été utilisé. La déformation en flexion de l'actionneur, assimilé à une poutre encastrée-libre, est obtenue en appliquant une différence de potentiel de $\pm 2\text{V}$. L'Annexe 19 montre la mesure et le calcul du rayon de courbure d'un actionneur.

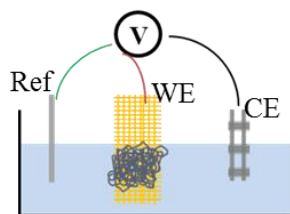


Annexe 19 : Mesure et calcul de la courbure d'un actionneur, avec x et y les coordonnées spatiales de l'actionneur, r son rayon de courbure et ρ sa courbure

3.2.3 Voltamétrie cyclique

Afin d'étudier l'électroactivité des tapis de fibres électroactifs (Chapitre 5), des voltamétries cycliques ont été réalisées à des vitesses de balayage de 5, 10, 20, 50 et 100 mV.s^{-1} . Ces caractérisations ont été effectuées en solution, en présence de trois électrodes (Annexe 20) : une

électrode de travail (grille d'or), une contre électrode (Platine) et une électrode de référence (Argent). Cinq cycles d'oxydoréduction ont été effectués entre -0.5 et + 0.6 V dans différents électrolytes.



Annexe 20 : Schéma de montage de voltamétrie cyclique d'un tapis de fibres en 3 électrodes

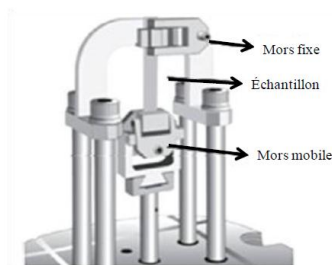
3.2.4 Résistance électrique

Les mesures de résistance des échantillons conducteurs ont été effectuées en utilisant deux électrodes d'or reliées à un appareil KEITHLEY 197 Autoranging Microvolt DMM. Les électrodes sont séparées d'environ 1 cm pour les mesures de résistance de surface. En épaisseur, les électrodes sont logiquement distantes de l'épaisseur des échantillons.

3.3 Techniques mécaniques

3.3.1 Analyses mécanique dynamique (DMA)

L'analyse Mécanique Dynamique (DMA), est une technique où une petite déformation cyclique est appliquée à un échantillon. Le résultat permet de caractériser le matériau selon la contrainte, la température ou la fréquence. La DMA travaille en appliquant une déformation sinusoïdale à un échantillon de géométrie connue (Annexe 21). L'échantillon peut être soumis par une contrainte ou une tension contrôlée. Le spectromètre mécanique soumet l'échantillon à des oscillations harmoniques d'amplitude de déformation et de fréquence constantes. La réponse en contrainte est ensuite mesurée.



Annexe 21 : Schéma du montage de tension de film utilisé en DMA

Le comportement viscoélastique en tension des échantillons a été étudié par une machine DMA Q800 de TA Instruments et du logiciel de traitement TA Universal Analysis. Les matériaux ont alors été pré-tendus (10^{-2} N pour 0,07 % de déformation) puis sollicités à 1 Hz de -90°C à

150°C à la vitesse de chauffe de 3°C.min⁻¹. Les dimensions des échantillons étudiés sont environ (L×l×e) : 10×5×0,25 (mm), avec L la distance entre les mors fixes et mobiles.

3.3.2 Résistance mécanique à la traction

La Q800 de TA utilisée en DMA permet également de réaliser des tests de traction. Ces tests permettent de déterminer la tenue du matériau aux grandes déformations, donnant alors accès à l'élongation à la rupture ainsi qu'au module d'Young (E) de l'échantillon. Une force appliquée à l'échantillon engendre son allongement et permet alors de déduire la contrainte et la déformation du film.

Les dimensions des échantillons étudiés sont environ (L×l×e) : 10×5×0,25 (mm), avec L la distance entre les mors fixes et mobiles. Les matériaux sont initialement pré-tendus de 0.01 % à l'aide d'une force statique de 0.01 N, puis sont déformés à la vitesse de 500%.min⁻¹ jusqu'à atteindre 100% de déformation ou la rupture du matériau. La courbe de contrainte en fonction de la déformation est tracée avec 10 points par seconde, et permet de mesurer le module d'Young. Celui-ci correspond à la pente de la tangente de la courbe dans sa partie linéaire.

3.3.3 Mesure de viscosité

Les mesures de viscosité intrinsèque de différents mélanges NBR-TCE ont été réalisées sur un rhéomètre MCR 301 d'Anton Paar, équipé d'un module de contrôle de la température CTD 450, et d'une géométrie plan-plan (25 mm de diamètre). L'écart entre la géométrie plane et la coupelle est de 0.5 mm et est dépendant du type de solution étudiée. Les mesures sont réalisées en appliquant d'une déformation de 1 % (domaine de linéarité de 0 à 5%) à une fréquence variant de 100 à 0,1 Hz, à 25 °C. La valeur de la viscosité retenue est prise à 1 Hz (domaine où la viscosité dépend peu de la fréquence de cisaillement).

Les viscosités intrinsèques des électrolytes EMITFSI-CP de différentes concentrations ont été mesurées à l'aide d'un viscosimètre Brookfield DV-I Prime à température ambiante.

3.4 Techniques spectroscopiques

3.4.1 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

Les suivis cinétiques ont été réalisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier à l'aide d'un spectromètre Equinox 55 de Bruker. Le mélange réactionnel est placé dans une cellule constituée de deux plaques de verre séparées par un joint en Téflon de 250 µm.

Le suivi cinétique est effectué de 7000-4000 cm⁻¹ afin d'éviter d'être gêné par le verre qui coupe une partie des UV. La conversion des fonctions méthacrylates du styrène est alors effectuée

dans la zone des harmoniques (6130 cm^{-1}). Le mélange réactionnel est chauffé en plaçant la cellule IR dans une enceinte GRASEBY SPECAR. La température est ainsi contrôlée à $\pm 1^\circ\text{C}$, et la vitesse de chauffe est évaluée à environ $10\text{ à }200^\circ\text{C.min}^{-1}$.

L'aire des bandes d'absorption est alors proportionnelle à la concentration en groupements réactifs tant que la loi de Beer-Lambert est vérifiée.

3.4.2 Spectroscopie infrarouge en transmission (ATR)

La spectroscopie infrarouge en transmission a été utilisée afin de suivre le taux de PS introduit dans les matériaux. Les échantillons sont placés entre une pointe d'acier inox et un cristal en diamant. Les mesures ont été faites de $400\text{ à }4000\text{ cm}^{-1}$ à l'aide d'un spectromètre BRUKER Tensor 27 et traitées par le logiciel d'acquisition et de traitement OPUS.

3.4.3 Diffusion des ions

Les mesures de coefficient de diffusion des électrolytes et d'échantillons gonflés ont été réalisées à l'Université de Colombie Britannique par le Dr Carl Michal. Les expériences ont été effectuées par résonance magnétique nucléaire (RMN) en utilisant une séquence de gradient de champ pulsé. Un temps de diffusion de l'ordre de $500\text{ à }700\text{ ms}$ et un délai de 80 ms ont été respectés avant l'acquisition pour permettre la diminution du courant de Foucault dans le matériau. Les dimensions ($L \times l \times e$) des échantillons solides gonflés pendant 48h sont respectivement $4 \times 20 \times 0.25\text{ mm}^3$. Deux morceaux d'échantillons sont placés parallèlement ou perpendiculairement dans un tube RMN. Les résultats en fonction de l'orientation étant très proches, ils sont alors moyennés.

3.5 Détermination de différents paramètres

3.5.1 Détermination du taux de gonflement

Les taux de gonflement massiques des réseaux simples, RIP ou tri-RIP sont calculés selon la relation suivante :

$$\%_{\text{gonflement}} = \frac{(m_f - m_i)}{m_i} \times 100$$

où m_i et m_f représentent respectivement la masse de l'échantillon avant et après gonflement

3.5.2 Détermination du taux d'incorporation

Les taux d'incorporation, utilisés pour calculer la proportion d'un liquide ou d'un solide dans un échantillon déjà formé sont calculés à l'aide de la relation suivante :

$$\%_{\text{incorporation}} = \frac{(m_i - m_f)}{m_f} \times 100$$

3.5.3 Détermination du taux d'extractibles

Les taux d'extractibles de chaque semi-RIP, RIP ou tri-RIP ont été mesurés après trois jours d'extraction au soxhlet dans le dichlorométhane. Le pourcentage d'extractibles est calculé en pourcentage massique à l'aide de la relation suivante :

$$\%_{\text{extractibles}} = \frac{(m_i - m_f)}{m_i} \times 100$$

où m_i et m_f représentent respectivement la masse de l'échantillon avant et après extraction

3.5.4 Détermination du taux de PEDOT par analyse élémentaire

Les taux de PEDOT dans les échantillons conducteurs ont été déterminés par analyse élémentaire de l'élément soufre. Ces mesures ont été effectuées par le département de microanalyse du laboratoire ICSN-CNRS. Chaque mesure est effectuée trois fois afin d'obtenir une moyenne. Le taux de PEDOT est calculé selon la relation suivante :

$$\%_{\text{PEDOT}} = \frac{\%_{\text{Soufre}} \times M_{\text{PEDOT}}}{M_{\text{Soufre}}}$$

avec $\%_{\text{Soufre}}$ la quantité de soufre dans le semi-RIP conducteur déterminée par analyse élémentaire, M_{PEDOT} la masse molaire d'un motif de PEDOT (140 g.mol^{-1}), et M_{Soufre} la masse molaire du soufre (32 g.mol^{-1}).

3.5.5 Détermination de la concentration massique locale en PEDOT

La teneur massique en PEDOT ($\% \text{ PEDOT}_{\text{massique}}$) dans les RIP et tri-RIP est déterminée par analyse élémentaire de l'élément soufre.

La masse volumique des différents films est obtenue à l'aide de la formule suivante :

$$\rho = \frac{m}{V}$$

avec m et V la masse (g) et le volume (m^3) des différents films

La concentration massique moyenne $[\text{PEDOT}]_{\text{massique moyenne}}$ est obtenue par la relation :

$$[\text{PEDOT}]_{\text{massique moyenne}} = \frac{\% \text{ PEDOT}_{\text{massique}}}{\rho}$$

La concentration massique locale $[\text{PEDOT}]_{\text{massique locale}}$ est alors obtenue par la relation :

$$[\text{PEDOT}]_{\text{massique locale}} = [\text{PEDOT}]_{\text{massique moyenne}} \times \left(\frac{I_{\text{locale}}}{I_{\text{moyenne}}} \right)$$

avec I_{locale} et I_{moyenne} son respectivement l'intensité relative locale et moyenne obtenue par EDX

3.5.6 Détermination du rapport $n_{\text{LiClO}_4} / n_{\text{OE}}$

Le rapport entre le nombre de moles de sel LiClO_4 et le nombre de moles de motifs oxyéthylène dans les différents réseaux sont déterminés par la relation suivante :

$$\frac{[\text{Li}^+]}{[\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}]} = \frac{m_f - m_i}{M_{\text{nLiTFSI}}} \frac{1}{\left[\left((1-y) \times \frac{9m_i}{M_{\text{nPEGM}}} \right) + \left(y \times \frac{13,5m_i}{M_{\text{nPEGDM}}} \right) \right]}$$

Table

des illustrations

1 Liste des Figures

Figure 1 : Principe de fonctionnement des Polymères électroactifs ioniques à base de polymère conducteur électronique	3
Figure 2 : Représentation de l'alternance de liaisons simples et de liaisons doubles le long d'une chaîne du trans-polyacétyle	9
Figure 3 : Réactions réversibles de dopage-dédopage de type «p »et «n» du polythiophène	9
Figure 4 : Schéma de la réaction de polymérisation chimique oxydative du 3,4 éthylènedioxythiophène (EDOT)	11
Figure 5 : Mécanisme de variation de volume des polymères conducteurs électronique (PEDOT)	12
Figure 6 : Montage expérimental pour les d'actionnement (A) de films et (B) de fibres de PCE autosupporté	14
Figure 7 : (A) actionneur de type bicouche fonctionnant en trois électrodes dans une solution électrolytique (B) actionneur de type tricouche fonctionnant en deux électrodes dans une solution électrolytique (2) non sollicité (1 et 3) lors du processus d'oxydoréduction du PCE	14
Figure 8 : Schéma des deux voies de synthèse in-situ différentes des réseaux interpénétrés de polymères à partir des précurseurs des réseaux 1 et 2	16
Figure 9 : (a) Schéma représentatif de la structure en réseaux interpénétrés de polymères conducteur (b) Cartographie EDX de la section d'un RIP conducteur (éléments soufre en jaune correspondant au PEDOT)	17
Figure 10 : Représentation de la flexion des actionneurs à base de PEO/PB	18
Figure 11 : Illustration du relargage de médicaments grâce à l'actionnement en flexion d'un actionneur bicouche	19
Figure 12 : (A) schéma de charnières de microvials, et valve microfluidique (B) ouverte sous tension électrique et (C) fermée au repos.	20
Figure 13 : (A) Schéma de la pince réalisée avec 3 actionneurs bicouche à base de PPy agrippant un tube, et (B) schéma du microrobot constitué d'actionneur à base de PPy pouvant attraper/déplacer une bille de verre	20
Figure 14 : Schéma du dispositif électronique de braille utilisant un actionneur à base de PCE	21
Figure 15 : Schéma du principe général de fonctionnement d'un actionneur et d'un capteur	28
Figure 16 : Représentation d'un capteur de type IPMC (A) au repos et (B) lorsqu'il est déformé. Les résistances peuvent alors être mesurées en utilisant 4 bandes d'or/PTFE collées par face (C)	29

Figure 17 : (A) IPMC non courbé, (B) courbé, (C) et relation entre courbure et résistance d'une électrode de Platine dans un actionneur de type IPMC	29
Figure 18 : Mesure de la différence de potentiel en circuit ouvert d'un IPMC	30
Figure 19 : Réponse en courant d'un film de PANI lors d'une déformation dans une solution aqueuse de HBF ₄	31
Figure 20 (A) Influence du contre ion (DBSA ou ClO ₄) et du degré d'oxydation (-0,8 ou +0,6 V) du PPy sur la ddp. (B) Influence de la concentration en électrolyte BMI.PF ₆ -CP sur la ddp pour une déformation constante	31
Figure 21 : Courbes de sollicitation mécanique et évolution du potentiel en circuit ouvert mesurée en fonction du temps du capteur PEO-NBR-PEDOT-EMITFSI 60-40-22-134 pour une sollicitation mécanique de +/- 1% à une fréquence de 0,05 Hz	32
Figure 22 : Potentiel en circuit ouvert en fonction du l'électrolyte (a) et du taux de gonflement en EMITFSI (b)	33
Figure 23 : Différentes architectures permettant l'obtention simultanée des fonctions d'actionneur (actuator) et de capteur (sensor)	33
Figure 24 : Actionneur-capteur de Platine sur un même PSE de type Nafion, séparés par un blindage	34
Figure 25 : (A) Schéma de principe de la vibrisse et (B) tests en flexion, en position bloquée sans contact	35
Figure 26 : Représentation schématique d'un cluster fixé au squelette du polymère à l'état d'équilibre (A) et lors d'une déformation créant un dipôle (B)	36
Figure 27 : Schéma illustrant la génération d'une ddp pour deux types de contre-ion : (A) petit contre-ion mobile (ex : ClO ₄ ⁻) et (B) gros contre-ion immobile (ex : DBSA ⁻)	38
Figure 28 : Schéma illustrant l'approche de Donnan, dans le cas particuliers d'un échantillon à l'équilibre, non déformé composé d'électrodes de polymère conducteur dopé +	40
Figure 29 : Schéma du montage de la sollicitation mécanique des semi-RIP conducteur PEO-NBR-PEDOT en capteur de déformation	42
Figure 30 : Exemple de courbe de (A) sollicitation mécanique et (B) évolution du potentiel en circuit ouvert mesuré en fonction du temps pour un capteur PEO-NBR-PEDOT-EMITFSI ; ±2% de différence de déformation appliquée à 3 mm de l'encastrement à 0.05 Hz ; L=15 mm, l=5mm, e=170µm	42
Figure 31 : Différence de potentiel en circuit ouvert en fonction de la déformation pour un capteur PEO-NBR-PEDOT-EMITFSI. L=15 mm, l=5 mm, e=170 µm.	43
Figure 32 : Signe de la ddp et mouvement majoritaire lorsque la déformation entraîne la contraction de l'électrode de travail	43
Figure 33 : (A) Différence de potentiel en circuit ouvert (valeur absolue) et (B) magnitude en fonction de la fréquence de sollicitation pour un capteur PEO-NBR-PEDOT-EMITFSI, L=15 mm, l=5 mm, e=170 µm, déformation de 2%	44
Figure 34 : Courbe de déformation à la vitesse de 12%.min ⁻¹ (rouge) et réponse en différence de potentiel (valeur absolue) (noir) pour un capteur PEO-NBR-PEDOT-EMITFSI, L=15 mm, l=5 mm, e=170 µm	46
Figure 35 : (A) Différence de potentiel (valeur absolue) et (B) vitesse de réponse en fonction de la vitesse de déformation (jusqu'à 2%) pour un capteur PEO-NBR-PEDOT-EMITFSI, L=15 mm, l=5 mm, e=170 µm	46
Figure 36 : Force mesurée pour une déformation maintenue (2%) pour un capteur PEO-NBR-PEDOT-EMITFSI, L=15 mm, l=5 mm, e=170 µm	47
Figure 37 : Schémas, gonflement et différence de potentiel en circuit ouvert de capteurs PEO-NBR-or et PEO-NBR-PEDOT gonflés à saturation d'EMITFSI pur pour 2% de différence de déformation	48
Figure 38 : Différence de potentiel mesurée pour différents électrolytes pour un capteur PEO-NBR-PEDOT, L=15 mm, l=5 mm, e=170 µm, Δε=2%	49

Figure 39 : Différence de potentiel et conductivité ionique en fonction de la concentration en EMITFSI-CP, pour un capteur PEO-NBR-PEDOT, déformé de 2% à 0.05 Hz, à 3 mm des contacts. L=15 mm, l=5 mm, e=170 μ m	51
Figure 40 : Différence de déformation en fonction de la concentration en EMITFSI-CP, pour un actionneur PEO-NBR-PEDOT, sollicité à $\pm 2V$ à 0.05 Hz. L=15 mm, l=5 mm, e=170 μ m	53
Figure 41 : Courbe de courant en fonction du temps pour un actionneur PEO-NBR-PEDOT gonflé de (a) EMITFSI _{pur} , (b) EMITFSI-CP à 2.5M, et (c) EMITFSI-CP à 1M sous sollicitation électrique en créneaux de $\pm 2V$ à 0.05 Hz	53
Figure 42 : Différences de potentiel (valeurs absolues) mesurées pour un capteur PEO-NBR-PEDOT-EMITFSI déformé de 2% et maintenu, L= 17 mm, e= 168 μ m et l = 2, 4 ou 8 mm.	55
Figure 43 : Différence de potentiel (valeur absolue) mesurée pour un capteur PEO-NBR-PEDOT-EMITFSI déformé de 2% et maintenu, long de 20 mm et large de 5mm pour trois épaisseurs différentes	55
Figure 44 : (A) Schéma du montage et (B) mesure la ddp en fonction de la longueur effective de l'échantillon (de 1 à 4 mm), L _{totale} =18 mm, l=5 mm, e = 170 μ m pour une déformation de 2%	56
Figure 45 : (A) Schéma du montage et (B) mesure la ddp en fonction de la longueur morte de l'échantillon (de 22 à 4 mm), L _{totale} =18 mm, l=5 mm, e = 170 μ m pour une déformation de 2%	56
Figure 46 : Différence de potentiel en fonction du pourcentage de longueur d'échantillon stimulée : (▲) longueur effective variable et (■) longueur morte variable ((x – y) : x la longueur effective et y la longueur morte du capteur)	57
Figure 47 : Représentation schématique de la répartition des ions lors de la sollicitation mécanique d'un capteur PEO-NBR-PEDOT gonflé d'EMITFSI (mouvement cationique majoritaire) : (A) non déformé à l'équilibre (B) lors de l'application d'une contrainte : phase transitoire (C) lors du retour à l'équilibre pour une contrainte maintenue	60
Figure 48 : Représentation d'un gradient de concentration provenant des mouvements respectifs des cations et anions dans un support d'électrolyte sous l'effet d'une contrainte mécanique (pression)	61
Figure 49 : (A) Déplacement et (B) force bloquante d'un actionneur PEO-NBR-PEDOT-EMITFSI en fonction de la longueur pour une différence de potentiel de $\pm 2V$ à 0.05 Hz	70
Figure 50 : Variation de la force bloquante en fonction de la largeur d'un actionneur tricouche PPy/PVdF/PPy dans TBAPF ₆	71
Figure 51 : Assemblage de deux actionneurs tri-couche séparés par espaceur	72
Figure 52 : Modules d'Young de films PPy dopés avec de l'acide para-toluène sulfonique (pTS), de l'acide hyaluronique (HA), du sulfate dextran (DS), du sulfate chondroïtin (CS) et de l'acide poly(2-méthoxyaniline-5-sulfonique) (PMAS) mesuré par AFM	74
Figure 53: Structure chimique des précurseurs et du réseau PEO à branches pendantes	78
Figure 54: Structure chimique du NBR (80100 g.mol ⁻¹), 44% de motifs acrylonitrile	78
Figure 55: Schéma représentatif de la synthèse in-situ séquentielle d'un réseau interpénétré de polymères	79
Figure 56 : Schéma représentatif de l'incorporation du 3 ^{ème} réseau de PS dans le RIP PEO-NBR	79
Figure 57 : Structure chimique du styrène, du divinylbenzène et de l'AIBN	80
Figure 58 : (■) Cinétique de conversion en fonction du temps du styrène dans le réseau simple et (◆) dans le RIP PEO-NBR 60-40 contenant environ 30% de solution styrénique. Programme thermique de 3h à 70°C et 1h à 90°C.	81
Figure 59 : Evolution du taux de styrène incorporée (◆) et de PS formé (■) dans le RIP PEO-NBR en fonction du temps de gonflement dans la solution de précurseurs du réseau PS	82
Figure 60 : Schéma de greffage du PS sur NBR	83
Figure 61 : Cinétiques de gonflement dans le styrène : RIP PEO-NBR (▲), réseaux simples PEO (■) et NBR (◆)	84

Figure 62 : Module de conservation (MPa) et facteur d'amortissement $\tan \delta$ du RIP PEO-NBR (●) et du réseau simple PS (■) en fonction de la température	85
Figure 63 : Modules de conservation des RIP PEO-NBR-PS, du réseau simple PS et du RIP PEO-NBR en fonction de la température	86
Figure 64 : Facteur d'amortissement ($\tan \delta$) des RIP PEO-NBR-PS, du réseau simple PS et du RIP PEO-NBR en fonction de la température	87
Figure 65 : Modules de cisaillement à 25°C du RIP PEO-NBR-PS en fonction de la fraction volumique en PS dans le matériau, comparés à la loi des mélanges (pointillé), le modèle de Davis (noir), le modèle de Budianski (rouge) ainsi que les limites hautes (vert) et basse (bleu) du modèle de Kerner.	89
Figure 66 : Images de microscopie électronique en transmission des RIP PEO-NBR-PS contenant respectivement 0% de PS (A), 25% (B), 35% (C) et 45% (D). Images X1 = 5μm×5μm, Images X2 = 2μm×2μm	90
Figure 67 : Images de topographie des RIP PEO-NBR-PS en fonction de la composition en PS : (A) 25%, (B) 35% et (C) 45% sur une surface de 25μm ² et de 4μm ²	92
Figure 68 : Images représentant les modules des RIP PEO-NBR-PS en fonction de la composition en PS : (A) 25%, (B) 35% et (C) 45% sur une surface de 25μm ² et de 4μm ²	93
Figure 69 : Déconvolution à l'aide d'une gaussienne des courbes de distribution de module en fonction du taux de PS dans les RIP PEO-NBR-PS (0 à 45%)	94
Figure 70 : (■) Taux d'incorporation de perchlorate de lithium en fonction du taux de PS dans le RIP (▲) ratio nombre de moles de sel / nombre de moles oxyde d'éthylène	95
Figure 71 : Conductivité ionique en fonction de 1000/(T-T ₀) selon la relation de VTF pour différentes compositions en PS : (◆) 0%, (▲) 25%, (■) 35% et (●) 45%. Droites de tendance au voisinage de la T _g du PS, T ₀ = 173 K. Les zones grisées correspondent à la zone de transition vitreuse du RIP	97
Figure 72 : Structure chimique du 1-éthyl-3-méthyl-imidazolium bis (trifluorométhanesulfonyl) imide (EMITFSI)	99
Figure 73 : Taux de gonflement en EMITFSI et conductivité ionique des RIP en fonction du taux de PS	100
Figure 74 : Modules d'Young non gonflé (◆) et gonflé d'EMITFSI (■) en fonction de la proportion en PS dans le RIP	102
Figure 75 : Schéma des étapes de synthèse des semi-RIP conducteurs avec et sans PS	106
Figure 76 : Polymérisation chimique oxydante de l'EDOT dans le chlorure ferrique FeCl ₃	106
Figure 77 : schéma représentatif de la rencontre des réactifs au sein de la matrice hôte	107
Figure 78 : Photographie de l'échantillon PEO-NBR-PS (25%)-PEDOT polymérisé 20h à 25°C	107
Figure 79 : Images MEB (A) et cartographie du soufre (B) de la tranche de l'échantillon PEO-NBR-PS-PEDOT (22%)	108
Figure 80 : Profils de concentration massique de PEDOT incorporé en fonction de la présence ou non de PS, et valeur limite à laquelle on considère que le PEDOT participe à l'actionnement	109
Figure 81 : Schéma du montage utilisé pour l'étude de la déformation libre des actionneurs (à l'air libre)	112
Figure 82 : Courbes de tension appliquée aux électrodes, courant mesuré, et déplacement en fonction du temps pour un actionneur PEO-NBR-PS-PEDOT gonflé de EMITFSI	113
Figure 83 : Différence de déformation (%) des ationneurs sans PS (■) et avec (■) gonflés à saturation d'EMITFSI, de LiClO ₄ -CP 1M, de LiTFSI-eau 1M et de LiClO ₄ -eau 1M (cycles +2/-2V jusqu'à l'obtention d'un plateau)	114
Figure 84 : Photographie de la déformation maximale atteinte à l'état oxydé et réduit d'actionneurs PEO-NBR-PEDOT (A) et PEO-NBR-PS-PEDOT (B) gonflé à saturation de liquide ionique EMITFSI	115
Figure 85 : Schéma du montage utilisé pour l'étude de la force bloquante des actionneurs (à l'air libre)	115

Figure 86 : Courbes de tension appliquée aux électrodes, courant mesuré, et force bloquante en fonction du temps pour un actionneur PEO-NBR-PS-PEDOT gonflé de EMITFSI, L=20 mm, l=5 mm et w=190µm	116
Figure 87 : Courbe de force bloquante en fonction du temps pour un actionneur PEO-NBR-PS-PEDOT gonflé de LiTFSI-eau 1M	116
Figure 88 : Valeurs des forces bloquantes (mN) théoriques sans (■) et avec (■) PS, et expérimentales sans (■) et avec (■) PS pour des actionneurs gonflés à saturation d'EMITFSI, de LiClO ₄ -CP 1M, de LiTFSI-eau 1M et de LiClO ₄ -eau 1M (mesurées sur des cycles +2/-2V jusqu'à l'obtention d'un plateau)	117
Figure 89 : (A) Schéma d'un cathéter, (B) non gonflé et (C) gonflé dans une artère bouchée par de la graisse	122
Figure 90 : Représentation schématique d'une artère saine, présentant un anévrisme et d'une rupture d'anévrisme	122
Figure 91 : (A) Prototype d'actionneur motorisé fonctionnant en flexion, (B) composé de plusieurs »vertèbres » ⁹	125
Figure 92 : Représentation de la section d'un cathéter. Actionneur IPMC composé d'acide perfluorosulfonique et d'électrodes de Pt emprisonné dans un guide. Le système est ensuite inséré dans un cathéter commercial	126
Figure 93 : Cathéter à base d'acide poly(perfluorocarboxylique) recouvert d'une couche d'or. Quatre électrodes séparées par ablation laser	126
Figure 94 : Micro-actionneur à mémoire de forme allongé (forme temporaire) et enroulé (forme permanente) sous l'effet d'une variation de température, diamètre extérieur 1,4 mm ¹³	127
Figure 95 : Schéma et image d'une bobine contenant un cathéter commercial sur lequel du PPy(DBS) est déposé : non sollicité (A et C) et sollicité (B et D)	128
Figure 96 : Schéma d'un cathéter contrôlable dans le quel une fibre optique est insérée afin d'imager des vaisseaux	129
Figure 97 : Image de microscopie électronique à balayage d'un cathéter commercial couvert par quatre électrodes de PPy obtenues par ablation laser	129
Figure 98 : Schéma de deux dispositifs permettant l'incorporation de l'électrolyte dans le cathéter. (A) configuration PCE/PSE/PCE dans un cathéter commercial ; (B) fibres de PPy recouvertes d'un PSE dans un cathéter commercial	130
Figure 99 : Spécifications et propriétés recherchées pour les différentes parties composant le cathéter	132
Figure 100 : Microscopies optiques et photographie de tubes pleins RIP PEO-NBR de diamètres différents : (A) microscopie zoom ×10 d'un tube plein de diamètre 850 µm, (B) photo des deux tubes pleins, et (C) microscopie (×20) d'un tube plein de diamètre 250 µm	133
Figure 101 : Schéma du montage d'ablation laser le long d'un tube	134
Figure 102 : Images MEB des tubes pleins après gravure des électrodes (A et B) puis après ablation de la partie centrale du tube (C et D)	135
Figure 103 : Actionneur tube vreau PEO-NBR-PEDOT-EMITFSI sollicité et non sollicité électriquement (2V), L = 10 mm, r _{ext} = 1,2 mm, r _{int} = 0,3 mm, déformation de 6,5 mm de déflexion	135
Figure 104 : Viscosité intrinsèque du mélange NBR-PEGM-PEGDM-TCE en fonction du taux de NBR dans NBR/TCE (tel que PEGM-PEGDM 75-25 et PEO-NBR 60-40)	137
Figure 105 : (A) Photographie du tube PEO-NBR sur un capillaire en verre, et (B) microscopie optique de la section du tube après polymérisation thermique	138
Figure 106 : Dépôt de la solution de précurseurs des réseaux PEO et NBR au bar-coater	139
Figure 107 : Cinétique infrarouge (1700 et 1800 cm ⁻¹) sur un film de 100 µm de la photopolymérisation du PEO dans le mélange PEO-NBR-TCE en fonction du nombre de passages sous la lampe du banc UV. Références : NBR (marron), mélange NBR+PEGM+PEGDM (orange) et PEGM+PEGDM (bleu)	140

Figure 108 : (a) Schéma du cadre sur le lequel reposent les tubes, (b) tube PEO-NBR sur le capillaire, (c) microscopie (zoom $\times 10$) de la section d'un tube non retourné entre chaque passage sous le banc UV, (d) microscopie (zoom $\times 10$) de la section d'un tube retourné entre chaque passage sous le banc UV	142
Figure 109 : (A) Photographies des tubes PEO-NBR démoulés et (B) comparés à un cathéter commercial (Boston Scientific, Excelsior TM 1018 TM Microcatheter de diamètre extérieur de 480 μm)	143
Figure 110 : (A) Image de l'échantillon après polymérisation du styrène, (B) évolution de la largeur en fonction de la longueur de l'échantillon	144
Figure 111 : Spectres infrarouge en transmission (4740 et 4500 cm^{-1}) effectués le long de l'échantillon PEO-NBR-PS	145
Figure 112 : (A) Proportion de PS le long de l'échantillon, (B) zones de l'échantillon visées par le faisceau	145
Figure 113 : Essais traction sur trois bandes d'échantillon prélevées aux abords du gradient de PS	146
Figure 114 : Protocole de réalisation d'un tube PEO-NBR-PS avec un gradient de PS sur sa longueur	147
Figure 115 : Images de déformation des échantillons PEO-NBR-PS avec gradient gonflés de EMITFSI sous sollicitation électrique de $\pm 2\text{V}$: (a) partie PEO-NBR encastrée, (b) partie PEO-NBR-PS encastrée	149
Figure 116 : (a) schéma du montage et (b) déformation libre de la partie sans PS (pointillé) et avec PS (plein) gonflé à saturation d'EMITFSI, sollicité à $\pm 2\text{V}$ à $1,66.10^{-2}\text{Hz}$,	150
Figure 117 : Force bloquante de la partie sans PS (pointillé) et avec PS (plein) gonflé à saturation d'EMITFSI, sollicité à $\pm 2\text{V}$ à $1,66.10^{-2}\text{Hz}$	151
Figure 118 : Photographie d'un tube PEO-NBR-PS-PEDOT comparé à un cathéter commercial (Boston Scientific, Excelsior TM 1018 TM Microcatheter, $d_{\text{ext}} = 480\text{ }\mu\text{m}$)	152
Figure 119 : Schéma de principe de la synthèse (A) et la sollicitation (B) de tapis de fibres électroactif	156
Figure 120 : Schéma de principe de la méthode d'électrofilage	157
Figure 121: Image de la formation du cône de Taylor et de l'étirement du jet d'une solution aqueuse de PEO ²⁰	158
Figure 122: Diamètre du jet en fonction de la distance qui le sépare du sommet du cône de Taylor, pour une solution de PEO à 4% dans l'eau et pour un potentiel appliqué de 10kV ²¹	158
Figure 123 : Différents types de morphologies obtenues par électrofilage ²²	159
Figure 124 : Images de microscopie électronique à balayage de fibres de PEO électrofilées en fonction de la viscosité de la solution ²³	160
Figure 125 : Images MEB de fibres de PVA électrofilées (à 25kV) en fonction de la concentration en polymère (a) 7 g.dL^{-1} (b) 9 g.dL^{-1} ²⁷	160
Figure 126 : Fibres de PVA réticulées par l'acrylate de thionyle (3 min d'exposition UV) avant exposition à l'humidité et à une température de 95°C (A) et après (B) ²⁴	162
Figure 127 : Fibres de gélatine électrofilées (A) non réticulées, (B) non réticulées exposé à une goutte d'eau, (C) réticulées et immergées 2 jours dans l'eau ³⁰	162
Figure 128 : Réaction de réticulation du PB par le Triméthylolpropane tris(3-mercaptopropionate), photo-amorcé à 306 nm par le 2-méthyl-4'-(méthylthio)-2-morpholinopropiophenone	163
Figure 129 : Images de microscopie électronique à balayage de fibres de PB électrofilées en fonction du taux de réticulant : (A) 0%, (B) 3% (C) coupe transversale 0.5%, (D) coupe transversale 3% ³³	164
Figure 130 : Courbe de contrainte-déformation de tapis de fibres photo-réticulées de PB en fonction du taux de réticulant ³³	164
Figure 131 : Microscopie optique de fibres de PB non réticulées (A,B) et réticulées (C,D) avant (A,C) et après (B,D) immersion 20h dans du THF ³²	165
Figure 132 : Images MEB de fibres de PLGA électrofilées (A) et PLGA+PEDOT (B) ³⁵	166
Figure 133 : PPy déposé par phase vapeur puis électropolymérisation sur des fibres de PLGA ³⁶	166

Figure 134 : Photoamorceur irgacure 651(ou 2,2-dimethoxy-1,2-diphenylethan-1-one)	168
Figure 135 : schéma du montage d'électrofilage	168
Figure 136 : Images MEB (×1500) des fibres élastomères NBR/PEGDM électrofilées. Pour différents taux de NBR, de PEGDM, de photoamorceur irgacure et d'amorceur thermique (se référer au Tableau 14 pour les compositions)	170
Figure 137 : décomposition thermique du peroxyde de benzoyle (BPO)	171
Figure 138 : Photographies de solutions électrofilées : (A) 10 % d'irgacure et 5 % BPO (solution f) et (B) 20 % d'irgacure et 5 % BPO (solution g)	172
Figure 139 : Images MEB (× 3500) de solutions électrofilées contenant 10% de NBR dans CHCl ₃ , 56% de PEGDM, 10% d'irgacure et 5% de POB : (A) délaminé et non extrait, (B) délaminé et extrait 3 jours dans CHCl ₃	173
Figure 140 : Photographie d'un échantillon électrofilé : (a) sur le collecteur (Al), (b, c) délaminé, extrait et autosupporté, (d) délaminé, extrait et étiré. L'échantillon est composé de 10 % de NBR dans CHCl ₃ , 56 % de PEGDM, 10% d'irgacure et 5 % de BPO	174
Figure 141 : Représentation schématique d'une fibre élastomère dans laquelle un polymère conducteur est interpénétré	174
Figure 142 : Cinétique d'absorption en EDOT d'un tapis de fibres par gonflement sous vide à 40°C	175
Figure 143 : Taux de PEDOT incorporé (◆) et résistance électrique en surface (■) de tapis de fibres en fonction du temps de polymérisation oxydante à 40°C des tapis contenant 120% d'EDOT	176
Figure 144 : Images MEB (× 1000) du tapis de fibres en fonction du temps de polymérisation oxydante : (A) 10min, (B) 20min, (C) 30min et (D) 40min	177
Figure 145 : Images MEB-EDX (× 8000) d'une coupe transversale d'une fibre avec 9% de PEDOT: (A) image MEB, (B) cartographie du carbone, (C) cartographie du soufre	178
Figure 146 : Photographie d'un tapis de fibres électrofilées autosupporté, polymérisé chimiquement 20 min à 40°C dans FeCl ₃ , aq : (A) non étiré et (B) étiré	178
Figure 147: Analyse par voltampérométrie cyclique de tapis fibres dans LiTFSI-CP 1M et PBS en fonction du temps de polymérisation. WE = tapis dans une grille d'or, CE = grille de Pt et REF = fil d'Ag	180
Figure 148 : Schéma (A) et photo (B) du montage sous le microscope confocal	182
Figure 149 : Images de microscopie confocale d'un même échantillon en mode topographie (A) et en réflectance (B)	183
Figure 150 : : Images de microscopie confocale en réflexion d'une coupe de 3µm d'épaisseur du tapis de fibres (9% de PEDOT) dans LiTFSI-CP 1M, (A) à l'état oxydé, et (B) à l'état réduit.	183
Figure 151 : Images de microscopie confocale en topographie d'une coupe 3µm d'épaisseur du tapis de fibres (9% de PEDOT) dans LiTFSI-CP 1M, (A) à l'état oxydé, et (B) à l'état réduit.	184
Figure 152 : (A) Diagramme de distribution de taille des pores à l'état réduit et (B) diagramme de distribution de la variation de taille des pores au passage de l'état oxydé à l'état réduit sur l'analyse de 80 pores dans LiTFSI-CP 1M	185
Figure 153 : Variation de la taille des pores et aire totale occupée par les pores sur 2 cycles d'oxydo-réduction en fonction du temps dans LiTFSI-CP 1M. Au temps t=0, les fibres de PEDOT sont à l'état oxydé	186
Figure 154 : Images de microscopie confocale dans PBS en réflectance (en haut) et en mode topographie (en bas) d'une coupe de 3µm d'épaisseur du tapis de fibres (9% de PEDOT), (A) à l'état oxydé, et (B) à l'état réduit	187
Figure 155 : (A) Diagramme de distribution de taille des pores à l'état réduit et (B) diagramme de distribution de la variation de taille des pores au passage de l'état oxydé à l'état réduit sur l'analyse de 45 pores dans LiTFSI-CP 1M (tranche d'échantillon de 3µm)	187

2 Liste des tableaux

Tableau 1 : Valeurs de conductivité électronique de quelques métaux et PCE _____	10
Tableau 2 : Récapitulatif des différents systèmes, de l'origine du potentiel et du mouvement des ions _____	40
Tableau 3 : Ion mobile en capteur et en actionnement pour les différents électrolytes incorporés par gonflement au matériau PEO-NBR-PEDOT, L=15 mm, l=5 mm, e=170 μ m, ϵ =2% _____	50
Tableau 4 : Résumé des paramètres influençant la différence de potentiel _____	58
Tableau 5 : Propriétés d'un actionneur tricouche simple et de l'association de deux tricouches différents ¹² , indépendants, accolés et physiquement liés _____	72
Tableau 6 : Modules des films de PEDOT en fonction de la nature du liquide ionique à 25°C : 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium bis(trifluoro- méthylsulfonyl)amide ([BMP][N(Tf)2]) ; Bis-(trifluorométhylsulfonyl) imide de 1-ethyl-3- méthylimidazolium ([EMIm][N(Tf)2] ou EMITFSI) ; 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium triflate ([BMP][OTf]) ; 1- ethyl-3-méthylimidazolium triflate ([EMIm][OTf]) _____	74
Tableau 7 : Température de relaxation mécanique (T_a) et module à 25°C ($E_{25^\circ C}$) des différents réseaux simples et RIP _____	87
Tableau 8 : Paramètres de l'équation de VTF avant et après la T_g du PS _____	98
Tableau 9 : Modules d'Young des RIP PEO-NBR et PEO-NBR-PS 25% en fonction de l'électrolyte _____	103
Tableau 10 : Modules d'Young des RIP avec/sans PS et avec/sans PEDOT gonflés (de 120 à 130%) ou non d'électrolyte _____	110
Tableau 11 : Valeurs de module des couches de PEDOT avec/sans PS dans différents électrolytes _____	112
Tableau 12 : Tests de mouillabilité et de démoulage des RIP PEO-NBR sur différents supports _____	138
Tableau 13 : Photographies, taux d'extractibles et propriétés mécaniques des RIP PEO-NBR en fonction du mode de polymérisation du PEO. Colonne 1 : Polymérisation thermique du PEO puis vulcanisation du NBR (30 min) Colonne 2 : Photopolymérisation du PEO (5 min) puis vulcanisation du NBR (30 min) _____	141
Tableau 14 : Composition des solutions électrofilées dans le chloroforme (pourcentages massiques) _____	170
Tableau 15 : Conductivité ionique du film dans différents électrolytes _____	179

3 Listes des équations

Équation 1 : Force de l'actionneur selon le principe de la mécanique des poutres	68
Équation 2 : Déformation libre de la couche de PEDOT	69
Équation 3 : Equation de la force bloquante générée par l'actionnement en flexion d'un dispositif tri-couche	69
Équation 4 : Equation de la force bloquante générée par l'actionnement en flexion d'un dispositif tri-couche en fonction de la différence de déformation	69
Équation 5 : Formule de la raideur ou rigidité d'une poutre	70
Équation 6 : Conversion de la double liaison $\text{CH}_2=\text{CH}-$	80
Équation 7 : Equation de Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) et d'Arrhenius	97
Équation 8 : Module d'Young des couches de PEDOT	111
Équation 9 : Différence de déformation d'une poutre encastree-libre	114
Équation 10 : Rigidité axiale (EA) et flexurale (EF) d'un cathéter	123

4 Liste des Annexes

Annexe 1 : Schémas, gonflement et différence de potentiel en circuit ouvert de capteurs PEO-NBR-or (EMITFSI) et Nafion-or (eau) pour 2% de différence de déformation	195
Annexe 2 : Différence de potentiel en fonction de la concentration en EMITFSI-CP, pour un capteur PEO-NBR-Or, L=15 mm, l=5 mm, w=170 μm	196
Annexe 3 : Différence de potentiel en fonction de la concentration en LiTFSI-CP pour un capteur PEO-NBR-PEDOT, L=15 mm, l=5 mm, w=170 μm	197
Annexe 4 : Coefficients de diffusion des anions et des cations en solution et dans le PSE PEO-NBR en fonction de la concentration en EMITFSI-CP	198
Annexe 5 : Coefficients de diffusion molaires des anions et des cations dans l'électrolyte et dans le PSE PEO-NBR en fonction de la concentration en EMITFSI-CP	199
Annexe 6 : Image de topographie du RIP PEO-NBR sur une surface de 25 μm^2	201
Annexe 7 : Conductivité en température des RIP PEO-NBR-PS contenant le sel LiClO_4 à saturation en fonction de la composition en PS : (\blacklozenge) 0%, (\blacktriangle) 25%, (\blacksquare) 35% et (\bullet) 45%	202
Annexe 8 : Structure chimique du méthacrylate de méthyle (MMA), de l'éthylène glycol diméthacrylate (EGDMA) et de l'azobisisobutyronitrile (AIBN)	202
Annexe 9 : Facteur d'amortissement ($\tan \delta$) en fonction de la température de différents réseaux	203
Annexe 10 : Gonflement et conductivité ionique dans EMITFSI des différents réseaux PEO-NBR-PMMA	204
Annexe 11 : Valeur de module d'Young des RIP PEO-NBR-PMMA non gonflés (plein) et gonflés d'EMITFSI (encadré)	205
Annexe 12 : Facteur d'amortissement ($\tan \delta$) du RIP PEO-NBR-PS 45% (\square), du tri-RIP _{PEO-sat} (Δ), et du RIP PEO-NBR (\circ) en fonction de la température	206
Annexe 13 : Images de microscopie électronique en transmission : (A) tri-RIP _{PEO-sat} et (B) tri-RIP PEO-NBR-PS 45%. Images A1 et B1 = 5 $\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$, Images A2 et B2 = 2 $\mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$	208
Annexe 14 : Images de topographie de 25 μm^2 : (A1) tri-RIP _{PEO-sat} et (B1) tri-RIP PEO-NBR-PS 45%, représentations des modules sur 25 μm^2 : (A2) tri-RIP _{PEO-sat} et (B2) tri-RIP PEO-NBR-PS 45%, et distribution des modules du tri-RIP _{PEO-sat} (trait pointillé) et tri-RIP PEO-NBR-PS 45% (trait plein)	209
Annexe 15 : Gonflement, conductivité ionique dans EMITFSI, module d'Young non gonflé et gonflé d'EMITFSI du RIP PEO-NBR-PS 45% et du RIP _{PEO-sat}	210
Annexe 16 : Intégration de l'aire sous le pic $\text{C}_{\text{sp}}^2\text{-H}$ du cycle aromatique monosubstitué (760 cm^{-1}) en fonction du taux de PS dans les films RIP PEO-NBR-PS, et droite d'étalonnage correspondante	211
Annexe 17 : Mise en forme d'un capillaire par chauffage et étirement d'une pipette pasteur	218
Annexe 18 : Mode de fonctionnement de l'AFM	221
Annexe 19 : Mesure et calcul de la courbure d'un actionneur, avec x et y les coordonnées spatiales de l'actionneur, r son rayon de courbure et ρ sa courbure	222
Annexe 20 : Schéma de montage de voltamétrie cyclique d'un tapis de fibres en 3 électrodes	223
Annexe 21 : Schéma du montage de tension de film utilisé en DMA	223

Résumé

Ces travaux de thèse s'intéressent à la conception et à la mise en forme d'actionneurs à base de polymères conducteurs électroniques dans l'optique d'une utilisation biomédicale. Actuellement, et alors que certaines problématiques récurrentes de légèreté, de flexibilité et de robustesse peuvent être résolues par ces actionneurs, des limitations restreignent encore leurs utilisations dans des dispositifs biomédicaux contrôlables.

En premier lieu, nos matériaux composés de réseaux interpénétrés de polymères (RIP) poly (oxyde d'éthylène) (PEO), caoutchouc nitrile (NBR) et de polymère conducteur électronique (PCE) (poly (3,4-éthylènedioxythiophène)) (PEDOT), ont été étudiés en tant que capteur de déformation. Cette propriété est essentielle pour assurer un retour d'informations de nos systèmes dans des utilisations biomédicales exigeantes.

Un troisième réseau de polymère à haut module, le polystyrène (PS), a été interpénétré au RIP PEO-NBR dans le but d'améliorer les forces générées par l'actionnement. Un matériau combinant des propriétés de conduction ionique (PEO), viscoélastiques (NBR) et vitreuses (PS) a alors été obtenu. La caractérisation approfondie de ce tri-RIP, l'incorporation du PCE ainsi que l'étude des performances en actionnement ont alors été réalisées.

Dans la continuité et dans le cadre d'une collaboration avec le Pr J. Madden (Vancouver, Canada), le matériau ainsi synthétisé a été utilisé dans une mise en forme particulière de cathéter. Ainsi, un tube électroactif PEO-NBR-PS-PEDOT creux, souple, étirable, d'épaisseur homogène et contenant un gradient de rigidité a été réalisé afin de répondre aux différentes problématiques liées à cette géométrie.

Enfin, la dernière partie a été dédiée à une mise en forme plus complexe et originale de notre matériau PEO-NBR. En collaboration avec le PERC (Auckland, N-Z), des tapis de microfibrilles élastomères électroactifs ont été élaborés par électrofilage. Ces matériaux poreux, étirables et robustes ont montré des changements de taille de pores réversibles dans différents électrolytes, y compris biologiquement compatibles. Des applications biomédicales de type filtre à porosité contrôlable ou la stimulation de cellules souches pourraient alors être envisagées.

Mots clés : *polymère électroactif, polymère conducteur, réseaux interpénétrés de polymères, actionneur, capteur de déformations, cathéter électrocontrôlables, électrofilage, tapis de microfibrilles élastomère.*

Abstract

This PhD work deals with the conception and shaping of actuators based electronic conductive polymers in the context of biomedical use. Currently, while some recurrent problems of lightness, flexibility and robustness can be resolved by these actuators, limitations still restrict their use in biomedical controllable devices.

First, our materials composed of interpenetrating polymer networks (IPN) poly (ethylene oxide) (PEO), nitrile butadiene rubber (NBR) and electronically conductive polymer (ECP) (poly (3,4-ethylenedioxythiophene)) (PEDOT) have been studied as a strain sensor. This property is essential to ensure a feedback of our systems in demanding biomedical uses.

A third high modulus polymer network, polystyrene (PS), was interpenetrated IPN PEO-NBR in order to improve the forces generated by the actuator. A material combining ionic conductive (PEO), viscoelastic (NBR) and vitreous (PS) properties has been obtained. The detailed characterization of this tri-IPN, the incorporation of the PCE and the study of air-operating performances were then carried out.

In continuity and with the collaboration of Pr. J. Madden (Vancouver, Canada), the synthesized material has been used in a particular shaping of catheter. Thus, an electroactive, hollow, flexible, stretchable NBR-PEO-PS-PEDOT tube, with uniform thickness and containing a rigidity gradient has been created in order to solve the various problems associated with this geometry.

The last part was dedicated to a more complex and original shaping of our PEO-NBR material. In collaboration with the PERC (Auckland, NZ), electroactive elastomer microfiber mats were prepared by electrospinning. These porous, stretchable and robust materials showed reversible pore size variations in various electrolytes, including biologically compatible. Biomedical applications as filters with controllable porosity or stem cells stimulation could be considered.

Keywords: *electroactive polymer, conducting polymer, interpenetrating polymer network, actuator, sensor, electro-controllable catheter, electrospinning, elastomeric microfiber mat.*