



# THESE DE DOCTORAT

# UNIVERSITE DE LILLE

pour obtenir le grade de

# DOCTEUR

Spécialité : Mécanique Energétique Matériaux

Présentée et soutenue publiquement par

Anaëlle TALBOURDET

# Structures textiles piézoélectriques à base de PVDF pour la conversion d'énergie mécanique en énergie électrique

Ecole Doctorale : Lille- Sciences Pour l'Ingénieur (EDSPI)

Laboratoire de recherche : GEMTEX – Génie des Matériaux Textiles

Soutenue le 22 novembre 2018 devant la Commission d'Examen :

Prof. Patrice BOURSON, LMOPS Université de LorrainePrésidentProf. Noëlle BILLON, CEMEF –Mines ParisTechRapporteurProf. Jean-Yves DREAN, LPMT Université Haute AlsaceRapporteurDr. Sophie BARRAU, UMET Université de LilleExaminateurProf. Rachel DESFEUX, UCCS ArtoisExaminateurProf. Christine CAMPAGNE, ENSAITDirecteur de thèseDr. François BARGAIN, ArkemaInvité

# Remerciements

Tout d'abord, j'adresse mes remerciements à la Banque Publique d'Investissement (BPI) et au Programme d'Investissement d'Avenir pour le financement du projet Autonotex dont ce travail est issu. Ce projet réunit depuis décembre 2015 treize partenaires universitaires et industriels de toute la France dont la coordination est assurée par les entreprises Mulliez-Flory et Eminence. Ce fut une réelle opportunité de faire partie de cette aventure et de travailler sur un tel projet.

Mes remerciements vont également à Madame Noëlle BILLON (CEMEF-Mines ParisTech) et Monsieur Jean-Yves DREAN (LPMT- Université Haute Alsace) pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail ; Madame Sophie BARRAU (UMET- Université de Lille), Messieurs Rachel DESFEUX (UCCS Artois) et Patrice BOURSON (LMOPS- Université de Lorraine) pour avoir accepté d'être examinateurs et François BARGAIN (Arkema), pour l'honneur qu'ils me font de participer au Jury de thèse en montant dans le Grand Nord.

L'ensemble de ce travail s'est déroulé au Laboratoire GEMTEX (Génie des Matériaux Textiles) dans l'enceinte du bâtiment de ma très chère école d'ingénieur ENSAIT (Ecole Nationale Supérieure des Arts et Industries Textiles) de Roubaix (France). Au terme de ces trois années, je tiens à remercier celles et ceux qui ont contribué à l'avancée de cette thèse. Merci au directeur du GEMTEX, Ludovic KHOEL, pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire et également au directeur de l'ENSAIT, Éric DEVAUX.

Je souhaite tout particulièrement remercier Christine CAMPAGNE qui a encadré cette thèse, et qui m'a donné la chance de participer à ce projet dès son commencement. Je voudrais lui exprimer toute ma gratitude pour l'ensemble de ces trois années et pour l'enrichissement intellectuel que cela m'a apporté. J'ai beaucoup apprécié la confiance et l'autonomie qu'elle m'a laissé tout au long des travaux, tant dans les expériences que dans l'organisation du projet, tout en restant présente, disponible et m'orienter au moindre doute, et il y en a eu pas mal.

Je remercie vivement mes encadrants de thèse, Éric DEVAUX, Cédric COCHRANE, et François RAULT. Je tiens à leur témoigner toute ma reconnaissance pour ces trois années qui n'auraient pas pu être possibles sans leurs nombreux conseils, leur disponibilité, leur grande et je dirai même immense patience pour les innombrables papiers, résumés et chapitres à corriger et surtout leur sympathie qui m'ont permis de passer trois belles années supplémentaires à l'ENSAIT. Etre aussi bien entourée a été une réelle chance que je n'oublierai pas.

Tous mes remerciements vont également à l'ensemble des personnes de l'ENSAIT qui ont contribué à ce travail. A Aurélie CAYLA pour m'avoir proposé et encouragée à démarrer cette thèse, à Louis MARISCHAL parce que c'est tellement sympa d'être appelée « n+1 »

#### Remerciements

pour rien, à François BOUSSU pour ses conseils en matière de tissage, Frederick VEYET pour sa patience, sa trésorerie, ses midis jeux et sa bonne humeur communicante, à Nicolas DUMONT pour m'avoir fait confiance et me laisser ses machines de filature et à Sabine CHLEBICKI pour son aide. Enfin je souhaite remercier les étudiants ayant travaillé sur ce projet, Julie REGNIER, Carmen ORTEGA et Saad NAIT MBAREK.

Finalement, je souhaite remercier vivement et même vivement serait trop peu, Guillaume LEMORT pour ces trois années. Malgré la paix royale que j'ai pu lui laisser lors de l'écriture de ce manuscrit, il a été un réel soutien dans les bons et mauvais moments. Parce que parfois rien n'allait pour nous ou parce que parfois j'avais beaucoup de choses à raconter, mon premier réflexe était et sera jusqu'à la toute fin de la thèse d'appeler le 8969. Il a toujours été partant pour essayer toutes les idées que j'ai pu avoir et inversement. Il a su me redonner de la motivation en nous offrant Peter, en me donnant la clé du placard magique et sa confiance (tant que je n'utilisais pas l'aspirateur du pilote de filage). Ravie d'avoir été la chtiote.

Un grand merci à tous les partenaires du projet Autonotex, pour leur sympathie, la bonne ambiance de toutes les réunions de consortium. Entre les soirées gypsy à Aigues-Mortes, dans un bar caché à Aix ou des caves voutées à Bordeaux, nous avons réussi à créer une bonne cohésion de groupe en apprenant à nous connaître, en tant que personne et partenaire, et travailler ensemble. Ces trois années en leur compagnie ont été des plus enrichissantes. Merci à Simon JESTIN (Plateforme Canoë), Anne GONTHIER et Ludovic VAUTRIN (CETI), Farida SIMON et Pierre-Emile CORBES (TDV Industries), Julien ROCCA (Eminence), à l'équipe d'Armando ZANCHETTA, Tatyana COLLOMB, Maxime SERASSET, Stephanie DEGLETAGNE et Nathalie ESPOSITO (Nicomatic) qui ont tout donné pour comprendre et s'intéresser au monde du textile, Antoine FRAPPE (IEMN), Victor-Manuel MONCLUS (Mines ParisTech), à Usein ISMAILOV et Esma ISMAILOV (Mines Saint-Etienne), Stéphane BIZET et François BARGAIN (Arkema), Eric BACHIE et Richard MURAWKA (Percall), Habib AMRANI (PNO), et enfin Patrick GUILLEMINOT et Thomas POULIN (Mulliez-Flory). Finalement, je tiens à remercier Alexandre MORTIER pour son dynamisme et ses citations : « Se réunir est un début ; rester ensemble est un progrès ; travailler ensemble est la réussite » Henry Ford.

Je tiens également à remercier David CHAPRON et Patrice BOURSON du Laboratoire Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes (LMOPS) de Metz, pour leur collaboration, leur patience, l'ensemble des discussions enrichissantes et l'opportunité qu'ils m'ont offerte de participer à la conférence du Groupe Français de Spectroscopie Vibrationnelle. Ce fut un réel plaisir d'apprendre à leur côté. Je remercie également Cédric LORTHIOIR de l'Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est pour sa collaboration.

Je remercie finalement l'ensemble du personnel de l'ENSAIT qui m'a permis de faire ma place du côté des grands. Un merci à Sarah DEBISSCHOP qui m'a beaucoup fait rire et qui j'espère un jour voir dans son costume de lutin.

Je pense également à mes collègues et plus que ça, Arthur VOISIN mon binôme de bureau, pour son légendaire bazar, son soutien moral, sa copine Laëtitia MINAS qui nous a rejoint dans le Grand Nord, sa patience et son amitié. Je n'oublie pas non plus Baptiste GARNIER, Maxime CODDEVILLE et Paul DEWASCH qui ne l'oublions pas, n'en a rien à faire de ma thèse. Une pensée pour Boris DUCHAMP qui m'a accueillie à la Maison de la Science (MDS) et à Jagadish ROY mon premier binôme. Merci à tous les membres de la MDS pour les courts midis tarots, les pauses cantines et surtout la bonne ambiance.

Finalement, je tiens à remercier Antoine PETIT pour avoir arrêté de me parler de cette thèse tous les jours et corriger avec plus ou moins de motivation mes écrits en anglais, et ma famille qui a été derrière moi tout du long et qui sera affreusement déçue de ne plus avoir de pieds à terre à Lille.

| Remerciements  |    |
|--|----|
| Sommaire   | 7  |
| Introduction   |    |
| Bibliographie Introduction   |    |
|  |    |
| Chapitre A. État de l'art  | 19 |
| Préambule  |    |
| Partie 1. Smart Textiles et récupération de l'énergie environnante |    |
| I. Généralités   |    |
| II. Lumière et effet photovoltaïque                                |    |
| III. Chaleur   |    |
| III. 1. Thermoélectricité  |    |
| III. 2. Pyroélectricité  |    |
| IV. Mouvements   |    |
| IV. 1. Triboélectricité  |    |
| IV. 2. Piézoélectricité  |    |
| V. Conclusion  |    |
| Partie 2. Piézoélectricité du PVDF                                 |    |
| I. Généralité sur la propriété de piézoélectricité                 |    |
| I. 1. Définition et historique                                     |    |
| I. 2. Explications et conditions de la piézoélectricité            |    |
| I. 3. Ferroélectricité   |    |
| I. 4. Classe de matériaux piézoélectriques                         |    |
| I. 5. Grandeur piézoélectrique et comparaison des matériaux        |    |
| II. Étude d'un polymère piézoélectrique : le PVDF                  |    |
| II. 1. Caractéristiques générales du PVDF                          |    |
| II. 2. Polymorphisme du PVDF                                       |    |
| II. 2. 1. Phases cristallines                                      |    |
| II. 2. 2. Caractérisation des phases cristallines                  | 45 |
| III. Amélioration des propriétés piézoélectriques du PVDF          |    |
| III. 1. Étirage uniaxial   |    |
| III. 1. 1. Littérature   |    |
| III. 1. 2. Mécanisme de déformation                                |    |
| III. 2. Post-cuisson   | 51 |
| III. 3. Ajout de charges   |    |

\_

| III. 4. Mélange de polymères  |               |
|---|---------------|
| IV. Polarisation du PVDF  |               |
| IV. 1. Généralités  |               |
| IV. 2. Type de polarisation   |               |
| IV. 2. 1. Méthode par contact   |               |
| IV. 2. 2. Méthode Corona  |               |
| V. Conclusion   |               |
| Partie 3. Évolution des dispositifs piézoélectriques : des structures | flexibles aux |
| textiles 59   |               |
| I. Matériaux et structures  |               |
| I. 1. Composites piézoélectriques                                     |               |
| I. 1. 1. Composites à base de film                                    |               |
| I. 1. 2. Composites à base de fibre                                   | 61            |
| I. 1. 3. Composites à base de ruban                                   |               |
| I. 1. 4. Composites à base de nanofils                                |               |
| I. 2. Structure textile   |               |
| I. 2. 1. À l'échelle du filament                                      |               |
| I. 2. 2. À l'échelle de l'étoffe textile                              | 67            |
| II. Différentes stratégies d'intégration des électrodes               | 67            |
| II. 1. Electrodes digitées  |               |
| II. 2. Dépôt et enduction   |               |
| II. 3. Multicouches   |               |
| II. 4. Filage de filaments bicomposants et tricomposants              | 71            |
| II. 5. Intégration de fils conducteurs                                | 73            |
| III. Conclusion partie 3  | 74            |
| Conclusion chapitre A   |               |
| Bibliographie A   | 77            |
|   |               |
|   |               |
| Chapitre B. Materiaux et Techniques experimentales                    |               |
| Préambule   |               |
| I. Matériaux et mise en œuvre des multifilaments                      |               |
| I. I. Polymères utilisés  |               |
| I. I. I. Polytluorure de vinylidène                                   |               |
| I. 1. 2. Polyamide 12   |               |
| I. 1. 3. Polyéthylène haute densité                                   |               |
| 1. 2.       Procédé de filage monocomposant en voie fondue            |               |
| I 3 Procédé de tilage en voie fondue de multicomposant                | 94            |

| 1. 5.   | Flocede de mage en voie fondue de municomposant         |     |
|---------|---|-----|
| II. Mét | thodes de caractérisation                               |     |
| II. 1.  | Caractérisation rhéologique                             |     |
| II. 2.  | Énergie interfaciale                                    | 97  |
| II. 3.  | Caractérisation de la structure cristalline de polymère | 101 |
| II. 3   | 3. 1. Spectroscopie infrarouge (FTIR)                   | 101 |
|         |   |     |

Spectroscopie Raman ...... 102

II. 3. 2.

| II. 3. 3.     | Résonance magnétique nucléaire (RMN)      |  |
|---------------|---|--|
| II. 4. Car    | actérisation thermique                    |  |
| II. 5. Car    | actérisation morphologique                |  |
| II. 5. 1.     | Microscopie électronique à balayage (MEB) |  |
| II. 5. 2.     | Finesse des filaments au Vibroscope       |  |
| II. 6. Car    | actérisation mécanique                    |  |
| II. 6. 1.     | Comportement en traction des filaments    |  |
| II. 6. 2.     | Comportement dynamique d'étoffe textile   |  |
| II. 7. Car    | actérisation électrique                   |  |
| II. 7. 1.     | Propriété piézoélectrique                 |  |
| II. 7. 2.     | Conductivité                              |  |
| Bibliographie | B   |  |

# Chapitre C. Étude de l'optimisation de la phase piézoélectrique β du PVDF par étirageuniaxial113

| Préambule   | 114 |
|---|-----|
| I. Filage des multifilaments  | 114 |
| I. 1. Paramètres de filage  | 114 |
| I. 2. Campagnes de filage   | 116 |
| I. 3. Caractérisation mécanique des filaments aux différents ratios d'étirage | 118 |
| I. 3. 1. Titre  | 118 |
| I. 3. 2. Contrainte- Allongement  | 118 |
| I. 3. 3. Contrainte à la rupture  | 120 |
| I. 3. 4. Allongement à la rupture   | 121 |
| II. Étude de la structure cristalline des multifilaments post-filage          | 121 |
| II. 1. Taux de cristallinité total  | 122 |
| II. 2. Spectroscopie infrarouge   | 123 |
| II. 2. 1. Première campagne d'essai   | 123 |
| II. 2. 2. Deuxième campagne d'essai   | 125 |
| II. 3. Spectroscopie Raman  | 127 |
| II. 3. 1. Première campagne d'essai   | 127 |
| II. 3. 2. Deuxième campagne d'essai   | 129 |
| II. 4. Résonance magnétique nucléaire   | 130 |
| II. 5. Comparaison méthodes et résultats                                      | 132 |
| III. Étude de la structure cristalline du PVDF par mesures Raman in-situ      | 134 |
| III. 1. Positions entre les filières et le rouleau R <sub>0</sub>             | 136 |
| III. 2. Positions entre le rouleau R <sub>0</sub> et le bobinoire             | 138 |
| IV. Orientation des macromolécules  | 140 |
| Conclusion Chapitre C   | 146 |
| Bibliographie C   | 147 |
|   |     |

| apitre D. Développement de structures textiles piézoélectriques 100% PVDF         | 149 |
|---|-----|
| Préambule   | 150 |
| I. Réalisation d'étoffes piézoélectriques 100% PVDF                               | 150 |
| I. 1. Tissage   | 150 |
| I. 1. 1. Principe et préparation au tissage                                       | 150 |
| I. 1. 2. Tissus 100% PVDF   | 152 |
| I. 2. Maille  | 154 |
| I. 2. 1. Principe du tricotage en maille cueillie                                 | 154 |
| I. 2. 2. Tricot 100% PVDF   | 156 |
| I. 3. Caractéristiques des étoffes textiles                                       | 157 |
| I. 3. 1. Caractérisations structurelles   | 157 |
| I. 3. 2. Caractérisations mécaniques  | 159 |
| I. 4. Études menées   | 161 |
| II. Polarisation des textiles   | 163 |
| II. 1. Dispositif   | 163 |
| II. 2. Conditions   | 164 |
| III. Mesure de l'effet piézoélectrique des textiles                               | 165 |
| III. 1. Étude I : Influence des structures tissées                                | 165 |
| III. 2. Étude II : Influence des étoffes textiles                                 | 169 |
| III. 2. 1. Circuit « simple » diode   | 170 |
| III. 2. 2. Circuit avec pont de diodes  | 172 |
| III. 2. 3. Démonstrateur visuel pour le projet                                    | 175 |
| III. 3. Étude III : Influence du taux de phase $\beta$ au sein des multifilaments | 176 |
| IV. Solution d'électrodes par impression 3D                                       | 178 |
| IV. 1. Principe de l'impression 3D sur textile                                    | 178 |
| IV. 2. Élaboration de joncs conducteurs   | 179 |
| IV. 2. 1. Principe de l'extrusion   | 179 |
| IV. 2. 2. Utilisation des nanotubes de carbone                                    | 180 |
| IV. 2. 3. Extrusion et conductivité des joncs conducteurs                         | 181 |
| IV. 3. Impression du motif 3D sur textile   | 184 |
| IV. 4. Mesure du caractère piézoélectrique de la structure                        | 185 |
| IV. 5. Prototype et essais expérimentaux  | 186 |
| Conclusion chapitre D   | 188 |
| Bibliographie D   | 190 |

| Chapitr | re E.        | Filament piézoélectrique à l'échelle microscopique |  |
|---------|--------------|--|--|
| Pré     | ambu         | ıle  |  |
| Partie  | e <b>1</b> . | Structure tricomposante                            |  |
| I.      | Prii         | cipe et choix des polymères                        |  |
| II.     | Fila         | ge et étude des filaments multicomposants vierges  |  |
| Π       | I. 1.        | Filage et paramètres                               |  |
| I       | I. 2.        | Tension interfaciale des multicomposants           |  |

| II. 2. 1. Étude filaments bicomposants  | 199   |
|---|---|
| II. 2. 2. Étude filament tricomposante  | 202   |
| II. 3. Propriétés des multicomposants vierges   | 203   |
| II. 3. 1. Titre   | 203   |
| II. 3. 2. Contrainte mécanique  | 203   |
| II. 4. Conclusion études des filaments multicomposants vierges  | 206   |
| III. Filage et étude des multifilaments multicomposants chargés   | 207   |
| III. 1. Filage filaments chargés  | 207   |
| III. 2. Tension interfaciale des multicomposants  | 208   |
| III. 2. 1. Étude filaments bicomposants chargés   | 208   |
| III. 3. Propriétés des multicomposants chargés  | 209   |
| III. 3. 1. Titre  | 210   |
| III. 3. 2. Contrainte mécanique   | 210   |
| IV. Conclusion partie 1   | 211   |
|   |   |
| Partie 2. Etude de la phase cristalline $\beta$ du PVDF dans un filament bicompo  | osant et  |
| Partie 2. Etude de la phase cristalline β du PVDF dans un filament bicompo<br>tricomposant  | osant et<br>212   |
| Partie 2.       Etude de la phase cristalline β du PVDF dans un filament bicompo         tricomposant       I.         Généralités       Généralités  | <b>sant et</b><br><b> 212</b><br>212  |
| <ul> <li>Partie 2. Etude de la phase cristalline β du PVDF dans un filament bicompotent de la phase cristalline β du PVDF dans un filament multicomposant</li> <li>I. Étude phase cristalline β du PVDF dans un filament multicomposant</li> </ul>  | <b>osant et</b><br><b> 212</b><br>212<br>213  |
| <ul> <li>Partie 2. Etude de la phase cristalline β du PVDF dans un filament bicompotenti de la phase cristalline β du PVDF dans un filament multicomposant</li> <li>II. Étude phase cristalline β du PVDF dans un filament multicomposant</li> <li>II. 1. Filament tricomposant</li> </ul>  | <b>osant et</b><br><b> 212</b><br>212<br>213<br>213   |
| <ul> <li>Partie 2. Etude de la phase cristalline β du PVDF dans un filament bicompotent de la phase cristalline β du PVDF dans un filament multicomposant.</li> <li>I. Étude phase cristalline β du PVDF dans un filament multicomposant.</li> <li>II. 1. Filament tricomposant.</li> <li>II. 2. Comparaison en fonction du placement.</li> </ul>                       | Desant et           212           212           213           213           213           213   |
| <ul> <li>Partie 2. Etude de la phase cristalline β du PVDF dans un filament bicompotricomposant</li> <li>I. Généralités.</li> <li>II. Étude phase cristalline β du PVDF dans un filament multicomposant.</li> <li>II. 1. Filament tricomposant.</li> <li>II. 2. Comparaison en fonction du placement</li> </ul>   | Desant et           212           212           213           213           213           213           213           213           213           213           213           213   |
| <ul> <li>Partie 2. Etude de la phase cristalline β du PVDF dans un filament bicompotricomposant</li> <li>I. Généralités</li> <li>II. Étude phase cristalline β du PVDF dans un filament multicomposant</li> <li>II. 1. Filament tricomposant</li> <li>II. 2. Comparaison en fonction du placement</li> <li>Conclusion chapitre E</li> <li>Bibliographie E</li> </ul>    | Desant et           212           212           213           213           213           213           213           213           213           213           213           213           213           213           213           213           213           214           215           220           222 |
| <ul> <li>Partie 2. Etude de la phase cristalline β du PVDF dans un filament bicompotricomposant</li> <li>I. Généralités</li> <li>II. Étude phase cristalline β du PVDF dans un filament multicomposant</li> <li>II. 1. Filament tricomposant</li> <li>II. 2. Comparaison en fonction du placement</li> <li>Conclusion chapitre E</li> <li>Bibliographie E</li> </ul>    | Desant et           212           212           213           213           213           213           213           213           213           213           213           213           213           213           213           213           213           214           215           220           222 |
| <ul> <li>Partie 2. Etude de la phase cristalline β du PVDF dans un filament bicompotricomposant</li> <li>I. Généralités.</li> <li>II. Étude phase cristalline β du PVDF dans un filament multicomposant.</li> <li>II. 1. Filament tricomposant.</li> <li>II. 2. Comparaison en fonction du placement</li> <li>Conclusion chapitre E</li> <li>Bibliographie E</li> </ul> | <b>osant et 212</b> 212         213         213         213         213         213         213         213         213         213         213         213         213         213         214         215         220         222         222   |

Depuis quelques années, le textile revient sur le marché avec de nouvelles innovations et ouvre de très fortes perspectives pour son évolution grâce à la croissance des textiles dits «intelligents» (smart textiles). Une évolution de l'industrie textile se met en place pour répondre à de multiples enjeux liés à la gestion de l'énergie, au bien-être, à la santé et au quotidien. Les smart textiles présentent un fort potentiel par la création de nouvelles structures multifonctionnelles pour diverses applications. Les technologies ne cessent de se miniaturiser et se tournent désormais vers les dispositifs mobiles et embarqués (wearable). A ce titre, les textiles sont une solution idéale pour allier confort, mobilité et praticité.

Selon l'application, les smart textiles sont aujourd'hui dotés de différents dispositifs de type capteurs permettant d'enrichir ou faciliter différents aspects du mode de vie. Malgré les nombreux progrès réalisés pour réduire la consommation des composants électroniques implantés sur ou dans les textiles, ces derniers ne sont pas autonomes. Ils ont besoin d'un apport d'énergie électrique pour leur alimentation, souvent par une pile ou une batterie. Les problématiques relatives aux batteries (durabilité, confort, lavage) ont conduit à la recherche d'alternatives ou de compléments pour alimenter les dispositifs électroniques tout en conservant les propriétés des textiles.

Une des solutions serait de générer de l'énergie électrique à partir de la récupération d'énergie environnante. Cette solution permettrait potentiellement de générer de l'énergie en continue, éliminant de ce fait l'utilisation des batteries et rendant le textile autonome ou à moindre échelle en prolongeant la durée de vie de la batterie. Différentes propriétés peuvent être exploitées, telles que l'effet photovoltaïque, la thermoélectricité, etc. Dernièrement, le concept de piézoélectricité est fortement approfondi par les industriels et l'armée pour la génération d'énergie électrique. Les matériaux piézoélectriques sont capables de transformer un faible mouvement en un grand potentiel électrique. De ce fait, les smart textiles portés sur soi subissant torsions, flexions et compressions, répondent pleinement à cette nouvelle problématique. Par exemple, l'énergie humaine représente une source possible de puissance énergétique pour les dispositifs portables [1].

Les matériaux piézoélectriques ont la capacité de générer de l'électricité lorsqu'ils sont soumis à une contrainte mécanique : compression, traction, flexion. Aujourd'hui, les dispositifs piézoélectriques sont principalement réalisés en matériaux céramiques. Malgré le fort caractère piézoélectrique présenté par cette famille de matériaux, leurs manques de flexibilité et leur mise en œuvre ne permettent pas de les utiliser dans l'industrie du textile. Depuis la fin du XXème siècle, les avancées sur les polymères ont permis la découverte de la piézoélectricité dans les polymères fluorés et principalement dans le polyfluorure de vinylidène (PVDF) [2]. Le regain d'intérêt pour les objets connectés souples a mis en avant cette propriété. Par exemple, des piézoélectriques comme le titano zirconate de plomb (PZT)

et le PVDF ont été placés à l'intérieur de semelle de chaussure pour la récupération d'énergie [3–5]. Le PVDF a également été capable de générer 20 mW de puissance pendant la respiration lorsqu'il est implanté à l'intérieur de la cage thoracique chez les chiens [6].

Le plus gros défi des chercheurs reste d'augmenter la tension de sortie et la puissance générée, une des voies réside dans l'amélioration du procédé de fabrication pour que, par exemple, le plus de surface possible soit sollicitée et génère de l'électricité.

Depuis le lancement du projet Autonotex en novembre 2015, le consortium a pour ambition, d'industrialiser et de lancer sur le marché le premier textile connecté et autonome énergétiquement, destiné à la fabrication de draps médicaux monitorant les patients et de sous-vêtements professionnels pour les militaires et les pompiers. L'évolution des vêtements de protection individuelle et draps médicaux permettront de les rendre réactifs, connectés, communiquant des informations corporelles à leur environnement. Une étude en association avec les pompiers de Paris et le CHR de Lille a été menée afin de répondre au mieux aux problèmes de sécurité, à la fois des professionnels et des patients.

Ainsi, le projet entend développer des dispositifs de couchage sécurisé pour les personnes atteintes de la maladie d'Alzheimer qui ajoutent de nouvelles fonctionnalités aux draps : améliorer le confort de sommeil de la personne désorientée, sécuriser son sommeil, faciliter le travail du personnel soignant, contrôler et valider la qualité du sommeil et alerter le personnel en cas d'anomalie, mesurer les paramètres préventifs de l'agitation des personnes et aider au suivi médical.

Pour les vêtements de protection individuels, dits EPI, le projet tend à développer les fonctionnalités suivantes : améliorer la sécurité des personnes en les informant de dangers divers, par exemple chaleur, radiation, obstacles, améliorer la communication entre les personnes, transmettre à d'autres personnes la mise en danger de l'individu et mesurer les données physiologiques telles que la température, transpiration et le taux de stress.

L'innovation essentielle du projet réside dans la nanoélectronique qui sera embarquée directement dans une fibre composite intelligente, associant des propriétés permettant l'acquisition et la transmission de données, mais aussi la génération d'énergie, garantissant ainsi, l'autonomie énergétique des textiles. Le projet Autonotex prévoit de faire évoluer les vêtements de protection individuelle et draps médicaux afin de les rendre réactifs, connectés, communiquant des informations corporelles à leur environnement.

Pour répondre à ces nombreux verrous, le projet Autonotex s'appuie sur un large consortium, présenté Figure 0-1, permettant la création d'une véritable filière du textile connecté en intégrant à la fois les acteurs classiques de la filière textile, mais aussi des électroniciens et des experts du traitement du signal.

Soutenu par la Banque Publique d'Investissement, le projet comprend 13 partenaires répartis de part et d'autre de la chaîne de valeur, Figure 0-2, avec cinq centres de recherches (ENSAIT, Mines Paris RELECOM, Mines Saint-Etienne, IEMN, Institut Mines TELECOM),

deux plateformes d'innovation et de transfert technologique (CETI, CANOE), trois grands groupes industriels (Mulliez-FLory, Eminence, Arkema) et trois PME innovantes (TDV Industries, Percall et Nicomatic).



Figure 0-1. Domaine d'application des différents partenaires du projet Autonotex



Figure 0-2. Chaine de valeur du projet AUTONOTEX du développement du composant à la production du vêtement

Afin de répondre à la problématique d'autonomie énergétique des textiles, le projet Autonotex tente d'utiliser une des énergies à disposition dans l'environnement : les mouvements et plus particulièrement les mouvements du corps humain. L'objectif est de capter l'énergie mécanique environnante dans le but de la transformer en énergie électrique : effet piézoélectrique direct.

En collaboration avec les partenaires du projet, les travaux de cette thèse se situent en amont du projet, c'est-à-dire, autour du développement des filaments piézoélectriques et des structures textiles résultantes. Le plan initial du projet vise à développer un filament tricomposant, composé du PVDF piézoélectrique et de deux couches de polymères conducteurs, placées en gaine et en cœur, jouant le rôle d'électrodes. Le laboratoire GEMTEX (Génie et matériaux textiles), dans lequel ces travaux de recherche ont été réalisés, est spécialisé dans le domaine de l'extrusion et du filage en voie fondue des polymères ainsi que leur fonctionnalisation à l'échelle pilote. Le laboratoire a participé aux différents lots de travail suivants :

- Lot 2 : Développement de compounds conducteurs et de polymère PVDF piézoélectrique
- Lot 3 : Filage en voie fondue à échelle pilote
  - Développement de fibres piézoélectriques à base de PVDF
  - Caractérisation physico-chimiques et mécaniques des multi-filaments
- Lot 4 : Conception de prototypes textiles avec intégration de fibres piézoélectriques conductrices

Dans un souci de mise à l'échelle industrielle, un second plan à l'échelle macroscopique a été créé en parallèle, afin de répondre plus rapidement à la demande énergétique des capteurs qui seront intégrés au textile. Mon sujet de thèse s'articule à présent autour de ces deux plans faisant parties des Lots 3 et 4 :

- Plan à l'échelle microscopique : Développement d'un filament tri-composant piézoélectrique
- Plan à l'échelle macroscopique : Développement d'un dispositif piézoélectrique à base de textile

Ainsi ce mémoire rendra compte en plus de la partie filage et optimisation du caractère piézoélectrique du polymère, de résultats concernant la génération d'énergie piézoélectrique suite à la mise en forme de structures textiles tissées et tricotées.

Ce manuscrit de thèse est divisé en cinq chapitres. Le Chapitre A. est consacré à l'état de l'art. Premièrement, nous y ferons une présentation des smart textiles basés sur la récupération d'énergie perdue. Ensuite, le principe de la piézoélectricité, une des voies pour la récupération d'énergie électrique, sera détaillé avec pour cible la piézoélectricité du polymère polyfluorure de vinylidène (PVDF). Enfin, une dernière partie décrira les déclinaisons des dispositifs piézoélectriques en commençant par les structures flexibles jusqu'aux textiles.

Le Chapitre B. concerne la description des mises en œuvre des filaments monocomposants et multicomposants ainsi que les techniques de caractérisation expérimentales (mécanique, électrique, morphologique, etc.) qui seront utilisées tout au long de ce mémoire.

Le Chapitre C. se concentre essentiellement sur l'optimisation du caractère piézoélectrique du PVDF lors du procédé de filage en voie fondue, par le développement de sa phase cristalline  $\beta$  à l'origine de cette propriété. Une première étude de la structure cristalline du polymère est étudiée avec différents procédés permettant de comparer les méthodes et les résultats. Une seconde étude porte sur l'analyse *in-situ* au cours du procédé de filage de l'évolution des phases cristallines.

Le Chapitre D. décrit l'étude menée autour de la mise en œuvre de l'étoffe piézoélectrique à partir du filament de PVDF optimisé lors de l'étude présentée au Chapitre C, soit à l'échelle macroscopique. Les étapes de réalisation des étoffes textiles ainsi que la polarisation et enfin les mesures de l'effet piézoélectrique sont décrits. Nous proposons dans une dernière partie, un exemple d'ajout d'électrodes à la surface du textile permettant ainsi de créer un dispositif piézoélectrique autonome.

Enfin, le Chapitre E. est dédié à l'étude du plan microscopique, soit les prémisses du développement d'une fibre tricomposante piézoélectrique. Cette seconde solution microscopique vise à produire une fibre contenant à la fois le matériau piézoélectrique et également les couches d'électrodes conductrices.

Ce rapport s'achève sur une conclusion générale portée sur le sujet de recherche et le projet Autonotex.

# **Bibliographie Introduction**

- [1] Starner T 1996 Human-powered wearable computing *IBM Syst. J.* **35** 618–29
- [2] Kawai H 1969 The Piezoelectricity of Poly (vinylidene Fluoride) Jpn. J. Appl. Phys. 8 975–6
- [3] Kymissis J, Kendall C J, Paradiso J A and Gershenfeld N 1998 Parasitic Power Harvesting in Shoes *IEEE* 132–9
- [4] Shenck N S and Paradiso J A 2001 Energy scavenging with shoe-mounted piezoelectrics *IEEE* 30–42
- [5] Rocha J G, Goncalves L M, Rocha P F, Silva M P and Lanceros-méndez S 2009 Energy Harvesting from piezoelectric materials fully integrated in footwear *IEEE*
- [6] Häsler E, Stein L and Harbauer G 1984 Implantable physiological power supply with PVDF film *Ferroelectrics* **60** 277–82

# Chapitre A. État de l'art

| Chapitre A | . État de l'art  | 19 |
|------------|--|----|
| Préambu    | ıle  |    |
| Partie 1.  | Smart Textiles et récupération de l'énergie environnante |    |
| I. Géi     | néralités  |    |
| II. Lui    | mière et effet photovoltaïque                            |    |
| III. Cha   | aleur  |    |
| III. 1.    | Thermoélectricité  |    |
| III. 2.    | Pyroélectricité  |    |
| IV. Mo     | puvements  |    |
| IV. 1.     | Triboélectricité   |    |
| IV. 2.     | Piézoélectricité   |    |
| V. Co      | nclusion   |    |
|            |  |    |
| Partie 2.  | Piézoélectricité du PVDF                                 |    |
| I. Géi     | néralité sur la propriété de piézoélectricité            |    |
| I. 1.      | Définition et historique                                 |    |
| I. 2.      | Explications et conditions de la piézoélectricité        |    |
| I. 3.      | Ferroélectricité   |    |
| I. 4.      | Classe de matériaux piézoélectriques                     |    |
| I. 5.      | Grandeur piézoélectrique et comparaison des matériaux    |    |
| II. Étu    | de d'un polymère piézoélectrique : le PVDF               |    |
| II. 1.     | Caractéristiques générales du PVDF                       |    |
| II. 2.     | Polymorphisme du PVDF                                    |    |
| II. 2      | 2. 1. Phases cristallines                                |    |
| II. 2      | 2. 2. Caractérisation des phases cristallines            |    |
| III. An    | nélioration des propriétés piézoélectriques du PVDF      |    |
| III. 1.    | Étirage uniaxial   |    |
| III.       | 1. 1. Littérature  |    |
| III.       | 1. 2. Mécanisme de déformation                           |    |
| III. 2.    | Post-cuisson   |    |
| III. 3.    | Ajout de charges   |    |
| III. 4.    | Mélange de polymères                                     |    |
| IV. Pol    | arisation du PVDF  |    |
| IV. 1.     | Généralités  |    |
| IV. 2.     | Type de polarisation                                     |    |

\_

# Chapitre A. État de l'Art —

|    | IV. 2. 1. | Méthode par contact | 56 |
|----|-----------|---------------------|----|
|    | IV. 2. 2. | Méthode Corona      | 57 |
| V. | Conclusi  | on                  | 58 |

# Partie 3.Évolution des dispositifs piézoélectriques : des structures flexibles auxtextiles59

| I. Matériaux et structures                               |    |
|--|----|
| I. 1. Composites piézoélectriques                        |    |
| I. 1. 1. Composites à base de film                       |    |
| I. 1. 2. Composites à base de fibre                      | 61 |
| I. 1. 3. Composites à base de ruban                      |    |
| I. 1. 4. Composites à base de nanofils                   |    |
| I. 2. Structure textile                                  |    |
| I. 2. 1. À l'échelle du filament                         |    |
| I. 2. 2. À l'échelle de l'étoffe textile                 |    |
| II. Différentes stratégies d'intégration des électrodes  |    |
| II. 1. Electrodes digitées                               |    |
| II. 2. Dépôt et enduction                                |    |
| II. 3. Multicouches                                      |    |
| II. 4. Filage de filaments bicomposants et tricomposants |    |
| II. 5. Intégration de fils conducteurs                   |    |
| III. Conclusion  | 74 |
|  |    |

| Conclusion chapitre A | 76 |
|-----------------------|----|
| Bibliographie A       | 77 |

# Préambule

Le premier chapitre de ce manuscrit présente l'état de l'art en trois grandes parties. Une première résume les nouvelles générations de smart textiles basées sur la récupération d'énergies renouvelables, « energy harvesting », bornées aux sources d'énergie disponibles « intrinsèquement », c'est-à-dire hors activités industrielles (énergie WIFI...). Ces énergies à disposition dans l'environnement de façon renouvelable sont encore peu exploitées pour la création d'électricité. La deuxième partie porte sur le phénomène de piézoélectricité et principalement celui lié à un polymère en particulier, à savoir le polyfluorure de vinylidène (PVDF). Les propriétés de piézoélectricité de ce dernier ainsi que l'optimisation de ce caractère sont exposées. Un état de l'art ciblé sur les matériaux piézoélectriques flexibles est finalement proposé dans une dernière partie.

# Partie 1. Smart Textiles et récupération de l'énergie environnante

# I. Généralités

Les smart textiles révolutionnent depuis quelques années les concepts du textile en s'alliant aux nouveaux matériaux. En plus de leurs fonctions traditionnelles, ces derniers sont ainsi capables, entre autres, de détecter des stimuli environnementaux, d'évaluer, de réagir et de s'adapter aux conditions. Pour y parvenir, le développement de sources d'énergie légères et flexibles est un défi et un besoin majeur tant une partie de ces nouveaux textiles recourent à de l'électronique portable. L'utilisation des batteries traditionnelles rigides comme source d'énergie reste un frein important dans le progrès de la miniaturisation de l'e-textile. Par conséquent, en plus d'améliorer la flexibilité des solutions de stockage, une solution alternative et/ou complémentaire réside dans l'intégration de dispositifs portables de récupération d'énergie afin de concevoir des systèmes autonomes. De nombreux laboratoires s'intéressent ainsi aux sources abondantes que sont les énergies renouvelables.

Les alternatives pour faire face à la dépendance énergétique se multiplient et les recherches liées à la récupération d'énergie environnante connaissent un intérêt croissant. Les études se tournent depuis quelques années vers l'alliance de la production d'énergie et du respect de l'environnement. Des voies se développent, par exemple les énergies accessibles dans l'environnement et perdues ou non utilisées telles que l'énergie thermique, mécanique ou solaire. Depuis quelques années, le développement des générateurs porte sur ces nouveaux modèles de production. Un générateur est une technologie permettant de produire de l'énergie électrique par un changement physique à partir d'une autre forme d'énergie, par exemple de

# Chapitre A. État de l'Art

type mécanique ou encore thermique. Différents stimuli externes peuvent être listés tels que la pression, les vibrations, la température, la luminosité, les mouvements...

L'innovation textile s'inscrit alors pleinement dans ce nouveau contexte favorable à l'exploitation des énergies renouvelables, par la conjugaison de la création d'énergie et des propriétés de flexibilité du textile. Le textile joue donc un rôle majeur dans ces avancées et se développe en parallèle des matériaux intelligents, afin de fournir des systèmes autonomes.

Dans la suite de cette première partie, un état de l'art des textiles intelligents récupérateurs d'énergie disponible environnante est proposé. Les avancées prometteuses ainsi que les avantages et limites sont discutés.

# II. Lumière et effet photovoltaïque

Depuis sa découverte en 1839 par Antoine-César Becquerel, les systèmes exploitant l'effet photovoltaïque ont connu de nombreuses améliorations, fruits des travaux de plusieurs laboratoires de recherche. En effet, la première cellule solaire photovoltaïque est développée dans les années 1950 par les laboratoires BELL et est testée principalement dans le domaine aérospatial. Plus de vingt années seront nécessaires pour optimiser le rendement des cellules ainsi que leur coût de fabrication dans le but de commencer les essais au niveau industriel.

L'effet photovoltaïque utilisé dans les cellules solaires permet de convertir directement l'énergie du rayonnement solaire en électricité par le biais de la production et du transport, dans un matériau semi-conducteur, de charges électriques positives et négatives. Lorsqu'un matériau semi-conducteur est exposé à la lumière du soleil, les photons constituant la lumière interagissent avec les atomes exposés au rayonnement. Le matériau semi-conducteur le plus communément utilisé est le silicium. Lorsque les cellules photovoltaïques sont exposées à la lumière, les électrons du silicium passent d'un atome à un autre. Dans le but d'obtenir deux zones dans le semi-conducteur, le silicium est dopé : une zone est en surplus d'électrons et l'autre en déficit. Localement, les électrons en excès grâce au dopage négatif vont alors diffuser dans la partie positive, initialement en défaut d'électrons. Une différence de potentiel apparaît entre la zone chargée positivement et la zone chargée négativement. Ainsi, par le même principe qu'une pile, une tension électrique est créée permettant la circulation des électrons et la création d'un courant électrique.

Bien que les cellules photovoltaïques à base de silicium présentent les rendements les plus élevés (rendement allant typiquement de 12 à 20 %), leur purification et leur traitement conduisent à des coûts de fabrication élevés et génèrent des taux de pollution importants. Ces deux principaux freins ne permettent pas de réduire le coût du kilowattheure produit et ralentissent le développement du photovoltaïque pour de petits systèmes. Dans cette optique, des nouvelles générations [1] de solutions innovantes se développent, utilisant d'autres matériaux pouvant jouer le rôle de semi-conducteurs, par exemple les cellules solaires à pigment.

À partir de 1991, Michael Grätzel [2,3] développe les cellules solaires à pigment photosensible (dye-sensitized solar cells, DSSCs) dont le fonctionnement s'inspire de la photosynthèse des plantes. La lumière du soleil est absorbée par un pigment photosensible, appelé « dye », déposé à la surface de nanoparticules jouant le rôle de semi-conducteur comme le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>), ou encore l'oxyde de zinc (ZnO). Ces nanoparticules baignent dans un électrolyte, généralement une solution d'ions iodure et triiodure (I<sup>-</sup>/ I<sup>3-</sup>), assurant la conduction jusqu'aux électrodes. Le colorant dye, adsorbé à la surface du TiO<sub>2</sub>, absorbe l'énergie des photons qui le fait passer d'un état électronique neutre à un état excité. La relaxation se fait par transfert de l'électron excité à la bande de conduction du dioxyde de titane. Les électrons ainsi injectés traversent la fine couche de TiO<sub>2</sub> jusqu'à une électrode, l'anode, et circulent dans un circuit électrique externe.

Les cellules à colorant présentent des points forts en concordance avec les techniques du textile, tels que des cellules souples et légères, un aspect esthétique et une stabilité des performances au cours du temps. Les cellules photovoltaïques flexibles [4,5] déjà utilisées dans les domaines militaires, du bâtiment ou automobiles ont conduit les laboratoires à travailler sur l'incorporation de cellules flexibles dans les textiles techniques de demain.

Pour aller plus loin dans l'architecture textile, les cellules photovoltaïques sont structurées sous forme de structures unidirectionnelles (1D). Deux principales architectures de cellules solaires existent dans la littérature : les structures coaxiales et torsadées [6]. Dans le premier cas, un matériau photosensible est placé en sandwich entre deux couches d'électrodes, comme présenté Figure A-1a, permettant un maximum de puissance électrique de 0,8 mW/cm<sup>2</sup> [7]. Dans le cas de l'architecture torsadée schématisée Figure A-1b , le matériau photosensible est enduit d'une électrode puis torsadé avec une autre électrode sous forme de fibre [8]. Ces cellules photovoltaïques organiques miniatures peuvent alors être incorporées dans les structures textiles et délivrer une tension de 0,50 V et une densité de courant de 6,48 mA/cm<sup>2</sup>, pour un rendement de 1,31 %.

En 2013, Fu et *al.* [9] proposent un nouveau type de fibre intégrant des DSSC, électrodes en fils d'acier et des super-condensateurs, qui peuvent être utilisés pour la conversation et le stockage de l'énergie et permettant de récupérer une puissance de 2,7 mW/cm<sup>2</sup>, pour un rendement de 2,1 %.



Figure A-1. Cellule photovoltaïque sous forme de fibre (a) gainée [7], (b) torsadée [8] et (c) Fabrication d'un textile photovoltaïque à base de fibre NTC et de titane [10]

## Chapitre A. État de l'Art

La Figure A-1c illustre l'étude de Pan et *al.* [10] qui utilisent l'architecture tissée pour créer un textile photovoltaïque. Deux électrodes tissées, constituées l'une en fibres de nanotubes de carbone (NTC) et l'autre en fils métallique et TiO<sub>2</sub>, d'un diamètre d'environ 130  $\mu$ m. Les deux électrodes couplées au DSSC sont empilées. Le textile ainsi développé présente un rendement de conversion d'énergie jusqu'à 3,67 %. La puissance délivrée lors de la flexion du textile est de 1,65 mW/cm<sup>2</sup>.

L'énergie lumineuse est indispensable pour la production d'énergie photovoltaïque. À cause de l'imprévisibilité de la disponibilité de cette source, l'effet photovoltaïque est souvent couplé à un second, tel que l'effet triboélectrique [11], afin de créer des systèmes d'alimentation électrique flexibles fiables.

En somme, le développement du photovoltaïque à l'échelle du textile reste complexe et l'efficacité de telles cellules sous forme de fibre s'avère peu compétitive face aux cellules photovoltaïques flexibles. Le rendement des cellules flexibles, compris entre 7 et 13 % en moyenne [12], reste largement supérieur au rendement des cellules sous forme de fibre (le rendement moyen des références présentées dans cette partie est de 2,5 %, d'après le récapitulatif des résultats présenté en Tableau A-1). En termes de conversion, le textile photovoltaïque peut difficilement rivaliser avec les cellules photovoltaïques rigides mais garde la particularité d'être nomade et plus flexible.

Tableau A-1. Récapitulatif des smart textiles photovoltaïques cités

| Structures           | Réponse électrique                      | Rendements | Références |
|----------------------|---|------------|------------|
| Structure coaxiale   | 0,8 mW/cm <sup>2</sup>                  | -          | [7]        |
| Structure torsadée   | $0,50 \text{ V} - 6,48 \text{ mA/cm}^2$ | 1,31 %     | [8]        |
| Fibre multistructure | 2,7 mW/cm <sup>2</sup>                  | 2,1 %      | [9]        |
| Assemblage tissu     | 1,65 mW/cm <sup>2</sup>                 | 3,67 %     | [10]       |

# III. Chaleur

# III. 1. Thermoélectricité

Le couplage entre les phénomènes électriques et thermiques (effet thermoélectrique) a été découvert par Thomas Yohann Seebeck en 1822. En présence d'une variation de température, les charges dans les matériaux thermoélectriques se diffusent d'une extrémité à l'autre, de la zone chaude à la zone froide, induisant un potentiel électrochimique à l'intérieur du matériau, et provoquant un courant électrique. Le champ électrique généré sera proportionnel à la différence de température, c'est-à-dire au gradient de température, appelé le coefficient Seebeck. Les gradients de température sont alors convertis en énergie électrique.

Dans l'électronique portable, les générateurs thermoélectriques à base de fibre TENG ou TEG (Thermoelectric NanoGenerator ou Thermoelectric Generator), permettent de récupérer la chaleur et la convertir en une source d'énergie électrique. Puisque la différence de chaleur est

une source constante, abondante et pratique, plusieurs études se portent sur cette récupération d'énergie perdue, en exploitant par exemple la chaleur corporelle. La nécessité d'obtenir des générateurs portables a conduit les études vers le textile, élément en contact constant avec le corps humain et une zone externe. Le défi est de taille puisqu'il est nécessaire d'obtenir suffisamment d'énergie thermique à partir d'une petite zone de contact sur la peau afin d'alimenter les générateurs thermoélectriques.

Dans cette optique, Kim et *al.* [13] décrivent un TEG portable utilisant une combinaison de tissu et de thermocouples imprimés qui peuvent être facilement intégrés dans les vêtements pour récolter de l'énergie à basse température. La puissance du TEG générée par la température corporelle d'un homme en mouvement à température ambiante est de 5,4 nW/cm<sup>2</sup> et dix-huit fois supérieur lorsque les mouvements sont réalisés à basse température (5°C).

Pour étudier la pertinence de la thermoélectricité dans les générateurs corporels, Du et *al.* [14] ont étudié un TEG à base de textile sur sa durée de fonctionnement. Le TEG ainsi proposé est un tissu polyester enduit du mélange de polymère Poly (3,4-éthylènedioxythiophène) Polystyrène Sulfonate) (PEDOT:PSS), proposé Figure A-2a et connecté grâce à des fils d'argent. Plusieurs essais de capacité de traitement, d'imperméabilité et de flexibilité ont été réalisés. En associant plusieurs bandes de tissus thermoélectriques, la puissance de sortie électrique maximale obtenue est de 12,29 nW pour un écart de température de 75,2°C, réduisant les perspectives d'utilisation à quelques applications de niche.

Wu et *al.* [15] développent un revêtement thermoélectrique à base de polyuréthane, de PEDOT:PSS et de nanotubes de carbone (NTC). Le revêtement est par la suite déposé sur des filaments textiles de types polyester ou fibre de coton. Le coefficient Seebeck peut atteindre 10  $\mu$ V/K résultant d'un facteur de puissance de 1,41  $\mu$ W/m/K<sup>2</sup>. Les fils enduits peuvent donc être utilisés comme générateurs thermoélectriques dans une structure textile efficace. En 2017, la même équipe développe un tissu tridimensionnel (3D) où des fils thermoélectriques à base de matériaux organiques ont été insérés dans l'épaisseur. Le prototype est fabriqué et testé sur un bras comme présenté Figure A-2b [16]. Le tissu TEG comprenant 10 couples de fils thermoélectriques ne génère qu'une puissance de sortie de 70 pW/cm<sup>2</sup> lors d'une variation de température de 66°C.



Figure A-2. (a) Image microscopique et numérique du tissu thermoélectrique [14], (b) Démonstration du TEG thermoélectrique en tissu 3D grâce à la chaleur corporelle [16]

# Chapitre A. État de l'Art

Afin de démontrer l'importance de la conception des textiles comprenant des fils thermoélectriques, Lee et *al.* [17] ont étudié deux structures de tricots et un tissu comprenant des TENG. Après comparaison des puissances récupérées dans l'épaisseur, il est possible de générer jusqu'à 85,6 mW/cm<sup>2</sup> pour une différence de température maximale de 200°C grâce à un tissu de type toile. La puissance thermoélectrique de sortie générée par une toile est plus de six fois supérieure à celles générées par des tricots de types côte 1x1 et point mousse.

L'effet thermoélectrique est aujourd'hui principalement testé dans les premières couches de vêtements, permettant d'améliorer le contact entre les TEG et la peau humaine, tel que les vêtements dédiés au sport [13,14]. Malgré cela, le faible taux de conversion de l'énergie, récapitulé Tableau A-2, par rapport à l'effet photovoltaïque par exemple et l'exigence d'une source de chaleur constante, limitent la progression de la technologie et les possibilités d'application. Obtenir assez d'énergie thermique à partir d'une petite zone sur la peau reste un défi majeur.

| Tableau A-2. Récapitulatif des smart textiles thermoélectriques cités |
|---|
|---|

| Structures                                   | Réponse électrique       | Conditions de mesures                        | Références |
|--|--------------------------|--|------------|
| Tissu et thermocouples<br>imprimés           | 5,4 nW/cm <sup>2</sup>   | Température corporelle<br>homme en mouvement | [13]       |
| Tissu et enduction                           | 12,29 nW                 | $\Delta T = 75,2^{\circ}C$                   | [14]       |
| Filament et enduction                        | 1,41 µW/m/K <sup>2</sup> | -  | [15]       |
| Tissu 3D                                     | 70 pW/cm <sup>2</sup>    | $\Delta T = 66^{\circ}C$                     | [16]       |
| Tissu et insertion fils<br>thermoélectriques | 85,6 mW/cm <sup>2</sup>  | $\Delta T = 200^{\circ}C$                    | [17]       |

# III. 2. Pyroélectricité

L'effet pyroélectrique est observé lorsqu'un matériau pyroélectrique est soumis à une variation de température par rapport à un état de repos. La variation de la température conduit à une variation de polarisation électrique créant une différence de potentiel temporaire. La variation peut générer un courant électrique. Les matériaux pyroélectriques sont à mettre en relation avec les matériaux piézoélectriques. En effet, le phénomène pyroélectrique est un sous-ensemble de l'effet piézoélectrique, décrit ultérieurement.

Aujourd'hui, ce phénomène est principalement utilisé dans certains détecteurs infrarouges, comme les systèmes d'alarme. Peu d'articles scientifiques traitent l'effet pyroélectrique des textiles. Néanmoins, les principaux matériaux utilisés dans les études suivantes sont les mêmes que pour la propriété de piézoélectricité, ce qui permettrait d'étendre les études aux textiles.

Lee et *al.* [18] ont développé une structure flexible et extensible ayant des propriétés de pyroélectricité et de piézoélectricité, présentée en Figure A-3. Le polymère répondant à ces deux propriétés est le Poly (Vinylidène Trifluoroéthylène) (PVDF-TrFE), un copolymère du

PVDF. Il est placé en sandwich entre deux couches conductrices imposant également le caractère étirable et flexible de la structure.



Figure A-3. Illustration schématique d'un générateur pyroélectrique et piézoélectrique hyper extensible [18]

Des mesures sous refroidissement ont permis de mesurer une tension de sortie due à la pyroélectricité de 0,4 V, bien que l'effet piézoélectrique de cette même structure permette une tension de sortie de 1,4 V. Un autre film pyroélectrique extensible a été développé [19] à partir du PVDF délivrant une énergie de 66,9  $\mu$ J/cm<sup>3</sup>/cycle lors d'une oscillation de température de 2,8°C. En 2017, une équipe de chercheurs a développé un film pyroélectrique placé sur un masque de protection [20]. Grâce à la fluctuation de température induite par la respiration humaine, une tension de sortie de 34 mV/mm<sup>2</sup> et 0,2  $\mu$ A/cm<sup>2</sup> (0,7  $\mu$ W/cm<sup>2</sup>) est mesurée lors d'un essai réalisé sous 5°C de température extérieure.

Récemment, un non-tissé autoalimenté à base de PVDF a été développé par You et *al.* [21], récoltant à la fois l'énergie thermique et mécanique, grâce aux effets pyroélectriques et piézoélectriques. Des couches nontissées de PEDOT:PSS et de NTC permettent la conductivité du multicouche, exposé en Figure A-4. Des mesures de tensions ont été réalisées en imposant un gradient thermique à la structure.



Figure A-4. Schéma d'un non-tissé multicouche pyroélectrique et piézoélectrique [21]

Lors d'une variation brutale de température de 40°C à 46°C, une puissance de 0,78 pW/cm<sup>2</sup> est générée par pyroélectricité. Le générateur a été testé par intégration dans une semelle de chaussure intérieure ainsi que sur un coude. Les résultats en tension sont principalement dus à l'effet piézoélectrique.

# Chapitre A. État de l'Art

Bien qu'associée à l'effet piézoélectrique, la propriété de pyroélectricité est encore peu étudiée dans les smart textiles. Les références présentées ci-dessus et résumées dans le Tableau A-3, montrent des rendements faibles en énergie des structures flexibles multicouches, ce qui ne permet pas d'envisager le passage à l'utilisation dans les textiles.

| Structures       | Réponse électrique           | Conditions de mesures      | Références |
|------------------|------------------------------|----------------------------|------------|
| Hyper extensible | 0,4 V                        | Sous refroidissement       | [18]       |
| Film             | 66,9 $\mu$ J/cm <sup>3</sup> | $\Delta T = 2,8^{\circ}C$  | [19]       |
|                  |                              | Variation de température   |            |
| Film             | 0,7 μW/cm <sup>2</sup>       | induite par la respiration | [20]       |
|                  |                              | humaine                    |            |
| Non-tissé        | 0,78 pW/cm <sup>2</sup>      | $\Delta T = 6^{\circ}C$    | [21]       |

Tableau A-3. Récapitulatif des smart textiles pyroélectriques cités

# **IV.** Mouvements

# IV. 1. Triboélectricité

Les phénomènes d'électrisation sont visibles dans la vie quotidienne et sont la manifestation de charges électriques qui apparaissent par frottement ou contact d'un matériau isolant avec un matériau conducteur. Lorsque ces deux matériaux sont en contact intime, ils partagent leurs électrons situés en surface. Lors de ce contact et en fonction de la nature des matériaux, il peut y avoir transfert de charges aboutissant, par séparation, à l'obtention de deux matériaux chargés, l'un positivement et l'autre négativement. La perte et le gain de ces électrons créent un déséquilibre de charges négatives et positives à la surface de chaque matériau.

Plusieurs facteurs entrent en compte du fait de la polarité des charges. De nombreux classements de matériaux en fonction de leur caractère triboélectrique ont été répertoriés depuis, par exemple celui présenté Figure A-5 et proposé par Smith [22] en 1988. Cette propriété intéresse particulièrement les chercheurs pour la création de nanogénérateurs. Depuis le premier article sur ces nouveaux NanoGénérateurs TriboElectrique (TENG) flexibles publié par Fan et *al.* en 2012 [23], de nombreux laboratoires ont cherché à structurer les TENGs sous forme de fibres textiles [24–27].

Zhou et *al.* [28] développent par exemple un tissu triboélectrique grâce à des mèches de polyamide (PA) et de polyester, agissant comme surfaces triboélectriques et recouvertes d'argent. Lors de la déformation de la structure à une vitesse de 0,2 m/s, la puissance de sortie mesurée est de 0,24  $\mu$ W/cm<sup>2</sup>. Suivant le même principe, Pu et *al.* [29] ont étudié en 2015 le TENG comme technologie de récupération d'énergie grâce à des fils de polyester transformés en conducteurs par un revêtement autocatalytique d'un film de nickel. Lors de la séparation par contact vertical des deux TENGs tissés, illustrée Figure A-6, la puissance générée est de 7  $\mu$ W/cm<sup>2</sup>. Dans la suite de l'étude, ces tissus TENGs ont été testés sur le corps humain à des endroits stratégiques de frottements, par exemple sous le bras au niveau du coude ou sous le pied.



Figure A-5. Classement de certains matériaux textiles selon leur caractère triboélectrique [22]

Dong et *al.* [30] présentent un nanogénérateur triboélectrique combiné dans une structure tissée 3D présentant des résultats optimisés par rapport aux structures triboélectriques bidimensionnelles (2D). Le fil gainé pour la récupération d'énergie a un diamètre de 3,5 mm. La puissance mesurée lors d'une séparation par contact à une fréquence de 3 Hz est de  $0,1 \,\mu\text{W/cm}^2$ .



Figure A-6. Illustration schématique du mécanisme de travail par contact des TENGs [29]

D'autres applications ont été développées à partir des systèmes hybrides. Basé sur le couplage de l'énergie solaire et de la triboélectricité, Wen et *al.* [11] ont prototypé en 2016 un tissu, présenté Figure A-7a, à base de fibres d'un diamètre d'environ 200 µm, capables de générer de l'électricité à partir de la lumière ambiante mais également de l'énergie mécanique délivrée grâce aux frottements des mouvements humains. Les deux énergies sont récoltées et transférées dans un condensateur. La propriété triboélectrique de la fibre peut tirer parti des mouvements humains, pendant un jogging par exemple, pour fournir un courant de sortie allant jusqu'à 0,91 mA. La cellule photovoltaïque permet d'obtenir 11,92 mA/cm<sup>2</sup> et 0,74 V de tension de sortie sur une longueur de fibre de 10 cm.



Figure A-7. Textiles hybrides photovoltaïques et triboélectriques (a) [11] et (b) [31]

La même année, Chen et *al.* [31] proposent un tissu hybride composé de cellules photovoltaïques et de TENG. La photo de ce tissu hybride est proposée en Figure A-7b. Les cellules solaires sont fabriquées à partir de fibres polymères puis tissées avec des nanogénérateurs triboélectriques. L'énergie récoltée simultanément grâce à l'ensoleillement ambiant et les mouvements humains est de l'ordre de 40  $\mu$ W/cm<sup>2</sup>.

Aujourd'hui, les nombreux essais de triboélectricité en laboratoire, résumés en Tableau A-4 ont pour le moment permis l'alimentation de dispositifs tels que des diodes électroluminescentes (LED) ou télécommandes et peuvent permettre de monitorer en permanence les signaux du corps humain [11,26,30]. Des études pour des dispositifs plus importants sont en cours, telles que la récupération de l'énergie océanique par triboélectricité [32].

| Structures      | Réponse électrique      | Sollicitations                  | Références |
|-----------------|-------------------------|---------------------------------|------------|
| Tissu mèches    | 0,24 µW/cm <sup>2</sup> | Déformation vitesse 0,2 m/s     | [28]       |
| Fil revêtu film | $7 \ \mu W/cm^2$        | Séparation par contact vertical | [29]       |
| Tissage 3D      | $0,1 \ \mu W/cm^2$      | Séparation par contact          | [30]       |
| Fibre hybride   | 0,91 mA                 | Frottement jogging              | [11]       |
| Tissu hybride   | $40 \ \mu W/cm^2$       | Mouvement humain                | [31]       |

Tableau A-4. Récapitulatif des smart textiles triboélectriques cités

### IV. 2. Piézoélectricité

Depuis sa découverte par les frères Curie en 1880, la piézoélectricité et son effet direct, conversion de l'énergie mécanique en énergie électrique, est principalement étudié. Les matériaux piézoélectriques sont utilisés depuis de nombreuses années dans l'industrie grâce aux céramiques piézoélectriques. Ces dernières sont depuis longtemps employées comme actionneurs dans des applications (tête d'imprimante, haut-parleur, vibreur) demandant une faible puissance d'environ 20 W/cm<sup>2</sup>. Cependant, depuis les écrits de Kawai [33] en 1969 sur la piézoélectricité du PVDF, les matériaux flexibles piézoélectriques à base de polymère se

développent. Les études préliminaires réalisées sur des films piézoélectriques [34–36] ont servi de base pour le développement de structures textiles innovantes. En raison de facteurs tels que le coefficient de couplage électromécanique ou le prix, le PVDF et le polyamide 11 (PA11) sont communément utilisés pour la mise en œuvre de textiles piézoélectriques.

Depuis le début des années 2000, plusieurs laboratoires se sont lancés dans l'étude des textiles piézoélectriques, proposant des générateurs piézoélectriques sous forme de fibres ou de structures textiles. Les premières études se sont portées sur le développement de monofilaments 100 % polymère piézoélectrique, à l'instar de Vatansever et *al.* [37] qui développent en 2012 une fibre à partir de PA11, utilisé pour ses propriétés piézoélectriques, grâce à un processus continu. Des électrodes sont par la suite ajoutées afin de caractériser la propriété piézoélectrique résultante lors de test à l'impact. De ces travaux, une tension de 3,24 V est mesurée.

Suivant un principe équivalent, la même équipe [38] produit avec succès une fibre piézoélectrique flexible via un processus de production continu. Les différentes étapes du procédé sont effectuées en ligne permettant de réduire son coût et sa durée. Sim et *al.* [39] proposent une fibre piézoélectrique multimatériaux, d'un diamètre d'environ 420 µm, présentée Figure A-8a, comportant une couche piézoélectrique prise en sandwich entre deux électrodes. Une compression latérale de la fibre à 16 N/cm<sup>2</sup> permet d'atteindre une tension de sortie maximale de 2,6 V. Néanmoins, la méthode de production demandant de nombreuses étapes ainsi que l'utilisation d'un copolymère PVDF-TrFE rendent la fibre coûteuse et difficile à industrialiser.



Figure A-8. (a) Schéma générateur piézoélectrique flexible [39], (b) Schéma et photo du tissu filament/film piézoélectrique [40]

À partir de filaments piézoélectriques, plusieurs échelles de structures textiles sont proposées dans la littérature. Ainsi, Song et *al.* [41] développent un prototype tissé à partir de fils d'un diamètre de 3 mm et de bandes de films piézoélectriques PVDF, comme présenté Figure A-8b. Par déformation mécanique, la puissance maximale générée par le dispositif est de  $125 \,\mu\text{W/cm}^2$ .

#### Chapitre A. État de l'Art

La Figure A-9a présente une structure tissée piézoélectrique mêlant des multifilaments de PVDF, d'un diamètre compris entre 36 et 50  $\mu$ m, et des fils conducteurs en polyamide recouverts d'argent, développée par Magniez et *al.* [42] en 2013. Les tests à l'impact réalisés sous une fréquence de 1 Hz et une force de 70 N permettent de mesurer une tension de sortie de 6 V, représentant 55 mV/N. Soin et *al.* [43] développent une structure piézoélectrique 3D, présentée en Figure A-9b. Les filaments de PVDF, d'un diamètre moyen de 150  $\mu$ m, ont été tissés dans un tricot tridimensionnel (spacer) permettant de placer les filaments de PVDF piézoélectrique en sandwich entre des couches de polyamide revêtues d'argent agissant en tant qu'électrodes supérieure et inférieure. La structure finale permettant un mouvement plus important, accentue la réponse piézoélectrique permettant de générer une puissance lors d'une compression mécanique de 1,10  $\mu$ W/cm<sup>2</sup> à 5,10  $\mu$ W/cm<sup>2</sup> sous une pression de 2 N/cm<sup>2</sup>.



Figure A-9. Structures textiles piézoélectriques (a) Toile 2D PVDF/Ag Nylon [42], (b) Spacer 3D PVDF / Ag Nylon [43]

Les smart textiles piézoélectriques présentés dans cette sous-partie et récapitulés dans le Tableau A-5 ne rivalisent pas avec les puissances générées par les microsystèmes à base de céramiques piézoélectriques, mais trouvent des débouchés dans les générateurs textiles. Afin de passer de conditions expérimentales théoriques (modèles) à des essais représentatifs des sollicitations réellement exercées sur les structures, plusieurs études proposent des essais de placement des textiles piézoélectriques sur le corps humain aux endroits les plus stratégiques tels que le coude [44,45] ou encore le pied [21]. Cependant, la rapidité de mise en œuvre des polymères sous forme de filament ainsi que la flexibilité des structures textiles ouvrent les portes à la fabrication, par exemple de vêtements autonomes en électricité.

Tableau A-5. Récapitulatif des smart textiles piézoélectriques cités

| Structures                     | Réponse électrique             | Sollicitations        | Références |
|--------------------------------|--------------------------------|-----------------------|------------|
| Fibre PA11                     | 3,24 V                         | Test à l'impact       | [37]       |
| Fibre multimatériaux           | 2,6 V                          | Compression latérale  | [39]       |
| Tissu filament/film            | 125 µW/cm <sup>2</sup>         | Déformation mécanique | [41]       |
| Tissu PVDF/fils<br>conducteurs | 6 V                            | Test à l'impact       | [42]       |
| Spacer                         | 1,10 à 5,10 μW/cm <sup>2</sup> | Compression           | [43]       |

# V. Conclusion

Les composants électroniques à base de textile suscitent depuis quelques années un intérêt croissant dans les domaines de la technologie et de la nanotechnologie portable. Cet intérêt est spécifiquement motivé par les propriétés de flexibilité, de résistance et de portabilité des textiles.

Les propriétés de récupération d'énergie dans les smart textiles proposées dans cette première partie de chapitre ont été classées, en Figure A-10, en fonction de leur TRL (Technological Readiness Level) et de la puissance de sortie générée. Les indices TRL représentent une échelle d'évaluation du degré de maturité atteint par une technologie. Cette échelle est décrite en Figure A-11. Les neuf niveaux décrivent la maturité de l'innovation, de l'idée (TRL = 1) à la mise sur le marché (TRL = 9).

Malgré le large spectre des sources d'énergie ambiante, renouvelable exposées précédemment, un classement en trois catégories de TRL (1-3, 4-6, 7-9) est proposé Figure A-10 :

- L'effet photovoltaïque (TRL = 8) et l'effet piézoélectrique (TRL = 7), dont le système est achevé et/ou en cours de qualification par des tests et des démonstrations. Grâce aux cellules solaires à colorant, l'effet photovoltaïque propose le plus grand potentiel d'utilisation dans l'électronique portable. La puissance générée par un textile photovoltaïque est 10<sup>3</sup> fois plus importante que celle produite par d'autres effets électriques. Dans le cas de l'effet piézoélectrique, bien que la puissance générée soit moindre, les essais bénéficient d'une étude plus approfondie sur le développement de méthodes de fabrication pour une production à grande échelle.
- L'effet thermoélectrique et triboélectrique (TRL = 6), dont les prototypes sont en phase d'essai dans un environnement opérationnel ou représentatif. Ces deux propriétés peuvent être classées relativement au même échelon. Les principales études rapportent des essais sur le corps humain, à échelle laboratoire, que ce soit grâce aux mouvements ou à la chaleur.
- L'effet pyroélectrique (TRL = 3), dont la recherche et les démonstrations dans les smart textiles sont en cours de faisabilité. Malgré des essais sur des structures flexibles, le faible rendement aujourd'hui produit serait diminué par passage à l'échelle de la fibre.

Bien que des améliorations notables sur l'optimisation de l'efficacité aient été obtenues depuis les débuts des smart textiles, des défis supplémentaires restent à relever pour améliorer l'efficacité de ces nouveaux générateurs. Aujourd'hui, les équipes tentent principalement d'augmenter la tension et la puissance de sortie des générateurs, en optimisant les procédés de fabrication. Par exemple, des études proposent d'augmenter le nombre de filaments thermoélectriques en contact avec les parties chaudes du corps humain, ou encore les filaments piézoélectriques sollicités par les mouvements afin de générer une puissance plus importante.



Figure A-10. Diagramme du classement des énergies renouvelables dans les smart textiles en fonction de la puissance délivrée et du niveau de TRL dans les applications smart textiles





D'autres verrous liés aux textiles restent à lever, par exemple le diamètre des fibres. La grande majorité des filaments développés pour l'exploitation des énergies renouvelables ont un diamètre moyen de 300 µm. Pour comparatif, le diamètre d'une fibre de laine est compris entre 10 et 80 µm. Ces diamètres importants peuvent être utiles dans certains domaines d'application, cependant des étapes supplémentaires sont nécessaires afin de transférer cette nouvelle générateur aux textiles du quotidien, confortables et flexibles. Le cycle de vie des produits est une autre problématique peu soulevée dans les smart textiles. Peu d'essais sur la durée de vie des prototypes ont été réalisés. Le nettoyage et l'entretien d'un textile multifonctionnel sont des aspects cruciaux à prendre davantage en compte dans les études de vieillissement [46].

Compte tenu des objectifs de développement de sous-vêtements EPI (Équipement de Protection Individuelle) et de draps médicaux pour les mesures d'agitation, le projet Autonotex est basé sur l'exploitation du phénomène de piézoélectricité. Cet effet repose sur l'usage des autres propriétés de par ses avancées majeures en matière d'intégration dans les matières textiles. Par exemple, beaucoup de références présentées ci-avant exposent des filaments d'un diamètre allant de 3,5 mm à 100 µm, des valeurs trop grandes dans le domaine de l'habillement. Seules les avancées dans le domaine des textiles piézoélectriques proposent des diamètres compatibles avec des applications spécifiquement textiles.

Dans le but de concevoir des textiles intelligents gardant un maximum de confort tout en récupérant l'énergie du corps humain, l'effet piézoélectrique a été choisi pour répondre à ces nombreux besoins. La suite de ce manuscrit porte sur cette propriété et plus particulièrement celle du polymère PVDF, proposé précédemment par d'autres auteurs.

# Partie 2. Piézoélectricité du PVDF

# I. Généralité sur la propriété de piézoélectricité

# I. 1. Définition et historique

La piézoélectricité existe selon deux effets, dits direct et inverse. Lors du premier, les matériaux piézoélectriques contraints à un mouvement mécanique génèrent une charge électrique. Réciproquement, de par l'effet piézoélectrique inverse, les matériaux soumis à un champ électrique ont la capacité de se déformer.

Les débuts des recherches sur la piézoélectricité sont dus à René Just Haüy au milieu du XIXème siècle et la découverte de ce qu'il appelle « l'électricité de pression ». Il observe l'apparition d'électricité lors de la compression du cristal spath d'Islande. Par la suite, Antoine Becquerel montrera la proportionnalité existant entre la pression exercée sur les cristaux et l'électricité produite sur plusieurs matériaux piézoélectriques. Néanmoins, la symétrie de l'électricité produite sur les différentes faces du cristal suffit à dire que les découvertes du cristallographe René Just Haüy ne sont pas de la piézoélectricité, mais sont attribuées à un effet de surface.

L'effet piézoélectrique en tant que tel a été découvert en 1880 par les frères Pierre et Jacques Curie. Ils distinguèrent le phénomène qu'ils venaient de découvrir avec les recherches précédentes de René Just Haüy. En effet, lors de la mise en œuvre de l'effet piézoélectrique d'un cristal, des charges contraires apparaissent en deux zones opposées du cristal. Les frères Curie prouvent que certains cristaux tels que le quartz, la tourmaline ou la topaze génèrent une production de charges électriques lors de l'application de contraintes mécaniques.

« Nous avons trouvé un nouveau mode de développement de l'électricité polaire dans ces [...] cristaux, qui consiste à les soumettre, à des variations de pression suivant leurs axes d'hémiédrie. [...] pendant une compression, les extrémités de l'axe sur lequel on agit se chargent d'électricités contraires; une fois le cristal ramené à l'état neutre, si on le décomprime, le phénomène se reproduit, mais avec une inversion des signes; l'extrémité qui se chargeait positivement par compression devient négative pendant la décompression, et réciproquement » (Œuvres de Pierre Curie, 1908, p.294 [47])

L'effet piézoélectrique inverse est démontré un an après, en 1881, par Gabriel Lippmann. Il démontre qu'une polarisation électrique appliquée sur les faces des mêmes cristaux piézoélectriques engendre une déformation de ces derniers.

Depuis ces découvertes, la communauté scientifique ne cesse de s'intéresser à ce phénomène. En effet, pendant la Première Guerre mondiale, Paul Langevin utilise les cristaux de quartz pour provoquer des ondes de pression et développe ainsi grâce à la piézoélectricité inverse le sonar, un appareil de détection sous-marine utilisant les ondes sonores. De nouvelles avancées dans le domaine de la piézoélectricité sont apportées durant la Deuxième Guerre mondiale par
la découverte de la piézoélectricité dans certains matériaux artificiels comme le titano zirconate de plomb (PZT) par Hans Jaffe, ou naturels comme le titanate de baryum (BaTiO<sub>3</sub>). Ces nouvelles céramiques sont suivies par la découverte, en 1969 par le professeur Kawai [33] de la piézoélectricité dans les polymères fluorés, comme le polyfluorure de vinylidène (PVDF) et enfin dans les années 2000 par les céramiques sans plomb, comme les niobates de lithium et de potassium (LNO, LiNbO<sub>3</sub> et KN, KNbO<sub>3</sub>) et le ferrite de bismuth (BiFeO<sub>3</sub>).

Aujourd'hui, la piézoélectricité nous entoure dans les objets du quotidien. Elle est utilisée pour des capteurs, actionneurs et transducteurs, par exemple dans les haut-parleurs, les autofocus des appareils photographiques, les microphones, les capteurs de pression des pneus et plus simplement dans les briquets. Dans ce dernier exemple, la force exercée sur le cristal par le bouton poussoir du briquet produit une tension électrique qui se décharge brutalement sous forme d'étincelle.

## I. 2. Explications et conditions de la piézoélectricité

Les frères Curie ont prouvé lors de leur découverte de la piézoélectricité la nécessité d'avoir un cristal non centro-symétrique. En effet, le phénomène de piézoélectricité est dû à la modification de la position des ions : déplacement des atomes chargés positivement ou négativement à l'intérieur des cristaux ne présentant pas de centre de symétrie. À l'échelle microscopique, sous l'effet d'une sollicitation mécanique, la maille cristalline se déforme et provoque la séparation des barycentres des charges positives (cations) et des charges négatives (anions), schématisés Figure A-12. Ce déplacement des barycentres entraine la polarisation électrique du cristal se traduisant par un moment dipolaire calculé selon l'Équation A-1.

 $P = q \times l$ 

#### Équation A-1

Avec q la charge et l la distance séparant les deux charges.

Lorsque dans le matériau, une partie comporte plus de cations que d'anions, cela provoque la déformation du nuage électronique. Cette déformation génère alors un courant électrique, et deux pôles se mettent en place : le pôle positif chargé de cations, et le pôle négatif chargé en majorité d'anions. La différence du potentiel électrique entraîne la génération d'une tension.

Par exemple, la maille de cristal de quartz, naturellement piézoélectrique, est composée d'atomes de silicium portant une charge électrique positive et d'atomes d'oxygène portant une charge électrique négative. Cette non-symétrie des pôles permet, lors d'une phase de compression, l'écartement des barycentres des charges positives et négatives. L'action mécanique sur les faces du matériau rompt l'équilibre naturel et provoque l'apparition d'un champ électrique à ses bornes. C'est l'effet piézoélectrique direct.



Figure A-12. Déformation d'un matériau non centro-symétrique

Pour une structure centro-symétrique, lors de la compression du cristal, les barycentres des charges opposées restent confondus, quelle que soit la direction de la contrainte, et aucun moment dipolaire ne peut se former au niveau de la maille. Un cristal ne peut donc pas être piézoélectrique si sa structure possède un centre de symétrie.

## I. 3. Ferroélectricité

Les matériaux ferroélectriques constituent une sous-classe des matériaux piézoélectriques (Figure A-13). Un matériau ferroélectrique est un matériau diélectrique dans lequel les moments dipolaires sont couplés. Les moments dipolaires sont donc alignés les uns par rapport aux autres.



Figure A-13. Diagramme des différentes classes de structures cristallines

La différentiation d'un matériau ferroélectrique ou non est le cycle d'hystérésis de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué, noté E. Le cycle d'hystérésis est caractérisé par une polarisation rémanente, une polarisation de saturation et un champ électrique coercitif. Une représentation d'un cycle d'hystérésis est proposée Figure A-14.

Le matériau initial étant non polarisé, un champ électrique positif est appliqué. Le champ coercitif, noté Ec, est le champ électrique externe nécessaire pour réorienter les dipôles du

matériau ferroélectrique. En fonction de la direction de l'application de ce champ, l'axe de polarisation sera déterminé.



Figure A-14. Cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique [48]

La polarisation rémanente, notée Pr, est la valeur de la polarisation à champ nul. Le matériau reste donc polarisé à champ électrique nul, comme présenté sur le schéma de polarisation [49] Figure A-15. La polarisation spontanée, notée Ps, est la polarisation maximale qu'atteint un échantillon ferroélectrique lorsqu'on lui applique un champ électrique.



Figure A-15. Schéma polarisation

Lorsqu'un champ électrique négatif est appliqué sur le matériau (Figure A-14), les moments dipolaires se désordonnent jusqu'à l'obtention d'une valeur de polarisation nulle (champ électrique correspondant à un champ coercitif – Ec). Si le champ électrique négatif continue de diminuer, la réorganisation continuera, menant à une polarisation dans le sens inverse à l'application du champ jusqu'à la polarisation spontanée négative. Le cycle d'hystérésis de polarisation peut être mesuré par le montage électrique de Sawyer-Tower, du nom des inventeurs du circuit. Un cycle d'hystérésis « lisse » est la preuve de la propriété ferroélectrique et donc piézoélectrique d'un matériau. Le circuit de Sawyer-Tower, présenté par Glauß [50], détermine les grandeurs caractéristiques du cycle d'hystérésis, comme la polarisation rémanente (Pr), de saturation (Ps) et le champ coercitif (Ec).

# I. 4. Classe de matériaux piézoélectriques

D'origine naturelle ou artificielle, les matériaux piézoélectriques peuvent être classés selon leur nature : les cristaux, monocristaux, céramiques, polymères...

Des cristaux tels que le quartz et la tournaline sont naturellement piézoélectriques. Le quartz par exemple, est souvent utilisé pour des applications électroniques.

Les céramiques sont des matériaux solides inorganiques et non métalliques. Elles sont constituées d'atomes métalliques ou métalloïdes liés par des liaisons covalentes et ioniques à des atomes d'oxygène, d'azote ou encore de carbone. Seules les céramiques cristallines sont piézoélectriques. Les céramiques cristallines sont élaborées par traitement thermique. En fonction des propriétés mécaniques et piézoélectriques souhaitées, le procédé de fabrication des céramiques est ajustable. Principalement composée d'une structure pérovskite, la famille des céramiques piézoélectriques est composée de nombreux éléments tels que le titanate de baryum (BaTiO<sub>3</sub>) ou le PZT qui est le plus répandu malgré sa composition à base de plomb. Les céramiques sont largement utilisées comme piézogénérateur pour leurs propriétés globalement meilleures que les cristaux naturels. Certaines de ces céramiques peuvent être utilisées sous forme de monocristaux piézoélectriques et nécessitent des techniques délicates et coûteuses de mise en œuvre. Le ZnO par exemple, est particulièrement utilisé en acoustique pour ses bonnes propriétés piézoélectriques. Notons également le nitrure de gallium (GaN).

Les polymères piézoélectriques peuvent être amorphes ou semi-cristallins. Les polymères amorphes présentent des réponses piézoélectriques moindres, suscitant moins d'intérêt de développement commercial [51]. Pour satisfaire la propriété de piézoélectricité, le polymère doit être composé de dipôles capables d'être orientés par un champ électrique externe et maintenu selon cette orientation. L'effet piézoélectrique est alors généré par l'orientation des chaînes macromoléculaires. Les polymères possédant les meilleures réponses piézoélectriques sont le PVDF et son copolymère, le PVDF-TrFE, et les polyamides impairs, par exemple le PA11. Malgré leur flexibilité et légèreté, les polymères peinent à rivaliser avec les excellentes propriétés piézoélectriques des céramiques.

## I. 5. Grandeur piézoélectrique et comparaison des matériaux

L'effet piézoélectrique se manifeste par une variation de la polarisation macroscopique lors de l'application d'une contrainte mécanique sur l'échantillon. Les matériaux piézoélectriques étant anisotropes, il est nécessaire de définir précisément les directions du repère d'étude. Le coefficient piézoélectrique le plus répandu s'écrit sous la forme dij avec 1<i<3 et 1<j<6 et d la constante de charge, en C/N ou m/V. Cette dernière exprime la proportionnalité entre la contrainte et l'induction électrique à champ nul ou constant. Selon l'action de la contrainte mécanique, le coefficient piézoélectrique peut prendre plusieurs directions. Les coefficients les plus utilisés pour mesurer l'effet piézoélectrique d'un matériau sont les coefficients d<sub>33</sub>

mode longitudinal, c'est-à-dire que la polarisation est dans la même direction que la contrainte appliquée et  $d_{31}$  mode transversal, présentés Tableau A-6.

| Mode              | Constante<br>piézoélectrique |
|-------------------|------------------------------|
| Mode transversal  | $d_{31}$                     |
| Mode longitudinal | d <sub>33</sub>              |

Tableau A-6. Constantes piézoélectriques en fonction des contraintes

La constante ou coefficient piézoélectrique dépend du matériau. Le Tableau A-7 expose pour comparaison les coefficients piézoélectriques ( $d_{31}$ ,  $d_{33}$ ) de certains cristaux, céramiques et polymères, selon certaines directions.

| Matériaux          | Coefficients<br>Piézoélectriques- valeurs absolues |                     | Module<br>élastique | Masse<br>volumique | Références |
|--------------------|--|---------------------|---------------------|--------------------|------------|
|                    | (pC/N)   |                     | E (GPa)             | $(g/cm^{3})$       |            |
| Cristal            |  |                     |                     |                    |            |
| Quartz             | -  | $d_{33} = 2,3$      | 50-100              | 2,65               | [52]       |
| ZnO                | -  | $d_{33} = 5,9$      | 111                 | 5,61               | [53]       |
| Céramique          |  |                     |                     |                    |            |
| BaTiO <sub>3</sub> | $d_{31} = 80$                                      | $d_{33} = 90 - 100$ | 67                  | 6,02               | [54]       |
| PZT                | $d_{31} = 100 - 300$                               | -                   | 50-100              | 8,00               | [52]       |
| Polymère           |  |                     |                     |                    |            |
| PA11               | $d_{31} = 3$                                       | -                   | 1-1,4               | 1,15               | [52]       |
| PVDF               | $d_{31} = 6 - 10$                                  | $d_{33} = 13 - 25$  | 1-3                 | 1,76               | [55]       |
| PVDF-TrFE          | $d_{31} = 6$                                       | $d_{33} = 15 - 30$  | 1-3                 | 1,9                | [52,55]    |

Tableau A-7. Coefficients piézoélectriques de certains cristaux, céramiques et polymères

Les céramiques cristallines sont les matériaux piézoélectriques les plus exploités dans l'industrie du fait de leurs coefficients piézoélectriques importants et de leur facilité de fabrication. Ces matériaux ont longtemps été utilisés dans le but d'optimiser l'efficacité de la conversion d'énergie. Néanmoins, en fonction de l'application des matériaux piézoélectriques, le choix du matériau doit être équilibré entre le coefficient piézoélectrique et d'autres facteurs tels que le module d'élasticité et la masse volumique [53]. En effet, bien que les céramiques aient de hauts coefficients piézoélectriques, leur manque de flexibilité et d'élasticité ainsi que leur masse volumique élevée sont un frein pour un usage textile.

La plupart des mouvements humains, tels que les mouvements des bras, coudes, genoux, imposent aux textiles un fonctionnement en flexion. Dans ces nombreux cas, le mode de fonctionnement pose une contrainte importante dans le processus de sélection du matériau. Par conséquent, dans le domaine du textile, les matériaux flexibles et piézoélectriques tels que les polymères sont choisis pour leur facilité d'intégration dans les fibres ou tissus.

Les chercheurs et industriels en lien avec le textile se penchent depuis plusieurs années sur la dernière catégorie de matériaux évoqués dans la partie précédente : les polymères fluorés et plus particulièrement le polyfluorure de vinylidène (PVDF).

# II. Étude d'un polymère piézoélectrique : le PVDF

# II. 1. Caractéristiques générales du PVDF

Le polyfluorure de vinylidène, dont l'acronyme est PVDF ou PVF<sub>2</sub>, est un polymère thermoplastique semi-cristallin ayant des propriétés intéressantes, telles que des résistances mécaniques élevées, d'excellentes résistances à l'abrasion, aux attaques chimiques, aux vieillissements tels que les ultra-violets (UV) et une bonne stabilité thermique. Les principales caractéristiques de ce polymère sont répertoriées dans le Tableau A-8. Commercialisé depuis les années 1960, ces différentes propriétés permettent au PVDF d'être utilisé dans de nombreuses applications comme les équipements électriques, les applications liées à l'énergie ou encore dans les environnements à rayonnement nucléaire [56]. Ces propriétés piézoélectriques ont été découvertes par Kawai [33] en 1969.



Figure A-16. Motif de répétition du polymère PVDF

Le PVDF est habituellement obtenu par polymérisation radicalaire du monomère fluorure de vinylidène (CH<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>), noté VDF ou VF<sub>2</sub>, un gaz incolore et inflammable. La polymérisation peut avoir lieu en suspension ou en émulsion en présence de catalyseurs, à température et sous pression [57,58].

|                        | Propriétés                             | Valeurs                      |
|------------------------|--|------------------------------|
| Propriétés mécaniques  | Masse volumique                        | $1,75 - 1,80 \text{ g/cm}^3$ |
|                        | Contrainte à la rupture en traction    |                              |
|                        | 25°C                                   | 42-58,5 MPa                  |
|                        | 100°C                                  | 34,5 MPa                     |
|                        | Allongement à la rupture               |                              |
|                        | 25°C                                   | 50-100 %                     |
|                        | 200°C                                  | 200-500 %                    |
|                        | Contrainte à la rupture en compression | 55-110 MPa                   |
|                        | Contrainte à la rupture en flexion     | 59-94 MPa                    |
|                        | Module d'élasticité                    |                              |
|                        | Tension                                | 1040-2600 MPa                |
|                        | Flexion                                | 1140-2500 MPa                |
|                        | Compression                            | 1000-2300 MPa                |
|                        | Résistance aux chocs                   | 800-4270 J/m                 |
|                        | Capacité Calorifique Spécifique        | 1255-1425 J/ (kg.K)          |
| Propriétés électriques | Constante diélectrique, 23°C           |                              |
|                        | 1 kHz                                  | 12.2                         |
|                        | 1 MHz                                  | 8,9                          |
|                        | 1 GHz                                  | 4,7                          |
| Températures types     | Transition vitreuse                    | - 45°C                       |
|                        | Curie phase β                          | 180°C                        |
|                        | Fusion                                 | 177°C                        |

Tableau A-8. Propriétés du PVDF [56,57]

## II. 2. Polymorphisme du PVDF

Les polymères semi-cristallins tels que le PVDF, sont constitués de deux phases : la phase cristalline et la phase amorphe. Les cristallites sont dispersées dans la phase amorphe.

#### II. 2. 1. Phases cristallines

Le PVDF, polymère polymorphe, se compose de quatre phases cristallines dont les trois phases principales pour cette étude sont  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ .

#### Phase a

La phase  $\alpha$  a une conformation trans-gauche TGTG' (G = gauche, T = trans et G' = antigauche), présentée Figure A-17. La structure est apolaire en raison du placement des dipôles, disposés antiparallèles, ce qui donne un moment dipolaire global quasi nul, sans propriété piézoélectrique. C'est la phase la plus stable du PVDF. Elle est formée directement à partir du refroidissement de la masse fondue. Morphologiquement, la phase  $\alpha$  est composée de sphérolites.



Figure A-17. Conformation de la phase  $\alpha$  du PVDF

#### Phase $\gamma$

La phase  $\gamma$ , de conformation TGTTTG', est formée par traitement thermique à des températures élevées. Cette phase a une polarité inférieure à la phase  $\beta$  mais est comme cette dernière électriquement active.



Figure A-18. Conformation de la phase  $\gamma$  du PVDF

#### Phase $\beta$

La phase  $\beta$  de conformation plane TTTT, all trans, est la phase la plus intéressante au niveau des propriétés piézoélectriques. En effet, c'est la phase cristalline ayant la plus importante polarisation spontanée [59]. Cette conformation induit l'alignement des CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub> dans le plan en zigzag et perpendiculaire à l'axe de la chaîne [60]. Les dipôles moléculaires associés aux atomes d'hydrogène et de fluor sont alignés comme présenté Figure A-19, ce qui permet un moment dipolaire global non nul. Néanmoins, pour l'obtention de la phase  $\beta$ , le polymère doit être mis dans des conditions thermiques, mécaniques ou électriques provoquant une réorientation de la chaîne moléculaire et de la phase cristalline.



Figure A-19. Conformation de la phase  $\beta$  du PVDF

Pour être piézoélectrique, la chaîne moléculaire du polymère en phase  $\alpha$ , doit être réorientée et transformée par application d'une contrainte, de température ou d'un champ électrique. Les cristaux en phase  $\beta$  sont peu stables en raison de la force de répulsion élevée qui existe entre les groupes CF<sub>2</sub> adjacents.

## II. 2. 2. Caractérisation des phases cristallines

Les différentes phases du PVDF sont identifiées grâce à plusieurs techniques : la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la spectroscopie Raman, la diffraction des rayons X (DRX), la résonance magnétique nucléaire (RMN), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), ou encore la microscopie à force piézoélectrique (PFM). Ces différentes techniques croisent et complètent les informations sur la structure cristalline du polymère : phase, fraction en phase, taux de cristallinité, orientation cristalline, etc.

#### Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Une des principales méthodes d'identification des phases cristallines du polymère et utilisée systématiquement dans la littérature, est la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Cette technique permet d'analyser la composition chimique d'un large choix de matériaux, dont les polymères, grâce à l'identification des différentes fonctions chimiques et groupements moléculaires. Les spectres FTIR, véritables cartes d'identité de la molécule, offrent une méthode précise pour détecter les variations de phase au sein du PVDF, grâce à un rayonnement électromagnétique dans la gamme de longueurs d'onde de l'infrarouge, entre 400 et 1500 cm<sup>-1</sup>. Cette technique permet de déterminer l'absorbance d'un matériau en mesurant l'intensité du rayonnement transmis par rapport à l'intensité du rayonnement incident.



Figure A-20. (a) Tableau des longueurs d'onde caractéristiques des phases principales du PVDF, (b) Spectres FTIR des phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  du PVDF [61]

Les bandes caractéristiques du PVDF évoluent en fonction des phases cristallines. Les principales longueurs d'onde caractéristiques des phases cristallines du PVDF sont présentées Figure A-20. Cette partie du spectre, proposant des pics caractéristiques des phases  $\alpha$  et  $\beta$ , est essentiellement étudiée dans la littérature [62–66]. Entre 812 cm<sup>-1</sup> et 840 cm<sup>-1</sup>, il est difficile de dissocier correctement la phase cristalline puisque les longueurs d'ondes de la phase  $\beta$  et  $\gamma$  sont proches [61,67]. Néanmoins, ces deux phases étant piézoélectriques, il est tout de même possible de caractériser la propriété.

#### Diffraction des rayons X (DRX)

Une seconde méthode de caractérisation des phases est la diffraction des rayons X [68–71]. Lorsqu'un faisceau de rayons X est incident sur un cristal, l'onde est diffusée dans toutes les directions. Les RX diffractés sont par la suite identifiés en fonction des plans cristallins donnant lieu à des lignes bien définies que sont les pics caractéristiques.

Les pics caractéristiques de la phase  $\alpha$ , proposés Figure A-21, sont situés à 17,66°, 18,30°, 19,9° et 26,56°, et associés respectivement aux plans de diffraction (100), (020), (110) et (021). Un seul pic caractéristique de la phase  $\beta$  du PVDF est utilisé, celui à 20,26° (110) (200).



Figure A-21. (a) Diffractogramme des principales phases cristallines du PVDF, (b) Tableau des pics caractéristiques des phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  [61]

#### Résonance magnétique nucléaire (RMN)

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du fluor 19 (<sup>19</sup>F) à l'état solide est quelquefois utilisée pour l'étude du polymorphisme du PVDF. Cette méthode permet l'étude de l'environnement du noyau. Les noyaux sont placés dans un champ magnétique occupant plusieurs niveaux d'énergie. L'absorption de l'énergie par les noyaux se traduit par un signal de résonance. Holstein et *al.* [72,73] proposent une distinction des pics caractéristiques des phases  $\alpha$  et  $\beta$ : les signaux à -82 ppm et -98 ppm correspondent à la phase  $\alpha$  et la résonance à -98 ppm à la phase  $\beta$ . Ce dernier pouvant provenir des deux phases, il est nécessaire de prendre en compte l'évolution du signal  $\alpha$  à -82 ppm, afin d'étudier la présence et la proportion des deux phases du pic à -98 ppm.

#### Spectroscopie Raman

Peu exploitée dans la littérature relative au PVDF, la caractérisation par la spectroscopie Raman se rapproche pourtant de la spectroscopie FTIR pour l'obtention d'informations sur la composition, la structure et la conformation des chaînes polymères. De ce fait, des auteurs

comme Kobayashi [74], Nallasamy [75] et Boccaccio [76] proposent une comparaison spectrale des deux méthodes. La molécule à analyser est portée à un état énergétique élevé grâce à une source lumineuse monochromatique de type laser. La lumière produite est alors recueillie pour analyse. Les pics caractéristiques Raman ainsi qu'un spectre majoritairement sous phase  $\beta$  sont proposés Figure A-22.



Figure A-22. (a) Pics caractéristiques Raman dans phases  $\alpha$  et  $\beta$  du PVDF, (b) spectre Raman du PVDF à dominance  $\beta$  [77]

#### Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage est une technique permettant d'étudier les transitions thermiques d'un polymère en mesurant le flux de chaleur différentiel nécessaire pour maintenir l'échantillon et une référence inerte à la même température et dans une atmosphère contrôlée. Soumis à des variations thermiques, le polymère subit des changements d'état endothermiques ou exothermiques permettant de déterminer les transitions thermiques du polymère telles que la température de fusion, de transition vitreuse ou de cristallisation.

Dans le cas du PVDF, certains auteurs se sont penchés sur l'analyse des mesures DSC afin d'identifier les différentes phases cristallines (Tableau A-9). Néanmoins, le manque d'unicité entre les études génère des incertitudes au sujet de la caractérisation des phases cristallines du PVDF par DSC.

| Phase α                       | Phase β                       | Phase y                       | Références |
|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------|
| 167°C – 172°C                 | 167°C – 172°C                 | $179^{\circ}C - 180^{\circ}C$ | [61]       |
| $165^{\circ}C - 170^{\circ}C$ | $172^{\circ}C - 177^{\circ}C$ | 187°C – 192°C                 | [78]       |
| 167°C – 172°C                 |                               | 183°C                         | [79]       |

Tableau A-9. Températures de fusion caractéristiques des phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ , à des vitesses de chauffe de 5°C/min

Les températures caractéristiques du polymère sont, en revanche, définies par DSC. Une analyse thermique reste essentielle pour définir les températures d'utilisation du PVDF.

#### Microscopie champ proche à force piézoélectrique (PFM)

Les mesures en microscopie à force piézoélectrique sont basées sur la détection d'une déformation induite par la tension du matériau piézoélectrique. Les données obtenues permettent de quantifier le degré de polarisation ainsi que la direction de polarisation de l'échantillon testé [80]. Une pointe conductrice est placée en contact avec l'échantillon et permet d'appliquer un potentiel dans le but d'exciter localement le matériau [81]. Cette technique précise est bien adaptée pour l'analyse piézoélectrique des nanofibres par exemple ou des cristallites.

Cette liste non exhaustive des méthodes de caractérisation des phases cristallines du PVDF est utilisée dans la littérature sous différents angles afin de comprendre et d'observer les transformations de phases et plus particulièrement la transformation de la phase  $\alpha$  du PVDF en phase  $\beta$ .

# III. Amélioration des propriétés piézoélectriques du PVDF

Depuis 1969 et la découverte de la piézoélectricité du PVDF [33], de nombreux articles scientifiques se sont intéressés à l'amélioration de ces propriétés piézoélectriques. Ceci passe par l'augmentation du taux de phase  $\beta$ . L'obtention de la phase  $\beta$  piézoélectrique se fait par transformation de la phase  $\alpha$ . Pour augmenter la proportion relative de cette phase, différentes techniques ont été proposées.

## III. 1. Étirage uniaxial

#### III. 1. 1. Littérature

La méthode la plus commune pour augmenter considérablement la fraction en phase  $\beta$  est l'étirage uniaxial. La transformation de la phase  $\alpha$  en phase  $\beta$  est dépendante d'un certain taux d'étirage, nommé  $\lambda$  dans la suite de ce manuscrit, et de la température de mise en œuvre du procédé. De nombreux auteurs ont démontré l'influence de ces deux paramètres [82–85]. Ainsi, Mohammadi et *al*.[86] démontrent qu'il est possible de doubler la quantité de phase  $\beta$ , en passant de 47 % à 86,5 %, en augmentant le taux d'étirage de  $\lambda = 1$  à  $\lambda = 6,5$  d'un film de PVDF. En effet, le taux d'étirage doit être important pour maximiser la transformation des phases  $\alpha \rightarrow \beta$ .

Le taux de phase  $\beta$  peut également augmenter en adaptant la température d'étirage lors du procédé. Ces mêmes publications rapportent un pourcentage de phase  $\beta$  de l'ordre de 70-80 % lors d'un étirage réalisé autour de 70°C-90°C. Par exemple, l'étude de Salimi *et al.* [62] a mené à 74 % le taux de phase  $\beta$  lors d'un étirage à 90°C avec  $\lambda = 5$ . Cependant, il est nécessaire de comparer le pourcentage de phase  $\beta$  obtenu avec le taux de cristallinité total ( $\chi$ c). En effet, il est courant de constater dans des publications un taux de phase  $\beta$  augmenter

lors de l'étirage, entrainant une diminution importante de  $\chi c$ . Dans ces cas, la proportion relative de phase  $\beta$ -phase au sein du polymère est moindre. L'étude de Du *et al.*[70] rapporte un taux de cristallinité total inchangé lors d'un étirage à 70°C pour un rapport  $\beta/\alpha$  maximum.

#### III. 1. 2. Mécanisme de déformation

Les polymères semi-cristallins à morphologie sphérolitique, comme le PVDF, sont composés de domaines amorphes et cristallins. Ces polymères ont deux températures caractéristiques telles que la température de transition vitreuse des parties amorphes ( $T_g$ ) et la température de fusion des cristallites ( $T_f$ ). Dans le cas du PVDF, la température d'étirage est comprise entre  $T_g$  (-45°C) et  $T_f$  (177°C). Dans cette gamme de température, le polymère est à l'état caoutchoutique et donc plus ductile, ce qui permet sa déformation.

Au sein du sphérolite, les lamelles cristallines prennent plusieurs directions en fonction de leur distribution, entrainant lors de l'application d'une contrainte, différents comportements [87]. Trois zones sont à distinguer et présentées Figure A-23 : la position polaire, diagonale et équatoriale. Les lamelles se trouvant dans les zones polaires vont subir un glissement interlamellaire alors que celles en zones équatoriales présenteront une séparation interlamellaire.

Afin de comprendre le mécanisme de déformation d'un polymère semi-cristallin à morphologie sphérolitique tel que le PVDF, plusieurs modèles théoriques et expérimentaux ont été proposés.

Un des modèles les plus courants, suggéré par Bowden et Young [88] est basé sur le glissement cristallin, homogène ou hétérogène, lors de contraintes de cisaillement permettant de produire des déformations plastiques importantes. Bien que schématique, ce modèle ne prend pas en compte un changement de structure cristalline, tel qu'il est suggéré au sein du PVDF.



Figure A-23. Déformation des lamelles d'un sphérolite en fonction de leur distribution par rapport à la direction de la contrainte appliquée [87]

Peterlin [89] propose un modèle de la déformation plastique d'une structure sphérolitique, qui sera par la suite complétée par Schultz [90]. La structure initiale est constituée d'empilements de lamelles parallèles, d'épaisseur régulière. L'amorce de la striction induit un glissement interlamellaire, puis lors de la striction, les chaines se fragmentent avant de se réorganiser en structure fibrillaire à la suite de la déformation, suivant la direction de la contrainte appliquée [91].



Figure A-24. Déformation des lamelles selon l'axe de sollicitation [87]

À l'échelle du PVDF, cette déformation lamellaire induit une transformation de phase  $\alpha \rightarrow \beta$ . La configuration moléculaire du PVDF est étudiée par simulations dynamiques moléculaires par Satyanarayana *et al.* [92]. La Figure A-25 présente l'évolution de la phase cristalline  $\alpha$  en fonction du taux d'étirage. Aux plus petits taux d'étirage (Figure A-25a, b, c), la phase  $\alpha$  persiste, mais l'allongement au plus grand rapport d'étirage induit une structure de type  $\beta$  comme présenté Figure A-25d.



Figure A-25. Évolution de la structure cristalline sous phase α lors de l'étirage aux rapports (a) 1,045, (b) 1,04575, (c) 1,1 et (d) 1,2 [93]

Ainsi, le rapport d'étirage permet l'alignement des atomes de fluor, comme présenté Figure A-26, provoquant également la formation de chaînes plus longues. Plus le matériau sera étiré, plus la phase  $\beta$  piézoélectrique sera prépondérante par rapport à la phase  $\alpha$ .

Néanmoins, le procédé d'étirage connait certaines limites, par exemple l'évolution des propriétés physiques et mécaniques du polymère.



Figure A-26. Transformation de la phase  $\alpha$  du PVDF en phase  $\beta$  par étirage [94]

## III. 2. Post-cuisson

Il a été rapporté dans la littérature qu'il est possible d'augmenter le pourcentage de phase  $\beta$  par post-cuisson ou recuit. Satapathy et *al.* [59] démontrent qu'une post-cuisson sur un film 100 % PVDF à 90°C pendant cinq heures permettait d'obtenir le maximum de pourcentage de phase  $\beta$ . D'après cette étude, une température de 90°C minimum permet une mobilité des chaînes amorphes du polymère et dans ce sens une réorganisation de la structure cristalline.

Comme certains polymères semi-cristallins, le PVDF connaît un phénomène de double endotherme lors de la fusion après recuit, observable par analyse DSC. De nombreux auteurs se sont penchés sur le sujet afin de comprendre la provenance et la signification de ce second pic de fusion induit lors d'une post-cuisson. Par analyse structurelle du polyétheréthercétone (PEEK) et du polysulfure de phénylène (PPS), Marand et *al.* [95] et Cebe et *al.* [96], respectivement, expliquent la formation progressive d'une population de cristaux secondaires assez instables, qui se développent entre les lamelles existantes. Cette seconde génération de cristaux fond à une température légèrement au-dessus de leur température de formation et inférieure à la T<sub>f</sub> des cristaux principaux. Marega [97] et Neidhofer [98] ont par la suite étudié cette évolution structurale sur le PVDF. Leurs différents essais ont permis de conclure que les cristaux secondaires se forment, quelle que soit la phase cristalline du PVDF. Lorsque le polymère est principalement sous phase  $\beta$ , le développement de cristaux secondaires lors d'un recuit augmente alors la fraction de phase  $\beta$  (F( $\beta$ )).

Néanmoins, cette méthode montre rapidement des limites. En effet, Silva et *al.* [99] démontrent que la réponse piézoélectrique du PVDF sous phase  $\beta$  polarisée, diminue fortement au cours des quatre premières heures de recuit à des températures supérieures à 80°C, passant par exemple de 20 pC/N à 4 pC/N pour une post-cuisson d'une heure à 140°C. Bien que le taux de phase  $\beta$  augmente pendant le recuit, la mobilité des chaînes liée à l'augmentation de la température annule la polarisation et donc l'orientation des dipôles.

## III. 3. Ajout de charges

De nombreuses études ont été réalisées sur l'incorporation de diverses charges, oxydes, argiles, NTC, etc., pour augmenter la teneur en phase  $\beta$  du PVDF. Le mélange du PVDF avec un autre composant est intéressant pour la nucléation et la croissance de la forme  $\beta$  avec l'atténuation de la phase  $\alpha$ . Kim et *al.* [100] ont montré qu'un film de PVDF peut avoir un haut pourcentage de phase  $\beta$  grâce à l'incorporation d'une faible quantité de NTC (de 0,2 % à 1 % en masse), comme le montre la Figure A-27. Grâce à l'interaction électrostatique des groupes fonctionnels des NTC avec le groupement CF<sub>2</sub> du PVDF, les chaînes macromoléculaires du PVDF se redressent, imposant ainsi la conformation all-trans de la phase  $\beta$ . De ce fait, l'incorporation de 1 % de NTC dans un film de PVDF non étiré a permis d'augmenter la quantité de phase  $\beta$  de 0 % à 40 %.



Figure A-27. Variation du pourcentage de β-phase en fonction du pourcentage en NTC (wt %) : (•) film étiré et polarisé, (Δ) film étiré et non polarisé, (•) film non étiré et polarisé [100]

El Achaby et *al.* [101] démontrent que la dispersion de 0,1 % de nanofeuillets d'oxyde de graphène dans le PVDF présente une phase cristalline purement sous phase  $\beta$ . Le taux de cristallinité total n'étant pas présenté dans les articles présentés dans cette sous-partie, aucune conclusion sur l'efficacité de l'ajout de composant au PVDF ne peut être rapportée.

Une étude portée par Guo [102] compare des fibres 100 % PVDF, à des fibres chargées de 0,01 % de nanoargiles et des fibres chargées de 0,01 % de NTC. En comparant le taux de cristallinité total ainsi que la fraction en phase  $\beta$ , qui ont augmenté après ajout de nanocharges, le taux de phase  $\beta$  croît de 2 % par ajout de nanoargiles et de 5 % par ajout de NTC. Une optimisation de la phase piézoélectrique peut être obtenue par ajout d'une concentration plus importante de NTC. Cependant, cela entrainera une augmentation de la viscosité du PVDF ainsi qu'une perte de l'activité piézoélectrique au profit de la conductivité électrique.

## III. 4. Mélange de polymères

Certains polymères, majoritairement les polymères amorphes, en contact avec le PVDF, permettent de favoriser la formation de la phase  $\beta$  de ce dernier : le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) [103] et l'acide polylactique (PLA) [104]. À l'ajout de ces deux polymères, la quantité de phase  $\beta$  augmente. Lors de ces mélanges de polymères, il est nécessaire de limiter le taux de cisaillement afin d'éviter des cassures de chaînes et donc provoquer une réduction de la quantité de la phase cristalline. Il apparait donc normal d'obtenir un taux de cristallinité total inférieur lors d'un taux de cisaillement important. Par exemple, lors de l'ajout de PMMA à bas taux de cisaillement, et en tenant compte de la diminution du taux de cristallinité total lors de l'ajout de ce polymère, le taux de phase  $\beta$  passe de 22 % dans le polymère pour un mélange PVDF/PMMA 100/0, à 24 % pour un mélange 60/40. Compte tenu de la teneur en polymère semi-cristallin moindre lors des mélanges de polymères, et donc de la diminution du taux de cristallinité total, l'augmentation de la phase piézoélectrique reste tout de même modérée.

## **IV.** Polarisation du PVDF

## IV. 1. Généralités

Le PVDF étant un matériau diélectrique, il se polarise s'il contient une phase polaire, sous l'effet d'un champ électrique. Les moments dipolaires du polymère sont induits par la déformation du nuage électronique produit par le champ électrique.



Figure A-28. Hystérésis de polarisation pour des taux d'étirage du PVDF de 2,6 et 4,1 [50]

L'efficacité de l'effet piézoélectrique du PVDF dépend du pourcentage de phase  $\beta$  obtenu par étirage et de l'orientation des dipôles. En effet, Glauß et *al*. [50] ainsi que Gomes et *al*. [83] ont montré qu'un taux important de phase  $\beta$  permettait d'accentuer l'efficacité de la

polarisation, comme présenté Figure A-28. D'après leurs travaux, le passage d'un taux d'étirage de 2,6 à un taux de 4,1, en sortie de filage augmente le taux de phase  $\beta$  dans le polymère et également la netteté de la polarisation et du cycle d'hystérésis associé. En effet, la phase  $\alpha$  étant apolaire, le polymère n'est pas polarisable.

À la suite de l'optimisation de la phase polaire  $\beta$  par étirage, il est nécessaire de polariser le matériau afin d'utiliser son caractère piézoélectrique en réorientant les dipôles macroscopiquement, comme schématisé Figure A-29c. Un premier modèle, proposé par Harrison et Ounaies [105], illustre l'orientation et la polarisation des polymères semicristallins en trois étapes. Après refroidissement à partir de l'état fondu, le polymère est composé de cristallites dispersées de façon isotrope au sein des régions amorphes (Figure A-29a). Le procédé d'étirage induit une orientation des chaînes macromoléculaires selon la direction de sollicitation et impose une rotation des cristallites perpendiculairement à cette même direction (Figure A-29b). Grâce à deux électrodes, une polarisation sous champ électrique permet finalement d'orienter les dipôles si les domaines sont mobiles et selon Harrison, entraîne la rotation à 90° des cristallites, facilitée par l'étape d'étirage.



Figure A-29. Schéma des étapes d'orientation des lamelles cristallines au sein du PVDF (a) morphologie des régions cristallines et amorphes après l'état fondu, (b) orientation des lamelles par étirage et (c) polarisation du polymère dans l'épaisseur [105]

Ce premier modèle met en évidence la nécessité de l'étape d'étirage afin de forcer le passage d'un domaine désordonné à ordonné. Néanmoins, cette étude ne prend pas en compte les moments dipolaires des lamelles cristallines, qui même alignées par polarisation gardent une orientation aléatoire et peuvent donc s'annuler selon leur direction.

Afin d'apporter plus de précision, Naber et *al.* [106] et Liew et *al.* [107] décrivent l'orientation des moments dipolaires en fonction de la polarisation. Selon ces études, l'étirage permet d'orienter les cristallites selon la direction de sollicitation et l'étape de polarisation induit seulement l'orientation des moments dipolaires selon la direction du champ électrique, comme illustré Figure A-30.

La polarisation induite par l'orientation des dipôles est stable seulement dans un domaine de température bien précis, jusqu'à la température de Curie, notée  $T_c$ . À cette température, une

transition de phase se produit et le matériau perd sa propriété ferroélectrique et donc piézoélectrique dans le cas du polymère PVDF.

La polarisation macroscopique peut être réalisée en appliquant un champ électrique externe suivant des directions différentes ce qui permet de fabriquer des éléments piézoélectriques ayant des polarisations adaptées à des applications spécifiques.



Figure A-30. (a) Illustration de l'orientation, par polarisation, des moments dipolaires en fonction des groupements dans le PVDF, (b) Rotation des moments dipolaires par application d'un champ électrique après étirage.

## IV. 2. Type de polarisation

#### Loi de Paschen

En fonction du gaz ambiant, il existe une valeur seuil de la tension appliquée pour la polarisation, au-delà de laquelle un claquage se crée. Cet effet est influencé par certaines conditions expérimentales, comme la température, la pression, la distance interélectrodes ainsi que la nature des électrodes. À partir de ce seuil, le gaz cesse d'être un isolant électrique et des courts-circuits se forment. Cet effet a été étudié par le physicien allemand, Friedrish Paschen au début du XX<sup>ème</sup> siècle. Il démontre que la valeur de la tension de rupture lors de la polarisation de matériaux, est fonction du produit de la pression du gaz à température ambiante et de la distance entre les électrodes [108,109]. D'après le rapport de Schütze [110], le gaz permettant une tension de rupture la plus élevée est l'air. La courbe de Paschen de l'air est proposée Figure A-31. Cette courbe possède un minimum d'environ 330 V, signifiant qu'en dessous de cette valeur, aucun claquage n'est possible dans l'air. La tension de rupture de l'air sec est donc de 3,3 V/µm. D'autres courbes de Paschen sont disponibles dans la littérature en fonction des gaz. Par exemple, sous azote (N<sub>2</sub>), la tension de rupture se situe à 2,75 V/µm [108] et à 2,95 V/µm pour le dihydrogène (H<sub>2</sub>). Afin de maximiser les essais de polarisation dans la suite des travaux, ces derniers seront réalisés dans l'air.

Selon le mécanisme de claquage (Townsend, streamer), il en découle des dérivées de cette loi, en fonction principalement de la distance entre les électrodes.

Les principales méthodes présentées dans la littérature pour polariser des films ou des filaments de PVDF sont la méthode par contact (direct) et la méthode Corona (indirect). Nilsson *et al.* [111] proposent une comparaison des deux méthodes de polarisation sur un fil de PVDF, reprise ci-après.



Figure A-31. Courbe de Paschen sous air en échelles logarithmiques [108]

#### IV. 2. 1. Méthode par contact

Cette méthode nécessite une connexion électrique entre deux électrodes reliées à une alimentation haute tension, comme présenté Figure A-32. Ces dernières doivent être en contact avec le plus de surface possible du matériau à polariser, afin de minimiser les poches d'air entrainant un court-circuit. Selon la loi de Paschen présentée précédemment, la valeur maximale de polarisation est fixée à 3,3 V/ $\mu$ m dans l'air. Cette valeur étant basse, certains auteurs baignent leur matériau à polariser dans l'huile dans le but de pouvoir augmenter la tension appliquée lors de la polarisation [112].



Figure A-32. Méthode de polarisation par contact

#### IV. 2. 2. Méthode Corona

Une haute tension de décharge Corona est appliquée en périphérie de l'échantillon. Cette décharge génère des ions capables de charger la surface de l'échantillon. Les dipôles s'orientent alors selon la direction du champ électrique.



Figure A-33. Méthode de polarisation Corona [111]

L'échantillon passe par un tunnel composé d'électrodes pointes ou aiguilles, portées à un potentiel élevé, se trouvant à quelques centimètres du matériau, comme présenté Figure A-33. Le principe est le même pour un film de polymère. La distance interélectrodes étant plus importante que pour la polarisation par contact, il est possible de travailler à des valeurs de tension plus importantes, en fonction de la Figure A-31 et de la courbe de Paschen.

Les deux méthodes présentées peuvent se faire à des températures élevées, autour de 100°C, afin d'augmenter la mobilité des chaînes et faciliter la polarisation. Un comparatif entre les deux méthodes de polarisation est proposé Tableau A-10.

|                                  | Contact | Corona | Remarques  |
|----------------------------------|---------|--------|--|
| Équipement                       | ++      | -      | Protocole simple en mode contact - Corona<br>nécessite seule électrode [111]             |
| Champ électrique                 | -       | ++     | Tension appliquée plus important en<br>Corona [111]                                      |
| Débit                            | -       | ++     | -  |
| Aspect de surface                | ++      | +/-    | Méthode Corona peut affecter la surface  |
| Surface importante               | -       | ++     | Court-circuit local provoque la destruction de l'échantillon en polarisation par contact |
| Sécurité                         | +       |        | O3 dégagement en Corona  |
| Précision et<br>reproductibilité | ++      | -      | -  |

Tableau A-10. Comparatif polarisation par contact et Corona

# V. Conclusion

Cette deuxième partie de l'état de l'art a permis de présenter l'effet piézoélectrique et plus particulièrement celui du polymère ferroélectrique PVDF. Bien que certains matériaux tels que les céramiques aient un coefficient piézoélectrique plus important que le PVDF, ce polymère a été choisi dans le but de répondre à une problématique tournée vers le textile et donc la flexibilité et le confort du matériau. Dans un souci de coût, le choix du copolymère PVDF-TrFE n'a pas pu être envisagé.

Les étapes d'obtention de cette propriété ont été décrites dans cette partie. En somme, le PVDF est un polymère semi-cristallin polymorphe comprenant deux phases principales : la phase  $\alpha$  apolaire sous laquelle le PVDF cristallise naturellement et la phase  $\beta$  polaire, la plus recherchée pour ses propriétés piézoélectriques. L'étude de la structure cristalline du PVDF est permise par différentes méthodes : FTIR, Raman, RMN, PFM ou encore DSC.

Dans le but d'améliorer la phase active du polymère, différentes solutions peuvent être apportées dont la principale et la plus efficace est l'étirage uniaxial permettant de passer d'une conformation  $\alpha$  à une conformation  $\beta$ . Lors de cette sollicitation mécanique, les chaînes macromoléculaires s'orientent selon la direction de l'étirage. Les groupements fluor du PVDF s'alignent dans une conformation all-trans. Une étape de polarisation du matériau est nécessaire afin d'orienter les dipôles dans la même direction, et d'accentuer de ce fait le caractère piézoélectrique. Cette polarisation peut se faire par contact en respectant la limite de 3,3 V/µm, ou bien en mode Corona.

# Partie 3. Évolution des dispositifs piézoélectriques : des structures flexibles aux textiles

L'effet piézoélectrique est une source potentielle de production d'énergie biomécanique. Plusieurs recherches ont été menées sur la fabrication de dispositifs portables utilisant le phénomène de piézoélectricité dans le but d'éliminer ou de prolonger la durée de vie d'une batterie. Le corps humain étant une source inépuisable d'énergie biomécanique [113], de nombreux auteurs se sont tournés vers la création de prototypes autour du corps : gant synchronisé aux outils informatiques [114], manche pour convertir les mouvements du coude [44], ou encore capteurs de signaux physiologiques [35].

Bien que certaines céramiques aient des coefficients piézoélectriques élevés, la puissance électrique générée mécaniquement reste relativement faible à cause de leur module d'Young élevé. La faible sensibilité aux déformations environnementales ajoutée à la fragilité et à la massivité de ces matériaux rendent leur intégration dans les smart textiles difficile. Au cours des dernières décennies, plusieurs solutions permettant d'accroitre la sensibilité des matériaux piézoélectriques aux mouvements environnants ont été développées et décrites dans cette dernière partie de l'état de l'art.

Afin de récupérer l'énergie des mouvements environnants, les piézogénérateurs, dispositifs générant une énergie piézoélectrique, doivent être dotés d'un matériau piézoélectrique ainsi que de matériaux conducteurs, jouant le rôle d'électrode et conduisant l'électricité produite. Dans la littérature, deux matériaux en particulier sont largement référencés pour leur effet piézoélectrique : le Titano Zirconate de Plomb (PZT) et le polyfluorure de vinylidène (PVDF). Les matériaux conducteurs sont divers et fonction de la structure développée : métaux, polymères composites conducteurs (CPC)...

Cette dernière partie bibliographique aborde de manière non exhaustive, l'évolution des structures piézoélectriques, des solutions flexibles en céramiques aux textiles en polymères, dans le but de présenter les différentes configurations des générateurs piézoélectriques. Dans un premier temps, les évolutions des matériaux et structures piézoélectriques seront présentées : des systèmes plans flexibles jusqu'aux textiles. Enfin, l'état de l'art des méthodes pour l'ajout des électrodes sur les matériaux actifs sera rapporté.

## I. Matériaux et structures

## I. 1. Composites piézoélectriques

Le terme « composite » dans le milieu des matériaux signifie qu'au moins deux matériaux sont associés afin d'obtenir un matériau aux propriétés différentes des matériaux qui le constituent. Dans le cas d'un composite piézoélectrique, au moins l'un des matériaux est

piézoélectrique. Ce dernier peut se trouver sous forme de particules, de plaques, fibres, lamelles ou de barreaux de céramiques, et couplé à une matrice polymère. De nombreuses configurations de composites piézoélectriques sont étudiées dans la littérature et illustrées Figure A-34.



Figure A-34. Schémas des différentes configurations de composites piézoélectriques céramiques/polymères [115]

Les composites piézoélectriques ont tout d'abord été utilisés dans le domaine médical comme sondes à ultrasons dans le domaine de la détection sous-marine, ou encore pour des contrôles actifs de vibration [116]. Depuis le début des années 2000, les composites piézoélectriques se développent autour du textile.

#### I. 1. 1. Composites à base de film

#### Procédé de mise en œuvre d'un film piézoélectrique

#### Céramique

\_

Les céramiques ont besoin d'un champ électrique très important pour obtenir un effet piézoélectrique. Cette difficulté est levée grâce à la réalisation de films de faible épaisseur. Plusieurs méthodes de fabrication de films de céramique sont proposées dans la littérature. Certaines techniques nécessitent l'utilisation de poudre de céramique comme le coulage en bande [117], la sérigraphie [118], la microstéréolithographie [119], ou par projection [120]. D'autres nécessitent une fabrication par voie chimique, comme la méthode la plus répandue, sol-gel [121,122], ou les dépôts chimiques en solution. Pour chaque procédé, un traitement thermique est nécessaire afin d'améliorer et de fixer les propriétés physiques. Selon les

méthodes, il est possible d'obtenir des films de céramique allant de 0,3  $\mu m$  à 300  $\mu m$  d'épaisseur.

#### - Polymère

Les films polymères sont développés selon plusieurs techniques. Par voie chimique, il est possible de fabriquer des films d'épaisseur faible, à partir de 50 nm. Le polymère est dissout dans un solvant puis étalé sur une plaque de verre [63,78,84] ou centrifugé pour le mettre sous forme de film [123] avant l'évaporation du solvant [124]. Par extrusion et soufflage, l'épaisseur des films est plus importante, de l'ordre de quelques micromètres [125].

Afin de faciliter leur intégration, les matériaux sous forme de films sont aujourd'hui largement utilisés. De différentes épaisseurs, propriétés mécaniques ou porosités, les films permettent d'exploiter la piézoélectricité des matériaux pour un coût réduit. Des composites piézoélectriques à base de films actifs ont été développés et testés sur le corps humain afin de surveiller le rythme cardiaque [126], ou encore récupérer les énergies des forces de compression et de flexion exercées sur une chaussure.

La marche et la course à pied étant des activités entraînant des dépenses en énergie importantes, de 350 kcal/h à 1400 kcal/h représentant 407 W à 1630 W [113], plusieurs chercheurs ont développé des semelles piézoélectriques. Afin de récupérer une partie de la puissance produite lors de la marche, des films de PVDF sont positionnés sous les cinq têtes métatarsiennes et un composite de PZT sous le talon. Les semelles développées permettent ainsi une puissance de sortie d'environ 10 mW [127–129].



Figure A-35. Schéma et photos d'une semelle piézoélectrique [127]

## I. 1. 2. Composites à base de fibre

#### Procédé de mise en œuvre d'un film piézoélectrique

#### - Céramique

Plusieurs méthodes d'élaboration des fibres céramiques sont présentées dans la littérature et souvent comparées [130] : le procédé d'extrusion [131] ou similaire de type VPP (Viscous Plastic Process) [132], la voie sol-gel [133], ou encore le procédé de filage VSSP (Viscous Suspension Spinning Process) [131]. Ces différents procédés permettent d'obtenir des fibres à

géométries contrôlées, d'un diamètre moyen de 150 µm. Les fibres céramiques permettent d'obtenir des propriétés piézoélectriques élevées, notamment par le procédé VPP, proposant des propriétés quasiment équivalentes à celles d'une céramique massive [132]. Ces techniques restent cependant relativement coûteuses.

#### - Polymère

Il existe plusieurs méthodes pour la réalisation de filaments polymères. En fonction du diamètre souhaité, il est possible d'extruder le polymère et/ou de filer le matériau. Le filage d'un polymère est possible en voie fondue ou en voie solvant. Dans le premier cas, le polymère est fondu lors de l'extrusion et convoyé vers des filières, avant d'être étiré sur des rouleaux afin de fixer les propriétés physiques et mécaniques souhaitées. En voie solvant, le polymère est mis en solution dans un solvant et se trouve à l'état visqueux avant passage dans les filières.

Récemment, une dernière méthode de filage, à partir de solutions de polymères s'inscrit dans le domaine du textile : l'électrospinning dont le principe est schématisé Figure A-36. Cette méthode vise à appliquer un champ électrique entre un collecteur et une seringue contenant une solution de polymère poussée pour créer une goutte en sortie. Le champ électrique créé permet de modifier la goutte en jet de polymère pouvant atteindre un diamètre de l'ordre de quelques nanomètres. Dans le cas du PVDF où une étape de polarisation est nécessaire pour l'alignement des moments dipolaires de la phase cristalline  $\beta$ , l'électrospinning présente l'avantage de pouvoir polariser sous champ électrique le polymère et également l'étirer.



Figure A-36. Schéma du principe de l'électrospinning

À partir de ces différentes méthodes de mise en œuvre, la littérature a apporté plusieurs solutions de structures piézoélectriques flexibles tournées vers les « wearable » et l'habillement.

Les composites à fibres piézoélectriques (PFC) représentent un sous-ensemble des composites piézoélectriques. Les fibres permettent des mouvements en flexion plus importants, (Figure A-37a) générant de ce fait une énergie électrique prometteuse en comparaison des

piézocéramiques traditionnelles. Les fibres piézoélectriques sont placées de façon unidirectionnelle et incorporées dans une structure polymère [134]. Köhler et *al.* [135] étudient l'orientation des fibres pour optimiser les mouvements mécaniques. Associées à la matrice polymère, les fibres d'un diamètre inférieur à 250 µm confèrent le caractère flexible de la structure. Ces microcomposites cités sont mis en forme par des procédés de pressage [34,136] ou de moulage par solvant [53].

Une autre méthode présentée dans les travaux de Lu et *al.* [137] en 2017, consiste en le développement d'un générateur sous forme de laminé. Les strates de fibres de PVDF sont produites par électrospinning, et prises en sandwich entre deux films jouant le rôle d'électrodes. Le générateur stratifié est ensuite immobilisé dans un substrat en polystyrène (PS). Par flexion, le générateur plan génère une puissance de sortie en circuit ouvert de 6,4 nW/cm<sup>2</sup>.

Compte tenu de leur géométrie, les PFC sont souvent sollicités dans la direction  $d_{33}$ . Ils sont utilisés comme capteurs, actionneurs ou encore pour monitorer la surveillance médicale [138]. Par exemple, testés pour la récupération des mouvements d'une mâchoire humaine, le PFC développé par Delnavaz et Voix, a permis de mesurer une puissance de 7  $\mu$ W [136].



Figure A-37. Photo d'un PFC [134]

La faible puissance de sortie générée par ces nanogénérateurs est due principalement au pourcentage insuffisant de matière active sur l'ensemble du volume du générateur.

#### I. 1. 3. Composites à base de ruban

Malgré les progrès dans l'intégration des films/fils piézoélectriques sur des substrats flexibles, les structures développées ne peuvent présenter des performances mécaniques dans une direction transversale, à cause de la rigidité des composants. Pour résoudre ce problème, de nouvelles stratégies ont été développées par intégration de rubans piézoélectriques. Qi et *al.* [139] exposent leur étude portant sur des rubans ondulés, déposés à la surface des substrats flexibles. Une sollicitation transversale permet alors d'étirer les rubans ondulés et ainsi de générer un mouvement mécanique entraînant l'obtention de performances piézoélectriques améliorées, de 75 pC/N pour les rubans plats sans ondulation à 130 pC/N pour les rubans ondulés.



Figure A-38. Rubans de PZT ondulés sur la surface d'un substrat flexible [139]

L'utilisation du PZT comme matériau piézoélectrique connait certaines limites. En effet, la fragilité intrinsèque des céramiques est inadaptée aux manipulations et à l'intégration aux structures complexes flexibles telles que les textiles. Il en va de même pour sa masse trop importante pour une utilisation de type habillement.

#### I. 1. 4. Composites à base de nanofils

Les nanofils de ZnO permettent des déformations importantes sans rupture ainsi qu'une grande flexibilité du fait de leur géométrie. Les nanofils ont alors la particularité de pouvoir fléchir sous l'action d'une force relativement faible, permettant de transformer un mouvement minimal en un fort potentiel électrique. Depuis le premier piézogénérateur à nanofils développé par Wang et *al.* en 2007 [140], de nombreux auteurs ont proposé des structures composites à base de nanofils, à l'instar de Xu et *al.* [141]. Un alignement de couches de nanofils de ZnO de 4  $\mu$ m de long et 300 nm de diamètre, a été réalisé par voie chimique sur un substrat de silicium recouvert d'or (électrode inférieure et une électrode supérieure en platine). Comprimée dans une matrice de PMMA, cette structure a permis de générer une puissance de sortie de 2,7 mW/cm<sup>-3</sup>.



Figure A-39. (a) Schéma du composite à base de nanofils et (b) Image MEB des nanofils avant ajout du PMMA [140]

Plus particulièrement tournés vers les fibres textiles, Qin et *al.* [142] proposent des nanofils piézoélectriques de ZnO, cultivés radialement à la surface d'un fil de Kevlar, choisi pour ses bonnes propriétés mécaniques. Les nanofils, présentés Figure A-40a, recouvrent de manière uniforme le fil de Kevlar et ont un diamètre compris entre 50 nm et 200 nm pour une longueur de 3,5 mm. Le fil ainsi développé est guipé autour d'un autre fil de ZnO couvert d'or (Au).

Les surfaces lisses des nanofils de ZnO confèrent de bonnes jonctions Au/ZnO lors du contact des deux fils. Lors de mouvements mécaniques de type traction (Figure A-40c), les pointes conductrices nanofils/or plient les nanofils de ZnO, créant ainsi un potentiel piézoélectrique à travers les nanofils. Lors de sollicitations longitudinales répétées à une fréquence de 51 Hz, la puissance de sortie générée par l'enchevêtrement de deux fils est de 0,004 pW, pour une tension de 1 mV et une intensité de 4 nA.



Figure A-40. (a) Image MEB des nanofils ZnO cultivés sur un fil de Kevlar , (b) Image MEB à l'interface de deux fibres recouvertes de nanofils, la partie supérieure étant revêtue d'or jouant le rôle d'électrode, (c) mouvement des « dents » et création d'un potentiel électrique et (d) Schéma expérimental du nanogénérateur à base de nanofils [142]

Un dispositif similaire permettant la génération d'un potentiel piézoélectrique à partir des deux composants, des nanofils de ZnO et du polymère PVDF a été développé et présenté Figure A-41[143]. Testé sur un coude humain, la flexion à 90° du coude permet de mesurer une puissance de 16  $\mu$ W/cm<sup>-3</sup>.



Figure A-41. (a) Schéma en coupe du nanogénérateur et (b) Image MEB du réseau de nanofils de ZnO [143]

Les dispositifs piézoélectriques flexibles présentés ci-dessus, se déforment principalement en flexion et compression. Leur intégration dans les textiles, sollicités principalement en torsion, traction et flexion semble difficile. De plus, les différentes étapes des procédés de fabrication des nanofils rendent leur développement complexe à l'échelle industrielle.

## I. 2. Structure textile

La piézoélectricité gagne le secteur du textile et se conjugue avec les propriétés fondamentales des textiles, à savoir leur flexibilité, légèreté et confort dans le domaine de l'habillement. Pour alimenter les « wearable », définis comme des appareils intelligents portables orientés pour l'habillement, la recherche se concentre en partie sur le développement de nouvelles fibres et structures textiles permettant de convertir l'énergie mécanique du corps humain en énergie électrique. Dans ce domaine, le PVDF et ses copolymères sont principalement utilisés. Bien que ces polymères possèdent des constantes piézoélectriques plus faibles que les matériaux céramiques tels que le PZT, la possibilité de produire ces polymères fluorés sous forme de fibre flexible pour la production d'énergie reste un atout majeur pour les applications du quotidien.

Ajoutés aux propriétés des dispositifs flexibles, non textiles, mentionnées préalablement (films, etc.), les piézogénérateurs textiles sont composés de fibres pouvant efficacement supporter des déformations importantes en gardant une grande stabilité dimensionnelle. Réussir à créer des fibres piézoélectriques permet également de réduire la masse tout en conservant un faible volume des dispositifs et de les intégrer parfaitement aux surfaces textiles. Entre approche macroscopique et microscopique, différentes échelles de matériaux textiles piézoélectriques sont aujourd'hui proposées dans la littérature.

## I. 2. 1. À l'échelle du filament

Des études préliminaires sur les fibres de PVDF, présentées dans la partie 2 de ce chapitre, ont montré que l'optimisation de la phase  $\beta$  présentant les meilleures propriétés piézoélectriques du matériau est cruciale dans l'obtention d'une réponse électrique. De nombreux auteurs ont ainsi développé des filaments ou multifilaments optimisés en phase  $\beta$  piézoélectrique par étirage.

À partir de monofilaments 100% PVDF d'une longueur de 10 cm, Matsouka et *al.* [144] mesurent une puissance de sortie générée lors de l'agitation du filament de 2,79 nW. Afin d'optimiser la réponse générée et passer outre le travail de précision demandé pour réaliser des mesures d'énergie électrique sur une faible surface telle qu'une fibre, certaines études réalisent les essais de mesure d'énergie sur un ensemble de fibres placées en parallèle. 100 nanofibres, sur une longueur de 1 mm et un diamètre de 200  $\mu$ m, ont subi une déformation par agitation de 0,05 % à une fréquence de 5 Hz, permettant de générer une tension en circuit ouvert de 25 mV pour une intensité de 7,9 nA [145]. Par test à l'impact, des filaments 100 %

PVDF ont généré 2,2 V de tension de sortie, mesurée grâce à deux films placés en surface servant d'électrodes, contre 5,6 V pour un film piézoélectrique commercial [146].

## I. 2. 2. À l'échelle de l'étoffe textile

De nouvelles études s'orientent sur le rapport entre la structure textile et la génération d'énergie piézoélectrique de telle sorte que le textile deviendrait un élément piézoélectrique actif et non plus un simple support servant à maintenir le composant actif en place. Afin d'accentuer les mouvements des filaments au sein même de la structure textile, des études sur les étoffes 3D ont été proposées. Soin [43] et Anand [147] développent une structure piézoélectrique 3D, permettant un mouvement plus important au sein de la structure et accentuant la réponse électrique. Les monofilaments de PVDF, d'un diamètre moyen de 150  $\mu$ m, sont placés dans un tricot, formant ainsi une structure tridimensionnelle appelée spacer. Les filaments de PVDF sont placés perpendiculairement à l'axe de sollicitation permettant ainsi d'accentuer leur compression mécanique et générer une puissance de 1,10  $\mu$ W/cm<sup>2</sup> à 5,10  $\mu$ W/cm<sup>2</sup> sous une pression de 2 N/cm<sup>2</sup>.

Récemment, Zhou et *al.* [148] ont développé un tissu réalisé avec des filaments de 150 à 200  $\mu$ m de diamètre composés de nanofibres de PVDF. Ces dernières sont revêtues de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) pour la partie conductrice. Le tissu réalisé sur deux niveaux, c'est-à-dire deux nappes, comme illustré Figure A-42, permet d'augmenter les points de contact et de liaisons entre les nanofibres lors des sollicitations. Les deux nappes sont ainsi jointes dans l'épaisseur lors du procédé de tissage. Outre l'augmentation de la masse surfacique et donc de la matière piézoélectrique sollicitée, les liaisons interfilaments et internappes accentuent le mouvement mécanique aux différentes échelles et ainsi optimisent la réponse piézoélectrique. Par compression de 10 kPa, le tissu génère une puissance électrique de 15  $\mu$ W. Des essais ont pu être réalisés afin de monitorer les battements cardiaques par exemple.



PEDOT@PVDF Double-layer Fabric

Figure A-42. Illustration et photo d'un tissu double couche à base de nanofibres de PVDF [148]

# II. Différentes stratégies d'intégration des électrodes

Un des facteurs majeurs pour accroitre efficacement la production d'énergie électrique d'un générateur piézoélectrique est l'intégration et la connexion des électrodes lors du développement de la structure textile. Cette étape est fondamentale pour l'intégration de

fonctions électroniques pour des dispositifs wearables. Différentes méthodes d'application des électrodes sont développées dans cette dernière sous-partie.

## II. 1. Electrodes digitées

Les composites piézoélectriques sont généralement constitués de couches de deux paires d'électrodes interdigitées séparées par le matériau actif [134,136,149,150], comme présenté Figure A-43. Les électrodes sont ainsi agencées en forme de peigne dont les branches sont disposées alternativement les unes entre les autres sans contact, sur les deux côtés de la couche piézoélectrique. Les deux couches d'électrodes sont séparées par une faible épaisseur, égale à celle du matériau actif. Ce système permet de conduire l'électricité générée tout le long de la surface piézoélectrique alignée dans une même direction.



Figure A-43. Couches d'un PFC - film Kapton, électrodes interdigitées en cuivre et fibres céramiques PZT [136]

Bien que toute la surface du matériau piézoélectrique soit couverte par les électrodes interdigitées, la rigidité et donc la perte en flexibilité de ces dernières impose une augmentation des mouvements mécaniques.

# II. 2. Dépôt et enduction

D'autres méthodes spécifiquement choisies afin de garantir la flexibilité et la rapidité de mise en œuvre peuvent être intégrées aux matériaux piézoélectriques pour le développement de générateurs. Les voies communes vers les surfaces textiles conductrices sont par exemple : la métallisation [151,152] et le revêtement par enduction, la sérigraphie ou le gainage d'une couche conductrice de type polymère [153,154] ou métallique, de type pâte d'argent [155]. Elles peuvent être mises en œuvre sur toutes les grandeurs évoquées précédemment : film, fibre ou étoffe textile.

La métallisation offre l'avantage d'une conductivité élevée sur l'ensemble de la surface. Néanmoins, cette technique présente le désavantage de produire des structures rigides et mal adaptées aux exigences d'un capteur flexible à cause des fissures formées lors de sollicitations mécaniques [156]. Les méthodes par enduction et sérigraphie pour la fabrication d'électrodes

permettent de nombreuses configurations : la surface entière du matériau piézoélectrique peut être recouverte sur les deux faces pour créer les deux électrodes ou des pistes conductrices peuvent être envisagées. Par le dépôt du polymère conducteur PEDOT:PSS, Akerfeldt et *al*. [154] développent des pistes d'électrodes directement sérigraphiées sur le tissu. Ce revêtement a montré une bonne résistance à l'abrasion. Zhou et *al*. [148] ont développé un tissu réalisé à partir de nanofibres de PVDF revêtues de PEDOT comme électrode conductrice, illustré Figure A-44.



Figure A-44. Illustration schématique du dépôt de PEDOT à la surface des nanofibres de PVDF [148]

En général, le dépôt de matériaux conducteurs conduit à une mauvaise stabilité et résistance face aux sollicitations mécaniques et au lavage. En effet, après le dépôt d'encre conductrice sur les matériaux textiles, Kazani et *al.* [157] ont observé une diminution par deux de la conductivité après 20 cycles de lavage. Afin de faire face à ces problèmes, de nouveaux systèmes d'électrodes composées de plusieurs couches ont été développés. Ces conceptions comprennent des pistes conductrices et des parties protectrices isolantes [158].

#### II. 3. Multicouches

Des structures multicouches sont développées dans le but de combiner dans une seule fibre les deux électrodes et le matériau actif. Par ce principe, Egusa et *al.* [159] proposent une production de fibres piézoélectriques multicouche à partir d'un copolymère du PVDF, le PVDF-TrFE.

La fibre, schématisée Figure A-45, est composée d'une couche de PVDF-TrFE piézoélectriquement active, prise en sandwich entre deux couches de polymère conducteur chargé en NTC jouant le rôle d'électrodes interne et externe. Une dernière couche de polymère est ajoutée en gaine permettant l'isolation de la structure. Cette structure d'un diamètre initial d'environ 18 mm est étirée thermiquement en fibre d'un diamètre de 1 mm et d'une longueur pouvant atteindre plusieurs dizaines de mètres.



Figure A-45. Schéma du processus de fabrication d'une fibre piézoélectrique multicouche [159]

Selon les matériaux utilisés, l'étirage détériore la conduction des couches d'électrodes. Afin de s'affranchir de cette étape d'étirage, Sim et *al.* [39] proposent une fibre multimatériaux piézoélectrique, schématisée Figure A-46a, gardant la propriété de flexibilité sous contrainte mécanique. Cette fibre multicouche est également composée du copolymère PVDF-TrFE permettant d'éviter l'étape d'étirage uniaxial pour l'obtention de la phase cristalline  $\beta$  piézoélectrique. D'un diamètre d'environ 420 µm, la fibre est composée d'une nappe de nanofibres de PVDF-TrFE, enroulée autour d'un fil de polyamide 6 revêtu d'argent comme électrode, illustré Figure A-46b. L'électrode externe est formée d'une feuille de NTC hautement conducteurs, présentée Figure A-46c. Par compression latérale à 16 N/cm<sup>2</sup>, la fibre génère une puissance de sortie de 1,53 µW/cm<sup>3</sup>. Dans le sens longitudinal, la déformation entraine une puissance de sortie de 0,44 µW/cm<sup>3</sup>. Une structure similaire a été testée en caractérisation acoustique dans l'eau [159].



Figure A-46. (a) Illustration de la fibre piézoélectrique multimatériaux, (b) nappe de nanofibres piézoélectriques entourée autour d'une âme conductrice et (c) feuille conductrice enroulée autour de la fibre comme électrode externe [39]

Lu et *al.* [137] développent une fibre piézoélectrique microstructurée flexible composée d'un noyau creux en polycarbonate (PC) entouré d'une gaine multicouche déposée en spirale, illustrée Figure A-47. Cette gaine est constituée de couches alternées de nanocomposites piézoélectriques (PVDF renforcé avec du BaTiO<sub>3</sub>, PZT ou NTC) et de polymère conducteur, polyéthylène (PE) carboné. Cette structure en spirale permet d'augmenter la surface active du composite piézoélectrique, favorisant de ce fait la génération de tension électrique. Les fibres présentent une tension de sortie pouvant aller jusqu'à 6 V sous flexion.



Figure A-47. Schéma et photo de la structure multicouche en section transversale [137]

Ces méthodes connaissent certaines limites. En effet, bien que l'utilisation du copolymère soit un avantage pour les propriétés mécaniques des matériaux, le prix de ce dernier rend le procédé onéreux et complexifie le passage d'une production à petite échelle de fibres piézoélectriques à une échelle industrielle. De plus, les nombreuses couches et étapes rendent ces fibres difficiles à industrialiser.

## II. 4. Filage de filaments bicomposants et tricomposants

Un générateur piézoélectrique nécessite l'ajout de deux électrodes séparées par le matériau actif, soit un système à trois composants. Comme évoquée dans la sous-partie *Matériaux et Structures*, les premières études de développement de textiles piézoélectriques ont été réalisées à l'échelle de la fibre. À partir de l'optimisation du caractère piézoélectrique de cette dernière, différents procédés, schématisés Figure A-48, sont utilisés dans la littérature pour l'ajout d'électrodes directement sur la fibre. À l'échelle de la fibre, les électrodes externes peuvent par la suite être ajoutées selon différentes méthodes : dépôt en surface de la fibre (Figure A-48a), gainage (Figure A-48c) ou encore ajout des électrodes aux extrémités (Figure A-48b) [144].

D'un point de vue textile, le défi pour les chercheurs est de développer autant de composants que possible à partir de matériaux textiles. Une dernière méthode consiste alors à placer les électrodes au sein de la fibre comme partie intégrante du processus de filage. Dans ce cas, les électrodes sont placées en cœur et en gaine du filament créant ainsi une phase conductrice externe et une phase conductrice interne, comme schématisé Figure A-48c. Bien que cette méthode permette de diminuer et faciliter les étapes de fabrication des textiles piézoélectriques en intégrant les électrodes à la fibre, cela s'avère difficile à obtenir en

pratique, en partie parce que cela nécessite un équipement rare et que le processus de filage devient plus compliqué à optimiser lorsque les polymères constituant la fibre sont de natures différentes.



Figure A-48. Méthodes d'ajout d'électrodes (a) par dépôt en surface, (b) aux extrémités et (c) par gainage sur un filament bicomposant

Afin de s'affranchir d'une électrode en surface, de nombreux auteurs proposent des filaments bicomposants avec une configuration gaine/cœur, où le noyau est électriquement conducteur et agit en tant qu'électrode interne [82,160–162]. Les polymères conducteurs utilisés dans ces procédés sont chargés en NTC. Lors du filage en voie fondue d'un filament bicomposant, les matériaux polymères sont amenés à l'état fondu à travers deux extrudeuses séparées et convoyés vers une tête de filage constituée de plusieurs composants, permettant l'écoulement individuel des polymères. Par le procédé électrospinning, la production de filament bicomposant est possible par co-extrusion à l'aide de deux seringues.

L'optimisation de l'interface entre le polymère actif et le polymère conducteur reste une étape clé afin d'éviter les vides interfaciaux et perdre en efficacité de récupération électrique [41]. La deuxième électrode est ajoutée par la suite selon les procédés illustrés précédemment en Figure A-48. Cette méthode permet également de maximiser les zones de contact entre le polymère actif et les électrodes, et ainsi minimiser la distance entre les électrodes. De ce fait, un filament bicomposant soumis à une variation de charge de 0,5 bar à 2 bars a permis de générer respectivement 130 mV et 330 mV de tension de sortie [160]. Bien que l'électrode interne soit intégrée au filament, cette méthode nécessite également une étape d'application d'une électrode externe. Par exemple, par ajout d'une électrode de PEDOT:PSS déposée en surface du filament bicomposant, une tension de sortie de 12 V a été générée lors d'un allongement de 2 % [163].



Figure A-49. Image microscope de filaments bicomposants avec le PVDF placé en gaine et un polymère conducteur chargé en NTC en cœur [161]
# II. 5. Intégration de fils conducteurs

Parallèlement aux études réalisées sur les fibres piézoélectriques, la communauté scientifique a également évalué expérimentalement l'efficacité de l'intégration de fils conducteurs de types métalliques ou polymères conducteurs au sein d'étoffes textiles afin de créer des générateurs piézoélectriques macroscopiques. Dans cette optique, plusieurs modèles électrodes/matériaux actifs sont proposés. Les électrodes peuvent être déposées à même la fibre telle qu'il a été proposé précédemment, ou bien insérées lors de la conception des étoffes textiles, tel que proposé par le brevet développé par Swallow et Thomspon en 2017 [164] . L'architecture des étoffes peut alors jouer un rôle sur les stimulations mécaniques appliquées sur les textiles.

Un tissu 2D est proposé par Magniez [42] et Krajewski [165]. La toile piézogénératrice est composée de filaments 100 % PVDF et de fils polyamide (PA) recouverts d'argent pour la partie électrode, d'un diamètre compris entre 36 et 50  $\mu$ m. Afin d'éviter les courts-circuits, les électrodes sont espacées par des fils de PA diélectriques et non piézoélectriques, illustrés en noir sur la Figure A-50a. Les tests à l'impact réalisés sous une fréquence de 1 Hz et une force de 70 N permettent de mesurer une tension de sortie de 6 V, représentant 55 mV/N.



Figure A-50. Structures textiles piézoélectriques (a) Toile 2D PVDF et PA6-6/Ag [165] et (b) Toile PVDF/PE+CB et PA/enduction conductrice [155]

Combinant une électrode, de polyéthylène (PE) chargé de noir de carbone (CB), placée en cœur d'un filament bicomposant, et une électrode insérée dans l'étoffe textile, Lund et *al.* [155] ont récemment développé un tissu de type toile, schématisé Figure A-50b. L'électrode externe en PA chargé en particules d'argent, de CB ou de fer, est insérée perpendiculairement aux bicomposants lors du tissage. Le tissu utilisé en bandoulière d'un sac d'ordinateur portable a produit une puissance de sortie en traction de 0,08  $\mu$ W/cm<sup>2</sup>.

La structure spacer 3D proposée par Soin [43] et Anand [147] permet de mettre en sandwich le matériau actif dans un tricot composé de deux faces de filaments de polyamide 6-6 (PA6-6) revêtues d'argent agissant en tant qu'électrodes supérieures et inférieure. La structure du spacer permet un contact intime entre le PVDF et les fils conducteurs. Bien que cette étoffe textile combine les trois éléments d'un piézogénérateur, la mise en forme de cette dernière impose un défi important. En effet, la densité des filaments actifs doit être optimisée afin de ne pas créer de court-circuit entre les deux épaisseurs d'électrodes lors de la compression du textile. Les faces inférieure et supérieure doivent rester séparées lors des sollicitations mécaniques.



Figure A-51. Tricot spacer 3D composé de filament PVDF et de PA revêtu d'argent [43]

Bien que ces résultats apportent une avancée majeure pour la production de textiles piézogénérateurs, quelques problématiques restent à prendre en compte et à résoudre. En effet, lors de l'insertion de fils conducteurs dans la structure textile, la surface de contact entre deux filaments, conducteur et piézoélectrique, reste faible comparativement à un dépôt d'électrode en surface des fibres par exemple. De plus, il est nécessaire de maintenir une distance interélectrode faible afin de contrer la résistivité électrique du matériau piézoélectrique. Il est donc important de prendre en compte et optimiser l'architecture de l'étoffe textile. Le choix du filament conducteur reste également un aspect majeur pour cette dernière stratégie d'ajout d'électrode. En effet, l'insertion de fils conducteurs trop rigides diminuerait la flexibilité de la structure textile. Un compromis entre les matériaux est nécessaire pour garantir le transfert des efforts entre le matériau actif et le matériau conducteur pour la génération d'énergie piézoélectrique.

# **III.** Conclusion partie 3

Selon les prémisses des travaux apportés par le groupe de travail européen WG31, et présentés dans le Livre blanc sur les textiles intelligents, quatre niveaux d'intégration de composants électroniques aux textiles peuvent être listés. Au premier niveau, le dispositif électronique est intégré comme accessoire sur le smart textile, et peut donc être retiré sans détériorer le produit. Pour le second niveau, le composant électronique est lié au textile de façon à ce qu'il ne puisse pas être enlevé sans détérioration, et l'ensemble forme un tout indissociable. Au troisième niveau, un composant au minimum est de type textile et combiné

à des composants électroniques liés à une base textile. Enfin pour le quatrième niveau, les composants électroniques sont eux-mêmes de type textile. Cette évolution résume également l'avancée des générateurs piézoélectriques : des solutions flexibles aux intégrations dans les textiles de demain. Les avancées en matière de connaissances sur le polymère PVDF ont permis un nouveau mouvement d'innovation dans le domaine de la piézoélectricité. Du film à la structure textile en passant par le filament, la littérature propose aujourd'hui des dispositifs capables de générer une puissance électrique à petite échelle permettant de réaliser des essais au laboratoire.

# **Conclusion chapitre A**

L'étude bibliographique proposée dans ce premier chapitre a permis de comparer les smart textiles pour la génération d'énergie électrique. En interaction avec leur environnement, ces textiles sont basés sur différentes modes de conversion d'énergie en énergie électrique, tels que le photovoltaïque, le triboélectrique, le thermoélectrique, le pyroélectrique et finalement le piézoélectrique. Utilisant les énergies perdues de leur environnement ces textiles sont capables de transformer une énergie de type solaire, thermique ou mécanique en une énergie électrique. En fonction des avancées dans le domaine des matériaux textiles, la propriété de piézoélectricité a été mise en avant pour la génération d'électricité et sera étudiée dans l'ensemble de ce mémoire.

Les caractéristiques de cet effet mécanique-électrique ont été exposées et plus particulièrement les propriétés intrinsèques du polymère polyfluorure de vinylidène (PVDF), reconnu depuis 1969 pour sa propriété piézoélectrique. Le choix de ce polymère pour la réalisation de smart textiles piézoélectriques a été fait en accord avec le cahier des charges du consortium participant au programme. La nécessité d'obtenir un textile confortable, flexible, d'apparence commune et à prix raisonnable a orienté le choix vers l'utilisation des polymères piézoélectriques.

Les étapes clés de l'obtention d'un textile final piézoélectrique ont été données. Polymère polymorphe, le PVDF connait deux phases principales : la phase  $\alpha$  initiale sous laquelle le polymère cristallise naturellement, et la phase  $\beta$  permettant l'effet piézoélectrique. Les différentes méthodes pour transformer la phase  $\alpha$  en phase  $\beta$  ont été listées et l'étirage uniaxial a été mis en avant et détaillé. Cette méthode permet l'orientation des macromolécules dans la direction d'étirage et ainsi d'aligner les groupements fluorés dans la conformation all-trans de la phase  $\beta$ . Une étape de polarisation sous champ électrique est cruciale afin de permettre l'alignement des dipôles et d'éviter que les moments dipolaires ne s'annulent.

Finalement, un état de l'art des avancées en matière de générateurs piézoélectriques a été proposé : des composites flexibles aux textiles 2D ou 3D, en passant par le filament multicomposant. Il a été montré que les architectures et procédés de fabrication des piézogénérateurs jouent un rôle crucial dans la génération d'énergie électrique.

L'objectif final sera de développer un dispositif textile à base de PVDF en exploitant de ce fait la propriété de piézoélectricité du polymère. Dans un premier temps, l'étude expérimentale portera sur l'optimisation de la phase cristalline  $\beta$  du PVDF lors du filage en voir fondue afin d'obtenir des multifilaments à haute fraction en phase piézoélectrique. Puis, suivant les attentes des partenaires du projet, des étoffes textiles seront développées en vue de générer de l'énergie électrique lors des mouvement mécaniques appliqués sur les textiles.

# **Bibliographie A**

- [1] Green M A 2001 Third generation photovoltaics: Ultra-high conversion efficiency at low cost *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **9** 123–35
- [2] O'Regan B and Gratzel M 1991 A Low-Cost, High-Efficiency Solar-Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO2 Films *Nature* **353** 737–40
- [3] Grätzel M 2000 Perspectives for Dye -sensitized Nanocrystalline Solar Cells *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **8** 171–85
- [4] Chopra K L, Paulson P D and Dutta V 2004 Thin-film solar cells: an overview *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **12** 69–92
- [5] Lipomi D J and Bao Z 2011 Stretchable, elastic materials and devices for solar energy conversion *Energy Environ. Sci.* **4** 3314–28
- [6] Weng W, Chen P, He S, Sun X and Peng H 2016 Smart Electronic Textiles *Angew*. *Chemie* **55** 6140–69
- [7] Bedeloglu A, Demir A, Bozkurt Y and Sariciftci N S 2010 A Photovoltaic Fiber Design for Smart Textiles Smart Textiles and Photovoltaic Preparation of Photovoltaic Fiber Structure *Text. Res. J.* **80** 1065–74
- [8] Zhang Z, Yang Z, Wu Z, Guan G, Pan S, Zhang Y, Li H, Deng J, Sun B and Peng H 2014 Weaving efficient polymer solar cell wires into flexible power textiles Adv. Energy Mater. 4
- [9] Fu Y, Wu H, Ye S, Cai X, Yu X, Hou S, Kafafy H and Zou D 2013 Integrated Power Fiber for Energy Conversion and Storage Stystem *Energy Environ. Sci.* **6** 805–12
- [10] Pan S, Yang Z, Chen P, Deng J, Li H and Peng H 2014 Wearable solar cells by stacking textile electrodes *Angew*. *Chemie* **53** 6110–4
- [11] Wen Z, Yeh M, Guo H, Wang J, Zi Y, Xu W, Deng J, Zhu L, Wang X, Hu C, Zhu L, Sun X and Wang Z L 2016 Self-powered textile for wearable electronics by hybridizing fiber-shaped nanogenerators, solar cells, and supercapacitors *Sci. Adv.* 2 e1600097
- Schubert M B and Werner J H 2006 Flexible solar cells for clothing *Mater*. *Today* 9 42–50
- [13] Kim M K, Kim M S, Lee S, Kim C and Kim Y J 2014 Wearable thermoelectric generator for harvesting human body heat energy *Smart Mater. Struct.* **23**
- [14] Du Y, Cai K, Chen S, Wang H, Shen S Z, Donelson R and Lin T 2015 Thermoelectric fabrics: Toward power generating clothing *Sci. Rep.* **5** 1–6
- [15] Wu Q and Hu J 2016 Waterborne polyurethane based thermoelectric composites and their application potential in wearable thermoelectric textiles *Compos. Part B* 107 59– 66
- [16] Wu Q and Hu J 2017 A novel design of wearable thermoelectric generator based on

3D fabric structure Smart Mater. Struct. 26

- [17] Lee J A, Aliev A E, Bykova J S, Andrade M J D, Kim D, Sim H J, Lepró X, Zakhidov A A, Lee J, Spinks G M, Roth S, Kim S J and Baughman R H 2016 Woven-Yarn Thermoelectric Textiles Adv. Mater. 1–7
- [18] Lee J, Lee K Y, Gupta M K, Kim T Y, Lee D, Oh J, Ryu C, Yoo W J, Kang C, Yoon S, Yoo J and Kim S 2014 Highly Stretchable Piezoelectric-Pyroelectric Hybrid Nanogenerator Adv. Mater. 26 765–9
- [19] Zabek D, Taylor J, LeBoulbar E and Bowen C R 2015 Micropatterning of flexible and free standing polyvinylidene difluoride (PVDF) films for enhanced pyroelectric energy transformation *Adv. Energy Mater.* **5**
- [20] Xue H, Yang Q, Wang D, Luo W, Wang W, Lin M, Liang D and Luo Q 2017 A wearable pyroelectric nanogenerator and self-powered breathing sensor *Nano Energy* 38 147–54
- [21] You M, Wang X, Yan X, Zhang J, Song W, Yu M, Fan Z, Ramakrishna S and Long Y 2018 A self-powered flexible hybrid piezoelectric-pyroelectric nanogenerator based on non-woven nanofiber membranes J. Mater. Chem. A 6 3500–9
- [22] Smith P A, East G C, Brown R C and Wake D 1988 Generation of triboelectric charge in textile fibre mixtures, and their use as air filters *J. Electrostat.* **21** 81–98
- [23] Fan F R, Tian Z and Lin Wang Z 2012 Flexible triboelectric generator Nano Energy 1 328–34
- [24] Wang Z L, Chen J and Lin L 2015 Progress in triboelectric nanogenerators as a new energy technology and self-powered sensors *Energy Environ. Sci.* **8** 2250–82
- [25] Zhang L, Yu Y, Eyer G P, Suo G, Kozik L A, Fairbanks M, Wang X and Andrew T L 2016 All-Textile Triboelectric Generator Compatible with Traditional Textile Process Adv. Mater. Technol. 1600147 1–8
- [26] Seung W, Gupta M K, Lee K Y, Shin K, Lee J, Kim T Y, Kim S, Lin J, Kim J H and Kim S 2015 Nanopatterned Textile-Based Wearable Triboelectric Nanogenerator ACS Nano 9 3501–9
- [27] Tian Z, He J, Chen X, Wen T, Zhai C, Zhang Z, Cho J, Chou X and Xue C 2018 Core–shell coaxially structured triboelectric nanogenerator for energy harvesting and motion sensing *RSC Adv.* **8** 2950–7
- [28] Zhou T, Zhang C, Han C B, Fan F R, Tang W and Wang Z L 2014 Woven structured triboelectric nanogenerator for wearable devices ACS Appl. Mater. Interfaces 6 14695– 701
- [29] Pu X, Li L, Song H, Du C, Zhao Z, Jiang C, Cao G, Hu W and Wang Z L 2015 A selfcharging power unit by integration of a textile triboelectric nanogenerator and a flexible lithium-ion battery for wearable electronics *Adv. Mater.* 27 2472–8
- [30] Dong K, Deng J, Zi Y, Wang Y C, Xu C, Zou H, Ding W, Dai Y, Gu B, Sun B and Wang Z L 2017 3D Orthogonal Woven Triboelectric Nanogenerator for Effective Biomechanical Energy Harvesting and as Self-Powered Active Motion Sensors Adv.

Mater. 29 1-11

- [31] Chen J, Huang Y, Zhang N, Zou H, Liu R, Tao C, Fan X and Wang Z L 2016 Microcable structured textile for simultaneously harvesting salor and mechanical energy *Nat*. *Energy* 1 1–8
- [32] Wen Z, Guo H, Zi Y, Yeh M, Wang X, Deng J, Wang J, Li S, Hu C, Zhu L and Wang Z L 2016 Harvesting Broad Frequency Band Blue Energy by a Triboelectric-Electromagnetic Hybrid Nanogenerator ACS Nano 10 6526–34
- [33] Kawai H 1969 The Piezoelectricity of Poly (vinylidene Fluoride) Jpn. J. Appl. Phys. 8 975–6
- [34] Swallow L M, Luo J K, Siores E, Patell I and Dodds D 2008 A piezoelectric fibre composite based energy harvesting device for potential wearable applications *Smart Mater. Struct.* 17 25017
- [35] Rajala S and Lekkala J 2012 Film-type sensor materials PVDF and EMFi in measurement of cardiorespiratory signals a review *IEEE Sens. J.* **12** 439–46
- [36] Ahn Y, Song S and Yun K 2015 Woven flexible textile structure for wearable powergenerating tactile sensor array *Smart Mater. Struct.* **24** 75002
- [37] Vatansever D, Hadimani M L, Shah T and Siores E 2012 Piezoelectric mono-filament extrusion for green energy applications from textiles *Tekst. ve Mühendis* **19** 1–5
- [38] Siores E and Hadimani M L 2014 Piezoelectric polymer element and production method and apparatus therefor US 2014/0145562 A1
- [39] Sim H J, Choi C, Lee C J, Kim Y T, Spinks G M, Lima M D, Baughman R H and Kim S J 2015 Flexible, stretchable and weavable piezoelectric fiber Adv. Eng. Mater. 17 1270–5
- [40] Song S and Yun K 2015 Design and characterization of scalable woven piezoelectric energy harvester for wearable applications *Smart Mater. Struct.* **24**
- [41] Martins R S, Gonçalves R, Azevedo T, Rocha J G, Nõbrega J M, Carvalho H and Lanceros-méndez S 2014 Piezoelectric coaxial filaments produced by coextrusion of poly(vinylidene fluoride) and electrically conductive inner and outer layers J. Appl. Polym. Sci. 131 8749–60
- [42] Magniez K, Krajewski A, Neuenhofer M and Helmer R 2013 Effect of drawing on the molecular orientation and polymorphism of melt-spun polyvinylidene fluoride fibers: Toward the development of piezoelectric force sensors J. Appl. Polym. Sci. 129 2699–706
- [43] Soin N, Shah T H, Anand S C, Geng J, Pornwannachai W, Mandal P, Reid D, Sharma S, Hadimani M L, Vatansever Bayramol D and Siores E 2014 Novel "3-D spacer" all fibre piezoelectric textiles for energy harvesting applications *Energy Environ. Sci.* 7 1670
- [44] Yang J, Cho H, Park S, Song S, Yun K and Lee J H 2016 Effect of garment design on piezoelectricity harvesting from joint movement *Smart Mater*. *Struct.* **25**

- [45] Zhang M, Gao T, Wang J, Liao J, Qiu Y, Yang Q, Xue H, Shi Z, Zhao Y, Xiong Z and Chen L 2015 A hybrid fibers based wearable fabric piezoelectric nanogenerator for energy harvesting application *Nano Energy* 13 298–305
- [46] Matsouka D, Vassiliadis S, Bayramol D V, Soin N and Siores E 2016 Investigation of the durability and stability of piezoelectric textile fibres *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* 1– 8
- [47] Curie P 1908 Œuvres de Pierre Curie Oeuvres de Pierre Curie (Gauthier-Villars) p 294
- [48] Guiffard B 1999 Élaboration et caractérisation de céramiques ferroélectriques de type PZT fluoré
- [49] Vatansever D, Siores E and Shah T 2012 Alternative Resources for Renewable Energy: Piezoelectric and Photovoltaic Smart Structures *Global Warming - Impacts and Future Perspective* pp 263–90
- [50] Glauß B, Jux M, Walter S, Kubicka M, Seide G, Wierach P, Gries T and Roth G 2015 Poling Effects in Melt-Spun PVDF Bicomponent Fibres *Key Eng. Mater.* **644** 110–4
- [51] Ounaies Z, Young J A and Harrison J S 1999 An overview of the piezoelectric phenomenon in amorphous polymers *F. Responsive Polym.* 88–103
- [52] Lovinger A J 1983 Ferroelectric Polymers *Science* (80-. ). **220** 1115–21
- [53] Qi Y and McAlpine M C 2010 Nanotechnology-enabled flexible and biocompatible energy harvesting *Energy Environ. Sci.* **3** 1275
- [54] Capsal J, Dantras E, Laffont L, Dandurand J and Lacabanne C 2010 Nanotexture influence of BaTiO3 particles on piezoelectric behaviour of PA11/BaTiO3 nanocomposites *J. Non* **356** 629–34
- [55] Piezotech Piezoelectric Films Technical Information *Brochure* **33** 1–19
- [56] Humphrey J S and Amin-Sanayei R 2004 Vinylidene fluoride polymers *Encycl. Polym. Sci. Technol.* **4** 510–33
- [57] Dohany J E 2000 Fluorine-Containing Polymers, Poly(Vinylidene Fluoride *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.*
- [58] Ameduri B 2009 From Vinylidene Fluoride (VDF) to the Applications of VDFcontaining Copolymers: Recent Developments and Future Trends Chem. Rev. 109 6632–86
- [59] Satapathy S, Pawar S, Gupta P K and Varma K B R 2011 Effect of annealing on the phase transition in poly (vinylidene fluoride) films prepared using polar solvent *Bull. Mater. Sci.* 34 727–33
- [60] Zhu G, Zeng Z, Zhang L and Yan X 2008 Piezoelectricity in β-phase PVDF crystals: A molecular simulation study *Comput. Mater. Sci.* 44 224–9
- [61] Martins P, Lopes A C and Lanceros-méndez S 2014 Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications *Prog. Polym. Sci.* 39 683–706

- [62] Salimi A and Yousefi A A 2003 FTIR studies of b-phase crystal formation in stretched PVDF film *Polym. Test.* **22** 699–704
- [63] Gregório R 2005 Determination of the  $\alpha$ ,  $\beta$ , and  $\gamma$  crystalline phases of poly(vinylidene fluoride) films prepared at different conditions *J. Appl. Polym. Sci.* **100** 3272–9
- [64] Sharma M, Madras G and Bose S 2014 Process induced electroactive β-polymorph in PVDF: effect on dielectric and ferroelectric properties *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 14792
- [65] Gregório R and Borges D S 2008 Effect of crystallization rate on the formation of the polymorphs of solution cast poly(vinylidene fluoride) *Polymer (Guildf)*. **49** 4009–16
- [66] Wang B, Yin M, Lv R, Na B, Zhu Y and Liu H 2015 Critical Composition of the β Form of Poly(vinylidene fluoride) in Miscible Crystalline/Crystalline Blends J. Phys. Chem. B 119 14303–8
- [67] Lopes A C, Costa C M, Tavares C J, Neves I C and Lanceros-méndez S 2011 Nucleation of the electroactive γ phase and enhancement of the optical transparency in low filler content poly(vinylidene)/clay nanocomposites J. Phys. Chem. C 115 18076– 82
- [68] Abdullah I Y, Yahaya M, Hafizuddin M, Jumali H and Shanshool H M 2015 Influence of temperature on crystalline structure of Polyvinylidene Fluoride Int. J. Tech. Res. Appl. 46–50
- [69] Mazurek B, Rozecki S, Kowalczyk D and Janiczek T 2001 Influence of piezoelectric cable processing steps on PVDF beta phase content *J. Electrostat.* **51** 180–5
- [70] Du C, Zhu B and Xu Y 2006 Effects of Stretching on Crystalline Phase Structure and Morphology of Hard Elastic PVDF Fibers *J. Appl. Polym. Sci.* **113** 1763–72
- [71] Lund A and Hagström B 2010 Melt Spinning of Poly(vinylidene fluoride) Fibers and the Influence of Spinning Parameters on b-Phase Crystallinity J. Appl. Polym. Sci. 113 1763–72
- [72] Holstein P, Harris R K and Say B J 1997 Solid-state 19F NMR investigation of poly (vinylidene fluoride) with high-power proton decoupling *Solid State Nucl. Reson.* 8 201–6
- [73] Holstein P, Scheler U and Harris R K 1998 Semicrystallinity and polymorphism in PVDF: A solid-state 19F n.m.r. investigation *Polymer (Guildf)*. **39** 4937–41
- [74] Kobayashi M, Tashiro K and Tadokoro H 1974 Molecular Vibrations of Three Crystal Forms of Poly(vinylidene fluoride) *Macromolecules* **8** 158–71
- [75] Nallasamy P and Mohan S 2005 Vibrational spectroscopic characterization of form II poly(vinylidene fluoride) *Indian J. Pure Appl. Phys.* **43** 821–7
- [76] Boccaccio T, Bottino A, Capannelli G and Piaggio P 2002 Characterization of PVDF membranes by vibrational spectroscopy *J. Memb. Sci.* **210** 315–29
- [77] Boerio F J and Koenig J L 1971 Vibrational Analysis of Poly (vinylidene Fluoride) J. Polym. Sci. 9 1517–23

- [78] Satapathy S, Gupta P K, Pawar S and Varma K B R 2008 Crystallization of Betaphase Poly (vinylidene fluoride) films using dimethyl sulfoxide (DMSO) solvent and at suitable annealing condition *Arxiv* 18
- [79] Gregório R and Cestari M 1994 Effect of Crystallization Temperature on the Crystalline Phase Content and Morphology of Poly (vinylidene Fluoride) J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys. Vol. 32 859–70
- [80] Chang J, Dommer M, Chang C and Lin L 2012 Piezoelectric nanofibers for energy scavenging applications *Nano Energy* **1** 356–71
- [81] Kalinin S V and Bonnell D A 2002 Imaging mechanism of piezoresponse force microscopy of ferroelectric surfaces *Phys. Rev. B* **65** 1–11
- [82] Ferreira A, Costa P, Carvalho H, Nobrega J M, Sencadas V and Lanceros-méndez S 2011 Extrusion of poly(vinylidene fluoride) filaments: Effect of the processing conditions and conductive inner core on the electroactive phase content and mechanical properties J. Polym. Res. 18 1653–8
- [83] Gomes J, Serrado Nunes J, Sencadas V and Lanceros-méndez S 2010 Influence of the β-phase content and degree of crystallinity on the piezo- and ferroelectric properties of poly(vinylidene fluoride) *Smart Mater. Struct.* **19** 65010
- [84] Sencadas V, Moreira M V, Lanceros-Méndez S, Pouzada A S and Gregório R 2006 αto β Transformation on PVDF Films Obtained by Uniaxial Stretch *Mater. Sci. Forum* 514–516 872–6
- [85] Sajkiewicz P, Wasiak A and Gocłowski Z 1999 Phase transitions during stretching of poly(vinylidene fluoride) *Eur. Polym. J.* **35** 423–9
- [86] Sobhani H, Razavi-Nouri M and Yousefi A A 2007 Effect of Flow History on Poly(vinylidine fluoride) Crystalline Phase Transformation J. Appl. Polym. Sci. 104 89–94
- [87] Halary J, Lauprêtre F and Monnerie L 2008 Mécanique des matériaux polymères
- [88] Bowden P B and Young R J 1974 Review Deformation mechanisms in crystalline polymers *J. Mater. Sci.* **9** 2034–51
- [89] Peterlin A 1971 Molecular Model of Drawing Polyethylene and Polypropylene J. Mater. Sci. 6 490–508
- [90] Schultz J M 1974 Polymer Materials Science
- [91] Nikolov S, Lebensohn R A and Raabe D 2006 Self-consistent modeling of large plastic deformation, texture and morphology evolution in semi-crystalline polymers *J. Mech. Phys. Solids* **54** 1350–75
- [92] Satyanarayana K C and Bolton K 2012 Molecular dynamics simulations of α- To βpoly(vinylidene fluoride) phase change by stretching and poling *Polymer (Guildf)*. **53** 2927–34
- [93] Satyanarayana K C, Bohlen M, Lund A, Rychwalski R W and Bolton K 2012 Analysis of the torsion angle distribution of poly(vinylidene fluoride) in the melt *Polymer*

(Guildf). **53** 1109–14

- [94] Li L, Zhang M, Rong M and Ruan W 2013 Studies on the transformation process of PVDF from α to β phase by stretching *RSC Adv.* 4 3938–43
- [95] Marand H, Alizadeh A, Farmer R, Desai R and Velikov V 2000 Influence of Structural and Topological Constraints on the Crystallization and Melting Behavior of Polymers.
  2. Poly (arylene ether ether ketone) *Macromolecules* 33 3392–403
- [96] Cebe P and Chung S 1990 Melting behavior of high performance composite matrix polymers: Poly(phenylene sulfide) *Polym. Compos.* **11** 265–73
- [97] Marega C and Marigo A 2003 Influence of annealing and chain defects on the melting behaviour of poly (vinylidene fluoride) *Eur. Polym. J.* **39** 1713–20
- [98] Neidhöfer M, Beaume F, Ibos L, Bernès A and Lacabanne C 2004 Structural evolution of PVDF during storage or annealing *Polymer (Guildf)*. **45** 1679–88
- [99] Silva M P, Costa C M, Sencadas V, Paleo A J and Lanceros-Méndez S 2011 Degradation of the dielectric and piezoelectric response of β-poly(vinylidene fluoride) after temperature annealing J. Polym. Res. 18 1451–7
- [100] Kim G H, Hong S M and Seo Y 2009 Piezoelectric properties of poly(vinylidene fluoride) and carbon nanotube blends: beta-phase development. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 10506–12
- [101] El Achaby M, Arrakhiz F Z, Vaudreuil S, Essassi E M and Qaiss A 2012 Piezoelectric B-polymorph formation and properties enhancement in graphene oxide - PVDF nanocomposite films *Appl. Surf. Sci.* 258 7668–77
- [102] Guo Z, Nilsson E, Rigdahl M and Hagström B 2013 Melt spinning of PVDF fibers with enhanced β phase structure *J. Appl. Polym. Sci.* **130** 2603–9
- [103] Freire E, Bianchi O, Martins J N, Monteiro E E C and Forte M M C 2012 Nonisothermal crystallization of PVDF/PMMA blends processed in low and high shear mixers J. Non. Cryst. Solids 358 2674–81
- [104] Fryczkowski R, Fryczkowska B, Biniaś W and Janicki J 2013 Morphology of fibrous composites of PLA and PVDF *Compos. Sci. Technol.* **89** 186–93
- [105] Harrison J S and Ounaies Z 2001 Piezoelectric polymers
- [106] Naber R G, Asadi K, Blom P W M, De Leeuw D M and De Boer B 2010 Organic Nonvolatile Memory Devices Based on Ferroelectricity Adv. Mater. 22 933–45
- [107] Liew W H, Mirshekarloo M S, Chen S, Yao K and Tay F E H 2015 Nanoconfinement induced crystal orientation and large piezoelectric coefficient in vertically aligned P(VDF-TrFE) nanotube array Sci. Rep. 5 1–7
- [108] Dakin T W, Luxa G, Oppermann G, Vigreux J, Wind G and Winkelnkemper H 1974 Phénomènes distributifs dans les gaz en champ uniforme courbes de Paschen pour l'azote, l'air et l'hexafluorure de soufre *Electra* 32 61–82
- [109] Husain E and Nema R S 1982 Analysis of Paschen curves for Air, N2 and SF6 *IEEE Trans. Electr. Insul.* **4** 350–3

- [110] Schütze A, Jeong J Y, Babayan S E, Park J, Selwyn G S and Hicks R F 1998 The atmospheric-pressure plasma jet: A review and comparison to other plasma sources *IEEE Trans. Plasma Sci.* **26** 1685–94
- [111] Nilsson E, Lund A, Jonasson C, Johansson C and Hagström B 2013 Poling and characterization of piezoelectric polymer fibers for use in textile sensors *Sensors Actuators A. Phys.* 201 477–86
- [112] Ye Y, Jiang Y, Wu Z and Zeng H 2006 Phase transitions of poly(vinylidene fluoride) under electric fields *Integr. Ferroelectr.* **80** 245–51
- [113] Starner T 1996 Human-powered wearable computing IBM Syst. J. 35 618–29
- [114] De Pasquale G, Kim S and De Pasquale D 2015 GoldFinger: Wireless human-machine interface with dedicated software and biomechanical energy harvesting system *IEEE/ASME Trans. Mechatronics* **4435** 1–1
- [115] Janas V F and Safari A 1995 Overview of Fine-Scale Piezoelectric Ceramic/Polymer Composite Processing J. Am. Ceram. Soc. **78** 2945–55
- [116] Safari A, Janas V F and Bandyopadhyay A 1997 Development of Fine-Scale Piezoelectric Composites for Transducers *Ceram. Process.* **43** 2849–56
- [117] Tok A I Y, Boey F Y C and Khor K A 1999 Tape casting of high dielectric ceramic composite substrates for microelectronics application J. Mater. Process. Technol. 90 508–12
- [118] Maas R, Koch M, Harris N R, White N M and Evans A G R 1997 Thick-film printing of PZT onto silicon *Mater*. *Lett.* **31** 109–12
- [119] Zhang X, Jiang X N and Sun C 1999 Micro-stereolithography of polymeric and ceramic microstructures *Sensors Actuators A. Phys.* **77** 149–56
- [120] Ichiki M, Akedo J, Schroth A, Maeda R and Ishikawa Y 1997 X-Ray Diffraction and Scanning Electron Microscopy Observation of Lead Zirconate Titanate Thick Film Formed by Gas Deposition Method J. Appl. Phys. 36 5815–9
- [121] Dey S K, Budd K D and Payne D A 1988 Thin-Film Ferroelectrics of PZT by Sol-Gel Processing IEEE 35 80–1
- [122] Miller W D 1992 Method for preparing PLZT, PZT and PLT sol-gels and fabricating ferroelectric thin films US 5.116.643
- [123] Ramasundaram S, Yoon S, Kim K J and Lee J S 2008 Direct preparation of nanoscale thin films of poly(vinylidene fluoride) containing b-crystalline phase by heat-controlled spin coating *Macromol. Chem. Phys.* 209 2516–26
- [124] Fukada E 2000 History and recent progress in piezoelectric polymers *IEEE Trans.* Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control **47** 1277–90
- [125] Mohammadi B, Yousefi A A and Bellah S M 2007 Effect of tensile strain rate and elongation on crystalline structure and piezoelectric properties of PVDF thin films *Polym. Test.* 26 42–50
- [126] Jiang Y, Hamada H, Shiono S, Kanda K, Fujita T, Higuchi K and Maenaka K 2010 A

PVDF-based flexible cardiorespiratory sensor with independently optimized sensitivity to heartbeat and respiration *Procedia Eng.* **5** 1466–9

- [127] Kymissis J, Kendall C J, Paradiso J A and Gershenfeld N 1998 Parasitic Power Harvesting in Shoes *IEEE* 132–9
- [128] Shenck N S and Paradiso J A 2001 Energy scavenging with shoe-mounted piezoelectrics *IEEE* 30–42
- [129] Rocha J G, Goncalves L M, Rocha P F, Silva M P and Lanceros-méndez S 2009 Energy Harvesting from piezoelectric materials fully integrated in footwear *IEEE*
- [130] Nelson L J, Bowen C R, Stevens R, Cain M G and Stewart M 2003 Modeling and measurement of piezoelectric fibers and interdigitaded electrodes for the optimization of piezofibre composites *Proc. SPIE*
- [131] Dent A C, Nelson L J, Bowen C R, Stevens R, Cain M G and Stewart M 2005 Characterisation and properties of fine scale PZT fibres J. Eur. Ceram. Soc. 25 2387– 91
- [132] Bowen C R, Stevens R, Nelson L J, Dent A C, Dolman G, Su B, Button T W, Cain M G and Stewart M 2006 Manufacture and Characterisation of High Activity Piezoelectric Fibres Smart Mater. Struct. 15 295–301
- [133] Helbig J, Glaubitt W, Spaniol H, Vierhaus P, Lange U, Hansch R, Watzka W and Sporn D 2003 Development and technology of doped sol-gel derived lead zirconate titanate fibers *Smart Mater. Struct.* **12** 987–92
- [134] Sodano H A, Lloyd J and Inman D J 2006 An experimental comparison between several active composite actuators for power generation *Smart Mater. Struct.* 15 1211– 6
- [135] Köhler B, Gaul T, Lieske U and Schubert F 2016 Shear horizontal piezoelectric fiber patch transducers (SH-PFP) for guided elastic wave applications NDT&E Int. J. 82 1– 12
- [136] Delnavaz A and Voix J 2014 Flexible piezoelectric energy harvesting from jaw movements *Smart Mater. Struct.* 23
- [137] Lu X, Qu H and Skorobogatiy M 2017 Piezoelectric microstructured fibers via drawing of multimaterial preforms *Sci. Rep.* **7** 1–12
- [138] Schulz M J, Sundaresan M J and Ghoshal A 2000 Active Fiber Composites for Structural Health Monitoring *Smart Struct. Mater.* **3992**
- [139] Qi Y, Kim J, Nguyen T D, Lisko B, Purohit P K and Mcalpine M C 2011 Enhanced Piezoelectricity and Stretchability in Energy Harvesting Devices Fabricated from Buckled PZT Ribbons *Nano Lett.* **11** 1331–6
- [140] Wang X, Liu J, Song J and Wang Z L 2007 Integrated nanogenerators in biofluid Nano Lett. 7 2475–9
- [141] Xu S, Qin Y, Xu C, Wei Y, Yang R and Wang Z L 2010 Self-powered nanowire devices *Nat. Nanotechnol.* 5 366–73

- [142] Qin Y, Wang X and Wang Z L 2008 Microfibre-nanowire hybrid structure for energy scavenging *Nature* **451** 809–14
- [143] Lee M, Chen C, Wang S, Cha S N, Park Y J, Kim J M, Chou L and Wang Z L 2012 A Hybrid Piezoelectric Structure for Wearable Nanogenerators *Adv. Funct. Mater.* 1–6
- [144] Matsouka D, Vassiliadis S, Prekas K, Vatansever Bayramol D, Soin N and Siores E 2016 On the Measurement of the Electrical Power Produced by Melt Spun Piezoelectric Textile Fibres J. Electron. Mater. 45 5112–26
- [145] Liu Z H, Pan C T, Lin L W, Huang J C and Ou Z Y 2014 Direct-write PVDF nonwoven fiber fabric energy harvesters via the hollow cylindrical near-field electrospinning process *Smart Mater. Struct.* **23** 25003
- [146] Hadimani M L, Vatansever Bayramol D, Sion N, Shah T, Qian L, Shi S and Siores E 2013 Continuous production of piezoelectric PVDF fibre for e-textile applications *Smart Mater. Struct.* 22 75017
- [147] Anand S C, Soin N, Shah T H and Siores E 2012 Energy harvesting "3 -D knitted spacer" based piezoelectric textiles *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 19–21
- [148] Zhou Y, He J, Wang H, Qi K, Nan N, You X, Shao W, Wang L, Ding B and Cui S 2017 Highly sensitive, self-powered and wearable electronic skin based on pressuresensitive nanofiber woven fabric sensor *Sci. Rep.* **7** 1–9
- [149] Chen X, Xu S, Yao N and Shi Y 2010 1.6 V Nanogenerator for mechanical energy harvesting using PZT nanofibers *Nano Lett.* **10** 2133–7
- [150] Bent A A and Hagood N W 1997 Piezoelectric Fiber Composites with Interdigitated Electrodes J. Intell. Mater. Syst. Struct. 8 903–19
- [151] Depla D, Segers S, Leroy W, Van Hove T and Van Parys M 2011 Smart textiles: An explorative study of the use of magnetron sputter deposition *Text. Res. J.* **81** 1808–17
- [152] Jiang S Q, Newton E, Yuen C W M and Kan C W 2006 Chemical Silver Plating on Cotton and Polyester Fabrics and its Application on Fabric Design *Text. Res. J.* **76** 57– 65
- [153] Rundqvist K, Nilsson E, Lund A, Sandsjö L and Hagström B 2014 Piezoelectric textile fibres in woven constructions *Ambience 1410i3m, Tampere, Finland*
- [154] Åkerfeldt M, Lund A and Walkenström P 2015 Textile sensing glove with piezoelectric PVDF fibers and printed electrodes of PEDOT:PSS Text. Res. J. 85 1789– 99
- [155] Lund A, Rundqvist K, Nilsson E, Yu L, Hagström B and Müller C 2018 Energy harvesting textiles for a rainy day: woven piezoelectrics based on melt-spun PVDF micro fi bres with a conducting core *npj Flex. Electron.* 1–9
- [156] Jiang S Q and Guo R H 2009 Modification of textile surfaces using electroless deposition Surf. Modif. Text. 108–25
- [157] Kazani I, Hertleer C, De Mey G, Schwarz A, Guxho G and van Langenhove L 2012 Electrical conductive textiles obtained by screen printing *Fibres Text. East. Eur.* **90** 57–

63

- [158] Yang K, Torah R, Wei Y, Beeby S and Tudor J 2013 Waterproof and durable screen printed silver conductive tracks on textiles *Text. Res. J.* **83** 2023–31
- [159] Egusa S, Wang Z, Chocat N, Ruff Z M, Stolyarov A M, Shemuly D, Sorin F, Rakich P T, Joannopoulos J D and Fink Y 2010 Multimaterial piezoelectric fibres *Nat. Mater.* 9 643–8
- [160] Kechiche M B, Bauer F, Harzallah O and Drean J 2013 Sensors and Actuators A: Physical Development of piezoelectric coaxial filament sensors P (VDF-TrFE)/ copper for textile structure instrumentation Sensors Actuators A. Phys. 204 122–30
- [161] Glauß B, Steinmann W, Walter S, Beckers M, Seide G, Gries T and Roth G 2013 Spinnability and characteristics of polyvinylidene fluoride (PVDF)-based bicomponent fibers with a carbon nanotube (CNT) modified polypropylene core for piezoelectric applications *Materials (Basel)*. 6 2642–61
- [162] Lund A and Hagström B 2010 Melt Spinning of b-Phase Poly(vinylidene fluoride) Yarns With and Without a Conductive Core J. Appl. Polym. Sci. **120** 1080–9
- [163] Åkerfeldt M, Nilsson E, Gillgard P and Walkenström P 2014 Textile piezoelectric sensors – melt spun bi-component poly(vinylidene fluoride) fibres with conductive cores and poly(3,4-ethylene dioxythiophene)-poly(styrene sulfonate) coating as the outer electrode *Fash. Text.* **1** 1–17
- [164] Swallow S S and Thompson A P 2017 Conductive fabric, method of manufacturing a conductive fabric and apparatus therefor WO/2017/103562
- [165] Krajewski A S, Magniez K, Helmer R J N and Schrank V 2013 Piezoelectric force response of novel 2d textile based pvdf sensors *IEEE Sens. J.* **13** 4743–8

| Chapitre B. | Matériaux et Techniques expérimentales                  |     |
|-------------|---|-----|
| Préambul    | e   |     |
| I. Mate     | ériaux et mise en œuvre des multi-filaments             |     |
| I. 1.       | Polymères utilisés                                      |     |
| I. 1.       | 1. Polyfluorure de vinylidène                           |     |
| I. 1.       | 2. Polyamide 12   | 91  |
| I. 1.       | 3. Polyéthylène haute densité                           | 91  |
| I. 2.       | Procédé de filage mono-composant en voie fondue         |     |
| I. 3.       | Procédé de filage en voie fondue de multi-composant     | 94  |
| II. Méth    | nodes de caractérisation                                | 96  |
| II. 1.      | Caractérisation rhéologique                             | 96  |
| II. 2.      | Energie inter-faciale                                   | 97  |
| II. 3.      | Caractérisation de la structure cristalline de polymère |     |
| II. 3.      | 1. Spectroscopie Infrarouge (FTIR)                      | 101 |
| II. 3.      | 2. Spectroscopie Raman                                  | 102 |
| II. 3.      | 3. Résonance magnétique nucléaire (RMN)                 |     |
| II. 4.      | Caractérisation thermique                               | 105 |
| II. 5.      | Caractérisation morphologique                           | 106 |
| II. 5.      | 1. Microscopie électronique à balayage (MEB)            |     |
| II. 5.      | 2. Finesse des filaments au Vibroscope                  |     |
| II. 6.      | Caractérisation mécanique                               |     |
| II. 6.      | 1. Comportement en traction des filaments               |     |
| II. 6.      | 2. Comportement dynamique d'étoffe textile              |     |
| II. 7.      | Caractérisation électrique                              |     |
| II. 7.      | 1. Propriété piézoélectrique                            |     |
| II. 7.      | 2. Conductivité   |     |
| Bibliogra   | phie B  | 111 |

# Préambule

Ce chapitre se consacre à la description des méthodes et protocoles expérimentaux des différentes techniques de réalisation et de caractérisation utilisées lors de cette étude. Une première partie présente les matériaux polymères ainsi que la mise en œuvre des multifilaments. Une seconde partie décrit les méthodes de caractérisation selon chaque domaine.

## I. Matériaux et mise en œuvre des multifilaments

## I. 1. Polymères utilisés

#### I. 1. 1. Polyfluorure de vinylidène

Le polyfluorure de vinylidène (PVDF) est un polymère thermoplastique semi-cristallin, dont la formule semi-développée est proposée Figure B-1, particulièrement connu pour ses propriétés piézoélectriques lorsqu'il se trouve sous certaines phases cristallines,  $\beta$ principalement et/ou  $\gamma$ . Ce polymère résulte de la polymérisation radicalaire du monomère fluorure de vinylidène (VDF) [1]. Ce thermoplastique est utilisé pour d'autres propriétés telles que des résistances mécaniques élevées, d'excellentes résistances à l'abrasion, aux attaques chimiques, aux vieillissements (UV) et une bonne stabilité thermique. Une description plus approfondie du PVDF est disponible dans le Chapitre A. Partie 2. de ce mémoire. Le Tableau B-1 récapitule les propriétés caractéristiques du PVDF.



Figure B-1. Formule semi-développée du polyfluorure de vinylidène

| Tableau B-1. | Propriétés du | PVDF [2,3] |
|--------------|---------------|------------|
|--------------|---------------|------------|

|                       | Propriétés                             | Valeurs                      |
|-----------------------|--|------------------------------|
| Propriétés mécaniques | Masse volumique                        | 1,75 -1,80 g/cm <sup>3</sup> |
|                       | Contrainte à la rupture en traction    |                              |
|                       | 25°C                                   | 42-58,5 MPa                  |
|                       | 100°C                                  | 34,5 MPa                     |
|                       | Allongement à la rupture               |                              |
|                       | 25°C                                   | 50-100 %                     |
|                       | 200°C                                  | 200-500 %                    |
|                       | Contrainte à la rupture en compression | 55-110 MPa                   |
|                       | Contrainte à la rupture en flexion     | 59-94 MPa                    |
| Températures types    | Transition vitreuse                    | - 45°C                       |
|                       | Curie phase β                          | 180°C                        |
|                       | Fusion                                 | 173-177°C                    |

Le PVDF utilisé pour cette étude est le Kynar 705, un grade de PVDF homopolymère de haute fluidité, fourni par la société Arkema (France) partenaire du projet Autonotex. Le polymère se trouve initialement sous la forme de granulé. Les caractéristiques suivantes ont été données par le fournisseur : une température de fusion de 173°C et une masse volumique de 1,76 g/cm<sup>3</sup>.

#### I. 1. 2. Polyamide 12

Le polyamide 12 (PA12), résulte de la polymérisation d'une fonction acide avec une fonction amine. Pour ce projet, le polyamide 12 utilisé est le AMNO TLD, fourni par notre partenaire Arkema. Ce thermoplastique est couramment utilisé dans le domaine de l'ingénierie technique [4] pour sa bonne résistance à l'abrasion, chimique, et sa bonne stabilité aux températures élevées. Les principales caractéristiques de ce polymère sont répertoriées dans le Tableau B-2. Le PA12 présente une bonne filabilité. La formule chimique du PA12 est présentée Figure B-2.



Figure B-2. Formule semi-développée du polyamide 12

Tableau B-2. Propriétés du PA 12 [4]

|                       | Propriétés                          | Valeurs                      |
|-----------------------|-------------------------------------|------------------------------|
| Propriétés mécaniques | Masse volumique                     | $1,01 - 1,02 \text{ g/cm}^3$ |
|                       | Contrainte à la rupture en traction | 50-55 MPa                    |
|                       | Allongement à la rupture            | 290-300 %                    |
| Températures types    | Transition vitreuse                 | 55 °C                        |
|                       | Fusion                              | 178-180°C                    |

#### I. 1. 3. Polyéthylène haute densité

Le polyéthylène haute densité (PEHD) produit à partir de l'éthylène, présente une structure moléculaire simple de n répétitions du motif CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, comme illustré Figure B-3. Ce polymère largement utilisé pour son faible coût présente des avantages tels que sa résistance aux chocs, à l'abrasion et aux températures. Les principales caractéristiques de ce polymère sont répertoriées dans le Tableau B-3.



Figure B-3. Formule semi-développée du polyéthylène haute densité

Le PEHD utilisé dans la suite des travaux est le Dow (Dow Chemical Company).

|                       | Propriétés                          | Valeurs               |
|-----------------------|-------------------------------------|-----------------------|
| Propriétés mécaniques | Masse volumique                     | $0,96 \text{ g/cm}^3$ |
|                       | Contrainte à la rupture en traction | 28 MPa                |
|                       | Allongement à la rupture            | 1200 %                |
| Températures types    | Transition vitreuse                 | -110 °C               |
|                       | Fusion                              | 140°C                 |

Tableau B-3. Propriétés du PEHD [4]

## I. 2. Procédé de filage monocomposant en voie fondue

Le filage consiste à mettre en œuvre le polymère sous forme de filaments en le faisant passer à travers une filière composée de plusieurs trous de géométries et diamètres identiques afin d'assurer une bonne régularité. Les filaments peuvent être produits selon deux catégories de procédés :

- Les procédés de filage demandant au préalable une étape d'extrusion pour convoyer le polymère à l'état fondu vers les filières : filage en voie fondue, melt électro-spinning et filage à l'état de gel.
- Les procédés de filage où le polymère est préalablement mis en solution avant d'être amené aux filières : filage en voie solvant et électro-spinning.

Dans ce mémoire, les multifilaments monocomposants de polymères sont produits sur un pilote de filage en voie fondue dont le principe est schématisé Figure B-4. Avant le filage en voie fondue, les polymères sont étuvés plusieurs heures afin d'éliminer l'humidité et ainsi faciliter le procédé de filage. Les granulés sont par la suite introduits dans la trémie d'alimentation par le haut du pilote de filage. Une extrudeuse monovis permet de fondre et de convoyer le polymère vers les filières. L'extrusion se fait sous différents profils de température, ajustables en fonction des caractéristiques rhéologiques des polymères. Cette étape d'extrusion permet de fondre les granulés et de les mettre sous pression avant le passage au travers des filières.

Le polymère est, par la suite, convoyé vers les têtes de filières à l'aide d'une pompe volumétrique. Ce premier organe, qu'atteint le polymère fondu en sortie d'extrudeuse, permet d'assurer un débit constant de matière, selon une vitesse de rotation en rapport avec le matériau polymère. Le passage au travers des filières, illustrées Figure B-5, permet de mettre en forme les filaments selon la morphologie souhaitée. Il est possible de choisir le diamètre et la géométrie des trous afin d'obtenir des filaments pleins ou creux. A noter que le diamètre des trous ne conditionne pas le diamètre des filaments qui dépend du comportement de gonflement du polymère en sortie de filière (Die Swell).



Figure B-4. Principe schématisé du procédé de filage monocomposant par voie fondue



Figure B-5. Photo filières

En sortie de filière, les multifilaments sont rapidement refroidis à l'aide de jets d'air à température ambiante propulsés dans le sens transversal à la production afin de solidifier le polymère. Les multifilaments passent ensuite dans une gudulette d'ensimage. Nous utilisons un mélange d'huile et d'eau comme ensimage. Cette étape permet de lubrifier les filaments pour faciliter le glissement de ces derniers sur les différentes parties métalliques du pilote de filage, et également d'éliminer l'effet électrostatique des frottements et enfin de donner de la cohésion entre les filaments.

Après un passage dans la gudulette, les filaments passent sous le rouleau  $R_0$  permettant de les convoyer vers le rouleau d'alimentation ( $R_1$ ) puis le rouleau d'étirage ( $R_2$ ) avant d'être bobiné. L'étape d'étirage est réalisée afin d'ajuster et optimiser les propriétés physiques, mécaniques et thermiques en orientant les chaînes macromoléculaires parallèlement à l'axe de

la fibre. Afin d'être étiré, le polymère doit se trouver à l'état caoutchoutique. Pour cela, les rouleaux d'alimentation et d'étirage peuvent être chauffés différemment en fonction du polymère. Les vitesses des deux rouleaux  $R_1$  et  $R_2$  sont ajustables et comprises entre 1 m/min et 3000 m/min. Le taux d'étirage, noté  $\lambda$ , appliqué aux filaments est donc le ratio de la vitesse du rouleau d'étirage ( $V_{R2}$ ) sur celle du rouleau d'alimentation ( $V_{R1}$ ), avec  $V_{R1} < V_{R2}$ . Afin de permettre un étirage correct, les multifilaments sont enroulés plusieurs fois sur  $R_1$  et  $R_2$ .

Le titre du multifilament en fin de bobinage est calculé selon l'Équation B-1.

$$Titre = \frac{V_p \times d \times D_p}{V_{R2}} \times 1000$$

Équation B-1

Avec le titre en Tex (g/km),  $V_p$  la vitesse de la pompe volumétrique (tr/min), d la masse volumique du polymère (g/cm<sup>3</sup>),  $D_p$  le débit de la pompe volumétrique (cm<sup>3</sup>/tr) et enfin  $V_{R2}$  la vitesse du rouleau d'étirage  $R_2$  (m/min).

Le filage monocomposant en voie fondue présenté dans ce mémoire a été réalisé sur le pilote de filage Spinboy I, fabriqué par Busschaert Engineering (Outrijve, Belgique).

#### I. 3. Procédé de filage en voie fondue de multicomposant

Le filage bicomposant ou tricomposant permet l'obtention de filaments constitués d'un à trois matériaux polymères différents, associés selon une géométrie spécifique.



Figure B-6. Principe schématisé du procédé de filage par voie fondue tricomposante (Plateforme CETI à Tourcoing, France)

La mise en œuvre des filaments bicomposants et tricomposants utilise le même principe de base du filage monocomposant, mais sur plusieurs profils de filage différents. La ligne de filage, schématisée Figure B-6, est constituée de trois extrudeuses monovis identiques. Suivant le même principe d'extrusion que présenté précédemment pour le filage monocomposant, les polymères sont fondus, mis sous pression et convoyés séparément vers un pack de filage spécifique, composé de différents blocs, dont un de répartition qui recueille les matériaux de chaque extrudeuse. La morphologie du filament est ajustée selon la géométrie des plaques de distributions situées avant le passage par la filière, comme schématisé Figure B-7.



Figure B-7. Schéma du pack de filage multicomposant breveté par Hills Technologie [5]

A l'aide de cette technologie brevetée en 1992 par Hills [5], il est possible de produire des filaments bicomposants de différentes morphologies, comme illustrées Figure B-8.



Figure B-8. Morphologies de filament bicomposant

Une partie du projet Autonotex sera basée sur le filage de bicomposant et tricomposant gaine/cœur, comme schématisé Figure B-9.



Figure B-9. Morphologies filaments bicomposants et tricomposants de type gaine/cœur

Le filage en voie fondue des multicomposants présenté dans ce mémoire a été réalisé sur la ligne de filage Hills Incorporation présente au Centre Européen des Textiles Innovants (CETI), membre du projet Autonotex.

# II. Méthodes de caractérisation

## II. 1. Caractérisation rhéologique

L'indice de fluidité à l'état fondu (Melt Flow Index, MFI) est utilisé pour caractériser l'écoulement du polymère à une température donnée. La quantité de polymère fondu qui s'écoule à travers une filière est mesurée en fonction du temps, de la température et également d'une masse appliquée sur le matériau, permettant l'écoulement. Cette dernière est choisie en fonction du polymère étudié, soit pour cette étude une masse de 2,16 kg. Cette grandeur exprimée en g/10min est utile pour l'étude de la filabilité des polymères. En effet, le MFI permet de déterminer la température finale de l'extrudeuse et de la filière pour l'étape de filage en voie fondue. Plus la valeur du MFI sera importante, plus le polymère sera fluide à la température d'essai. Pour une bonne filabilité sur le pilote de filage en voie fondue du GEMTEX, le MFI doit être compris entre 20 et 30 g/10min.



Figure B-10. (a) Schéma et (b) photo de l'appareil de mesure de l'indice de fluidité

Les essais sont réalisés au laboratoire sur l'appareil Melt Flow Tester (Thermo-Haake) suivant la norme ISO 1133. Comme schématisé Figure B-10a, de haut en bas, l'appareil est constitué d'une masse de 2,16 kg reliée à un piston, d'un four et d'une filière de 2 mm de diamètre. Un préchauffage du four et du piston est tout d'abord réalisé à la température de l'essai pendant 4 minutes. Par la suite, sept grammes de polymères sous forme de granulés sont insérés dans le conduit du four et sont chauffés pendant trois minutes pour amener le

polymère à l'état fondu. La mesure débute par la descente du piston entraîné par la masse de 2,16 kg. Toutes les 15 secondes, un couteau automatisé découpe le jonc en sortie de filière. Chaque échantillon est relevé et pesé. Les masses mesurées sont retranscrites informatiquement et analysées par le logiciel de mesure dans le but d'obtenir une valeur moyenne du MFI.

## II. 2. Énergie interfaciale

Dans le but d'étudier l'influence de l'énergie interfaciale entre deux polymères placés en gaine et en cœur dans un filament bicomposant, l'énergie de surface de chaque polymère est déterminée à partir de mesures d'angle de contact entre un liquide et le film de polymère. Lorsqu'une goutte de liquide entre en contact avec la surface d'un solide, elle adopte une forme permettant de minimiser son énergie. Cette forme est fonction des énergies de surface du liquide et du solide. Suivant l'affinité énergétique entre le liquide et le solide, la forme de la goutte peut être de différents stades, comme présenté Figure B-11. Pour le stade de non-mouillage et de mouillage partiel, l'angle de contact entre le liquide et le solide, noté  $\theta$ , est alors calculé à partir de la hauteur de la goutte (h) et de son diamètre (D) lorsque la goutte est à l'équilibre à la surface du solide. La relation des dimensions est présenté Équation B-2.

$$\theta = 2 \times \operatorname{arctg}(\frac{2h}{D})$$

Équation B-2

A partir de l'angle de contact, l'équation de Young met en relation la valeur de  $\theta$  et les valeurs de tensions interfaciales du solide suivant l'équation Équation B-3.

 $\gamma_L \cos \theta = \gamma_S - \gamma_{SL}$ Équation B-3

Où  $\gamma$  représentent les tensions de surface du solide (S), du liquide (L) et de l'interface solide/liquide (SL).



Figure B-11. Stade de mouillage d'une goutte posée sur un film solide

L'énergie de surface d'un matériau est exprimée par la somme de différentes composantes représentant des interactions (polaire, dispersive, ionique, covalente, métallique, etc.). Pour une interaction polymère/liquide, seules les composantes polaire et dispersive sont prises en

compte, les autres termes étant supposés négligeables, permettant de ce fait de présenter l'énergie de surface par l'Équation B-4.

$$\gamma = \gamma^P + \gamma^D$$
Équation B-4

Où  $\gamma$  représente l'énergie de surface du matériau,  $\gamma^P$  la composante polaire et  $\gamma^D$  la composante dispersive.

La méthode de Fowkes permet la détermination des composantes polaire et dispersive de l'énergie de surface d'un matériau solide (S) à partir des angles de contact obtenus sur ce dernier par différents liquides (L). Pour cela, l'Équation B-5 à deux inconnues doit être résolue.

$$\cos \theta = 2 \times \frac{\sqrt{\gamma_L^D}}{\gamma_L} \times \sqrt{\gamma_S^D} + 2 \times \frac{\sqrt{\gamma_S^P \times \gamma_L^P}}{\gamma_L} - 1$$

Équation B-5

Le calcul de la composante dispersive de la tension de surface du solide est permis par la mesure des angles de contact obtenus avec des liquides apolaires. En effet, en utilisant de tels liquides,  $\gamma_L^P = 0$  mN/m, permettant de simplifier l'Équation B-5 par l'Équation B-6.

$$\cos\theta = 2 \times \frac{\sqrt{\gamma_L^D}}{\gamma_L} \times \sqrt{\gamma_S^D} - 1$$

Équation B-6

À partir de cette équation, la droite  $\cos \theta = f(\frac{\sqrt{\gamma_L^p}}{\gamma_L})$  ayant pour origine la valeur -1 et pour pente  $2\sqrt{\gamma_S^p}$  est tracée, permettant de déterminer la composante dispersive de la tension de surface du solide.

La composante polaire de la tension de surface du solide est quant à elle déterminée en mesurant l'angle de contact entre des liquides polaires et le solide. Comme précédemment, la droite  $\cos \theta = f(\frac{\sqrt{\gamma_L^D}}{\gamma_L})$  sera tracée mais elle aura pour pente la même valeur que précédemment, soit  $2\sqrt{\gamma_S^D}$ . La différence d'ordonnées entre les deux droites correspondra alors à  $\Delta y$ , soit à l'Équation B-7.

$$\Delta y = 2 \frac{\sqrt{\gamma_S^P \gamma_L^P}}{\gamma_L}$$

#### Équation B-7

Dans cette étude, la détermination de l'énergie de surface d'un solide est réalisée en mesurant les angles de contact entre trois liquides de tensions de surface connues : des liquides

apolaires (le diiodométhane et l'α-bromonaphtalène) et un liquide polaire (l'eau déminéralisée). Les tensions de surface de ces trois liquides sont regroupées dans le tableau Tableau B-4.

| Liquides          | $\gamma_L$ (mN/m) | $\boldsymbol{\gamma}_L^{\boldsymbol{D}}$ (mN/m) | $\gamma_L^P$ (mN/m) |
|-------------------|-------------------|---|---------------------|
| Eau               | 72,6              | 21,6  | 51                  |
| Diiodométhane     | 50,8              | 48,5  | 2,3                 |
| α-bromonaphtalène | 44,6              | 44,6  | 0                   |

Tableau B-4. Tension de surface des liquides polaire et apolaires

Après le test à la goutte entre les différents films de polymères et les trois liquides, la détermination de l'énergie interfaciale  $\gamma_{AB}$ entre deux polymères A et B est calculée selon l'Équation B-8 (équation géométrique) ou l'Équation B-9 (équation harmonique).

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - 2\sqrt{\gamma_A^D \gamma_B^D} - 2\sqrt{\gamma_A^P \gamma_B^P}$$

Équation B-8

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - \frac{4\gamma_A^D \gamma_B^D}{\gamma_A^D + \gamma_B^D} - \frac{4\gamma_A^P \gamma_B^P}{\gamma_A^P + \gamma_B^P}$$

Équation B-9

Avec  $\gamma_A$  la tension de surface du polymère A,  $\gamma_A^D$  la composante dispersive de la tension de surface du polymère A et  $\gamma_A^P$  la composante polaire de la tension de surface du polymère A.

Pour ce faire, le protocole suivant est suivi :

Une première étape consiste à réaliser des films de polymère à partir des granulés de polymères à étudier. Une presse à plateaux chauffants (Dolouets), illustrée Figure B-12, est utilisée permettant la mise en œuvre de films et plaques par moulage en compression. Les granulés de polymère sont disposés à la surface du moule d'acier recouvert d'adhésif téflon. L'étude se portant par la suite sur la surface des films, une attention particulière est apportée quant à la propreté des plaques d'acier permettant la mise en forme des films et l'homogénéité de ces derniers. Les granulés pris en sandwich entre les deux plaques d'acier sont introduits dans la presse pendant cinq minutes sans pression afin d'amener le polymère à l'état liquide. La température de chauffe de chaque polymère est indiquée Tableau B-5.

Tableau B-5. Température de chauffe de la presse en fonction des polymères

| Polymère         | Température de chauffe |
|------------------|------------------------|
| PVDF             | 180°C                  |
| PA12             | 180°C                  |
| PEHD             | 140°C                  |
| PA12 + x% charge | 220°C                  |
| PEHD + x% charge | 170°C                  |

Le moule est par la suite mis sous pression de 50 bars pendant 3 minutes à température constante. Le refroidissement également sous pression s'effectue par la circulation d'eau à travers les plateaux de la presse. Les films obtenus ont une épaisseur de 60  $\mu$ m  $\pm$  10  $\mu$ m.



Figure B-12. Photo presse à plateaux chauffants

Une seconde étape consiste à mesurer la tension de surface de l'eau distillée (liquide polaire) pour l'utilisation de la goutte posée. L'eau doit être pure et sa tension de surface doit être comprise entre 71 et 73 mN/m. Ces données sont vérifiées par un tensiomètre (GBX). La mesure est réalisée par la mise en contact de la tranche d'une lame platine, initialement décontaminée à la flamme avec la surface de l'eau.

À partir des trois liquides et des films de polymères, le test à la goutte est réalisé sur l'appareil Digidrop (GBX). Une goutte de liquide, d'un volume de 1 ml, se forme à l'extrémité d'une micro seringue et est déposée à la surface du film de polymère. Une image numérique de la goutte posée est obtenue par caméra. Par le logiciel, il est alors possible de sélectionner les points correspondants aux extrémités et au sommet de la calotte sphérique et ainsi calculer automatiquement l'angle de contact.



Figure B-13. Appareil Digidrop

# II. 3. Caractérisation de la structure cristalline de polymère

La caractérisation de la structure cristalline des polymères a été menée par spectroscopie à l'aide de différentes techniques complémentaires. La spectroscopie permet d'étudier le matériau à l'échelle microscopique. Cette technique vise à envoyer une onde électromagnétique sur un matériau et de mesurer l'intensité de l'onde qui sera soit absorbée, réfléchie ou transmise par l'échantillon en fonction de la longueur d'onde, du nombre d'onde ou de l'énergie. Il en résulte des spectres d'intensités correspondant à des bandes d'absorption en fonction des longueurs d'onde.

Les techniques spectroscopiques permettent d'étudier la composition chimique, de déterminer la structure cristalline ou encore l'étude des systèmes cristallins et amorphes. Ces différentes informations sont étudiées dans ce mémoire par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourrier (FTIR), la spectroscopie Raman et la résonance magnétique nucléaire (RMN).

## II. 3. 1. Spectroscopie infrarouge (FTIR)

La caractérisation par spectroscopie infrarouge (IR) à transformée de Fourier (FTIR) est utilisée pour l'analyse des phases cristallines des filaments de polymères. Les différents spectres de ce mémoire ont été obtenus dans la gamme de longueur d'onde moyenne, de 400 à 1500 cm<sup>-1</sup>.

La spectroscopie IR est l'interaction d'un rayonnement IR avec un échantillon, puis la détection et enfin l'analyse spectrale de ce rayonnement après qu'il ait interagi avec la matière. Pour le cas de l'analyse des filaments de polymères, non transparents, la spectroscopie infrarouge a été étudiée en mode de réflexion totale atténuée (ATR). L'ATR permet de travailler en réflexion et d'analyser divers types de matériaux du transparent à l'opaque. Le mode ATR nécessite l'utilisation d'un cristal, ici un cristal de séléniure de zinc (ZnSe) placé à la surface de l'échantillon à analyser. Ce cristal a un fort indice de réfraction dans l'infrarouge. Il sert de guide d'onde au rayonnement. Le principe de cette technique se base sur la possibilité de générer à l'interface cristal/matériau une onde dite « évanescente » dont le champ électrique s'atténue le long de la normale à la surface. Le faisceau revient vers le cristal, puis quitte l'extrémité opposée du cristal et est dirigé vers le détecteur dans le spectromètre IR. Le détecteur enregistre le faisceau IR atténué sous forme d'un signal par la suite retranscrit en spectre IR. Le principe de la spectroscopie FTIR en mode ATR est schématisé Figure B-14.

L'appareil utilisé en FTIR est le Nicolet 470 optical bench avec DTGS Detector (NEXUS FTIR). Les multifilaments à analyser sont disposés en parallèle sur toute la longueur du cristal.



Figure B-14. Principe FTIR en mode ATR

Les analyses FTIR sont effectuées principalement dans le but de déterminer la structure cristalline du polymère PVDF. Pour rappel, la propriété piézoélectrique du PVDF est permise par la cristallisation de ce dernier sous sa phase  $\beta$ . Dans le but d'optimiser le caractère piézoélectrique, l'étude de la phase  $\beta$  est essentielle. La fraction de phase  $\beta$  présente dans chaque échantillon peut être calculée en utilisant la procédure décrite par Gregorio et *al*. [6] et reprise dans de nombreuses études [7–10]. Ainsi, pour un spectre FTIR contenant la présence des phases  $\alpha$  et  $\beta$ , la fraction relative de la phase  $\beta$ , F( $\beta$ ), est calculée selon l'Équation B-10.

$$F(\beta) = \frac{X_{\beta}}{X_{\alpha} + X_{\beta}} = \frac{A_{\beta}}{\frac{K_{\beta}}{K_{\alpha}}A_{\alpha} + A_{\beta}}$$

#### Équation B-10

Avec  $A_{\alpha}$  and  $A_{\beta}$  correspondant aux aires des bandes d'absorption à 766 cm<sup>-1</sup> and 840 cm<sup>-1</sup> pour les phases  $\alpha$  et  $\beta$  respectivement, et  $K_{\alpha}$  and  $K_{\beta}$  les coefficients d'absorption correspondants au nombre d'ondes pour chaque phase ( $K_{\alpha}$ =6.1 x 10<sup>4</sup> cm<sup>2</sup>.mole<sup>-1</sup> et  $K_{\beta}$ = 7.7 x 10<sup>4</sup> cm<sup>2</sup>.mole<sup>-1</sup>). Ces deux bandes d'absorption sont largement utilisées dans la littérature pour l'étude des phases  $\alpha$  et  $\beta$ . Les tableaux Tableau B-6 et Tableau B-7 proposent une indexation des principaux pics caractéristiques de ces deux phases et le Tableau B-8 propose une indexation similaire pour la phase  $\gamma$ . Les aires sous les bandes d'absorption sont calculées à partir de la méthode d'intégration. Après normalisation des spectres et la correction de la ligne de base, il s'agit de calculer l'aire comprise entre le spectre et une droite, sur un intervalle de longueur d'onde donné.

#### II. 3. 2. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique permettant de mettre en évidence la structure moléculaire, la composition chimique et la structure cristalline d'un matériau. L'analyse en spectroscopie Raman se fait par excitation du matériau étudié par une source lumineuse intense telle qu'un laser monochromatique. Les photons incidents sont en partie transmis, réfléchis ou encore absorbés. Une fraction plus faible de la lumière est diffusée. Majoritairement, cette diffusion est réalisée selon une énergie égale à celle de l'excitation, elle est dite élastique ou de Rayleigh. Dans le cas infime où les photons incidents sont diffusés

avec un échange d'énergie, causé par des transitions vibrationnelles moléculaires, soit une diffusion impliquant l'échange d'énergie lumière-matière, la diffusion est dite inélastique ou diffusion Raman. La différence d'énergie observée entre les photons incidents et diffusés permet d'acquérir des informations sur les niveaux énergétiques de la molécule concernée. L'échantillon réémet par la suite une radiation récupérée par un détecteur optique et analysée par un spectromètre donnant accès au spectre Raman.

En collaboration avec le Laboratoire Matériaux optiques, photonique et systèmes (LMOPS) de Metz, les analyses Raman sont réalisées au moyen d'un microspectromètre Raman LabRAM HR (Horiba) muni d'un laser émettant dans le visible. L'échantillon est alors placé sous le microscope, ce qui permet de focaliser le faisceau du laser sur la zone du matériau à étudier. La spectroscopie Raman présente plusieurs avantages dont ceux d'être non destructif et non intrusif, d'être facile de mise en œuvre et d'être utilisable sur de petits échantillons.

Suivant le même objectif que la spectroscopie FTIR, les analyses en spectroscopie Raman sont réalisées principalement pour la détermination de la structure cristalline du polymère PVDF. Les tableaux Tableau B-7 et Tableau B-6 proposent une indexation des principaux pics caractéristiques de ces deux phases. De ce fait, les proportions des phases cristallines principales telles que la phase  $\alpha$  (F( $\alpha$ )) et  $\beta$  (F( $\beta$ )) sont estimées à partir des ratios d'aire ( $A_{\alpha}$  et $A_{\beta}$ ) et non des ratios d'intensité, selon l'Équation B-11.

$$R = \frac{A_{\alpha}}{A_{\beta}}$$

$$F(\alpha)_{Raman} = \frac{R}{R+1} \times 100 \qquad \qquad F(\beta)_{Raman} = 100 - F(\alpha)_{Raman}$$

| Éа | untion | <b>P</b> 11 |  |
|----|--------|-------------|--|
| ĽЧ | uation | D-11        |  |

Tableau B-6. Principales indexations des bandes vibrationnelles du PVDF en phase  $\beta$  pour la spectroscopie Infrarouge et Raman

| Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> ) Références |             |       |           |         |
|--|-------------|-------|-----------|---------|
| FTIR   |             | Raman |           |         |
| 3022   | Très faible | 3020  | Très fort | [11,13] |
| 2980   | Très faible | 2984  | Fort      | [11,13] |
| 1428   | Faible      | 1436  | Fort      | [11]    |
| 1398   | Fort        | 1400  | Faible    | [11,13] |
| 1273   | Fort        | 1283  | Moyen     | [11]    |
| 1176   | Fort        | 1175  | Faible    | [11]    |
| 1071   | Moyen       | 1078  | Moyen     | [11]    |
| -  | -           | 980   | Faible    | [11]    |
| 884  | Fort        | 886   | Fort      | [11]    |
| 840  | Fort        | 839   | Très fort | [11,13] |
| 508  | Fort        | 514   | Moyen     | [11,13] |
| 468  | Fort        | 475   | Faible    | [11,13] |
| 442  | Faible      | 445   | Faible    | [11]    |
| -  | -           | 268   | Moyen     | [11]    |

Tableau B-7. Principales indexations des bandes vibrationnelles du PVDF en phase α pour la spectroscopie Infrarouge et Raman

| Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> ) |             |      | Références  |         |
|-----------------------------------|-------------|------|-------------|---------|
|                                   | FTIR Raman  |      |             |         |
| 3017                              | Faible      | 3030 | Fort        | [11]    |
| 2977                              | Faible      | 2990 | Fort        | [11]    |
| 1420                              | Moyen       | 1430 | Fort        | [11,12] |
| 1399                              | Fort        | 1406 | Très faible | [11,12] |
| 1383                              | Moyen       | 1384 | Très faible | [11,12] |
| 1290                              | Faible      | 1296 | Moyen       | [11–13] |
| 1209                              | Fort        | 1200 | Moyen       | [11,13] |
| 1182                              | Fort        | 1190 | Epaule      | [11–13] |
| 1149                              | Moyen       | 1150 | Faible      | [11–13] |
| 1067                              | Moyen       | 1064 | Epaule      | [11]    |
| 1056                              | Moyen       | 1058 | Moyen       | [11,12] |
| 976                               | Faible      | 976  | Faible      | [11–13] |
| 878                               | Fort        | 885  | Epaule      | [11–13] |
| 873                               | Fort        | 876  | Fort        | [11]    |
| 853                               | Faible      | 846  | Moyen       | [11,12] |
| 795                               | Faible      | 796  | Très fort   | [11–13] |
| 766                               | Moyen       | 766  | Faible      | [11]    |
| 612                               | Fort        | 612  | Fort        | [11–13] |
| 531                               | Faible      | 536  | Moyen       | [11–13] |
| 489                               | Fort        | 488  | Moyen       | [11–13] |
| 410                               | Très faible | 414  | Fort        | [11,12] |
| 389                               | Très faible | -    | -           | [11,13] |
| 355                               | Fort        | 357  | Très faible | [11–13] |
| 288                               | Fort        | 287  | Fort        | [11,12] |

Chapitre B. Matériaux et Techniques expérimentales

Tableau B-8. Principales indexations des bandes vibrationnelles du PVDF en phase  $\gamma$  pour la spectroscopie Infrarouge et Raman

| Nombre d'on | de (cm <sup>-1</sup> ) | Références    |
|-------------|------------------------|---------------|
| FTIR        | Raman                  |               |
| 1401        | 1397                   | [11,14]       |
| 1275        |                        | [14]          |
| 1234        |                        | [14–17]       |
| 1176        | 1178                   | [11,14]       |
| 1071        | 1078                   | [11,14]       |
| 881         | 884                    | [14]          |
| 840         |                        | [11,14–16,18] |
| 510         | 516                    | [6,11,14]     |
| 482         | 487                    | [11,14,16]    |
| 431         |                        | [6,14,15,17]  |

## II. 3. 3. Résonance magnétique nucléaire (RMN)

La résonance magnétique nucléaire (RMN) à l'état solide est une technique spectroscopique largement étudiée pour l'identification et la caractérisation de la structure locale des matériaux solides pouvant être cristallins ou amorphes. Ces informations structurales sont déterminées par l'interprétation du comportement du moment magnétique du noyau en

présence d'un champ magnétique statique intense et d'un champ magnétique radiofréquence. En effet, certains noyaux soumis à un champ magnétique intense peuvent, par l'apport d'un champ de radio fréquence absorber une certaine quantité d'énergie et permettre une transition entre deux états d'énergie : c'est le phénomène de résonance. Il se traduit par le passage des noyaux à un niveau d'énergie supérieure, soit un état instable. Les noyaux reviennent à l'état stable, de moindre niveau d'énergie, en émettant un trop-plein d'énergie qui peut être enregistré lors de ces transitions. Un traitement mathématique permet de transformer le signal de l'intensité en fonction du temps en spectre RMN, soit de l'intensité en fonction de la fréquence. Chaque pic sur le spectre RMN correspond à une énergie reçue et de ce fait des informations sur les atomes.

Le phénomène de résonnance et la fréquence de résonnance dépendent du noyau analysé. Dans ce mémoire, la RMN du noyau <sup>19</sup>F (Fluor 19) sera étudiée pour l'analyse du polymorphisme du polymère PVDF. Les mesures de RMN à large bande ont été effectuées sur un appareil doté d'une sonde de référence Bruker pour l'analyse du <sup>19</sup>F. Les multifilaments de polymère sont placés dans un rotor pour atteindre une vitesse de mesure de 30 kHz.

Holstein et *al.* [19,20] ont distingué lors de leurs études, les pics caractéristiques des phases  $\alpha$  et  $\beta$ : les signaux RMN à -82 ppm et -98 ppm correspondent à la phase  $\alpha$  et la résonance à -98 ppm à la phase  $\beta$ . Ce dernier pouvant provenir des deux phases, il est nécessaire de prendre en compte l'évolution du signal  $\alpha$  à -82 ppm, afin d'étudier la présence et la proportion des deux phases du pic à -98 ppm.

Les analyses RMN du solide ont été réalisées en collaboration avec le laboratoire de Chimie de la matière condensée du CNRS de Paris.

# II. 4. Caractérisation thermique

La calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry, DSC) est une technique utilisée pour l'étude des transitions thermiques d'un polymère, par la mesure de l'absorption d'énergie thermique qui a lieu dans un échantillon pendant une augmentation ou diminution contrôlée de la température.

Lors de la préparation d'un essai DSC, deux creusets en aluminium, l'un de référence et l'autre contenant  $10,0 \text{ mg} \pm 0,5 \text{ mg}$  de polymère, sont placés dans l'appareil, sur un four dont la température est précisément pilotable. Les échantillons sont chauffés à une vitesse constante. Les tests DSC sont réalisés sous azote avec un débit de 50 ml/min, afin d'éviter les phénomènes d'oxydation. Le flux de chaleur différentielle nécessaire pour maintenir l'échantillon de polymère et la référence à la même température est mesuré par l'appareil avec une grande sensibilité.

L'appareil traduit l'essai par une courbe du flux de chaleur, c'est-à-dire la différence de chaleur entre les deux creusets, en fonction de la température. Pour nos analyses, la

température du pic de fusion, l'enthalpie de fusion ( $\Delta$ H) ainsi que le taux de cristallinité (X<sub>c</sub>) sont pris en compte. L'enthalpie de fusion est la surface totale intégrée sous le pic endothermique du thermogramme, qui représente l'absorption totale d'énergie par l'échantillon subissant la transition. Le degré de cristallinité est calculé, suivant l'Équation B-12, sur la base de l'enthalpie mesurée et de l'enthalpie théorique de fusion du PVDF 100 % cristallin ( $\Delta$ H<sup>0</sup>), qui est de 104,7 J/g [21].

$$X_C(\%) = \frac{\Delta H}{\Delta H^0} \times 100$$

#### Équation B-12

Le cycle thermique appliqué à l'échantillon est modifiable afin de satisfaire différentes normes. Les analyses DSC des différents échantillons seront réalisées selon le cycle proposé en Figure B-15. L'appareil utilisé pour les tests DSC est la DSC3+ (Mettler Toledo).



Figure B-15. Cycle de DSC imposé aux échantillons

## II. 5. Caractérisation morphologique

#### II. 5. 1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les analyses MEB ont été effectuées sur l'appareil JSM-7800F (JEOL) par le laboratoire d'Unité Matériaux et Transformations de l'Université de Lille. Les images MEB des filaments multicomposants présentées dans ce mémoire ont un grossissement compris entre  $\times 600$  et  $\times 3000$ . Le microscope MEB utilise le principe des interactions électrons-matières dans le but d'obtenir des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Un bombardement d'électrons est créé par un faisceau et est dirigé vers l'échantillon à observer. Le faisceau balaye la surface de l'échantillon où se produisent des interactions qui seront alors captées.

Avant les analyses, les échantillons sont préparés par cryofracture dans l'azote liquide, permettant une rupture franche et propre des filaments.

#### II. 5. 2. Finesse des filaments au Vibroscope

La finesse des filaments est un paramètre très important dans la caractérisation des matières textiles. Pour les fibres chimiques telles que celles produites dans ce mémoire, l'appareillage

utilisé pour mesurer la finesse est un vibroscope (Lenzing Instruments). Cet appareil permet de ce fait de mesurer le titre moyen d'un filament en dtex. Le mode opératoire pour cet appareil suit la norme ISO 1973. Le filament est attaché à une de ses extrémités à un mord fixe et l'autre extrémité à un poids adéquat. La fibre est alors en contact avec le dispositif d'excitation, soit un couteau vibrant, et dans le champ d'observation. Le titre du filament est ainsi mesuré par un phénomène de résonance entre le filament et le couteau vibrant.

## II. 6. Caractérisation mécanique

Pour les matériaux textiles, l'étude des propriétés mécaniques est une étape importante et déterminante pour les applications possibles des structures textiles.

#### II. 6. 1. Comportement en traction des filaments

Dans notre étude, la caractérisation mécanique des filaments se limite à leur comportement à la traction. La résistance d'un matériau correspond à la force nécessaire à exercer sur celui-ci pour le rompre. Le banc de traction Zwick 1456 est utilisé pour caractériser le comportement des monofilaments. Cet appareil permet de mesurer plusieurs propriétés dynamométriques importantes telles que : la contrainte à la rupture  $\sigma$  (MPa), l'allongement maximal ou la déformation  $\epsilon$  (%), la ténacité (cN/tex) et le module d'élasticité E (MPa).

Après la mesure du titre du monofilament, extrait d'un multifilament, au vibroscope, l'échantillon est placé sur le banc de traction paramétré selon la norme ISO 507. Cette norme préconise une précharge de 0,2 N/m<sup>2</sup> et une vitesse de traction de 20 mm/min. Les mâchoires sont séparées d'une distance de 20 mm. Chaque référence de filament est testée suivant 10 essais. Les mesures sont réalisées sous condition standard, soit une température de  $20^{\circ}C \pm 2^{\circ}C$  et une humidité relative de 65 % ± 5 %.

## II. 6. 2. Comportement dynamique d'étoffe textile

Le comportement dynamique à l'échelle de l'étoffe textile est étudié sur l'appareil d'analyse mécanique dynamique (Dynamic Mechanical Analysis, DMA), présenté Figure B-16a. Cet appareil permet de déformer mécaniquement un matériau tout en mesurant sa réponse. La déformation peut être appliquée sinusoïdalement, de manière constante ou selon une vitesse spécifique. L'appareil est doté de différents modes de sollicitation : compression, flexion trois-points, traction.

La caractérisation dynamique des étoffes a été étudiée en compression et en flexion. Pour les essais en compression, l'étoffe textile est placée entre deux plateaux rigides, chacun d'une surface de 1,7 cm<sup>2</sup>. Le plateau inférieur reste fixe et le plateau supérieur se déplace verticalement afin de comprimer l'étoffe suivant une vitesse fixée pour ces essais à 2 mm/min. La distance entre les deux plateaux de sollicitation représente l'épaisseur de

l'étoffe et est enregistrée pour la suite des mesures. Le dispositif de compression sur DMA est illustré Figure B-16b. La force de compression est enregistrée en fonction du déplacement relatif du plateau de sollicitations. L'enregistrement des données débute à une valeur initiale de précharge de 0,2 N et une compression initiale de 10 µm dans l'épaisseur du textile. La mesure s'achève à la force limite de l'appareil, soit 18 N. Les courbes force/déplacement sont alors analysées.

La méthode d'évaluation de la rigidité ou de la flexion d'un textile consiste à déterminer le déplacement subit par l'échantillon textile en son centre, lorsque ce dernier est soumis à une contrainte verticale. Les mesures de flexion sont réalisées par des essais de type « cantilever bending » sur DMA dont la photo du dispositif est proposée Figure B-16c. Lors de cet essai, une bande d'étoffe textile horizontale est maintenue à ses deux extrémités par les attaches extérieures fixes et la largeur centrale est maintenue par une autre attache pouvant rentrer en mouvement vertical et imposer la flexion du textile. La rampe de déplacement de l'attache centrale est fixée, pour ces essais, à 3 N/min, ainsi qu'une précharge de départ de 0,2 N. La mesure est arrêtée à la force limite de l'appareil, soit 18 N. Les échantillons textiles testés ont une largeur de 20 mm et une longueur de 60 mm. Les profils de flexion sont enregistrés pour les différents axes des tissus et tricots : en sens chaîne et trame pour les tissus, en sens rangée et sens colonne pour le tricot. Les essais en flexion réalisés sur les échantillons permettent de tracer l'évolution de la force de flexion appliquée au centre de l'éprouvette en fonction du déplacement engendré



Figure B-16. (a) Appareil DMA, (b) dispositif de compression et (c) dispositif de flexion

# II. 7. Caractérisation électrique

## II. 7. 1. Propriété piézoélectrique

La piézoélectricité d'un matériau peut être mesurée par différentes techniques, soit par des techniques de mesures directes grâce à un piézomètre générant une réponse en pC/N, soit par des mesures indirectes à l'aide de circuits électriques permettant, par exemple, la mesure d'une tension de sortie. Dans le cas des textiles, les structures étant poreuses, l'utilisation d'un piézomètre impose la sollicitation de la structure et non des filaments. Outre le piézomètre, la littérature propose différentes solutions pour caractériser les structures piézoélectriques : essais en tension [22], en compression [23,24], tests à l'impact [25], à l'agitation [26].
### Chapitre B. Matériaux et Techniques expérimentales

Dans cette étude, les mesures de l'effet piézoélectrique ont été réalisées, sur des textiles préalablement polarisés, en association avec des électrodes connectées à un multimètre et/ou un circuit électrique permettant la mesure des charges en sortie. Il a été décidé d'étudier l'effet piézoélectrique des textiles grâce à l'appareil DMA permettant une sollicitation en compression des textiles piézoélectriques. Le schéma et la photo du dispositif de compression monté sur la DMA est proposé Figure B-17.



Figure B-17. Photo dispositif compression, plateaux de 1,7 cm<sup>2</sup>, sur l'appareil DMA

La sollicitation par compression a été retenue dans cette étude, dans un premier temps pour sa facilité de mise en œuvre. En effet, les deux électrodes circulaires en cuivre, permettant de conduire l'électricité générée par le textile piézoélectrique, sont placées de part et d'autre de l'étoffe, en contact avec les multifilaments à la surface, comme schématisé Figure B-18.



Figure B-18. Schéma du dispositif de compression par plateau dynamique en DMA

La distance entre les deux électrodes circulaires de cuivre d'un diamètre de 2,5 cm revient à l'épaisseur de l'étoffe textile. De plus, les sollicitations en compression permettent de réaliser rapidement des tests d'orientation.

Les étoffes sont alors soumises à une compression dynamique dans la direction de l'épaisseur de la structure à l'aide de l'appareil DMA, selon des paramètres tels que la fréquence de sollicitation, la précharge appliquée et enfin le déplacement initial dans l'épaisseur.

Les électrodes circulaires en cuivre, conduisant ainsi l'énergie électrique générée, sont reliées à un multimètre Keithley 3706A permettant l'acquisition et le traitement des données. Des graphes de la tension de sortie générée par le textile piézoélectrique en fonction du temps sont alors observables.

#### Chapitre B. Matériaux et Techniques expérimentales

#### II. 7. 2. Conductivité

La conductivité électrique sur jonc est mesurée à partir d'un multimètre Keithley (2461) permettant de tracer la tension en fonction de l'intensité. L'appareil est calibré afin de délivrer une tension de -0,5 V à 15 V suivant un pas de 0,5 V et de mesurer l'intensité du courant qui en résulte. La pente de la courbe, obtenue informatiquement, correspond alors à la résistance du matériau à partir de laquelle la conductivité C (S/m) peut être calculée par l'Équation B-13 :

$$C = \frac{L}{R \times S}$$

Équation B-13

Avec C la conductivité (S/m), R la résistance ( $\Omega$ ), L la longueur entre les deux pinces (m) et S la section du jonc (m<sup>2</sup>).

Les mesures de conductivité sont réalisées sur des joncs de polymères tels que présentées Figure B-19. Des pinces spécialement adaptées au piquage de monofilament permettent d'espacer la mesure d'un centimètre. Les valeurs de conductivité présentées dans ce mémoire sont le résultat d'une moyenne de cinq mesures réalisées sur différents endroits du jonc.



Figure B-19. Mesure de conductivité sur jonc de polymère

# **Bibliographie B**

- [1] Ameduri B 2009 From Vinylidene Fluoride (VDF) to the Applications of VDFcontaining Copolymers: Recent Developments and Future Trends *Chem. Rev.* **109** 6632–86
- [2] Humphrey J S and Amin-Sanayei R 2004 Vinylidene fluoride polymers *Encycl. Polym. Sci. Technol.* **4** 510–33
- [3] Dohany J E 2000 Fluorine-Containing Polymers, Poly(Vinylidene Fluoride *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.*
- [4] Mark J E 1999 Polymer Data Handbook
- [5] Hills W H 1992 Method of making plural component fibers US Patent 005162074 A
- [6] Gregório R and Cestari M 1994 Effect of Crystallization Temperature on the Crystalline Phase Content and Morphology of Poly (vinylidene Fluoride) J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys. Vol. 32 859–70
- [7] Salimi A and Yousefi A A 2003 FTIR studies of b-phase crystal formation in stretched PVDF film *Polym. Test.* **22** 699–704
- [8] Martins P, Lopes A C and Lanceros-méndez S 2014 Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications *Prog. Polym. Sci.* 39 683–706
- [9] Andrew J S and Clarke D R 2008 Effect of Electrospinning on the Ferroelectric Phase Content of Polyvinylidene Difluoride Fibers *Langmuir* **24** 670–2
- [10] Sharma M, Madras G and Bose S 2014 Process induced electroactive β-polymorph in PVDF: effect on dielectric and ferroelectric properties *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 14792
- [11] Kobayashi M, Tashiro K and Tadokoro H 1974 Molecular Vibrations of Three Crystal Forms of Poly(vinylidene fluoride) *Macromolecules* **8** 158–71
- [12] Nallasamy P and Mohan S 2005 Vibrational spectroscopic characterization of form II poly(vinylidene fluoride) *Indian J. Pure Appl. Phys.* **43** 821–7
- [13] Kochervinskii V V 1996 The structure and properties of block poly(vinylidene fluoride) and systems based on it *Russ. Chem. Rev.* **65** 865–913
- [14] Cai X, Lei T, Sun D and Lin L 2017 A critical analysis of the  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  phases in poly(vinylidene fluoride) using FTIR *RSC Adv.* **7** 15382–9
- [15] Gregório R 2005 Determination of the  $\alpha$ ,  $\beta$ , and  $\gamma$  crystalline phases of poly(vinylidene fluoride) films prepared at different conditions *J. Appl. Polym. Sci.* **100** 3272–9
- [16] Boccaccio T, Bottino A, Capannelli G and Piaggio P 2002 Characterization of PVDF membranes by vibrational spectroscopy *J. Memb. Sci.* **210** 315–29
- [17] Satapathy S, Gupta P K, Pawar S and Varma K B R 2008 Crystallization of Beta-

#### Chapitre B. Matériaux et Techniques expérimentales

phase Poly (vinylidene fluoride) films using dimethyl sulfoxide (DMSO) solvent and at suitable annealing condition *Arxiv* 18

- [18] Gregório R and Borges D S 2008 Effect of crystallization rate on the formation of the polymorphs of solution cast poly(vinylidene fluoride) *Polymer (Guildf)*. **49** 4009–16
- [19] Holstein P, Scheler U and Harris R K 1998 Semicrystallinity and polymorphism in PVDF: A solid-state 19F n.m.r. investigation *Polymer (Guildf)*. **39** 4937–41
- [20] Holstein P, Harris R K and Say B J 1997 Solid-state 19F NMR investigation of poly (vinylidene fluoride) with high-power proton decoupling *Solid State Nucl. Reson.* 8 201–6
- [21] Nakagawa K and Ishida Y 1973 Annealing Effects in Poly(vinylidene Fluoride) as Revealed by Specific Volume Measurements, Differential Scanning Calorimetry, and Electron Microscopy J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys. **11** 2153–71
- [22] Lund A, Rundqvist K, Nilsson E, Yu L, Hagström B and Müller C 2018 Energy harvesting textiles for a rainy day: woven piezoelectrics based on melt-spun PVDF micro fi bres with a conducting core *npj Flex. Electron.* 1–9
- [23] Zhou Y, He J, Wang H, Qi K, Nan N, You X, Shao W, Wang L, Ding B and Cui S 2017 Highly sensitive, self-powered and wearable electronic skin based on pressuresensitive nanofiber woven fabric sensor *Sci. Rep.* **7** 1–9
- [24] Soin N, Shah T H, Anand S C, Geng J, Pornwannachai W, Mandal P, Reid D, Sharma S, Hadimani M L, Vatansever Bayramol D and Siores E 2014 Novel "3-D spacer" all fibre piezoelectric textiles for energy harvesting applications *Energy Environ. Sci.* 7 1670
- [25] Krajewski A S, Magniez K, Helmer R J N and Schrank V 2013 Piezoelectric force response of novel 2d textile based pvdf sensors *IEEE Sens. J.* **13** 4743–8
- [26] Matsouka D, Vassiliadis S, Prekas K, Vatansever Bayramol D, Soin N and Siores E 2016 On the Measurement of the Electrical Power Produced by Melt Spun Piezoelectric Textile Fibres J. Electron. Mater. 45 5112–26

# Chapitre C. Étude de l'optimisation de la phase piézoélectrique β du PVDF par étirage uniaxial

# **Chapitre C.** Étude de l'optimisation de la phase piézoélectrique $\beta$ du PVDF par étirage uniaxial 113

| <br>                           |  |        |
|--------------------------------|--|--------|
| Préambule                      |  |        |
| I. Filage des multifilamen     | ts   |        |
| I. 1. Paramètres de filag      | ge   | 114    |
| I. 2. Campagnes de fila        | ge   | 116    |
| I. 3. Caractérisation mé       | canique des filaments aux différents ratios d'étirag | ge 118 |
| I. 3. 1. Titre                 |  | 118    |
| I. 3. 2. Contrainte- Allo      | ongement   |        |
| I. 3. 3. Contrainte à la r     | upture   |        |
| I. 3. 4. Allongement à l       | a rupture  |        |
| II. Étude de la structure cri  | istalline des multifilaments post-filage             |        |
| II. 1. Taux de cristallinit    | té total   |        |
| II. 2. Spectroscopie infra     | arouge   |        |
| II. 2. 1. Première cam         | pagne d'essai  |        |
| II. 2. 2. Deuxième car         | mpagne d'essai                                       |        |
| II. 3. Spectroscopie Ran       | nan  |        |
| II. 3. 1. Première cam         | pagne d'essai  |        |
| II. 3. 2. Deuxième car         | mpagne d'essai                                       |        |
| II. 4. Résonance magnét        | tique nucléaire                                      |        |
| II. 5. Comparaison méth        | nodes et résultats                                   |        |
| III. Étude de la structure cri | istalline du PVDF par mesures Raman in-situ          |        |
| III. 1. Positions entre les    | filières et le rouleau R <sub>0</sub>                | 136    |
| III. 2. Positions entre le r   | ouleau R <sub>0</sub> et le bobinoire                |        |
| IV. Orientation des macrom     | nolécules  |        |
| Conclusion Chapitre C          |  | 146    |
| Bibliographie C                |  | 147    |
|                                |  |        |

# Préambule

Le polyfluorure de vinylidène (PVDF) est un polymère connu pour ses propriétés piézoélectriques lorsqu'il présente des formes cristallines  $\beta$  et/ou  $\gamma$ , de conformation plane présentant des moments dipolaires non nuls. Le Chapitre A. Partie 2. III. présente différentes techniques décrites dans la littérature d'obtention de cette phase cristalline : post-cuisson, changement de température, ajout de charges, mélange de polymères et étirage uniaxial. Cette dernière solution permet une meilleure optimisation de la fraction en phase  $\beta$ , aux dépens de la phase la plus stable du PVDF, soit la phase  $\alpha$ . Pour le projet Autonotex et le développement de fibres piézoélectriques, une étape de filage en voie fondue est nécessaire pour la mise en forme des multifilaments textiles. Lors de cette production, la finesse des filaments est, entre autres, ajustée par l'étirage imposé au polymère en sortie de filière. Lors de ce procédé, le taux d'étirage peut alors être optimisé dans le but d'obtenir une teneur maximale en phase  $\beta$ .

Après la description des paramètres de filage, les différentes campagnes de mise en œuvre ainsi que la caractérisation mécanique des multifilmanets seront présentées. Puis, l'étude de la phase cristalline  $\beta$  sera réalisée au moyen de différentes techniques. Une troisième partie présentera l'étude réalisée *in-situ* sur pilote de filage, permettant d'étudier l'évolution des zones cristallines et amorphes du PVDF. Enfin, une dernière partie sera consacrée à l'étude de l'orientation des macromolécules au sein des filaments de PVDF selon le taux d'étirage.

# I. Filage des multifilaments

Les multifilaments 100 % PVDF sont produits par filage en voie fondue, dont le principe est décrit dans le Chapitre B. I. 2) de ce mémoire. Comme expliqué précédemment, le polymère est fondu et convoyé vers les filières lors de l'étape d'extrusion. Les multifilaments résultants sont étirés par passage autour de deux rouleaux ayant des vitesses de rotation et des températures de chauffe différentes. Le procédé de filage utilisé au laboratoire GEMTEX est réalisé au moyen d'un pilote de filage SPINBOY I de Busschaert Engineering.

# I. 1. Paramètres de filage

Avant le filage d'un polymère, une première étape consiste à déterminer les propriétés rhéologiques, notamment en écoulement. Pour les mélanges biphasiques principalement, des mesures au rhéomètre rotatif peuvent être effectuées. Dans le cas présent, la caractérisation rhéologique a été menée par la mesure de l'indice de fluidité (MFI) du polymère, sous une masse de 2,16 kg. Le MFI est une grandeur importante pour les notions de filabilité du polymère. Suivant le protocole présenté dans le Chapitre B. II. 1) de ce mémoire, la Figure C-1 présente les indices de fluidité du PVDF Kynar 705 en fonction des températures, de

200°C à 225°C. Pour une bonne filabilité des polymères et en fonction des précédentes études menées sur le pilote de filage en voie fondue disponible au GEMTEX, la valeur du MFI doit être typiquement comprise entre 25 et 30 g/10min. D'après la Figure C-1, dans le cas du PVDF Kynar 705, le filage peut être réalisé entre 220°C et 225°C.



Figure C-1. Influence de la température sur l'indice de fluidité du PVDF Kynar 705 mesurée par MFI (2,16 kg)

La monovis d'extrusion dispose de cinq zones de température pouvant être réglées indépendamment, dans le but de fondre et convoyer le polymère de manière progressive depuis l'entrée dans la trémie d'alimentation jusqu'aux filières, composées de 80 trous d'un diamètre de 1,2 mm. A partir des résultats de MFI du PVDF Kynar 705, un profil de température des zones de la vis d'extrusion est établi. Les températures des zones ainsi que celle de la filière sont présentées dans le Tableau C-1.

Tableau C-1. Profil de températures des zones d'extrusion

| Températures |        |        |        |        |         |  |
|--------------|--------|--------|--------|--------|---------|--|
| Zone 1       | Zone 2 | Zone 3 | Zone 4 | Zone 5 | Filière |  |
| 190°C        | 195°C  | 200°C  | 210°C  | 223°C  | 223°C   |  |

Afin de fixer le titre des multifilaments et ainsi garder une même finesse, la vitesse du rouleau d'étirage ( $V_{R2}$ ), en référence à la Figure B-4 du Chapitre B, est maintenue à une vitesse régulière de 500 m/min. En effet, selon l'Équation C-1, le titre des multifilaments (80 monofilaments) est fonction des paramètres de filage et également de la vitesse de R<sub>2</sub> :

$$Titre = \frac{V_p \times d \times D_p}{V_{R2}} \times 1000$$

Équation C-1

Avec le titre en Tex (g/km),  $V_p$  la vitesse de rotation de la pompe volumétrique (tr/min), d la masse volumique du polymère (g/cm<sup>3</sup>),  $D_p$  le débit de la pompe volumétrique (cm<sup>3</sup>/tr) et enfin  $V_{R2}$  la vitesse du rouleau d'étirage  $R_2$  (m/min).

Statuer sur une finesse de multifilaments permet également de comparer les propriétés mécaniques des filaments, telles que la contrainte, en imposant un paramètre commun, le diamètre et en faisant varier le taux d'étirage. La régularité de la finesse des différents multifilaments est également essentielle lors de la mise en forme des textiles. Cela permet en effet de fixer les réglages des métiers et de diminuer de ce fait, les variations des masses surfaciques par exemple. De ce fait, en fixant  $V_{R2}$ , le titre des multifilaments est maintenu pendant les différentes campagnes de filage à 246 Tex. La vitesse de rotation de la pompe volumétrique est fixée à 20 tr/min pour un débit de 3,5 cm<sup>3</sup>/tr.

#### I. 2. Campagnes de filage

Après passage à travers les deux filières de 40 trous chacune, les multifilaments de PVDF passent sur le rouleau d'alimentation (R<sub>1</sub>) chauffé au préalable à 110°C puis sur le rouleau d'étirage (R<sub>2</sub>) chauffé à 90°C. Ces deux températures ont été choisies d'après les données de la littérature [1–3]. En effet, il a été démontré qu'il est nécessaire d'étirer le PVDF uniaxialement sous température afin d'optimiser la phase  $\beta$ . L'étirage uniaxial est créé entre le rouleau R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> et déterminé selon l'Équation C-2 en fonction des vitesses des deux rouleaux :

$$\lambda = \frac{V_{R2}}{V_{R1}}$$

#### Équation C-2

Avec  $V_{R2}$  la vitesse du rouleau d'étirage (m/min) et  $V_{R1}$  la vitesse du rouleau d'alimentation (m/min).

Lors des premiers essais de filage, lorsque les multifilaments étaient enroulés autour de  $R_1$ , la température de ce dernier diminuait, passant de 110°C à 60°C, comme illustré Figure C-2a par une photographie prise par caméra thermique. Une importante dissipation d'énergie qui causait la rupture rapide des multifilaments lors de l'augmentation du taux d'étirage entre  $R_1$  et  $R_2$ , ne permettait pas l'optimisation de la teneur en phase cristalline  $\beta$ . Afin d'augmenter le taux d'étirage permis par la mobilité des chaînes macromoléculaires sous température, une stratégie d'ajout de panneaux radiants a été envisagée.

En effet selon la littérature, la transformation de phase est fonction également de la température d'étirage. Un étirage réalisé à une température proche de la température de fusion du PVDF ( $T_f = 177^{\circ}C$ ) ne permet pas la transformation de la phase  $\alpha$  en phase  $\beta$  [4,5]. La même conclusion est apportée pour de faibles températures proches de la température ambiante [6]. L'étirage optimal est compris entre 70°C et 90°C [2,5–7].

Les panneaux chauffants radians ont été ajoutés à deux endroits près du rouleau  $R_1$ : après  $R_0$  et après  $R_1$ , comme présenté Figure C-3. Pendant le filage, les deux panneaux radiants avant le rouleau d'alimentation  $R_1$  sont placés à une distance de 1 à 3 cm du multifilament. Le troisième panneau radiant entre les deux rouleaux est placé à 20 cm du multifilament. La température du rouleau  $R_1$  est par la suite vérifiée par caméra thermique et le résultat est présenté Figure C-2b. Les multifilaments autour de  $R_1$  sont ainsi chauffés avant étirage à une température comprise entre 100 et 110°C.



Figure C-2. Photos du rouleau R1 par caméra thermique (a) sans panneau radian (b) avec panneaux radians



Figure C-3. Emplacements des panneaux chauffants radiants sur le pilote de filage SPINBOY I

Suivant la vitesse de  $R_2$ , la vitesse du rouleau d'alimentation  $R_1$  est fixée dans le but d'obtenir différents taux d'étirage ( $\lambda$ ) pour l'étude de l'évolution des phases cristallines. Différentes campagnes de filage ont été menées durant ce projet. Parmi ces campagnes, deux principales ont été retenues et présentées dans ce mémoire. Une première a permis d'optimiser au maximum le taux d'étirage. La seconde campagne a été réalisée lors d'une étude de spectroscopie Raman en ligne, qui sera présentée dans la suite de ce chapitre.

Les taux d'étirage ainsi que les vitesses des rouleaux pour les différentes campagnes sont présentés Tableau C-2.

Lors de la deuxième campagne de filage, le taux d'étirage maximal obtenu est inférieur à celui de la première campagne. En effet, les deux campagnes ont été menées lors de saisons différentes, entraînant de ce fait un changement des paramètres environnementaux comme la

température et l'humidité du laboratoire, pouvant entrer en compte dans la réussite et l'optimisation du filage.

|  |         | Campagne | 1       |         |        |  |
|--|---------|----------|---------|---------|--------|--|
| λ  | 1,25    | 2        | 4       | 5       | 6      |  |
| $V_{R2} / V_{R1} $ (m/min)                     | 500/400 | 500/250  | 500/125 | 500/100 | 500/83 |  |
| Campagne 2                                     |         |          |         |         |        |  |
| λ  | 1,25    | 2        | 3       | 4       | -      |  |
| <b>V<sub>R2</sub> / V<sub>R1</sub></b> (m/min) | 500/400 | 500/250  | 500/167 | 500/125 | -      |  |

Tableau C-2. Taux d'étirage et vitesses des rouleaux des campagnes de filage

# I. 3. Caractérisation mécanique des filaments aux différents ratios d'étirage

Les propriétés mécaniques des filaments ont été caractérisées afin d'étudier l'influence du ratio d'étirage sur les filaments. Les mesures mécaniques ont été réalisées sur monofilament, extrait de chaque multifilament aux différents taux d'étirage. Dans un premier temps, la finesse des filaments a été étudiée sur l'appareil Vibroscope, présenté dans le Chapitre B. II. 5. 2). Ces mêmes monofilaments ont été testés sur le banc de traction Zwick pour analyse des caractéristiques mécaniques, selon le protocole décrit dans le Chapitre B. II. 6. 1) du mémoire.

#### I. 3. 1. Titre

Les caractéristiques physiques des filaments telles que le titre, la section et le diamètre sont présentées dans le Tableau C-3 en fonction des campagnes d'essai. Ces mesures ont été réalisées sur Vibroscope, suivant le protocole décrit dans le Chapitre B. II. 5. 2) du mémoire. La vitesse du rouleau d'étirage  $R_2$  étant constante lors des campagnes de filage, ces caractéristiques restent proches malgré l'évolution du taux d'étirage. La régularité des filaments permet ainsi de comparer mécaniquement chaque taux d'étirage et de s'affranchir du paramètre diamètre des filaments lors de la caractérisation des propriétés mécaniques.

|                            | Campagne 1 ( $\lambda = 1,25$ à 6) | Campagne 2 ( $\lambda = 1,25$ à 4) |
|----------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| Titre (dtex)               | $31,\!68 \pm 3,\!98$               | $29,47 \pm 1,29$                   |
| Section (mm <sup>2</sup> ) | $0,0018 \pm 0,00023$               | $0,\!0017\pm0,\!000073$            |
| Diamètre (mm)              | $0,0477 \pm 0,0030$                | $0,0462 \pm 0,0010$                |

Tableau C-3. Moyennes des caractéristiques physiques des filaments suivant les campagnes de filage

#### I. 3. 2. Contrainte- Allongement

Le comportement mécanique des filaments est déterminé par essai de traction simple, suivant le protocole décrit dans le Chapitre B. II. 6. 1). Les Figure C-4 et Figure C-5 représentent les courbes contrainte/allongement des filaments des deux campagnes de filage en voie fondue. Pour chaque campagne, les modules d'élasticité des filaments sont équivalents. Suite à la

déformation élastique, les courbes de contrainte-déformation des filaments suivent des profils différents, selon leur taux d'étirage.

Pour des taux d'étirage faibles de  $\lambda = 1,25$  pour les deux campagnes, les courbes contrainte/allongement présentent un profil de type caoutchoutique. Les filaments subissent un allongement important lors de l'essai. Ce type de déformation est lié à l'orientation progressive des chaînes macromoléculaires dans la direction principale de sollicitation [8]. La rupture du filament survient par l'endommagement de ce dernier. Dans le cas de la première campagne, la rupture se produit à un allongement de 306 % pour une contrainte de 193 MPa. Pour la deuxième campagne de filage, malgré un profil de courbe similaire, la rupture du filament apparaît pour un allongement de 186 % pour une contrainte de 164 MPa.



Figure C-4. Contrainte en fonction de l'allongement des filaments de la première campagne de filage aux différents taux d'étirage

A partir de l'étirage  $\lambda = 2$  et inférieur à  $\lambda = 5$ , les courbes décrivent un profil de type ductile. Pour la seconde campagne et le filament  $\lambda = 2$  de la première campagne, le profil ductile est représenté par un seuil d'écoulement correspondant à l'apparition du phénomène de striction. Pour  $\lambda = 4$  et 6 de la première campagne, la courbe de type ductile ne comporte pas de seuil d'écoulement. Dans le cas de la première campagne, à l'étirage  $\lambda = 5$ , le profil de la courbe est de type polymère fragile.

En somme, plus le taux d'étirage est important, plus les vitesses des rouleaux imposent une contrainte rapide aux filaments lors du filage. De ce fait, la rupture du filament survient sous faible allongement et forte contrainte lors d'un essai de traction, pour des profils de type fragile et ductile.



Figure C-5. Contrainte en fonction de l'allongement des filaments de la seconde campagne de filage aux différents taux d'étirage

#### I. 3. 3. Contrainte à la rupture

La Figure C-6 représente les valeurs de contraintes à la rupture pour les filaments des deux campagnes de filage.



Figure C-6. Contrainte à la rupture des filaments des deux campagnes de filage en fonction du taux d'étirage (□) campagne 1 et (○) campagne 2

Pour les deux campagnes, la contrainte à la rupture augmente entre les taux d'étirage 1,25 et 5 (4 dans le cas de la campagne 2). Pour la première campagne, une diminution de la contrainte à la rupture est observable entre  $\lambda = 5$  et  $\lambda = 6$ , chutant de 563 MPa à 433 MPa, une valeur de contrainte inférieure à celle pour  $\lambda = 4$ , de 495 MPa. Par comparaison entre les deux campagnes de filage, à taux d'étirage équivalents, les contraintes à la rupture sont proches.

#### I. 3. 4. Allongement à la rupture

L'allongement à la rupture,  $\varepsilon$ , exprimé en %, est une caractéristique permettant de définir la capacité du filament à s'allonger sous une charge avant sa rupture. La Figure C-7 présente les résultats en allongement à la rupture des filaments des deux campagnes de filage, en fonction des taux d'étirage. Dans les deux cas, la courbe d'allongement à la rupture a tendance à diminuer entre  $\lambda = 1,25$  et  $\lambda = 5$  ( $\lambda = 4$  pour la campagne 2).

Lors de la première campagne, pour un étirage supérieur à  $\lambda = 5$ , l'allongement à la rupture augmente, passant de 35 % à 69 % pour un étirage  $\lambda = 6$ . Selon le même principe que la contrainte à la rupture, cette augmentation de l'allongement est provoquée par l'orientation macromoléculaire imposée par l'étirage lors du filage en voie fondue.



Figure C-7. Allongement à la rupture des filaments des deux campagnes de filage en fonction du taux d'étirage (□) campagne 1 et (○) campagne 2

Les propriétés mécaniques des filaments, contrainte et allongement, ont été mesurées et prises en compte principalement d'un point de vue de la mise en forme textile. En effet, pour la suite du projet, il est important de vérifier la compatibilité des multifilaments avec les sollicitations que subissent les fils lors de la production des étoffes textiles.

# II. Étude de la structure cristalline des multifilaments post-filage

Après optimisation des paramètres de filage dans le but d'obtenir des taux de phase cristalline  $\beta$  maximums, l'objectif est de vérifier l'évolution des phases cristallines du PVDF et ainsi sélectionner un taux d'étirage optimal pour la suite du projet. Différentes méthodes de caractérisation des phases cristallines au sein d'un polymère sont utilisables et décrites dans le Chapitre A. Partie 2. II. 2. 2) du mémoire. Dans cette partie, quatre méthodes ont été retenues pour l'étude de la structure cristalline du PVDF. Dans un premier temps, la calorimétrie

différentielle à balayage (DSC) a permis de mesurer le taux de cristallinité total au sein des filaments. Puis, les techniques de spectroscopie vibrationnelle infrarouge et Raman ainsi que des essais en résonance magnétique nucléaire (RMN) ont permis d'analyser précisément l'évolution des phases cristallines en fonction des taux d'étirage subis par les multifilaments lors du filage en voie fondue.

#### II. 1. Taux de cristallinité total

Le taux de cristallinité total  $(X_c)$  présent dans les filaments a été mesuré par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) selon la procédure décrite dans le Chapitre B. II. 4). L'analyse de l'influence du taux d'étirage sur le taux de cristallinité pour les deux campagnes de filage est étudiée et présentée Figure C-8.



Figure C-8. Évolution des taux de cristallinité des multifilaments de PVDF pour la première (◊) et la deuxième (□) campagne de filage

Pour la première campagne, le taux de cristallinité total au sein des multifilaments augmente en fonction du taux d'étirage, en restant relativement stable entre les valeurs d'étirage comprises entre  $\lambda = 1,25$  et  $\lambda = 4$ . Le maximum est observable pour le ratio d'étirage  $\lambda = 5$ passant de 53 % ( $\lambda = 4$ ) à 57 %. Bien que le procédé de filage soit le même pour la deuxième campagne selon les mêmes conditions (débit, températures des rouleaux, etc..), les taux de cristallinité sont plus faibles. En effet, pour un taux d'étirage  $\lambda = 1,25$ , X<sub>c</sub> est égal à 42 % pour la seconde campagne et 50 % pour la première campagne, soit un écart de 8 %. Cet écart diminue pour les taux d'étirage  $\lambda = 4$ , passant à 3 %. Toutefois la même tendance est conservée : X<sub>c</sub> augmente en fonction du ratio d'étirage. Ces variations de cristallinité pour un même étirage peuvent être causées par des glissements sur les rouleaux d'alimentation et d'étirage lors de la mise en œuvre par le procédé de filage, réduisant ainsi le taux d'étirage théorique. La différence de cristallinité entre les deux campagnes peut être due à plusieurs facteurs, tels que la température et l'humidité du laboratoire lors du filage en voie fondue.

En somme, pour chaque campagne, le taux de cristallinité augmente en fonction du taux d'étirage. Lors de la première campagne, l'étirage permettant d'obtenir le taux de cristallinité optimal et présentant une tenue stable lors du procédé de filage (pas de casse des filaments) est  $\lambda = 5$ . Ce résultat est en bonne concordance avec les résultats précédents sur les tests mécaniques, tels que la contrainte à la rupture et à l'allongement à la rupture.

# II. 2. Spectroscopie infrarouge

Suivant le protocole décrit dans le Chapitre B. II. 3. 1), les études par spectroscopie infrarouge (FTIR) en mode ATR sont réalisées sur les multifilaments issus des deux campagnes de filage en voie fondue.

#### II. 2. 1. Première campagne d'essai

La Figure C-9 présente les spectres FTIR de la première campagne d'essai, entre 650 cm<sup>-1</sup> et 1500 cm<sup>-1</sup>, pour les taux d'étirage compris entre 2 et 6. Les différents pics observés sur ce spectre sont attribués en fonction de leur nombre d'onde aux phases cristallines  $\alpha$ ,  $\beta$  et/ou  $\gamma$  du PVDF. La phase  $\alpha$  est représentée par plusieurs pics aux nombres d'ondes compris entre 766 cm<sup>-1</sup> et 1399 cm<sup>-1</sup>. La phase  $\beta$  est représentée par les pics à 840, 1176 et 1273 cm<sup>-1</sup>. Enfin, la phase  $\gamma$  présente des pics caractéristiques aux longueurs d'ondes 840, 1176, 1234 et 1275 cm<sup>-1</sup>.



Figure C-9. Première campagne - Spectres FTIR entre 650 cm<sup>-1</sup> et 1500 cm<sup>-1</sup>, des multifilaments aux taux d'étirage compris entre 2 et 6. Pics caractéristiques des phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ 

Cai et *al.* [9] ont étudié et regroupé les différents articles scientifiques analysant les phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  du PVDF. En tenant compte des résultats contradictoires principalement causés par les

phases cristallines  $\beta$  et  $\gamma$  qui connaissent, dans la plupart des cas, les mêmes valeurs de longueurs d'onde, leur étude porte sur une identification universelle de phase pour les spectres FTIR du PVDF. Spécifiquement, la procédure permet d'identifier les trois phases par les longueurs d'onde à 763 cm<sup>-1</sup> pour la phase  $\alpha$ , 1275 cm<sup>-1</sup> pour la phase  $\beta$  et 1234 cm<sup>-1</sup> pour la phase y. Les calculs des fractions de phases ont été réalisés dans cette étude suivant la méthodologie proposée. Néanmoins, les résultats en fraction de la phase  $\gamma$  étant négligeables devant la fraction en phase  $\beta$ , les nombres d'ondes pris en compte pour la caractérisation des différentes phases du PVDF sont le pic à 840 cm<sup>-1</sup> représentatif de la phase  $\beta$  et les pics à 766 et 795 cm<sup>-1</sup> représentatif de la phase α. De plus, outre le pic caractéristique à 840 cm<sup>-1</sup>, les bandes de la phase  $\beta$ , comme le pic à 1275 cm<sup>-1</sup> présentent des intensités assez faibles, compliquant l'analyse cristalline de la structure. De ce fait, les informations concernant les taux de phase cristalline au sein du PVDF seront limitées dans cette sous-partie entre 740 cm<sup>-1</sup> et 850 cm<sup>-1</sup>. Pour les calculs de fractions en phase cristalline selon l'équation présentée au Chapitre B. II. 3. 1), seul le pic à 795 cm<sup>-1</sup> est pris en compte pour caractériser la phase  $\alpha$ . Les spectres présentés dans cette sous-partie n'ont pas été déconvolués. La présence de la phase amorphe doit donc être prise en compte dans chaque résultat.

La Figure C-10 présente les spectres FTIR, entre 740 et 850 cm<sup>-1</sup>, des multifilaments 100% PVDF filés à des taux d'étirage ( $\lambda$ ) compris entre 1,25 et 6. Suivant la méthode d'intégration des pics décrite dans le Chapitre B. II. 3. 1), l'évolution de la fraction en phase  $\beta$  est étudiée en fonction du taux d'étirage ( $\lambda$ ) appliqué lors du filage.



Figure C-10. Première campagne - Spectres FTIR des multifilaments aux taux d'étirage compris entre 2 et 6. Évolution des bandes d'absorption  $A_{\alpha}$  et  $A_{\beta}$ 

D'après la Figure C-10, la teneur en phase  $\alpha$  diminue entre le rapport d'étirage  $\lambda = 1,25$  et 5, en faveur de la phase  $\beta$  qui connait une évolution de 56 % à 97 %. Pour un rapport d'étirage de 6, la teneur en phase  $\alpha$  reste faible, mais la quantité de phase  $\beta$  commence à diminuer. Le degré total de cristallinité, mesuré par DSC et présenté précédemment est également un indice important pour connaître le taux de phase  $\beta$  réel dans le multifilament. Les deux données sont présentées dans la Figure C-11. Le taux de cristallinité total varie légèrement lors de l'étirage du multifilament PVDF, de 50 % à 57 % entre  $\lambda = 1,25$  et 5. En tenant compte de la marge d'erreur, l'évolution du taux de cristallinité totale reste faible. Grâce à ces deux paramètres, il est alors possible de conclure que le rapport d'étirage optimisé en termes d'obtention de phase  $\beta$  est autour du taux  $\lambda = 5$ .



Figure C-11. Évolution de la phase  $\beta$  ( $\Box$ ) et du taux de cristallinité total ( $\circ$ ) du PVDF en fonction des taux d'étirage ( $\lambda$ ) de la campagne 1 mesurés en spectroscopie infrarouge

Les résultats présentés Figure C-11 sont en accord avec la littérature. En effet, Sajkiwicz et *al.* [1] démontrent que la phase cristalline  $\beta$  du PVDF évolue entre des rapports d'étirage compris entre 1 et 7 pour une plage de température de procédé comprise entre 50 et 145°C. Un grand nombre d'auteurs ont étudié l'optimisation de cette phase polaire sur les films de PVDF comme Salimi et *al.* [2] qui présentent un film optimisé à 74% en phase  $\beta$  pour un rapport d'étirage de 4,5 à 5 à 90°C. Mohammadi et *al* [3] obtiennent un film de PVDF comprenant 86,5% de phase  $\beta$  grâce à l'application d'un taux d'étirage de 6,5 à 87°C. Dans le cas du filage en voie fondue, lors de l'étirage entre les rouleaux, les sphérolites en phase  $\alpha$  sont étirées transversalement dans le sens de l'étirage. Ferreira et *al.* [5] optimisent la phase  $\beta$  de multifilaments obtenus par filage en voie fondue à hauteur de 80%, par un taux d'étirage de 5 à une température comprise entre 80°C et 120°C.

#### II. 2. 2. Deuxième campagne d'essai

La seconde campagne de filage du PVDF menée lors de ce projet a permis l'obtention de multifilaments avec des taux d'étirage compris entre 1,25 et 4. De la même manière que les multifilaments de la première campagne, les échantillons ont été étudiés en FTIR. Les spectres résultant de cette étude sont proposés Figure C-12.

Suivant la même tendance que la première campagne de filage, le pourcentage de phase  $\alpha$  diminue, passant de 81 % pour  $\lambda = 2$  à 4 % pour  $\lambda = 4$ , au profit du pic de la phase  $\beta$ . Contrairement à la première campagne, la Figure C-13 ne présente pas de palier maximal de

la fraction F( $\beta$ ). Il se peut que le taux d'étirage optimal pour cette campagne soit supérieur à  $\lambda = 4$  et n'est pas été obtenu lors des essais de filage. Les résultats des taux de cristallinité mesurés en DSC connaissent une évolution dans le même sens que l'évolution de la phase cristalline  $\beta$ . En effet, plus le taux d'étirage augmente, plus le pourcentage de cristallinité total du polymère augmente, passant de 42 % à 50 %. Cette évolution du taux de cristallinité est légèrement plus importante que pour la première campagne.



Figure C-12. Deuxième campagne - Spectres FTIR des multifilaments aux taux d'étirage compris entre 1,25 et 4. Évolution des bandes d'absorption  $A_{\alpha}$  et  $A_{\beta}$ 



Figure C-13. Évolution de la phase β (□) et du taux de cristallinité total (○) du PVDF en fonction des taux d'étirage (λ) de la campagne 2 mesurés en spectroscopie infrarouge

Le Tableau C-4 récapitule les différents résultats obtenus en FTIR et DSC pour les deux campagnes de filages menées. Le taux de phase  $\beta$  total présent dans l'ensemble du PVDF est calculé selon le taux de cristallinité total et la fraction  $\beta$ . Malgré des paramètres de filage identiques et des résultats aux tendances similaires, l'environnement du laboratoire (température, humidité) entraîne des changements des taux de cristallinité et des fractions en phases cristallines. Par exemple, pour un même étirage  $\lambda = 2$ , le taux de phase  $\beta$  total au sein du PVDF est de 29 % et seulement 13 % pour la seconde campagne.

| Ratio d'étirage, $\lambda$        | 1,25         | 2            | 3            | 4            | 5            | 6            |
|-----------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Campagne 1                        |              |              |              |              |              |              |
| Fraction $\beta$ , F( $\beta$ ) % | $23 \pm 4,6$ | $56 \pm 2,8$ | -            | $87 \pm 1,3$ | $97 \pm 1,9$ | $98 \pm 2,1$ |
| Taux cristallinité total, Xc %    | $50 \pm 1,1$ | $51 \pm 1,3$ | -            | $53\pm0,5$   | $57\pm0,7$   | $55 \pm 0,6$ |
| Taux de phase $\beta$ total, %    | $12 \pm 2,5$ | $29 \pm 2,2$ | -            | $46 \pm 1,1$ | $55 \pm 1,8$ | $54 \pm 1,7$ |
| Campagne 2                        |              |              |              |              |              |              |
| Fraction $\beta$ , F( $\beta$ ) % | $19 \pm 2,5$ | $29 \pm 3,1$ | $84 \pm 3,2$ | $96 \pm 4,1$ | -            | -            |
| Taux cristallinité total, Xc %    | $42 \pm 1,3$ | $44 \pm 1,5$ | $50\pm0,6$   | $50\pm0,9$   | -            | -            |
| Taux de phase $\beta$ total, %    | $8 \pm 1,3$  | $13 \pm 1,8$ | $42 \pm 2,1$ | $48 \pm 2,9$ | -            | -            |

Tableau C-4. Tableau récapitulatif des résultats en FTIR et DSC des deux campagnes de filages

### II. 3. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman permet également d'apporter des informations sur les phases cristallines des polymères et dans le cas de ce projet, pour le PVDF. Ces études en spectroscopie Raman ont été réalisées en collaboration avec le laboratoire matériaux optiques, phonique et systèmes (LMOPS) de l'Université de Lorraine (France). Les analyses ont été réalisées sur des échantillons de filaments, après le filage en voie fondue.

Les nombres d'ondes caractéristiques des phases  $\alpha$  et  $\beta$  des deux méthodes de spectroscopie vibrationnelle sont proches, comme présenté dans les tableaux d'indexation du Chapitre B. II. 3. 2). De ce fait, pour les mêmes raisons qu'évoquées pour la spectroscopie infrarouge, les bornes d'étude des deux phases se limiteront dans cette sous-partie à 750 cm<sup>-1</sup> et 860 cm<sup>-1</sup> [10,11]. Les fractions en phase cristalline sont calculées par la méthode d'intégration des pics, prenant en compte l'aire sous le pic 845 cm<sup>-1</sup> représentatif de la phase  $\beta$  et l'aire sous le pic 800 cm<sup>-1</sup> représentatif de la phase  $\alpha$ .

#### II. 3. 1. Première campagne d'essai

Les spectres Raman des multifilaments aux différents taux d'étirage sont présentés Figure C-14. Le pic caractéristique de la phase  $\beta$  à 845 cm<sup>-1</sup>, croît en fonction du taux d'étirage et au détriment du pic caractéristique de la phase  $\alpha$  à 800 cm<sup>-1</sup>. Cette transformation de phase  $\alpha \rightarrow \beta$  est observable jusqu'à un taux  $\lambda = 4$ . Pour  $\lambda = 5$ , le pic caractéristique de la phase  $\beta$  reste constant mais celui de la phase  $\alpha$  diminue.

A partir des spectres et par la méthode d'intégration des pics caractéristiques des phases cristallines, la fraction en phase  $\beta$  est calculée et associée aux taux de cristallinité totale, tel que présenté Figure C-15. Une fraction F( $\beta$ ) optimale est obtenue pour un étirage  $\lambda = 5$ . Cette observation est cohérente avec les résultats en spectroscopie infrarouge réalisées sur les mêmes bobines de multifilaments.



Figure C-14. Première campagne - Spectres Raman des multifilaments aux taux d'étirage compris entre 2 et 6. Évolution des bandes d'absorption  $A_{\alpha}$  et  $A_{\beta}$ 



Figure C-15. Évolution de la phase  $\beta$  ( $\Box$ ) et du taux de cristallinité total ( $\circ$ ) du PVDF en fonction des taux d'étirage ( $\lambda$ ) de la campagne 1 mesurés par spectroscopie Raman

#### II. 3. 2. Deuxième campagne d'essai

L'évolution des pics caractéristiques des phases  $\alpha$  et  $\beta$  du PVDF est proposée Figure C-16 et associée au taux de cristallinité totale dans la Figure C-17. Contrairement à la première campagne, celle-ci ne présente pas le même comportement, à savoir une diminution de la proportion de phase  $\beta$  à partir d'une valeur seuil d'étirage ( $\lambda > 4$  pour la première campagne) caractérisée par une diminution de la fraction en phase  $\beta$  lors de taux d'étirage supérieurs. En effet, le procédé de filage n'a pas permis d'obtenir un taux d'étirage supérieur à  $\lambda = 4$ . De ce fait, l'évolution des phases  $\alpha$  et  $\beta$  sont claires. Sur la Figure C-16, le pic caractéristique de la phase  $\beta$  augmente entre  $\lambda = 1,25$  et  $\lambda = 4$ , au détriment du pic caractéristique de la phase  $\alpha$ , à 800 cm<sup>-1</sup>.



Figure C-16. Deuxième campagne - Spectres Raman des multifilaments aux taux d'étirage compris entre 2 et 6. Évolution des bandes d'absorption  $A_{\alpha}$  et  $A_{\beta}$ 



Figure C-17. Évolution de la phase  $\beta$  ( $\Box$ ) et du taux de cristallinité total ( $\circ$ ) du PVDF en fonction des taux d'étirage ( $\lambda$ ) de la campagne 2 mesurés par spectroscopie Raman

Le Tableau C-5 récapitule les différents résultats obtenus en spectroscopie Raman et DSC pour les deux campagnes de filages menées. La dernière ligne de ce tableau propose le taux de phase  $\beta$  total lorsque le pourcentage de phase amorphe est pris en compte. Malgré la variabilité de la reproductibilité des conditions expérimentales, les valeurs de F( $\beta$ ) suivant un même  $\lambda$  sont similaires pour les deux campagnes d'essais. Par exemple, le taux de phase  $\beta$  total est de 32 % pour  $\lambda = 4$  de la première campagne et 33 % pour la seconde campagne.

| Ratio d'étirage, $\lambda$        | 1,25       | 2          | 3          | 4          | 5          | 6          |
|-----------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Campagne 1                        |            |            |            |            |            |            |
| Fraction $\beta$ , F( $\beta$ ) % | -          | 22         | -          | 61         | 64         | 61         |
| Taux cristallinité total, Xc %    | -          | $51 \pm 2$ | -          | $53 \pm 1$ | $57 \pm 1$ | $55 \pm 1$ |
| Taux de phase $\beta$ total, %    | -          | 11         | -          | 32         | 36         | 34         |
| Campagne 2                        |            |            |            |            |            |            |
| Fraction $\beta$ , F( $\beta$ ) % | 8          | 23         | 57         | 65         | -          | -          |
| Taux cristallinité total, Xc %    | $42 \pm 1$ | $44 \pm 1$ | $50 \pm 1$ | $50 \pm 2$ | -          | -          |
| Taux de phase $\beta$ total, %    | 3          | 10         | 29         | 33         | -          | -          |

Tableau C-5. Tableau récapitulatif des résultats en spectroscopie Raman et DSC des deux campagnes de filages

## II. 4. Résonance magnétique nucléaire

Pour compléter les résultats précédents, une étude en résonance magnétique nucléaire (RMN) a été menée sur l'évolution des phases cristallines en fonction du taux d'étirage de la première campagne de filage.

Ces études en RMN ont été réalisées en collaboration avec l'institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, Thiais (France). Les analyses ont été menées sur les échantillons de filaments *ex-situ* par la RMN du fluor 19 (<sup>19</sup>F) en solide.

Selon l'étude d'Holstein et *al.* [12,13] sur la distinction des pics caractéristiques des phases cristallines  $\alpha$  et  $\beta$  du PVDF, le signal à -82 ppm caractérise la phase  $\alpha$  et le signal à -98 ppm représente à la fois la phase  $\alpha$  et la phase  $\beta$ . De ce fait, la prise en compte de l'évolution du signal  $\alpha$  à -82 ppm est nécessaire et indispensable pour caractériser la phase cristalline  $\beta$ . Sur la Figure C-18, le signal caractéristique de la phase  $\alpha$  (à -98 ppm) décroît en fonction du taux d'étirage entre  $\lambda = 2$  et  $\lambda = 6$ . De ce fait, cette diminution de la phase  $\alpha$  est également présente sous le signal à -98 ppm, laissant un maximum de 98 % de la phase  $\beta$  à l'étirage 5. Le taux de phase  $\beta$  augmente entre  $\lambda = 2$  et  $\lambda = 5$ , passant de 35 % à 100 %. À partir de cet étirage maximal ( $\lambda = 5$ ), la fraction en phase  $\beta$  diminue rapidement pour atteindre un pourcentage de 58 % pour  $\lambda = 6$ , résultat inférieur à la teneur en phase  $\beta$  à  $\lambda = 4$ . Les résultats de la fraction de phase  $\beta$  sont exposés en fonction de l'étirage et du taux de cristallinité total Figure C-19.



Figure C-18. Première campagne - Spectres RMN des multifilaments de PVDF aux taux d'étirage compris entre 2 et 6. Évolution des pics caractéristiques des phases α et β

Dans cette étude RMN, le taux de cristallinité total est mesuré à partir du spectre du PVDF et non par DSC. Les spectres RMN ont été déconvolués, permettant de caractériser les phases cristallines et amorphes. L'évolution de la cristallinité totale Figure C-19 est le résultat de cette déconvolution. X<sub>c</sub> reste stable entre  $\lambda = 2$  et  $\lambda = 4$ . Une diminution importante est observée pour  $\lambda = 5$ , passant de 55 % à 46 %. Une nouvelle augmentation est observable pour  $\lambda = 6$ .



Figure C-19. Évolution de la phase  $\beta$  ( $\Box$ ) et du taux de cristallinité total ( $\circ$ ) du PVDF mesurée par RMN en fonction des taux d'étirage ( $\lambda$ ) de la campagne 1

Le récapitulatif des résultats est proposé Tableau C-6. La dernière ligne de ce tableau propose le taux de phase  $\beta$  total lorsque le pourcentage de phase amorphe est pris en compte. Malgré un taux de cristallinité bas pour  $\lambda = 5$ , la fraction en phase  $\beta$  en fonction du taux de cristallinité total est toujours optimale à ce taux d'étirage.

| Ratio d'étirage, $\lambda$                    | 2  | 4  | 5   | 6  |
|---|----|----|-----|----|
| Campagne 1                                    |    |    |     |    |
| Fraction $\beta$ , F( $\beta$ ) %             | 35 | 66 | 100 | 58 |
| Taux de cristallinité total, X <sub>c</sub> % | 55 | 55 | 46  | 52 |
| Taux de phase $\beta$ total, %                | 19 | 36 | 46  | 30 |

Tableau C-6. Tableau récapitulatif des résultats RMN de la première campagne de filage

#### II. 5. Comparaison méthodes et résultats

Les quatre méthodes de caractérisations de la structure semi-cristalline du PVDF que sont la DSC, la FTIR, le Raman et la RMN, ont permis de rassembler plusieurs informations sur l'évolution des phases cristallines et l'optimisation de la phase  $\beta$  présentant des propriétés piézoélectriques. Les méthodes en spectroscopie ont montré des tendances similaires concernant l'évolution de la phase  $\beta$  au détriment de la phase  $\alpha$ . En effet, comme présenté Figure C-20, que ce soit en FTIR, Raman ou RMN, le taux d'étirage  $\lambda = 5$  présente la teneur en phase  $\beta$  la plus importante pour la première campagne de filage en voie fondue.

La Figure C-20 présente les résultats de la teneur en phase  $\beta$  calculée selon les trois méthodes en prenant en compte la phase amorphe. Malgré des tendances similaires, la différence des résultats en FTIR et Raman est en moyenne de 18 % pour la première campagne. La moyenne des résultats en FTIR et Raman est proche des résultats obtenus en RMN.



Figure C-20. Evolution de la fraction totale en phase  $\beta$  des multifilaments de PVDF mesurée par FTIR, Raman, RMN et DSC, en fonction des taux d'étirage ( $\lambda$ ) de la campagne 1

La Figure C-21 présente les résultats de la seconde compagne en tenant également compte de la phase amorphe des multifilaments de PVDF. Cette campagne a été analysée seulement en FTIR et Raman. L'écart entre les résultats est en moyenne de 9 %. Les résultats sont plus proches que ceux de la première campagne.



Figure C-21. Évolution de la fraction totale en phase  $\beta$  des multifilaments de PVDF mesurée par FTIR et Raman, en fonction des taux d'étirage ( $\lambda$ ) de la campagne 2

Les résultats des teneurs en phase  $\beta$  lorsque la phase amorphe est prise en compte sont proposés Tableau C-7. Les pourcentages obtenus sont, pour chaque taux d'étirage, supérieurs par mesure en FTIR. Un écart plus faible de 7 % sépare les résultats Raman et RMN. L'incertitude des résultats en FTIR semble plus importante. L'écart entre les résultats peut être causé par la préparation des échantillons. En effet, pour les mesures FTIR en mode ATR au laboratoire, les multifilaments sont déposés manuellement de façon parallèle autour d'un carton permettant de maintenir les filaments lors de l'essai, diminuant la précision des mesures. L'onde évanescente générée entre l'échantillon et le cristal rencontre une surface non homogène. *A contrario*, la méthode de spectroscopie Raman employée pour ces mêmes essais nécessite l'utilisation d'un microscope. Ce dernier grossit l'imagine numérique d'un seul multifilament permettant ainsi de se positionner avec précision sur l'échantillon avant d'amorcer la mesure. Il en va de même pour la RMN, les échantillons en petite quantité étant placés dans des tubes avant les mesures. Les résultats en RMN pour le PVDF sont également plus difficiles à étudier compte tenu du signal à -82 ppm représentant à la fois la phase  $\alpha$  et  $\beta$ et la phase amorphe du PVDF.

| Ratio d'étirage, $\lambda$ | 1,25 | 2  | 3  | 4  | 5         | 6  |
|----------------------------|------|----|----|----|-----------|----|
| Campagne 1                 |      |    |    |    |           |    |
| FTIR, F(β) %               | 12   | 29 | -  | 46 | 55        | 54 |
| Raman, $F(\beta)$ %        | -    | 11 | -  | 32 | 36        | 34 |
| RMN, F(β) %%               | -    | 19 | -  | 36 | <i>46</i> | 30 |
| Campagne 2                 |      |    |    |    |           |    |
| FTIR, F(β) %               | 8    | 13 | 42 | 48 | -         | -  |
| Raman, $F(\beta)$ %        | 3    | 10 | 29 | 33 | -         | -  |

 $\label{eq:scalar} \begin{array}{l} \mbox{Tableau C-7. Tableau récapitulatif des résultats des proportions $$\beta$ au sein du PVDF mesurées par FTIR, Raman et RMN pour les deux campagnes de filage \end{array}$ 

# III. Étude de la structure cristalline du PVDF par mesures Raman in-situ

Les études précédentes réalisées par plusieurs techniques de caractérisation ont mis en évidence la nécessité de l'étape d'étirage uniaxial pour l'optimisation de la teneur en phase  $\beta$  piézoélectrique du PVDF. Néanmoins, toutes ces études ont été réalisées post-filage. Les multifilaments ont été analysés après refroidissement et dans le cas des études en spectroscopie Raman et RMN, après quelques mois. Dans le but de mieux comprendre les étapes de transformations et l'évolution des phases cristallines, des mesures *in-situ*, c'est-à-dire sur le pilote de filage en voie fondue, ont été réalisées à l'aide d'un laser et d'un spectromètre Raman portatif, RXN2 de Kaiser Optical Systems. La puissance du laser à 785 nm est de 400 mW, et la distance focale de la sonde Raman est de 2 cm. Tous les spectres Raman ont été enregistrés entre 100 cm<sup>-1</sup> et 3500 cm<sup>-1</sup> avec une résolution spectrale de 1 cm<sup>-1</sup>. Pour chaque mesure le bruit ambiant a été soustrait en réalisant une première mesure sans laser. Réalisée à différents stades du processus de filage, cette méthode permet de suivre l'évolution des phases cristallines en temps réel, au cours des étapes clés du processus, et de conclure sur les conditions d'obtention de la phase piézoélectrique.

L'étude *in-situ* en spectroscopie Raman a été réalisée au laboratoire GEMTEX en collaboration avec le laboratoire matériaux optiques, phonique et systèmes (LMOPS) de l'Université de Lorraine (France).

Le laser Raman est déplacé sur la ligne de filage en voie fondue pour mesurer les phases cristallines à plusieurs endroits stratégiques. Comme présenté Figure C-22, trois positions sont situées entre les filières et le rouleau  $R_0$ : à 9 cm des filières (position A), à 50 cm des filières (position B) et enfin juste avant la gudulette d'ensimage (position C). Les trois dernières positions se situent entre le rouleau  $R_0$  et le bobinage : juste avant le rouleau  $R_1$  (position D), entre  $R_1$  et  $R_2$  (position E) et enfin avant le bobinage (position F).

Dans cette étude, l'évolution des phases cristallines  $\alpha$  et la phase  $\beta$  sont prises en compte. Pour cela, tous les spectres Raman ont été enregistrés au préalable entre 100 cm<sup>-1</sup> et 3500 cm<sup>-1</sup>. Dans la même optique que les premières études en spectroscopie Raman, les pics principaux présentant des intensités importantes des phases  $\alpha$  et  $\beta$  se situent respectivement à 800 cm<sup>-1</sup> et 845 cm<sup>-1</sup>. De ce fait, les spectres présentés ci-dessous sont compris entre 750 cm<sup>-1</sup> et 900 cm<sup>-1</sup>.

Le changement de phase au sein du PVDF est particulièrement dû aux conditions de mise en œuvre, telles que la température et l'étirage au cours du procédé. Afin d'observer les transformations de phase selon ce dernier exemple, les différents spectres Raman ont été réalisés lors de la deuxième campagne de filage, soit à des taux d'étirage de 1.25 et 4. Le jour de l'essai, au-delà de cet étirage maximal, les multifilaments se fragilisaient, ne permettant pas d'augmenter le taux d'étirage.



Figure C-22. Mesures Raman *in-situ* aux 6 positions sur le pilote de filage en voie fondue – A : à 9 cm des filières, B : à 50 cm des filières, C : avant l'ensimage, D : avant  $R_1$ , E : entre  $R_1$  et  $R_2$  et F : avant le bobinage

A cause de la complexité des mesures en ligne et compte tenu des mouvements des multifilaments sur le pilote de filage, une disparité des intensités des spectres a été constatée nécessitant une étape de normalisation avant étude. La normalisation selon l'aire totale du spectre après un ajustement de la ligne de base a donc été réalisée pour chaque spectre aux différentes positions.

Le spectre Raman expérimental entre deux bornes comprend des bandes et épaulements représentant les phases cristallines et amorphes du polymère. Pour une interprétation des spectres plus précise, c'est-à-dire améliorer l'étude des phases et réduire le bruit du signal, les spectres ont été déconvolués par algorithmes informatiques. Ces déconvolutions selon des profils de type Lorentz et Gauss ont permis de différencier les pics des phases cristallines et ceux des phases amorphes. De ce fait, les calculs de fraction et de taux de cristallinité totale présentés en fin de partie ont été réalisés après déconvolution. Pour cette dernière, les pics à 795 cm<sup>-1</sup> et 840 cm<sup>-1</sup> assimilés à des lorentziennes ont été fixés, permettant de comparer les résultats entre les différents spectres. Un modèle de déconvolution des spectres de cette souspartie est présenté Figure C-23. D'après cette figure, sous le spectre Raman expérimental, la déconvolution a permis de séparer les phases amorphes, en trois pics à 797, 801 et 823 cm<sup>-1</sup>, des phases cristallines à 795 et 840 cm<sup>-1</sup> représentant respectivement la phase cristalline  $\alpha$  et  $\beta$ . Le taux de cristallinité total est donc calculé selon l'Équation C-3.



Figure C-23. Exemple de déconvolution appliquée sur le spectre Raman borné entre 750 et 900 cm<sup>-1</sup> (Position B,  $\lambda$ =1,25)

Les fractions des phases cristallines sont alors mesurées à partir de la méthode d'intégration des aires sous les pics représentatifs des phases (à 795 cm<sup>-1</sup> et 840 cm<sup>-1</sup>).

Les spectres suivants seront présentés selon leur position sur la ligne de filage en voie fondue. Dans un premier temps, l'évolution des phases cristallines sera étudiée entre les filières et le rouleau  $R_0$ . Dans un second temps, les transformations de phase seront analysées entre  $R_0$  et le bobinage.

#### III. 1. Positions entre les filières et le rouleau R<sub>0</sub>

La Figure C-24 présente les spectres en spectroscopie Raman des positions A, B et C au taux d'étirage  $\lambda = 4$ . La phase  $\alpha$  (800 cm<sup>-1</sup>) est largement majoritaire sur la phase  $\beta$  (pic à 845 cm<sup>-1</sup>) inexistante. En effet, le spectre Raman s'étendant de 750 et 860 cm<sup>-1</sup> comprend une bande principale de diffusion. Cette dernière se localise pour les trois positions entre 795 et 799 cm<sup>-1</sup>, soit à la longueur d'onde caractéristique de la phase  $\alpha$ . L'intensité de cette bande est six fois supérieure à l'intensité de l'épaulement observé à la longueur d'onde caractéristique de la phase  $\beta$ . Malgré le polymère qui tombe et s'étire sous son poids entre les filières et le rouleau R<sub>0</sub>, le PVDF ne connait pas de transformation significative de phase cristalline à ces positions.



Figure C-24. Spectre Raman au ratio d'étirage  $\lambda = 4$  aux positions A, B et C. Évolution des pics caractéristiques des phases  $\alpha$  et  $\beta$ 

Dans cette partie du procédé de filage, peu de cristaux cristallisent sous phase  $\beta$ . Cependant, une comparaison entre les deux taux d'étirage, présentée Figure C-25, montre qu'en sortie de filière, les multifilaments qui vont subir un taux d'étirage de 4 ont plus de temps pour cristalliser compte tenu de la vitesse du rouleau R<sub>1</sub>, imposée à 125 m.min<sup>-1</sup>, que pour un taux d'étirage de 1,25 et une vitesse R<sub>1</sub> de 400 m.min<sup>-1</sup>.



Figure C-25. Spectre Raman aux ratios d'étirage  $\lambda = 1,25$  et  $\lambda = 4$  à la position A (9 cm des filières). Évolution du pic caractéristique de la phase  $\alpha$ 

En effet, le spectre des multifilaments  $\lambda = 4$  présente un pic caractéristique de la phase  $\alpha$  développé alors que le spectre au taux d'étirage  $\lambda = 1.25$  connait une intensité plus faible et est associé à la phase amorphe. Le pic de la phase  $\alpha$  sort effectivement au-dessus de la phase amorphe. Cette observation est causée par la cinétique de cristallisation.

#### III. 2. Positions entre le rouleau R<sub>0</sub> et le bobinoire

La Figure C-26 présente les spectres Raman des positions D, E et F pour un taux d'étirage  $\lambda$ =4.



Figure C-26. Spectre Raman au taux d'étirage  $\lambda$ =4 aux positions D, E et F. Évolution des pics caractéristiques des phases  $\alpha$  et  $\beta$ 

La position D se situe juste avant le rouleau  $R_1$ . À cette position, pour une même gamme spectrale, deux bandes de diffusion sont présentes. Elles sont localisées pour les trois positions précisément à 795 cm<sup>-1</sup> et 840 cm<sup>-1</sup>. La première est caractéristique de la phase cristalline  $\alpha$  et la seconde,  $\beta$ . La bande de diffusion caractéristique de la phase  $\alpha$  à 795 cm<sup>-1</sup>, connait une intensité importante au détriment de la phase  $\beta$  à 840 cm<sup>-1</sup>. Inversement, à partir du rouleau d'étirage  $R_1$ , la bande caractéristique  $\alpha$  perd en intensité au profit de la bande  $\beta$ . Cette observation est directement liée à la transformation conformationnelle de la chaîne macromoléculaire engendrée par l'étirage entre le rouleau  $R_1$  et  $R_2$ .

La phase  $\beta$  apparait exclusivement à partir du rouleau R<sub>1</sub> et donc de l'étirage uniaxial imposé par le rapport de vitesse des rouleaux R<sub>2</sub> et R<sub>1</sub>, comme présenté Figure C-26 en position E. En position F, le pic caractéristique de la phase  $\beta$  est stable mais celui de la phase  $\alpha$  augmente comparativement à la position E.

La transformation de phase  $\alpha \rightarrow \beta$  est donc principalement causée par l'étirage uniaxial imposé par la différence de vitesse entre les rouleaux R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>. En effet, à la même position E, soit entre les deux rouleaux, la teneur en phase  $\beta$  reste inexistante pour un étirage faible de l'ordre de  $\lambda = 1,25$ , Figure C-27. La bande caractéristique principale de ce spectre représente la phase cristalline  $\alpha$ .



Figure C-27. Spectre Raman aux taux d'étirage  $\lambda = 1,25$  et  $\lambda = 4$  à la position E (entre R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>). Évolution des pics caractéristiques des phases  $\alpha$  et  $\beta$ 

Le Tableau C-8 présente les fractions en phase  $\alpha$  et  $\beta$  en fonction des taux d'étirage et également de la position du laser Raman sur la ligne, mesurées par la méthode d'intégration des aires sous les pics caractéristiques après déconvolution.

|          | $\lambda =$                     | 1,25                          | λ =                            | = 4                            |
|----------|---------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Position | $F(\alpha)_{795 \ cm^{-1}}(\%)$ | $F(\beta)_{840  cm^{-1}}(\%)$ | $F(\alpha)_{795  cm^{-1}}(\%)$ | $F(\beta)_{840 \ cm^{-1}}(\%)$ |
| А        | 99                              | 1                             | 99                             | 1                              |
| В        | 99                              | 1                             | 99                             | 1                              |
| С        | 98                              | 2                             | 80                             | 20                             |
| D        | 92                              | 8                             | 89                             | 11                             |
| E        | 94                              | 6                             | 0                              | 100                            |
| F        | 100                             | 0                             | 3                              | 97                             |

Tableau C-8. Évolution des teneurs en phase  $\alpha$  et phase  $\beta$  du PVDF mesurée par spectroscopie Raman en fonction du taux d'étirage et de la position sur la ligne de filage en voie fondue

Pour un étirage  $\lambda = 1,25$ , quelle que soit la position de la mesure réalisée sur le pilote de filage, la teneur en phase  $\beta$  reste négligeable en regard de la phase  $\alpha$ . Pour les mesures réalisées lors d'un étirage  $\lambda = 4$ , l'évolution de la phase  $\beta$  apparait à partir du rouleau R<sub>1</sub>, passant de 11 % en position D à 100 % en position E. La mesure en position F a permis d'étudier l'évolution des phases après étirage. Pour un étirage  $\lambda = 4$ , la fraction en phase  $\beta$  passe de 100 % à 97 % après le rouleau d'étirage R<sub>2</sub>. Cette diminution non expliquée de la teneur en phase  $\beta$  a été vérifiée par la suite par une mesure en Raman statique *ex-situ*.

Pour les deux taux d'étirage, les fractions des phases en position D posent un problème. Pour  $\lambda = 1,25$ , F( $\beta$ ) par exemple est supérieur qu'en position C mais inférieur à la position E. Pour  $\lambda = 4$ , les résultats F( $\beta$ ) croissent au cours du procédé de filage. Néanmoins, en position D la

fraction est inférieure à celle en position C. Ces deux contradictions peuvent être causées par la marge d'erreur de la déconvolution.

Plusieurs études ont démontré qu'une étape de post-cuisson [14,15] ou de vieillissement du PVDF, par exemple lors du stockage [16], pouvait entraîner un changement de phase cristalline. Afin d'étudier l'évolution des spectres Raman après filage en voie fondue, des mesures Raman statiques ont été réalisées sur des échantillons récupérés sur bobine, deux mois après le filage des filaments. Par le même principe de mesure d'aire, les teneurs en phase  $\alpha$  et  $\beta$  des positions E et F en *in-situ* et *ex-situ* sont présentées Tableau C-9 pour comparaison.

Pour un taux d'étirage de  $\lambda = 1,25$ , la teneur en phase  $\beta$  évolue de 0 % en mesure *in-situ* à 11 %, par mesure *ex-situ*, au détriment de la phase  $\alpha$ . Pour un taux d'étirage  $\lambda = 4$ , la teneur en phase  $\beta$  calculée *ex-situ* est 25 % plus faible que la mesure in-situ. En tenant compte de la marge d'erreur de 10 % due à la décomposition des spectres, le vieillissement des multifilaments a altéré la structure cristalline du PVDF, pour les deux taux d'étirage.

Tableau C-9. Évolution des teneurs en phase  $\alpha$  et phase  $\beta$  du PVDF mesurées par spectroscopie Raman *in-situ* (position F) et post-filage en fonction du taux d'étirage

|             | $\lambda =$                    | 1,25                           | λ =                             | = 4                            |
|-------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|
|             | $F(\alpha)_{795  cm^{-1}}(\%)$ | $F(\beta)_{840 \ cm^{-1}}(\%)$ | $F(\alpha)_{795 \ cm^{-1}}(\%)$ | $F(\beta)_{840 \ cm^{-1}}(\%)$ |
| E – in-situ | 94                             | 6                              | 0                               | 100                            |
| F – in-situ | 100                            | 0                              | 3                               | 97                             |
| F-ex-situ   | 89                             | 11                             | 28                              | 72                             |

En somme, ces mesures de spectroscopie Raman *in-situ* sur pilote de filage en voie fondue ont permis de définir les conditions optimales pour l'obtention de la phase cristalline  $\beta$ . Malgré les vitesses de filage et l'étirage que subit le polymère directement en sortie de filière, aucune évolution de la phase  $\beta$  n'est observable avant l'étirage uniaxial imposé par le rapport des vitesses des rouleaux R<sub>2</sub> et R<sub>1</sub>. Cet étirage doit également être important. En effet, pour un étirage  $\lambda = 1,25$ , la teneur en phase  $\beta$  n'a pas connu d'évolution sur toute la ligne de filage. Pour l'étude de la phase  $\beta$  du PVDF en ligne, il est alors nécessaire de positionner le laser à partir du premier rouleau entraînant l'étirage.

# IV. Orientation des macromolécules

La spectroscopie Raman peut également être utilisée pour l'étude de l'orientation macromoléculaire des chaînes d'un polymère subissant un étirage et dans le cas présent, sous la forme d'un filament. De nombreux auteurs ont étudié l'orientation des chaînes macromoléculaires d'un matériau polymère en polarisant le laser incident dans différentes directions : la direction de l'étirage (XX) et la direction perpendiculaire (YY). Ces études se sont portées principalement sur le polypropylène (PP) [17–21] et sur le polyéthylène téréphtalate (PET) [22]. Les différentes études démontrent une orientation préférentielle des

macromolécules lors de l'étirage d'un polymère. L'intensité d'un pic caractéristique d'une liaison chimique d'un polymère évolue selon l'angle formé par la direction de référence de l'échantillon et la polarisation du faisceau incident. De ce fait, selon l'intensité des bandes caractéristiques, il est possible d'évaluer l'orientation macromoléculaire au sein du polymère. Cette orientation se traduit par une intensité sous les pics plus importante dans la direction de l'étirage. Inversement, pour un matériau ne subissant pas d'orientation préférentielle des macromolécules, l'intensité des pics caractéristiques reste identique quelle que soit l'orientation du laser polarisé [22]. Une étude similaire a été menée par Tashiro et Kobayashi [23] sur l'allure du spectre du PVDF en fonction de la direction de polarisation du laser par spectroscopie infrarouge. Des observations similaires ont été rapportées. Selon la direction d'analyse, les intensités des pics caractéristiques des phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  évoluent, présentant de ce fait l'orientation des macromolécules dans le sens parallèle à l'axe d'étirage.

Dans le cas des filaments 100% PVDF à différents taux d'étirage, la distribution des chaînes macromoléculaires est étudiée en fonction du rapport d'intensité de la même bande spectrale selon les polarisations dans les directions XX, soit le sens de l'étirage appliqué lors du filage en voie fondue et YY, le sens perpendiculaire. Les multifilaments  $\lambda = 1,25$  et  $\lambda = 4$  de la première campagne ont été analysés en spectroscopie Raman en lumière polarisée ultérieurement au procédé de filage en voie fondue. La Figure C-28 présente le spectre Raman du filament  $\lambda = 1,25$  et les différents pics caractéristiques, selon l'axe XX et YY.



Figure C-28. Spectre total PVDF filament  $\lambda = 1,25$  selon les deux directions de polarisation, XX et YY

En faisant correspondre les bandes d'intensité et les liaisons chimiques, selon le tableau d'indexation proposé dans le Chapitre B. II. 3. 2) dans la partie spectroscopie Raman, des évolutions importantes d'intensités sont observables. Trois pics attribués à la liaison  $CF_2$  présentent une importante différence. Selon la Figure C-29, les pics à 414 cm<sup>-1</sup>, 488 cm<sup>-1</sup>et 612 cm<sup>-1</sup> connaissent une importante intensité selon la polarisation XX et une faible intensité selon la polarisation YY. Sur la Figure C-30, les bandes situées à 876 cm<sup>-1</sup> et 1058 cm<sup>-1</sup>

correspondent principalement aux modes de vibration des liaisons C-C du squelette carboné du PVDF. Lorsque la direction de polarisation est perpendiculaire à l'axe d'étirage, soit dans la direction YY, la diffusion Raman est excitée par les liaisons CC et non par les groupements latéraux, tels que CH<sub>2</sub> et CF<sub>2</sub>. Cela se traduit sur le spectre par l'augmentation de l'intensité des bandes selon YY et par la diminution de celles selon la polarisation XX.



Figure C-29. Spectre PVDF filament  $\lambda = 1,25$  selon les deux directions de polarisation, XX et YY, aux pics caractéristiques des liaisons CF<sub>2</sub>



Figure C-30. Spectre PVDF filament  $\lambda = 1,25$  selon les deux directions de polarisation, XX et YY, aux pics caractéristiques des liaisons CC

D'après ces observations, la chaîne macromoléculaire du PVDF (filament  $\lambda = 1,25$ ) connait une orientation privilégiée présentée Figure C-31.



Figure C-31. Schéma orientation du PVDF étiré avec  $\lambda = 1,25$ 

L'étude Raman en polarisation parallèle et perpendiculaire par rapport à la direction d'étirage a également été menée sur des filaments ayant subi un étirage  $\lambda = 4$ , lors de la deuxième campagne d'essai de filage en voie fondue. Les spectres Raman dans les directions XX et YY sont présentés Figure C-32.



Figure C-32. Spectre total PVDF filament  $\lambda = 4$  selon les deux directions de polarisation, XX et YY

Tout comme l'étude menée pour le taux d'étirage  $\lambda = 1,25$ , le spectre Raman a été divisé et analysé en fonction des bandes vibrationnelles caractéristiques de certaines liaisons chimiques. Sur la Figure C-33, les bandes à 414 cm<sup>-1</sup>, 488 cm<sup>-1</sup> et 612 cm<sup>-1</sup> sont particulièrement étudiées pour leur écart d'intensité dans la direction XX et YY. Pour les trois bandes caractéristiques du groupement CF<sub>2</sub>, l'intensité est plus importante dans la direction parallèle à l'axe de l'étirage, soit XX. Inversement, en observant le polymère sous la direction YY, l'intensité des pics caractéristiques du groupement CF<sub>2</sub> diminue fortement.

Une observation similaire est menée entre 850 cm<sup>-1</sup> et 1100 cm<sup>-1</sup> sur la Figure C-34. Les bandes caractéristiques de la liaison CC à 876 cm<sup>-1</sup> et 1058 cm<sup>-1</sup> connaissent une évolution de leur intensité selon la direction de la polarisation. De ce fait, une réponse en intensité plus importante est apportée dans la direction YY, apportant des informations sur l'orientation des

macromolécules au sein du filament. Tout comme l'orientation des macromolécules pour un étirage de  $\lambda = 1,25$ , les chaînes de PVDF s'orientent dans la direction de l'étirage pour des taux d'étirage plus importants tels que  $\lambda = 4$ .



Figure C-33. Spectre PVDF filament  $\lambda = 4$  selon les deux directions de polarisation, XX et YY, aux pics caractéristiques des liaisons CF2



Figure C-34. Spectre PVDF filament  $\lambda = 4$  selon les deux directions de polarisations, XX et YY, aux pics caractéristiques des liaisons CC

En somme, l'allure du spectre de diffusion en spectroscopie Raman est bien dépendante de l'orientation des liaisons chimiques par rapport à l'orientation de la radiation incidente. Selon l'étude des intensités des bandes caractéristiques, la distribution spatiale des macromolécules dans le polymère se crée dans le cas du filage en voie fondue, selon la direction des
multifilaments. Dès un étirage faible tel que  $\lambda = 1,25$ , imposé par le procédé, les macromolécules sont orientées dans le sens du filage des multifilaments. De ce fait et d'après l'étude sur les mesures de fractions de phase, les macromolécules en phase  $\alpha$  et  $\beta$  sont orientées, même à faible taux d'étirage. Lors des précédentes études sur le PP ou le PET, l'orientation préférentielle des macromolécules est apportée par la déformation des polymères [17–22].

# **Conclusion Chapitre C**

Ce chapitre consacré à l'étude des phases cristallines des multifilaments de PVDF a permis de mettre en évidence le facteur essentiel à l'optimisation de la teneur en phase  $\beta$ , soit l'étirage uniaxial.

Suite au développement de multifilaments dont les paramètres de filage, hors taux d'étirage, ont été fixés, différentes analyses en spectroscopie ont permis d'étudier les fractions en phase cristalline selon le taux d'étirage appliqué entre le rouleau d'alimentation (R<sub>1</sub>) et le rouleau d'étirage (R<sub>2</sub>). Les trois méthodes de spectroscopie, soit l'infrarouge réalisée au GEMTEX, le Raman et la RMN étudiés en association avec différents laboratoires, ont permis de suivre l'évolution de la phase cristalline  $\beta$  sur les filaments post-filage. La fraction de phase cristalline initiale du PVDF après refroidissement, soit la phase  $\alpha$ , décroît par augmentation du taux d'étirage, au profit de la phase  $\beta$ . Les résultats ainsi obtenus pour les différentes références d'échantillons ont permis de sélectionner le multifilament présentant un maximum de phase  $\beta$ , soit les multifilaments  $\lambda = 5$ , de la première campagne de filage. En effet, malgré l'obtention de la teneur en phase  $\beta$  présentent, dans les différentes analyses, une augmentation jusqu'à  $\lambda = 5$  avant la ré-augmentation de la phase  $\alpha$ , diminuant de ce fait la teneur en phase  $\beta$  pour  $\lambda = 6$ .

Présentant un potentiel plus important pour l'obtention d'une réponse piézoélectrique, ces multifilaments sélectionnés sont donc utilisés dans le prochain chapitre (Chapitre D. ) pour la réalisation d'étoffes textiles.

Suite à cette analyse, deux études complémentaires ont permis de mieux comprendre le phénomène et les mécanismes de transformation des phases cristallines du PVDF lors du filage en voie fondue :

Dans un premier temps, une étude de spectroscopie Raman *in-situ* sur pilote de filage en voie fondue a été menée en partenariat avec le laboratoire LMOPS de Metz. L'évolution des phases cristallines du PVDF est analysée en fonction des positions du laser sur le pilote de filage et du taux d'étirage. La phase  $\beta$  du PVDF apparait seulement à partir du rouleau d'alimentation (R<sub>1</sub>) lorsque le taux d'étirage fixé par le rapport des vitesses des deux rouleaux est supérieur à 1,25. Avant R<sub>1</sub>, les étapes de filage précédentes (sortie de filière, refroidissement par jet d'air) n'ont pas d'impact significatif sur l'évolution de la phase  $\beta$ .

Finalement, une étude en microscopie optique Raman en lumière polarisée a été menée pour observer l'orientation des macromolécules au sein des filaments. D'après les analyses dans la direction de l'étirage (XX) et la direction perpendiculaire (YY), les macromolécules démontrent une orientation privilégiée dans le sens parallèle à l'étirage, que ce soit pour la phase cristalline  $\alpha$  ou  $\beta$ , dès un étirage faible tel que  $\lambda = 1,25$ .

# **Bibliographie C**

- [1] Sajkiewicz P, Wasiak A and Gocłowski Z 1999 Phase transitions during stretching of poly(vinylidene fluoride) *Eur. Polym. J.* **35** 423–9
- [2] Salimi A and Yousefi A A 2003 FTIR studies of b-phase crystal formation in stretched PVDF film *Polym. Test.* **22** 699–704
- [3] Mohammadi B, Yousefi A A and Bellah S M 2007 Effect of tensile strain rate and elongation on crystalline structure and piezoelectric properties of PVDF thin films *Polym. Test.* **26** 42–50
- [4] Ozkazanc E, Guney H Y, Oskay T and Tarcan E 2008 The effect of Uniaxial Orientation on the Dielectric Relaxation Behavior of a-PVDF J. Appl. Polym. Sci. 109 3878–86
- [5] Ferreira A, Costa P, Carvalho H, Nobrega J M, Sencadas V and Lanceros-méndez S 2011 Extrusion of poly(vinylidene fluoride) filaments: Effect of the processing conditions and conductive inner core on the electroactive phase content and mechanical properties *J. Polym. Res.* 18 1653–8
- [6] Du C, Zhu B and Xu Y 2006 Effects of Stretching on Crystalline Phase Structure and Morphology of Hard Elastic PVDF Fibers *J. Appl. Polym. Sci.* **113** 1763–72
- [7] Gomes J, Serrado Nunes J, Sencadas V and Lanceros-méndez S 2010 Influence of the β-phase content and degree of crystallinity on the piezo- and ferroelectric properties of poly(vinylidene fluoride) *Smart Mater. Struct.* **19** 65010
- [8] G'Sell C 1988 Instabilités de déformation pendant l'étirage des polymères solides *Rev. Phys. Appl.* 1085–101
- [9] Cai X, Lei T, Sun D and Lin L 2017 A critical analysis of the  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  phases in poly(vinylidene fluoride) using FTIR *RSC Adv*. **7** 15382–9
- [10] Boccaccio T, Bottino A, Capannelli G and Piaggio P 2002 Characterization of PVDF membranes by vibrational spectroscopy *J. Memb. Sci.* **210** 315–29
- [11] Constantino C J L, Job A E, Simões R D, Giacometti J A, Zucolotto V, Oliveira O N, Gozzi G and Chinaglia D L 2005 Phase transition in poly(vinylidene fluoride) investigated with micro-Raman spectroscopy *Appl. Spectrosc.* 59 275–9
- [12] Holstein P, Scheler U and Harris R K 1998 Semicrystallinity and polymorphism in PVDF: A solid-state 19F n.m.r. investigation *Polymer (Guildf)*. **39** 4937–41
- [13] Holstein P, Harris R K and Say B J 1997 Solid-state 19F NMR investigation of poly (vinylidene fluoride) with high-power proton decoupling *Solid State Nucl. Reson.* 8 201–6
- [14] Satapathy S, Gupta P K, Pawar S and Varma K B R 2008 Crystallization of Betaphase Poly (vinylidene fluoride) films using dimethyl sulfoxide (DMSO) solvent and at suitable annealing condition *Arxiv* 18
- [15] Satapathy S, Pawar S, Gupta P K and Varma K B R 2011 Effect of annealing on the

#### Chapitre C. Étude de l'optimisation de la phase piézoélectrique β -

phase transition in poly (vinylidene fluoride) films prepared using polar solvent Bull. Mater. Sci. 34 727–33

- [16] Neidhöfer M, Beaume F, Ibos L, Bernès A and Lacabanne C 2004 Structural evolution of PVDF during storage or annealing *Polymer (Guildf)*. **45** 1679–88
- [17] Arruebarrena de Baez M, Hendra P J and Judkins M 1995 Arruebarrena 1995.pdf Spectrochim. Acta Part A **51** 2117–24
- [18] Martin J, Ponçot M, Bourson P, Dahoun A and Hiver J M 2011 Study of the Crystalline Phase Orientation in Uniaxially Stretched Polypropylene by Raman Spectroscopy: Validation and Use of a Time-Resolved Measurement Method *Polym. Eng. Sci.* **51** 1607–16
- [19] Martin J, Ponçot M, Hiver J M, Bourson P and Dahoun A 2013 Real-time Raman spectroscopy measurements to study the uniaxial tension of isotactic polypropylene: A global overview of microstructural deformation mechanisms *J. Raman Spectrosc.* 44 776–84
- [20] Tanaka M and Young R J 2005 Molecular orientation distributions in the crystalline and amorphous regions of uniaxially oriented isotactic polypropylene films determined by polarized Raman spectroscopy *J. Macromol. Sci. Phys.* **44 B** 967–91
- [21] Kida T, Hiejima Y and Nitta K H 2016 Molecular orientation behavior of isotactic polypropylene under uniaxial stretching by rheo-Raman spectroscopy *Express Polym*. *Lett.* **10** 701–9
- [22] Ponçot M, Martin J, Godard O, Hiver J M, Dahoun A and Bourson P 2011 Mécanismes de déformation plastique en traction et cisaillement de PET amorphe extrudé
- [23] Tashiro K and Kobayashi M 1989 Structural phase transition in ferroelectric fluorine polymers: X-ray diffraction and infrared/Raman spectroscopic study *Phase Transitions* 18 213–46

| Chapitre D. Développement de structures textiles piézoélectriques 100% PVDF       | 149 |
|---|-----|
| Préambule   | 150 |
| I. Réalisation d'étoffes piézoélectriques 100% PVDF                               | 150 |
| I. 1. Tissage   | 150 |
| I. 1. 1. Principe et préparation au tissage                                       | 150 |
| I. 1. 2. Tissus 100% PVDF   | 152 |
| I. 2. Maille  | 154 |
| I. 2. 1. Principe du tricotage en maille cueillie                                 | 154 |
| I. 2. 2. Tricot 100% PVDF   | 156 |
| I. 3. Caractéristiques des étoffes textiles                                       | 157 |
| I. 3. 1. Caractérisations structurelles   | 157 |
| I. 3. 2. Caractérisations mécaniques  | 159 |
| I. 4. Études menées   | 161 |
| II. Polarisation des textiles   | 163 |
| II. 1. Dispositif   | 163 |
| II. 2. Conditions   | 164 |
| III. Mesure de l'effet piézoélectrique des textiles                               | 165 |
| III. 1. Étude I : Influence des structures tissées                                | 165 |
| III. 2. Étude II : Influence des étoffes textiles                                 | 169 |
| III. 2. 1. Circuit « simple » diode   | 170 |
| III. 2. 2. Circuit avec pont de diodes  | 172 |
| III. 2. 3. Démonstrateur visuel pour le projet                                    | 175 |
| III. 3. Étude III : Influence du taux de phase $\beta$ au sein des multifilaments | 176 |
| IV. Solution d'électrodes par impression 3D                                       | 178 |
| IV. 1. Principe de l'impression 3D sur textile                                    | 178 |
| IV. 2. Élaboration de joncs conducteurs   | 179 |
| IV. 2. 1. Principe de l'extrusion   | 179 |
| IV. 2. 2. Utilisation des nanotubes de carbone                                    | 180 |
| IV. 2. 3. Extrusion et conductivité des joncs conducteurs                         | 181 |
| IV. 3. Impression du motif 3D sur textile   | 184 |
| IV. 4. Mesure du caractère piézoélectrique de la structure                        | 185 |
| IV. 5. Prototype et essais expérimentaux  | 186 |
| Conclusion chapitre D   | 188 |
| Bibliographie D   | 190 |

# Préambule

À la suite des campagnes de filage en voie fondue, présentées dans le Chapitre C. de ce mémoire, des multifilaments 100% PVDF présentant un titre fixe de 246 Tex ont été produits, à différents taux d'étirage. L'étude sur la phase cristalline  $\beta$  a permis la production de multifilaments dont la teneur en phase piézoélectrique est optimisée. A partir de cette production, différents textiles ont été réalisés permettant l'étude des réponses piézoélectriques lors de sollicitations mécaniques par compression. Ce chapitre présente dans un premier temps les différentes étoffes textiles réalisées ainsi que leurs caractéristiques. Puis l'étape de polarisation des textiles, décrite dans le Chapitre A. Partie 2. IV. est expliquée en fonction des essais réalisés sur textiles. Une troisième partie présente les différentes études menées sur les mesures de récupération d'énergie piézoélectrique. Enfin, une dernière partie propose un exemple d'ajout d'électrodes par impression 3D à la surface du textile afin de créer un système piézoélectrique autonome, soit le textile actif et deux parties conductrices.

# I. Réalisation d'étoffes piézoélectriques 100% PVDF

Les étoffes textiles sont des surfaces souples à base de fibres textiles assemblées selon différents procédés : tissage, tricotage, non-tissé, tressage... En fonction des attendus des partenaires du projet Autonotex sur les structures textiles adéquates, deux procédés ont été retenus pour la production des produits finaux:

- Le tissage, permettant de produire les draps médicaux.
- Le tricotage, permettant de produire les sous-vêtements.

A partir de ces deux solutions, des prototypes à l'échelle laboratoire ont été réalisés sur des installations pilotes pour les études présentées dans ce chapitre. Les équipements du laboratoire présentent des caractéristiques proches de celles dont disposent les industriels. Une première étude de faisabilité est alors menée avant de passer sur un procédé industriel.

# I.1. Tissage

#### I. 1. 1. Principe et préparation au tissage

Les structures tissées ont été réalisées, au laboratoire GEMTEX, sur métier à main ARM B60 équipé de l'automate patronic. Un schéma du principe de tissage sur métier à main est proposé Figure D-1. Le tissage est un procédé de production de textile dans lequel deux ensembles distincts de fils sont entrecroisés de façon perpendiculaire pour former un tissu. Les fils qui se trouvent sur la longueur du métier à tisser et placés parallèlement sur l'ensouple du métier sont appelées fils de chaîne. Les fils insérés manuellement dans la largeur du tissu grâce à une navette sont appelés fils de trame.



Figure D-1. Schéma principe métier à tisser

# Différentes étapes de préparation du métier à tisser sont nécessaires avant la réalisation des tissus :

#### Torsion

Afin d'assurer le bon déroulement du tissage, une torsion peut être appliquée aux fils. Cette torsion permet de réduire les fibrilles provoquées par les frottements et donner plus de cohésion entre les filaments.

#### Ourdissage

L'ensouple délivrant les fils de chaîne à l'arrière du métier est préparée par ourdissage. Cette étape permet de dévider les bobines de fil selon une même tension et de manière parallèle afin de créer une ensouple, comme présenté Figure D-2. Pour ce faire, les caractéristiques telles que le nombre de fils au centimètre, la longueur et également la largeur de l'ensouple doivent être déterminées en fonction des dimensions de tissu souhaitées (longueur et largeur). L'ourdissoir d'échantillonnage du laboratoire est un Suzuki Type S NAS-5S d'un périmètre de 5 mètres. Les fils de chaîne sont enroulés successivement sur le tambour de l'ourdissoir avant d'être transférés sur une ensouple.



Figure D-2. Ourdissoir (a) pendant la préparation de l'ensouple de multifilaments de PVDF et (b) croisure

#### Rentrage

Les fils de chaîne ainsi placés passent par une croisure permettant de séparer les fils un à un et d'éviter les nœuds. L'étape de rentrage permet le passage de chaque fil dans une lisse dans l'ordre de positionnement sur l'ensouple puis à travers les dents du peigne pour l'étape du tassage. Il y a autant de lisses disposées sur les cadres que de fils de chaîne. Les fils de chaîne ordonnés parallèlement sur toute la longueur du métier à tisser sont bloqués sur un rouleau d'appel à l'avant du métier à main. Les fils de trame sont quant à eux bobinés sur une navette qui se déplace par glissement d'une extrémité à l'autre du métier, permettant de positionner le fil dans la foule des fils de chaîne.

#### Tissage

Dans le cas du métier à main utilisé, les pédales placées sous le métier, permettent d'ouvrir la foule en levant ou baissant les cadres, comme illustré Figure D-3a, créant ainsi l'entrelacement des fils de chaîne et de trame sous la forme d'un motif, appelé plus communément armure. Cette dernière est commandée informatiquement par le programme informatique PointCarré.



Figure D-3. Étapes tissage (a) ouverture de la foule, (b) insertion du fil de trame et (c) tassage de la trame par le peigne

À l'ouverture de la foule, la navette est glissée sur la largeur du tissu, permettant de délivrer le fil de trame, illustré Figure D-3b. Le tassage de la trame sur le tissu déjà formé est assuré par le peigne, jusqu'au point de croisure, schématisé Figure D-3c. Après le passage du peigne, l'actionnement des pédales rebascule les cadres afin de continuer le tissage. De nombreuses armures sont réalisables, résultantes de la montée et de baissé des cadres. Les armures des tissus 2D fondamentales sont la toile, le satin et le sergé. Le métier à main disponible au laboratoire GEMTEX permet de réaliser des tissus d'une largeur, appelée laize, maximale de 50 cm.

#### I. 1. 2. Tissus 100% PVDF

Des échantillons sont tissés à partir des multifilaments 100% PVDF ayant un taux d'étirage  $\lambda = 5$  et un titre de 246 Tex, produits par filage en voie fondue comme présenté dans le Chapitre C. Pour rappel, ces multifilaments sont optimisés en phase  $\beta$ , à hauteur de 97 % déterminé par FTIR, pour un taux de cristallinité total de 57 % mesuré par DSC. Avant l'étape d'ourdissage et de tissage, une torsion de 25 tr/min est appliquée sur le multifilament afin de minimiser les fibrilles lors des frottements des filaments. Cette torsion est produite sur la

machine Twistec. Les différents tissus sont réalisés avec un peigne de 20 broches/cm sur 24 cadres permettant l'obtention d'un tissu dense et ainsi réduire la porosité des tissus. Cette dernière caractéristique sera nécessaire par la suite pour l'étape de polarisation, dans le but de minimiser les claquages dans l'air. Le rentrage se fait sur une laize de 50 cm, avec 20 fils/cm sur le peigne, soit 1000 fils. La Figure D-4 présente différentes vues du métier à tisser manuel équipé de multifilaments 100% PVDF.





Figure D-4. Photos tissage multifilaments 100% PVDF (a) ensouple et fils de chaîne, (b) passage de la navette à travers la foule, (c) et (d) foule

Deux armures ayant des propriétés différentes ont été choisies : une armure de type toile, présentant une dimension 2D, schématisée Figure D-5a et un interlock diagonal dans l'épaisseur, présentant une dimension 3D, schématisé Figure D-5b.



Figure D-5. Schéma 3D des tissus (a) toile et (b) interlock sur une longueur de 1 cm

La toile est une armure 2D basique. Chaque fil de trame passe au-dessus et au-dessous des fils de chaîne de façon répétitive de manière à former un motif croisé simple, comme illustré Figure D-6.



Figure D-6. Illustration de l'unité de répétition de l'armure toile

L'interlock diagonal dans l'épaisseur est une structure tissée 3D, plus complexe. Le tissage d'un tissu 3D peut se faire également sur métier à main en créant une armure sur plusieurs couches. Les unités de répétition sont donc également dans ces différentes couches. Par rapport au tissage 2D de la toile présenté Figure D-6, la réalisation d'un tissage 3D avec une même installation, nécessite d'insérer autant de fil de trame que de couche dans l'épaisseur.

Les structures de tissu 3D comprennent des filaments entrelacés dans les trois directions, respectivement dans le sens longitudinal, X, transversal, Y et vertical, Z. Cette troisième direction permet de développer les propriétés mécaniques dans l'épaisseur par rapport aux structures 2D classiques [1]. Les multifilaments dans cette direction sollicitent les différentes couches dans toute l'épaisseur de la structure.

# I. 2. Maille

#### I. 2. 1. Principe du tricotage en maille cueillie

Le tricotage est une technique de production d'étoffes textiles, basée sur la réalisation de boucles symétriques, appelées mailles, passées les unes dans les autres grâce aux mouvements d'aiguilles. Le placement des mailles forme la contexture du tricot, selon des rangées et des colonnes de mailles. Les rangées sont des mailles produites côte à côte et les colonnes sont une série de mailles entre-bouclées les unes dans les autres.

Un métier à main rectiligne est illustré Figure D-7. Tout comme le procédé de tissage, il est parfois nécessaire de réaliser une torsion sur le multifilament synthétique afin d'améliorer le tricotage. Néanmoins, la maille ne demande pas d'étape de préparation d'ensouple et la bobine de fil est installée à l'arrière du métier. Ce procédé de fabrication d'étoffe textile demande donc moins de préparation, permettant de réduire le temps de production manuel dans le cas de la maille cueillie.



Figure D-7. Schéma présentant le principe du métier à main tricot

#### Préparation du métier

Le métier manuel est composé de plusieurs éléments permettant la réalisation de tricot. Le fil passe tout d'abord à travers un dispositif de régulation permettant de maintenir une tension du fil pendant le tricotage. Le fil est par la suite maintenu par un guide-fil, lui-même dirigé sur l'ensemble du métier par un chariot. Le chariot est composé des cames d'ascension et d'abattage créant le chemin que suivent les aiguilles. Le nombre de colonnes d'un tricot dépend principalement de la taille et du nombre d'aiguilles au centimètre, appelé jauge.

Lors du passage du chariot, dans le sens latéral, les aiguilles parallèles entre elles sur chaque fonture, coulissent dans les rainures des deux fontures opposées. La jauge 8 est utilisée pour le tricotage des panneaux. Ce mouvement d'ascension et d'abattage (montée/descente) des aiguilles est commandé par les cames du chariot qui agissent sur le talon des aiguilles, Figure D-8. Le réglage des cames détermine la contexture du tricot. La longueur des mailles, appelée serre (ici serre 12), est réglée à l'aide des cames d'ascension et d'abattage. Un premier passage du fil dans les aiguilles est réalisé afin d'installer le système de tirage composé d'un peigne et d'un poids. Le peigne emprisonne les premières mailles et porte le poids. Ce dernier permet d'exercer une tension sur les mailles et tirer le tricot vers le bas, entre les deux fontures, afin d'assurer un abattage correct des aiguilles lors de la formation des mailles.



Figure D-8. Illustration d'une aiguille de tricot

#### Réalisation d'une maille

En fonction de la contexture désirée, les aiguilles avant ou arrière sont sélectionnées. Les différentes étapes de la formation d'une maille sont illustrées Figure D-9. Lors de la sortie de l'aiguille, dont le profil est proposé Figure D-8, l'ancienne maille ouvre le clapet situé sur le dessus de l'aiguille et se place automatiquement dans le crochet pour former la nouvelle maille. Après passage du chariot, l'aiguille se rabat dans la fonture permettant à la maille précédente de remonter sur l'aiguille en refermant le clapet. Dans le cas où le fil n'est pas dans le crochet de l'aiguille, cette dernière laisse tomber la maille précédente en s'abattant. Lorsque l'aiguille est complètement rabattue, l'ancienne maille glisse par-dessus le clapet formant ainsi une nouvelle maille, comme schématisé Figure D-9e et f.



Figure D-9. Etape de formation d'une maille

#### I. 2. 2. Tricot 100% PVDF

Différents échantillons ont été tricotés pour cette étude. Les multifilaments 100% PVDF dont le taux d'étirage est  $\lambda = 5$  de la première campagne ont permis de réaliser des tricots optimisés en phase piézoélectrique. Produits à partir des mêmes multifilaments, ces tricots ainsi que les étoffes tissées précédentes permettront d'étudier l'influence de la structure sur les propriétés piézoélectriques. Les multifilaments 100% PVDF dont les taux d'étirage varient de 1,25 à 4 de la deuxième campagne de filage en voie fondue ont été tricotés dans le but d'étudier les réponses piézoélectriques en fonction de la teneur en phase  $\beta$ . Les structures tricotées au laboratoire GEMTEX ont été réalisées sur un métier rectiligne manuel Dubied, dont les photos sont proposées Figure D-11. La contexture retenue est la côte 1x1. C'est une contexture dite double fonture ; chaque rangée est réalisée en alternant une maille avant et une maille arrière du tricot. La représentation schématique de la maille est présentée Figure D-10.



Figure D-10. Schéma de maille côte 1x1 - Représentation vue de « dessus » entre les deux fontures



Figure D-11. Photos tricot multifilaments 100% PVDF sur métier à main (a) Guide-fils à travers les deux fontures, (b) premières mailles et (c) tricot en sortie de métier

## I. 3. Caractéristiques des étoffes textiles

Au-delà des zones cristallines optimisées en phase piézoélectrique, la génération d'énergie électrique provient également des mouvements des multifilaments au sein du textile lors de sollicitations mécaniques. De ce fait, bien que les étoffes textiles retenues (la toile, le tissu interlock et le tricot) soient de différentes structures impliquant des caractéristiques particulières, l'étude de ces dernières peut expliquer par la suite les réponses piézoélectriques. Dans cette optique, cette sous-partie propose un comparatif des propriétés physiques et mécaniques des trois étoffes.

#### I. 3. 1. Caractérisations structurelles

Différentes mesures physiques caractéristiques des textiles ont été réalisées sur les étoffes :

- L'épaisseur est mesurée sur l'appareil Sodemat ME suivant la norme ISO 5084. Cette norme consiste à mesurer la distance perpendiculaire entre deux plaques de références, l'une placée sous l'échantillon textile et l'autre placée sur l'échantillon et imposant sur le textile une pression de 1 kPa.
- La masse surfacique représente la masse de l'étoffe par unité de surface. Cette grandeur est mesurée en suivant la norme NF G07-150, par la pesée et la mesure de 5 éprouvettes de dimensions 10x10 cm<sup>2</sup>.
- Le nombre de multi-filament au centimètre est déterminé par le comptage de fils des étoffes à la loupe en suivant la norme NF G07-155.
- La perméabilité à l'air est mesurée sur l'appareil FX 3300 LabAir de TexTest Instrument, suivant la norme NF EN ISO 9237 à une dépression de 200 Pa, sur une surface de 20 cm<sup>2</sup>. L'appareil produit un flux d'air constant traversant verticalement l'échantillon textile. Cette grandeur permet de mesurer la quantité d'air passant à travers une étoffe textile sous une dépression d'air donnée. Plus la valeur obtenue est élevée, plus l'étoffe testée est perméable à l'air.
- La porosité représente le pourcentage de vide (les pores) au sein du textile. La porosité théorique est calculée selon l'Équation D-1 :

Porosité (%) = 100 × 
$$\frac{M}{\rho \times e}$$

Équation D-1

Avec M la masse surfacique en  $g/m^2$ ,  $\rho$  la masse volumique du matériau en  $g/cm^3$  et e l'épaisseur de l'étoffe en  $\mu m$ .

Ces différentes mesures ont été répertoriées dans le Tableau D-1, en fonction des étoffes textiles :

| Caractéristiques                                  | Toile 2D          | Interlock 3D      | Côte 1x1       |
|---|-------------------|-------------------|----------------|
| Photos<br>(× 1,4)                                 |                   |                   |                |
| Illustration 3D                                   |                   |                   | [2]            |
| Nombre de fils de trame<br>par cm / chaîne par cm | 5/20              | 24/20             | -              |
| Nombre de rangées par<br>cm / colonnes par cm     | -                 | -                 | 7              |
| Epaisseur (mm)                                    | $1,\!08\pm0,\!07$ | $2,\!38\pm0,\!11$ | $2,72\pm0,13$  |
| Masse surfacique (g/m <sup>2</sup> )              | $785 \pm 0,3$     | $1790 \pm 4,0$    | 1319 ± 5,6     |
| Perméabilité à l'air @<br>200 Pa (l/m²/s)         | $149\pm7$         | $493 \pm 12$      | $2243 \pm 154$ |
| Porosité théorique (%)                            | 59                | 57                | 72             |

Tableau D-1. Caractérisations physiques des étoffes textiles

## I. 3. 2. Caractérisations mécaniques

Dans la plupart des applications textiles, par exemple dans l'habillement, les étoffes subissent des efforts mécaniques, essentiellement de type compression et flexion. Les trois étoffes textiles que sont la toile, le tissu interlock et le tricot ont été testées et comparées selon ces deux modes de sollicitations. La géométrie d'un textile a un effet considérable sur son comportement mécanique. Dans le cas de la piézoélectricité où les mouvements des multifilaments sont indispensables pour la génération d'énergie électrique, il est important de prendre en compte la structure du textile et d'optimiser les paramètres, afin de permettre du mouvement au sein de la structure.

## **Compression**

Les tests en compression son réalisés sur l'appareil DMA calibré en mode compression, dont la photo est proposée Figure D-12a et le protocole de mesure décrit dans le Chapitre B. II. 6. 2). L'enregistrement des données débute à une valeur initiale de précharge de 0,2 N et une compression initiale de 10 µm dans l'épaisseur du textile. La mesure s'achève à la force limite de l'appareil, soit 18 N.



Figure D-12. (a) Photo du dispositif de compression sur DMA (b) Réponses en compression des textiles toile, tissu interlock et tricot, selon un déplacement de 2mm/min, d'une précharge appliquée de 0,2 N et d'un déplacement initial de 10 μm

Les courbes force/déplacement enregistrées pour les différents textiles sont présentées Figure D-12b. Les structures textiles sont un ensemble de multifilaments et de pores. Ces deux éléments expliquent les réponses en compression des étoffes. En effet, deux pentes sont identifiées sur chaque courbe, exprimant deux étapes de compression [3] :

- Lors de la première phase, ① sur la Figure D-12b, le plateau de compression entre en contact avec la surface des multifilaments, de sorte que le frottement interfilament

fournisse la résistance à la compression jusqu'à ce que les filaments soient tous en contact les uns avec les autres, obstruant alors les pores du textile créés entre les fils.

- Lors de la dernière étape, (2) sur la Figure D-12b, la résistance à la compression provient de la compression latérale des filaments.

Les réponses en compression démontrent un comportement typique : pour les faibles valeurs de pression appliquées sur les étoffes, la porosité des textiles permet une compression rapide des multifilaments et donc un déplacement important du plateau de sollicitation dans l'épaisseur. Pour des valeurs plus élevées de compression, les multifilaments sont déformés dans l'épaisseur du textile. La compression est alors régie par les propriétés élastiques des filaments 100% PVDF et par frottement pour le glissement des filaments.

Sous un maximum de 18 N, la toile subit une compression de 7 % de son épaisseur, et l'interlock et le tricot subissent une compression de 13 % de leurs épaisseurs respectives. Les paramètres structuraux de type porosité affectent la résistance à la compression des étoffes. Le tricot et l'interlock ayant des valeurs de rapport masse surfacique/porosité plus élevées, présentent une meilleure résistance à la compression que la structure toile. Lors de la compression, les multifilaments subissent plus de déformation dans une structure de type tissu interlock ou tricot que dans une toile.

# Flexion

Une méthode d'évaluation de la rigidité ou de la flexion d'un textile consiste à déterminer le déplacement subit par l'échantillon textile en son centre, lorsque ce dernier subit une contrainte verticale. Les mesures de flexion sont réalisées par des essais de type « cantiliver bending » sur DMA dont la photo du dispositif est proposée Figure D-13a et le protocole de mesure décrit dans le Chapitre B. II. 6. 2). Une précharge de départ de 0,2 N est appliquée sur l'étoffe. La mesure est arrêtée à la force limite de l'appareil, soit 18 N. Les profils de flexion sont enregistrés pour les différents axes des tissus et tricots : en sens chaîne et trame pour les tissus, en sens rangée et sens colonne pour le tricot.

Les essais en flexion réalisés sur les échantillons permettent de tracer l'évolution de la force de flexion appliquée au centre de l'éprouvette en fonction du déplacement engendré. Les réponses en flexion obtenues pour la toile, le tissu interlock et le tricot sont présentées Figure D-13b. La toile présente dans le sens trame un déplacement vertical de 2,8 mm et de 1,1 mm dans le sens chaîne, pour un maximum de force appliquée de 18 N. L'interlock présente un déplacement vertical de 3,2 mm en trame et 1,8 mm en chaîne. Finalement, le tricot présente un déplacement vertical de 8,5 mm dans le sens colonne et de 4,6 mm dans le sens rangée. Les propriétés de la structure du tricot côte 1x1 imposent une haute déformabilité à la flexion par rapport aux tissus de cette étude. Cette déformation est préalablement causée par les filaments d'ores et déjà contraints à une courbure lors de la formation des mailles. Les filaments constituants un tricot côte 1x1 de ce type sont plus libres et moins contraints par des angles de production.



Figure D-13. (a) Photo du dispositif de cantilever bending sur DMA (b) Réponses en flexion des textiles toile, tissu interlock et tricot dans les deux directions de fabrication, selon une rampe de 3 N/min et d'une précharge appliquée de 0,2 N

Ces deux caractérisations mécaniques ont apporté des informations sur le comportement des structures et ont permis de mettre en évidence les mouvements importants que subissent les multifilaments lors de sollicitations dans une structure de type tissu et tricot. Ces résultats rentreront en compte par la suite lors des mesures en réponse piézoélectrique, lors du transfert de contraintes de la structure textile aux multifilaments.

#### I. 4. Études menées

Suite à la production d'étoffes textiles, de nombreuses études et comparaisons ont été menées sur les différents textiles piézoélectriques. Dans la suite de ces sous-parties, trois études principales portant sur la mesure de l'effet piézoélectrique des textiles sont présentées et résumées Figure D-14. Ces dernières sont réalisées en compression dans le but de créer des sollicitations mécaniques que peut subir le vêtement à terme. Les objectifs et les échantillons textiles utilisés pour chaque étude sont décrits :

*Étude I*: Les textiles de cette première étude sont des tissus 2D de type toile et 3D de type interlock dans l'épaisseur, réalisés à partir de multifilaments 100 % PVDF, ayant un taux d'étirage de 5 et un titre de 246 Tex. Plusieurs études portent sur les tissus de PVDF piézoélectrique ont démontré l'importance du choix de l'armure dans un tissu 2D [4,5]. Nous avons choisi de comparer deux structures tissées de dimensions (géométrie dans l'espace) et de construction d'armure différentes et également leur activité électrique lors de sollicitations par compression. L'objectif de cette étude est de comprendre les paramètres et caractéristiques des textiles qui entrent en compte dans l'optimisation de la génération d'énergie piézoélectrique.

**Étude II :** Les textiles utilisés dans cette seconde étude sont les étoffes textiles de l'étude I complétées par un tricot de type côte 1x1 réalisé avec les mêmes multifilaments, c'est-à-dire, 100 % PVDF, d'étirage 5 et d'un titre de 246 Tex. Contrairement à l'étude I, l'utilisation de circuits électriques comprenant un condensateur permet dans cette deuxième étude de stocker l'énergie délivrée par les étoffes textiles et de décharger cette énergie au moment opportun. Cette étude permet dans un premier temps de comparer les réponses piézoélectriques des tricots et des tissus en fonction du temps et de la tension chargée aux bornes du condensateur. Dans un second temps, ces résultats permettront de quantifier l'énergie générée par les étoffes textiles et ainsi valider la possibilité de générer de l'énergie électrique à partir de textiles piézoélectriques.

**Étude III :** La dernière étude porte sur quatre tricots de contexture côte 1x1 réalisés à partir de multifilaments 100 % PVDF, de titre 246 Tex et ayant un taux d'étirage de 1,25, 2, 3 et 4. Réalisés à partir de multifilaments de mêmes titres, les différents tricots ont des caractéristiques (épaisseur, porosité) identiques. Cette troisième et dernière étude permet de mettre en relation la fraction en phase  $\beta$  piézoélectrique avec la réponse en tension de sortie. D'après la littérature et la bibliographie présentée dans le Chapitre A. Partie 2. III. 1), l'étirage uniaxial du polymère PVDF permet d'accentuer la phase cristalline  $\beta$ , présentant des propriétés piézoélectriques. De ce fait, une première hypothèse est émise : plus la fraction en phase  $\beta$  est importante au sein des multifilaments 100 % PVDF, plus la réponse en sortie de tension lors de mouvements mécaniques est élevée. L'objectif de cette étude est donc de valider l'hypothèse que l'électricité générée par les mouvements des tricots est due à un phénomène de piézoélectricité optimisé par la teneur en phase cristalline  $\beta$  et non un autre, de type triboélectricité qui pourrait survenir à la surface entre les électrodes métalliques et le polymère.

Le tricot est utilisé dans cette étude pour sa grande déformabilité apportant probablement une réponse piézoélectrique plus importante. De plus, les tricots sont des étoffes textiles rapides à réaliser et ne demandant pas de préparation d'ensouple, comme pour le tissage. Il est alors aisé de produire des panneaux de tricot à l'aide de multifilaments aux différents ratios d'étirage. Dans le cas du tissage, cela aurait demandé la production de plusieurs kilomètres de multifilaments puis la préparation d'autant d'ensouple que de taux d'étirage.

Rappelons que l'énergie piézoélectrique générée par les textiles doit être conduite par des matériaux conducteurs. Dans ces trois études, les électrodes sont des plaques de cuivre circulaires de 4,9 cm<sup>2</sup>. Le cuivre est un excellent conducteur présentant une conductivité de  $59,6.10^6$  S/m. Les électrodes sont placées de chaque côté des étoffes, en contact avec la surface.



Variations des paramètres

Figure D-14. Description des études et des variations des paramètres

# II. Polarisation des textiles

Le développement d'un filament piézoélectrique nécessite une étape de polarisation électrique, indispensable pour aligner et réorienter les dipôles macroscopiquement dans le plan orthogonal à l'axe de la chaîne. Une sous-partie à propos de la polarisation du PVDF est proposée dans le Chapitre A. Partie 2. IV. de ce manuscrit. Pour rappel, dans la littérature, deux méthodes principales sont utilisées pour polariser et donc aligner les dipôles en soumettant le PVDF à un champ électrique élevé : polarisation par contact ou par Corona [6]. Dans les deux cas, l'efficacité de l'effet piézoélectrique est liée à la tension de polarisation appliquée, au temps et à la température du procédé [7].

#### II. 1. Dispositif

Dans cette étude, la polarisation est réalisée par contact. La Figure D-15 illustre le dispositif de polarisation par contact des étoffes textiles. La structure textile, d'une surface de 9 cm<sup>2</sup>, est placée entre deux électrodes circulaires en cuivre reliées à un générateur de tension. Ce dispositif est pris en sandwich entre deux plaques de verre, permettant l'isolation du système. Le champ électrique appliqué est fonction de l'épaisseur et de la porosité du textile. En effet, comme présenté dans le Chapitre A. Partie 2. IV. 1), la loi de Paschen démontre qu'il existe une valeur seuil de la tension appliquée pour la polarisation, au-delà de laquelle un claquage se crée. Dans l'air, cette valeur seuil est de 3,3 V/ $\mu$ m.



Figure D-15. Schéma dispositif de polarisation par contact

#### **II. 2.** Conditions

Dans la littérature, les différents essais de polarisation du PVDF sont réalisés à l'échelle de la fibre ou d'un composite non poreux à base de PVDF. Dans ces différents cas, la structure plane, non poreuse et homogène permet une polarisation rapide du polymère. A contrario, les textiles tissés et tricotés de cette étude présentent une géométrie surfacique hétérogène ainsi qu'une porosité importante. En effet, chaque pore du textile représente une poche d'air accélérant la création de courts-circuits et le claquage du système. La variation d'épaisseur des surfaces textiles limite le champ d'application. Dans le but de contrôler l'orientation des moments dipolaires, le choix a été fait de polariser le PVDF sous forme de textile et non sous forme de multifilaments. En effet, un brevet a été déposé par Siores et Hadimani [8,9] proposant une solution de polarisation du filament en ligne, permettant ainsi d'obtenir une bobine de filament polarisé en sortie de procédé. Bien que cela réponde à une production industrielle, après les étapes de torsion et de réalisation des étoffes, les moments dipolaires alignés par la polarisation sur filament, se retrouveront de nouveau dans des directions différentes.

Dans le but de diminuer les risques de claquage à faible champ électrique, les différentes polarisations ont été réalisées dans une étuve portée à 80°C avec une même humidité relative (24 %) [6]. La polarisation sous température permet de redonner du mouvement macromoléculaire pour l'alignement des moments dipolaires. Wang [7] démontre lors de la polarisation par contact d'un film de PVDF qu'une seconde de manipulation suffit pour atteindre 80% du coefficient piézoélectrique total. Compte tenu de la porosité du textile, le temps de polarisation est fixé de manière arbitraire à un temps plus important de 15 minutes. Puis le système est refroidi à température ambiante sous un même champ électrique afin de stabiliser la direction des moments dipolaires et ainsi maintenir une polarisation permanente.

Les tissus ont été exposés à un même champ électrique de 2,7 V/ $\mu$ m ± 0,1, déterminé suivant les tensions de claquage des essais préalables réalisés sur les échantillons. Le champ électrique appliqué correspond à une tension de polarisation de 6,2 kV± 0,6 pour le tissu interlock, 3 kV± 0,2 pour la toile. Les champs électriques fonction de l'épaisseur appliqués aux étoffes tissées 2D et 3D sont sensiblement les mêmes malgré une différence notable d'épaisseur des structures. Il semble donc que la tension maximale appliquée pour la polarisation, avant claquage, ne soit pas liée à l'épaisseur de l'échantillon mais à la porosité, qui est la même pour les tissus 2D, à hauteur de 59 % et 3D, 57 %, Tableau D-1.

Les tricots, plus poreux, à hauteur de 72 % (Tableau D-1), sont polarisés sous un champ plus faible de 2,2 V/  $\mu$ m  $\pm$  0,1, représentant une tension applicable de 7,4 kV $\pm$  0,3.

# III. Mesure de l'effet piézoélectrique des textiles

Après l'étape de polarisation, la piézoélectricité d'un matériau peut être mesurée par différentes techniques, en tension [5], en compression [10,11], tests à l'impact [12], à l'agitation [13]. Dans ce mémoire, nous avons choisi d'étudier les textiles en compression grâce à l'appareil DMA. Les étoffes sont soumises à une compression dynamique dans la direction de l'épaisseur de la structure à l'aide de l'appareil. Le principe de l'essai est proposé dans le Chapitre B. II. 7. 1) du mémoire. La photo du dispositif de compression des textiles piézoélectriques sur l'appareil DMA est présentée Figure B-17.



Figure D-16. Photo dispositif compression, plateaux de 1,7 cm<sup>2</sup>, sur l'appareil DMA

# III. 1. Étude I : Influence des structures tissées

Cette première étude a pour objectif de comparer l'énergie piézoélectrique délivrée par deux tissus de structures différentes, un tissu 2D de type toile et un tissu 3D de type interlock dans l'épaisseur. La caractérisation piézoélectrique est réalisée sur les structures textiles par compression. Afin de pouvoir comparer les tissus 2D, toile, et 3D, interlock, une faible sollicitation par compression est appliquée pendant 7 cycles de 4 secondes sous une fréquence de 100 Hz. Les échantillons sont exposés à une précharge de 5 N, appliquée à 4 % de l'épaisseur totale de l'échantillon textile.

Ces paramètres de sollicitation ont été fixés en fonction du seuil des tensions de sorties générées. En effet, l'appareillage écrête à 12 V et lors de sollicitations en compression trop importantes, l'appareil fausse les résultats des tensions de sortie. Afin de pouvoir comparer correctement les échantillons polarisés et non polarisés et de s'affranchir de ce seuil, une faible sollicitation en compression de 4 % en déformation et 5 N en précharge sont imposés aux étoffes textiles.

Les électrodes de cuivre sont directement connectées à un multimètre pour enregistrer la tension de sortie. Pour l'interlock, la tension de sortie maximale mesurée est de 2,3 V et la valeur efficace (RMS) est de 1,29 V, calculée uniquement pendant les sollicitations. Sans polarisation, la tension de sortie mesurée varie autour de 0,2 V pendant les cycles de mesure de compression, soit un résultat douze fois inférieur à la réponse piézoélectrique après polarisation. Ces résultats sont représentés graphiquement Figure D-17.



Figure D-17. Tension de sortie mesurée sur l'interlock piézoélectrique 3D en compression sous une fréquence de 100 Hz, un déplacement de 4 % et une précharge de 5 Newton (sur 7 cycles)

Pour valider l'effet piézoélectrique des tensions générées, d'autres essais sur des matériaux textiles non piézoélectriques de même épaisseur (coton, polyester) ont donné quelques dizaines de millivolts. La tension de sortie de 0,2 V obtenue pour l'interlock non polarisé semble indiquer l'existence d'une orientation spontanée des dipôles pendant le filage en voie fondue et l'étirage, donnant ainsi une certaine partie de la réponse piézoélectrique du PVDF. Ces résultats semblent en accord avec les analyses Raman présentées au (Chapitre C. IV. sur l'orientation des macromolécules.

Les tensions de sortie mesurée à partir de la toile 2D avec les mêmes paramètres appliqués (5 N, 4 %) sont inférieures en comparaison avec les réponses de l'interlock. Comme présenté Figure D-18, les tensions de sortie maximales obtenues sont de 0,14 V et 0,08 V pour une toile polarisée et non polarisée, respectivement. Ces tensions sont seize fois inférieures à la réponse générée par une structure tissée 3D.



Figure D-18. Tension de sortie mesurée sur la toile piézoélectrique 2D en compression sous une fréquence de 100 Hz, un déplacement de 4% et une précharge de 5 Newton (sur 7 cycles)

L'épaisseur et l'armure des tissus sont les deux principales différences entre les deux structures tissées présentées dans cette première étude. Afin de comprendre si le paramètre épaisseur affecte les résultats des tensions de sortie, deux couches de toile ont été empilées et sollicitées ensemble. Le graphique des tensions de sortie de la superposition des toiles est proposé Figure D-19.



Figure D-19. Tensions de sortie mesurées sur une toile et la superposition de deux toiles en compression sous une fréquence de 100 Hz, un déplacement de 4% et une pré-charge de 5 N

Les pics de tension de sortie générés par la superposition sont du même ordre de grandeur que la tension de sortie générée par une couche de toile. Le RMS est de 0,128 V, soit 0,08  $mV/g/m^2$  pour la superposition de deux couches de toile et de 0,085 V, soit 0,11  $mV/g/m^2$  pour une couche. Pour comparaison, le RMS en fonction de la masse surfacique d'un interlock est de 0,87  $mV/g/m^2$ .

En tenant compte de l'absence de cohésion entre les couches de toile, l'ajout d'une épaisseur ne conduit donc pas aux mêmes tensions de sortie obtenues lors de la sollicitation d'un tissu interlock 3D. Les résultats des tensions de sortie sont donc liés à l'armure du textile et plus précisément à la déformation de la structure textile et non à la masse surfacique sollicitée. Le tissage d'un interlock diagonal dans l'épaisseur provoque en effet un placement de fil différent. Chaque multifilament dans la structure interlock 3D présente un plus grand potentiel de déformation que dans la toile, ce qui entraîne une meilleure réponse en tension de sortie, comme schématisé Figure D-20. Lors de la déformation du tissu interlock à trois épaisseurs, le fil de chaîne sollicité en compression permet de comprimer trois fils de trame.



Figure D-20. Fils de chaînes (a) toile, (b) interlock

L'association d'une résistance de 1 M $\Omega$  placée en parallèle avec le voltmètre et les électrodes des plateaux de sollicitations en compression, comme présenté sur le circuit Figure D-21, permet de mesurer l'énergie délivrée par les structures tissées sous sept cycles de sollicitations. La résistance a été définie en fonction de l'impédance du matériau lors d'un signal alternatif. Cette énergie est calculée à partir de la somme des puissances mesurées sur chaque cycle de compression de quatre secondes chacun. Pour le tissu interlock, l'énergie délivrée est de 10,5  $\mu$ J/m<sup>2</sup> et 2,0  $\mu$ J/m<sup>2</sup> pour la toile.



Figure D-21. Circuit électrique comprenant les électrodes places de chaque côté de l'échantillon textile, une résistance de 1 MΩ et un keithley

La Figure D-22 récapitule les différentes mesures réalisées sur les tissus : le pic maximum en tension de sortie obtenu, le RMS des pics et enfin l'énergie délivrée lors de la sollicitation par compression des tissus. Pour les trois paramètres présentés, les réponses du tissu 3D interlock sont meilleures que celles de la toile.



Figure D-22. Tension de sortie et puissance des tissus 2D et 3D polarisés

Lors de cette première étude, deux structures tissées ont été comparées : la toile 2D et le tissu interlock 3D. La tension de sortie générée par interlock est seize fois plus importante que celle générée par la toile, pour une même sollicitation. La réponse en tension de sortie par l'interlock est due à la déformation des multifilaments tissés dans la troisième direction, soit dans l'épaisseur du tissu. Ces multifilaments connaissent une déformation importante dans l'épaisseur du tissu entraînant également la compression des fils de trame.

# III. 2. Étude II : Influence des étoffes textiles

Lors de l'étude I, les plateaux de compression sollicitent le textile piézoélectrique par cycles de quatre secondes. L'énergie électrique délivrée pendant ces cycles est trop faible pour pouvoir alimenter un capteur ou autre élément électrique de type diode électroluminescente (DEL). Dans le but de cumuler l'énergie piézoélectrique délivrée lors des sollicitations mécaniques appliquées sur les étoffes, un circuit électrique comprenant un condensateur externe a été mis en place. Un condensateur est un composant électronique permettant de stocker des charges électriques à ses bornes, avant libération lors de la décharge. Cette charge et cette décharge ont un comportement exponentiel, si bien que le temps nécessaire pour charger le condensateur dépend sa capacité (exprimée en farads (F)) et de la tension appliquée à ses bornes, selon Équation D-2.

$$Q = C \times U$$
  $et$   $U = \frac{I \times t}{C}$ 

Équation D-2

Avec Q la charge électrique en coulomb (C), C la capacité du condensateur en farad (F), U la tension à ses bornes, en volt (V), I l'intensité en ampère (A) et t le temps en seconde (s).

#### III. 2. 1. Circuit « simple » diode

Un premier circuit de récupération d'énergie piézoélectrique est mis au point et schématisé Figure D-23b. Celui-ci comprend un condensateur, une DEL, une résistance, un interrupteur et une diode. Ce dernier élément joue le rôle de redresseur de tension. La tension de sortie générée par l'effet piézoélectrique des textiles varie alternativement entre des valeurs positives et négatives, tel que schématisé Figure D-23a. Le redresseur de tension permet de transformer les tensions alternatives positives et négatives en tension exclusivement positive, tel que schématisé Figure D-23a. Le circuit mis au point, charge le condensateur grâce à l'effet piézoélectrique des étoffes textiles et libère cette énergie au moyen de l'interrupteur pour alimenter par exemple la DEL. L'allumage de la DEL, à l'aide de la résistance (10,10  $\Omega$ ) permet de vérifier rapidement le fonctionnement du système.



Figure D-23. (a) Schéma et (b) photographie du circuit condensateur (Cap) « simple » diode

Avec ce circuit, plusieurs essais ont pu être réalisés. La charge du condensateur pendant un temps fixé à 120 secondes, a permis de comparer la réponse des structures lors des sollicitations par compression et ainsi fixer les paramètres expérimentaux adaptés pour l'optimisation des réponses piézoélectriques de chaque étoffe. Comme présenté dans l'étude I, le déplacement des plateaux ainsi que la précharge et la fréquence sont fixés en début d'essai. L'objectif de ces premiers essais est de trouver une sollicitation universelle pour chaque structure textile afin de pouvoir les comparer. Contrairement à l'étude I qui imposait un seuil de tension de 12 V par le voltmètre, le seuil est ici fixé par la capacité du condensateur. Afin de comparer les différentes sollicitations, un condensateur de petite capacité, 1 µF est utilisé. Ce dernier se charge rapidement permettant d'étudier les différences entre les paramètres de sollicitations, lors de temps relativement courts, ici 120 secondes. Les paramètres de sollicitations par compression imposées aux étoffes tissées lors de l'étude I ont été abandonnées par manque de réponse piézoélectrique.

La fréquence est fixée au préalable à 73,5 Hz. Cette valeur de fréquence permet de s'affranchir des harmoniques causées par la présence de charges électriques non linéaires dans le réseau électrique. Leurs fréquences sont multiples de la fréquence fondamentale fixée, en France, à 50 Hz. Ces courants harmoniques sont la cause de l'apparition d'harmoniques de tensions qui affecteraient le signal piézoélectrique généré, par une augmentation des bruits et interférences.

Les essais sont réalisés sur la toile, l'interlock et le tricot côte 1x1, produits à partir des multifilaments avec  $\lambda=5$ . Différentes sollicitations ont été testées, principalement sous

variation du déplacement initial du plateau supérieur. Suite aux essais présentés Figure D-24 la sollicitation par compression a été fixée à 40% de déplacement pour une précharge de 10 N, sous une fréquence de 73,5 Hz.



Figure D-24. Tension de sortie mesurée aux bornes du condensateur de 1 µF sur les étoffes textiles piézoélectrique en compression sous une fréquence de 73,5 Hz, une précharge de 10 N et différents déplacements, pendant 120 secondes

Le tissu interlock présente de meilleures réponses piézoélectriques que les étoffes 2D sous les différents pourcentages de compression. Afin de sélectionner une sollicitation permettant de récupérer un maximum de réponse piézoélectrique quelle que soit l'étoffe, la sollicitation à 40 % de déplacement a été choisie dans la suite.

Les essais sous pré-charge de 5 N et 15 N n'ont pas permis la génération d'un graphique exploitable à cause des mouvements importants des plateaux entraînant la non-stabilité de la totalité du dispositif. Par la suite, les essais en compression mécanique seront réalisés sous les sollicitations de 73,5 Hz en fréquence, sous une précharge de 10 N appliquée à 40 % de l'épaisseur de l'étoffe textile.

Avec les paramètres de tests choisis, les trois textiles ont été testés et comparés Figure D-25. Pour un temps de sollicitations de 120 secondes, la toile charge le condensateur d'une tension mesurée à ses bornes de 368 mV  $\pm$  13, l'interlock de 627 mV  $\pm$  48 et le tricot 509 mV  $\pm$  21. Suivant la même tendance que l'étude I, la réponse piézoélectrique de la toile 2D est moindre comparativement à celle de l'interlock 3D. Dans le cas de la toile, l'architecture croisée régulière impose aux multifilaments des mouvements faibles par rapport à une architecture de type tricot ou interlock. Comparativement à l'interlock, les multifilaments du tricot ne subissent pas de déformation dans toute l'épaisseur de la structure. La compression se faisant principalement dans cette direction, il en résulte une réponse piézoélectrique atténuée par rapport à la réponse de l'interlock. Néanmoins, le tricot et le tissu interlock ont une épaisseur de structure relativement proche pour des porosités différentes, respectivement de 72 % et 57 %. Pour une même épaisseur, les multifilaments composants le tricot et courbés lors de la création des mailles, possèdent plus d'espace pour se déformer. De ce fait, bien que le tricot

soit une structure 2D, son architecture permet une génération d'énergie piézoélectrique comprise entre celle de l'interlock et de la toile.



Figure D-25. Évolution de la tension de sortie mesurée aux bornes du condensateur de 1 µF sur les étoffes textiles piézoélectriques en compression sous une fréquence de 73,5 Hz, un déplacement de 40% et une précharge de 10 Newton, pendant 120 secondes

La mesure de l'énergie moyenne emmagasinée par le condensateur lors des 120 secondes de sollicitations par compression est possible suivant l'équation :

$$E = \frac{1}{2} \times U^2 \times C$$
  
Équation D-3

Avec E l'énergie emmagasinée par le condensateur en joule (J), U la tension aux bornes du condensateur en volts (V) et C la capacité du condensateur en farads (F). Suivant cette équation, les énergies emmagasinées par le condensateur en 120 secondes pour les trois étoffes ont été calculées. L'interlock permettant une charge plus rapide du condensateur que les étoffes 2D, génère une énergie de 1,16 mJ/m<sup>2</sup> aux bornes du condensateur. Le tricot permet d'obtenir une énergie de 0,76 mJ/m<sup>2</sup> et la toile une énergie de 0,40 mJ/m<sup>2</sup>.

#### III. 2. 2. Circuit avec pont de diodes

Une configuration en pont de quatre diodes permet de redresser le courant alternatif en courant continu. Les diodes sont placées dans le circuit de telle sorte que le courant d'entrée qui est alternativement positif et négatif ne passe que dans un seul sens dans les fils de sortie. Le courant de sortie n'est autre que la valeur absolue du courant d'entrée. Avec ce montage, le courant alternatif d'entrée sera redressé en sortie, comme le montrent les oscillographes de la Figure D-26. Le circuit électrique présenté Figure D-26 permet d'obtenir une tension

presque continue à partir d'une tension alternative et ainsi de ne pas perdre de charges générées par l'effet piézoélectrique.



Figure D-26. Circuit électrique avec pont de diodes

Des essais comparatifs entre les deux circuits électriques ont été menés. L'utilisation du circuit « pont de diodes » pour le stockage de l'énergie piézoélectrique des textiles, multiplie en moyenne, par 2,9 fois la tension mesurée aux bornes du condensateur par rapport au circuit « simple » pour un temps de sollicitations par compression de 120 secondes, comme présenté Figure D-27. Les tensions mesurées selon les deux circuits ont la même tendance au niveau des résultats. Le tissu interlock génère une tension de sortie supérieure à celle du tricot qui est elle-même supérieure à la tension générée par la toile. La multiplication par 2,9 de la tension mesurée entre les deux circuits est supérieure au redressement double alternance attendu avec le pont de diode, soit une multiplication par 2. Ce comportement peut être expliqué par les références des bornes d'entrée et des bornes du condensateur différentes dans le cas du circuit « pont de diodes », ce qui peut potentiellement entraîner des échanges de charges électrostatiques.



Figure D-27. Tensions de sortie mesurées aux bornes d'un condensateur de 1 µF dans un circuit « simple » et « pont de diodes » par les textiles piézoélectriques en compression sous une fréquence de 73,5 Hz, un déplacement de 40% et une précharge de 10 Newton, pendant 120 secondes

Le graphique Figure D-28 présente les résultats en tension de sortie générée par l'interlock 3D piézoélectrique. En 120 secondes, le circuit « simple » permet de générer une tension maximale de 0,63 V contre 1,70 V par le circuit « pont de diodes ». Cependant, comme

présenté Figure D-28, à partir de 1,4 V, la tension de sortie mesurée aux bornes d'un condensateur placé dans un circuit de type « pont de diodes » commence à atteindre un palier du condensateur. En effet, plus le condensateur se charge, plus il sera difficile de le charger à cause de la différence de potentiel à ses bornes. De ce fait, une comparaison des deux circuits à 30 secondes peut être effectuée. Dans ce cas, les circuits « simples » et « pont de diodes » permettent d'atteindre respectivement 190 mV et 700 mV aux bornes du condensateur.



Figure D-28. Évolution de la tension de sortie mesurée aux bornes du condensateur de 1 µF dans un circuit «simple » et « pont de diodes » par l'interlock 3D piézoélectrique en compression sous une fréquence de 73,5 Hz, un déplacement de 40% et une précharge de 10 Newton, pendant 120 secondes

Suivant l'Équation D-3, les énergies emmagasinées dans le condensateur en 120 secondes grâce à la piézoélectricité des étoffes et le circuit « pont de diodes » ont été calculées. L'interlock permet ainsi de générer une énergie de 10,4 mJ/m<sup>2</sup>, soit neuf fois supérieure à l'énergie générée par l'utilisation du circuit « simple ». Le tricot génère une énergie de 5,36 mJ/m<sup>2</sup> et la toile une énergie de 3,53 mJ/m<sup>2</sup>.

La Figure D-29 récapitule les résultats des énergies emmagasinées par le condensateur en fonction des étoffes textiles et du circuit utilisé lors de l'étude II. L'utilisation du condensateur couplé à un pont de diodes permet d'optimiser les réponses piézoélectriques en comparaison des résultats d'un circuit «simple ». Afin d'obtenir un système global de récupération d'énergie performant à partir de textile piézoélectrique, il est nécessaire d'optimiser l'énergie « harvester » soit l'énergie piézoélectrique de l'étoffe mais également le circuit de récupération de l'énergie, soit le redresseur et le système de stockage.



Figure D-29. Energies emmagasinées par le condensateur en fonction des étoffes et des circuits électriques

#### III. 2. 3. Démonstrateur visuel pour le projet

L'objectif final du projet est de pouvoir alimenter des capteurs types cardiaques, d'agitation, de mesures de la température, placés sur les vêtements connectés. Dans le but de vérifier la capacité d'un tel système (textile piézoélectrique, redresseur et stockage) à fournir de l'énergie pour alimenter un dispositif électrique, des cycles de charges et décharge ont été réalisés pour l'allumage d'une DEL. Par un circuit comprenant un pont de diodes et un condensateur de 1  $\mu$ F, le temps de charge du condensateur pour atteindre une tension seuil de 2,5 V est mesuré. Dans ce démonstrateur, la DEL présente dans le circuit a besoin de 1,1 V, au minimum, pour s'allumer.



Figure D-30. Charges et décharges mesurées aux bornes du condensateur de 1 µF sur un interlock piézoélectrique par un circuit « pont de diodes » en compression sous une fréquence de 73,5 Hz, un déplacement de 40% et une précharge de 10 Newton

À chaque décharge du condensateur permise par la fermeture de l'interrupteur du circuit, celui-ci alimente le circuit d'une tension de 1,1 V, comme présenté sur le graphe de la Figure D-30, permettant ainsi l'allumage de la DEL pour un temps court de quelques millisecondes. Pour optimiser le temps d'éclairage, des condensateurs ayant des capacités plus importantes peuvent être utilisés. Les temps de charge ainsi que le temps de réponse croissent en fonction de la capacité des condensateurs. Il est donc nécessaire de trouver le bon compromis entre le temps de charge et le temps de réponse souhaitée, en fonction de l'information à transmettre.

# III. 3. Étude III : Influence du taux de phase β au sein des multifilaments

La troisième étude sur la récupération d'énergie piézoélectrique à partir de textile 100% PVDF a été menée sur des tricots produits suite à la deuxième campagne de filage présentée dans le chapitre C. Cette campagne a permis la production de multifilaments 100% PVDF dont les ratios d'étirage ( $\lambda$ ) sont compris entre 1,25 et 4. Pour rappel, un tableau récapitulatif de la fraction en phase ß piézoélectrique en fonction du taux d'étirage est proposé Tableau D-2. Les études sur l'optimisation de la phase cristalline  $\beta$  menées dans le Chapitre C. de ce mémoire, ont montré que l'étirage uniaxial du PVDF lors de sa mise en œuvre est la clé principale pour augmenter la teneur en phase  $\beta$ . Les différentes études de tension de sortie menées dans ce mémoire ont été faites sur des étoffes textiles produites à partir de multifilaments à haut taux d'étirage,  $\lambda = 5$  et haut taux de phase cristalline  $\beta$ . Néanmoins, aucune étude dans la littérature ne propose la réalisation de textile à partir de multifilaments non optimisés piézoélectriquement pour la mesure de la réponse en sortie. De ce fait, la relation entre la teneur en phase  $\beta$  et la réponse en tension de sortie, caractéristique de l'effet piézoélectrique n'a pas été menée dans la littérature. Il est également possible qu'un autre effet, tel que l'effet triboélectrique rentre en compte lorsque les électrodes de cuivre entrent en contact avec les multifilaments de PVDF.

| Taux d'étirage                       | $\lambda = 1,25$ | $\lambda = 2$ | $\lambda = 3$ | $\lambda = 4$ |
|--------------------------------------|------------------|---------------|---------------|---------------|
| Fraction en $\beta$ , F( $\beta$ ) % | 19               | 29            | 84            | 96            |

Tableau D-2. Fractions en phase piézoélectrique  $\beta$  en fonction des taux d'étirage mesurées en FTIR

Dans le but de s'affranchir de ces deux problématiques, les tricots réalisés à partir de multifilaments produits à différents ratios d'étirage et donc ayant différentes fraction en phase piézoélectrique ont été sollicités par compression et comparés. La Figure D-31 présente un diagramme des moyennes des différents résultats obtenus lors de cette dernière étude. Les échantillons ont été testés cinq fois en compression, sous une fréquence de 73,5 Hz, une force de 10 N et un déplacement initial de 40 % de l'épaisseur de chaque structure textile. Les réponses en tension de sortie présentée Tableau D-2 sont en concordance avec l'évolution de la phase  $\beta$  piézoélectrique. En effet, la tension mesurée aux bornes du condensateur augmente en fonction du pourcentage de phase  $\beta$  présent au sein du PVDF. Pour un ratio d'étirage de 1,25 et une fraction en phase  $\beta$  de 19 %, la tension de sortie mesurée est de 67,8 mV ± 8,6 et

la tension de sortie générée par une structure textile produite à partir de multifilaments comprenant un ratio d'étirage  $\lambda = 4$  et d'une fraction F( $\beta$ ) de 94 % est de 362,5 mV ± 27,4, soit plus de cinq fois supérieure à la réponse de l'étirage 1,25.

L'étude a été réalisée sur des structures textiles de type tricots. Celles-ci sont plus rapides à mettre en œuvre. Peu de métrage est nécessaire pour chaque multifilament. A contrario, la réalisation d'un tissu demande la préparation d'ensouple, du rentrage, ce qui demanderait un métrage important de multifilaments pour chaque ratio d'étirage testé.



Figure D-31. Tensions de sortie mesurées aux bornes d'un condensateur de 1 μF dans un circuit « simple » sur des tricots de taux d'étirage λ=1,25, 2, 3 et 4. Sollicitations par compression sous une fréquence de 73,5 Hz, un déplacement de 40% et une précharge de 10 Newton, pendant 120 secondes

Les multifilaments ayant un faible ratio d'étirage de 1,25 et une teneur en phase  $\beta$  de 19 %, (mesurée par FTIR) permettent malgré tout la génération d'énergie électrique lors de la sollicitation des tricots par compression.

Les résultats apportés par cette étude démontrent la relation entre la tension de sortie, soit la réponse piézoélectrique et la teneur en phase  $\beta$  du PVDF.

L'existence d'une contribution de l'effet triboélectrique entre le cuivre et le polymère téfloné a été soulevée. Afin de démontrer sans ambiguïté la présence de cet effet, il aurait été préférable de disposer d'un tricot identique possédant un taux de phase  $\beta$  proche de 0, afin de s'affranchir totalement de l'effet piézoélectrique. Or l'obtention de tels multifilaments est incompatible avec ce procédé de filage en voie fondue. Néanmoins, la Figure D-31 semble montrer assez clairement que l'extrapolation visuelle de la tension de sortie à un ratio d'étirage  $\lambda = 1$  ( $\beta$  proche de 0), présenterait une tension nulle, voire négative. Ce fait semble remettre en cause l'existence d'une contribution triboélectrique lors des mesures.

# IV. Solution d'électrodes par impression 3D

Lors des premiers essais en DMA, des électrodes de cuivre sont placées de part et d'autre du textile afin de conduire l'énergie générée par la structure lors des sollicitations. Néanmoins, dans une perspective de transfert, les plaques de cuivre ne répondent pas aux critères souhaités pour un textile (confort, flexibilité, lavage), ainsi d'autres solutions ont été envisagées afin de remplacer ces électrodes rigides. Dans le cadre du projet Autonotex, les travaux sur l'ajout d'électrodes sur les textiles piézoélectriques sont réalisés par l'École des Mines de Saint-Étienne. Le rôle du GEMTEX se situe en amont du projet en tant que développeur d'un textile piézoélectrique capable de générer de l'électricité grâce aux mouvements du corps humain. La récupération de l'énergie piézoélectrique du textile par l'ajout d'électrode ne fait pas partie des missions attribuées au préalable à ce sujet de thèse. Cependant, par envie de développer davantage le projet, l'initiative a été prise d'étudier les possibilités d'ajout d'électrodes s'offrant à nous. Dans la littérature, plusieurs solutions sont envisageables et discutées dans le Chapitre A. Partie 3. II. de ce mémoire. Après analyse des différentes solutions possibles, nous avons décidé de combiner la méthode d'impression 3D sur textile [14] et la conductivité des joncs polymères imprimables. De ce fait, cette dernière partie de chapitre propose le développement d'électrodes imprimées en 3D directement à la surface des textiles piézoélectriques.

# IV. 1. Principe de l'impression 3D sur textile

L'impression 3D est une technique de fabrication d'objet basée sur l'idée simple de convertir un modèle numérique en un objet solide en trois dimensions. Depuis l'apparition du premier brevet déposé sur ce procédé par Crump en 1992 [15], différentes techniques ont été développées et mises au point dans l'industrie, en fonction des matériaux utilisés pour l'impression. Citons par exemple le procédé de frittage laser et de jet de liant pour les impressions à partir de poudres et le procédé de stéréolithographie et de dépôt de filament fondu, pour l'impression de polymères. Pour l'étude suivante et le développement d'électrodes conductrices, l'imprimante utilisée est basée sur ce dernier procédé, le dépôt de matière en fusion, FDM (Fused Deposition Modeling). L'imprimante 3D utilisée dans cette étude est la Stream 30 Dual MK2 de Volumic, compatible avec de nombreux matériaux polymères. Cette imprimante 3D permet une grande précision d'impression pouvant aller de  $275 \,\mu$ m à 6  $\mu$ m.

Avant l'impression 3D, une étape de conception de la pièce par un logiciel de CAO, de type SolidWorks, est nécessaire. Cette étape permet également de visualiser la trajectoire de la tête d'extrusion et des erreurs de construction qui peuvent subvenir. Le fichier est par la suite envoyé codé à l'imprimante 3D. Un schéma décrivant la méthode FDM est proposé Figure D-32. Le filament de polymère est débobiné et dirigé vers l'extrudeuse par un moteur pas-àpas et une roue crantée permettant de faire avancer le jonc à travers le guide-filament et

réguler sa vitesse suivant l'impression. Un bloc chauffant permet d'amener la matière au-delà de sa température de fusion, avant le passage dans la buse d'extrusion, dotée d'un orifice de 0,3 mm. En sortie de buse, le matériau fondu se dépose en couches très fines sur le plateau, c'est-à-dire le support d'impression qui peut être chauffé dans le but d'améliorer l'adhésion de la pièce et d'éviter ses mouvements pendant l'impression. La buse d'extrusion et le plateau se déplacent selon les axes X, Y et Z afin que la matière se dépose couche par couche selon la géométrie de la pièce numérisée.

Dans notre cas, le plateau est recouvert d'un textile 100% PVDF. Le polymère se dépose alors directement à la surface de l'étoffe. La distance entre la tête d'extrusion et le textile étant faible, le polymère est encore à l'état fondu lorsqu'il se dépose sur l'étoffe, permettant ainsi une bonne adhésion des matériaux en leur surface.



Figure D-32. Schéma descriptif imprimante 3D type FDM

# IV. 2. Élaboration de joncs conducteurs

Dans le but de développer des électrodes conductrices par impression 3D, des joncs de polymères conducteurs ont été produits par extrusion. Pour ce faire et dans une volonté d'exploiter au maximum l'utilisation du polymère PVDF au sein de ce projet, l'extrusion du PVDF chargé en nanotubes de carbone (NTC) a été étudiée.

#### IV. 2. 1. Principe de l'extrusion

L'extrusion est une technique permettant la mise en œuvre de matériaux de façon continue par écoulement de matières liquides. L'extrudeuse utilisée dans cette étude est une bivis co-

rotative Thermo Prism PTW-16 de Thermo Haake. Elle est composée de trois zones : alimentation, compression et pompage. Un schéma représentant l'extrudeuse est proposé Figure D-33. Le polymère est ainsi introduit à l'état solide dans la trémie d'alimentation avant d'être convoyé par la bivis dans le fourreau. Les deux vis emboitées dans le fourreau ont un profil alternant entre des zones de cisaillement et de compression, sur une longueur de 400 mm et un diamètre de 16 mm. Le fourreau est divisé en cinq zones de température pouvant être réglées indépendamment en fonction principalement de la nature du polymère extrudé (températures caractéristiques et viscosité). Le polymère est amené à des températures supérieures à sa température de fusion, permettant ainsi de travailler à l'état fondu.



Figure D-33. Schéma du principe de l'extrusion bivis

L'extrusion est souvent utilisée pour la réalisation de mélanges car le cisaillement apporté par les vis d'extrusion permet de fournir en sortie d'extrudeuse une matière homogène en dispersion et en viscosité. De ce fait, le polymère est mélangé avec des nanocharges, pigments ou autre, permettant de le fonctionnaliser. Après cisaillement et compression, le mélange est convoyé jusqu'à une tête de filage composée d'un unique trou de 2 mm de diamètre. Le jonc en sortie de filière est guidé par un tapis roulant et refroidi sous jet d'air ou par passage dans un bac d'eau pour une trempe rapide. Par la suite, le jonc peut être utilisé comme tel ou découpé en granulés pour le filage par exemple.

#### IV. 2. 2. Utilisation des nanotubes de carbone

Les polymères sont de bons isolants électriques, dans le but de produire des Composites Polymères Conducteurs (CPC) pour l'impression 3D, des nanotubes de carbones (NTC) multiparois (Multi-Walled carbon NanoTubes, MWNT) ont été incorporés au sein d'une matrice polymère.

Les NTC sont des rassemblements d'atomes de carbone en réseau hexagonal ainsi des cylindres. Les NTC peuvent être sous forme d'un seul feuillet (Single-Walled carbon
NanoTubes, SWNT) ou sous plusieurs feuillets (MWNT). Les MWNTs sont constitués de différentes couches concentriques, formant ainsi un empilement de couches de carbone ordonnées. L'incorporation de MWNTs dans le polymère permet de modifier les propriétés mécaniques ou électriques du polymère. En général, les NTC sont de bons conducteurs électrique d'un polymère. La conductivité électrique des CPC est obtenue par une dispersion de particules conducteur à partir d'une certaine concentration de charge. Cette transition (conducteur/isolant) se produit lorsque le seuil de percolation est dépassé. Les NTC sont suffisamment proches les uns des autres pour former des chemins conducteurs à travers le matériau. Pour le PVDF et NTC, cette valeur de percolation est d'environ 3,2 % en masse [16,17], dépendante des références de NTC. L'insertion de NTC conduit également à une diminution des propriétés mécaniques et à une augmentation de la viscosité du matériau, qui peut complexifier le procédé de mise en œuvre [16,18] tel que l'extrusion.

Les NTC C100 utilisés dans cette étude sont produits par Arkema, ont une densité apparente de 0,09 g/cm<sup>3</sup>, un diamètre de 10 à 15 nm et un rapport longueur-diamètre entre 67 et 100. Leur surface spécifique est de 220 m<sup>2</sup>/g.

#### IV. 2. 3. Extrusion et conductivité des joncs conducteurs

Dans le but d'utiliser au maximum le matériau de base du projet, le PVDF Kynar 705 a été retenu, dans un premier temps, pour la production de joncs conducteurs pour l'impression 3D. Les différents joncs extrudés, avec un diamètre moyen de 1,70 mm, ainsi que leur conductivité électrique mesurée suivant le protocole développé dans le Chapitre B sont présentés dans le Tableau D-3 et illustrés Figure D-34.

|                 | %NTC | Conductivité (S/m)      | Résistivité (Ω.m)       |
|-----------------|------|-------------------------|-------------------------|
| PVDF + 0,5 %NTC | 0.5  | $1,43E-07 \pm 2,30E-07$ | $2,23E+07 \pm 4,69E+07$ |
| PVDF + 1 %NTC   | 1    | $4,51E-07 \pm 9,33E-07$ | $1,98E+05 \pm 2,01E+06$ |
| PVDF + 2 %NTC   | 2    | $3,50E-01 \pm 1,84E-01$ | $3,52E+00 \pm 1,69E+00$ |
| PVDF + 3 %NTC   | 3    | $2,13E+01 \pm 2,68E+00$ | $4,79E-02 \pm 6,17E-03$ |
| PVDF + 5 %NTC   | 5    | $4,52E+01 \pm 1,42E+00$ | $2,19E-02 \pm 6,71E-04$ |
| PVDF + 10 %NTC  | 10   | $1,30E+02 \pm 8,49E+00$ | $9,14E-03 \pm 7,21E-04$ |

Tableau D-3. Propriétés électriques des joncs conducteurs PVDF chargés en NTC

La relation entre la conductivité électrique et le taux de chargé introduit n'est pas linéaire. La Figure D-34 montre l'évolution de la conductivité des mélanges en fonction du pourcentage de NTC. Pour des pourcentages de NTC inférieurs ou égaux à 2 %, la conductivité reste proche de 0 S/m. Dans ce cas, le taux de charge est trop faible pour créer des liaisons entre les particules conductrices et ainsi permettre le passage du courant électrique à travers la matrice. Les premiers résultats démontrant une évolution sont permis par l'ajout au minimum de 3 % de NTC dans le PVDF. Des chemins de conduction se créent au sein de la matrice polymère

permettant une meilleure circulation du courant et ainsi accentuer la conductivité du mélange. Le seuil de percolation est visible sur la Figure D-34 à partir de 3 % en NTC. Dans le but de produire des électrodes ayant la conductivité la plus importante, (cuivre 59.10<sup>6</sup> S/m), le CPC PVDF +10 %NTC ayant une conductivité de 130 S/m a été retenu



Figure D-34. Graphique de l'évolution de la conductivité des joncs conducteurs PVDF en fonction du % NTC

Les impressions 3D réalisées avec les joncs PVDF/NTC rendent l'étoffe textile rigide. Cette augmentation de rigidité empêche la génération d'électricité par piézoélectricité. Ainsi, pour minimiser la rigidité apportée par les électrodes lors de l'impression, le PVDF qui est un polymère thermoplastique a été remplacé par un élastomère (Vistamax) présentant des propriétés élastiques. Deux joncs extrudés avec des pourcentages de charges (NTC C100) de 10 et 15 % en masse, ainsi que leur conductivité sont répertoriés dans le Tableau D-4.

Tableau D-4. Propriété électriques des joncs conducteurs élastomère chargés en NTC

|                      | % NTC | Conductivité (S/m)      | Résistivité (Ω/m)       |
|----------------------|-------|-------------------------|-------------------------|
| Élastomère + 10 %NTC | 10    | $1,93E+01 \pm 1,08E+01$ | $7,47E-02 \pm 5,18E-02$ |
| Élastomère + 15 %NTC | 15    | $7,13E+01 \pm 1,67E+01$ | $1,46E-02 \pm 3,02E-03$ |

La perte en conductivité est notable par rapport au PVDF puisque pour un même pourcentage de NTC, la conductivité passe de 130 S/m à 7 S/m avec l'utilisation de l'élastomère. Toutefois, les textiles imprimés restent flexibles, ce qui permet de maintenir le mouvement des multifilaments 100 % PVDF lors de sollicitations mécaniques. Cependant, les joncs d'élastomères chargés sont trop souples et flexibles, ce qui empêche les roues crantées et le guide filament de l'imprimante 3D de conduire le jonc jusqu'à la tête d'extrusion. De ce fait, l'impression est difficilement réalisable.

Finalement, un compromis entre la conductivité, la flexibilité et la faisabilité de l'impression a été obtenu en réalisant par extrusion un mélange d'élastomère, de PVDF et de NTC. Les mélanges (PVDF/Elastomère/NTC) ont été préparés au préalable dans des pots avant

introduction dans l'extrudeuse. Les résultats des conductivités et résistivités des joncs sont proposés Tableau D-5 et Figure D-35.

| Proportion<br>PVDF/Élastomère | % NTC | Condu   | uctivité (S/m)   |    | Résistivité (Ω/m)      |    |
|-------------------------------|-------|---------|------------------|----|------------------------|----|
| 0/100                         | 10    | 1,93E+0 | $01 \pm 1,08E+0$ | 1  | $7,47E-02 \pm 5,18E-0$ | )2 |
| 20/80                         | 10    | 2,08E+0 | $01 \pm 1,22E+0$ | 0  | $4,81E-02 \pm 2,94E-0$ | )3 |
| 50/50                         | 10    | 2,58E+0 | $01 \pm 2,65E+0$ | 0  | $3,91E-02 \pm 4,39E-0$ | )3 |
| 60/40                         | 10    | 2,69E+0 | $01 \pm 1,59E+0$ | 0  | $3,73E-02 \pm 2,11E-0$ | )3 |
| 80/20                         | 10    | 2,54E+0 | $01 \pm 1,12E+0$ | 0  | $3,95E-02 \pm 1,73E-0$ | )3 |
| 100/0                         | 10    | 1,30E+0 | $02 \pm 8,49E+0$ | 0  | 9,14E-03 ± 7,21E-0     | )4 |
| Conductivité (log(S/m))       | •     |         | •                | •  | •                      |    |
| 0                             | 20    | 40      | 60               | 80 | 100                    |    |
|                               |       | x%PVD   | F + 10%NTC       |    |                        |    |

Tableau D-5. Propriétés électriques des joncs conducteurs PVDF/élastomère chargés en NTC

Figure D-35. Graphique conductivité des joncs conducteurs PVDF/Élastomère + 10% NTC

D'après la Figure D-35, entre 0 % et 80 % en masse de PVDF, la conductivité des joncs ne varie relativement pas et garde une moyenne de 23,6 S/m  $\pm$  3,5. Le choix du système pour la suite sera fait en fonction de la faisabilité de l'impression 3D et de la rigidité des joncs. La rigidité des joncs a été analysée en flexion sur l'appareil DMA sous le mode « Cantilever Bending ».

La Figure D-36 présente les graphes en flexion pour chaque jonc chargé. Les courbes démontrent un comportement caoutchoutique de l'élastomère chargé en NTC et un comportement plus rigide du jonc de PVDF chargé en NTC. En effet, sous une force maximale de 18 N, le premier connait une déformation importante de 6 mm alors que le jonc PVDF+NTC permet une flexion verticale de 1,6 mm. Les joncs produits à partir du mélange PVDF et élastomère présentent des déformations verticales proches de 3,1 mm pour le ratio 80/20 et 4,1 mm pour le ratio 60/40 sous une force maximale de 18 N.

#### Chapitre D. Développement de structures textiles piézoélectriques



Figure D-36. Flexion par cantilever bending des joncs chargés en NTC à une vitesse de 3 N/min

Selon les résultats en flexion et en conductivité, le mélange retenu pour la suite du développement de la structure piézoélectrique est le PVDF/Elastomère 60/40 chargé à 10 % en masse de NTC. Le pourcentage en masse de PVDF est suffisant pour permettre une bonne rigidité du jonc pour l'impression, tout en gardant une bonne flexibilité du textile une fois imprimée, garantissant les mouvements des multifilaments au sein de la structure.

#### IV. 3. Impression du motif 3D sur textile

Les joncs obtenus (10 % de NTC et une proportion 60/40 de PVDF/Elastomère), d'un diamètre moyen de 1,3 mm, sont introduits dans la buse d'alimentation de l'imprimante 3D. Plusieurs formes géométriques pour les électrodes ont été envisagées afin de diminuer au maximum la résistivité : interdigitée, spirale, etc. L'objectif est de trouver le bon compromis entre la conductivité des électrodes et la flexibilité du système une fois les électrodes imprimées. À la suite de différents essais, une géométrie en spirale a été retenue et modélisée sur le logiciel Solidworks, Figure D-37a.



Figure D-37. (a) Schéma électrode spirale sous Solidwords et photos (b) impression 3D sur toile et (c) tissu interlock

Les spires composant la spirale rectangulaire sont espacées de 2 mm. Les deux électrodes sont imprimées directement sur le textile thermoplastique, permettant une forte adhésion entre le

jonc conducteur et le PVDF. Les deux électrodes sont imprimées par superposition au recto et au verso du tissu. L'espace les séparant correspond à l'épaisseur de l'étoffe textile. Les photos de l'impression 3D d'électrodes PVDF/Élastomère + NTC sont proposées Figure D-37.

#### IV. 4. Mesure du caractère piézoélectrique de la structure

Les mesures de l'effet piézoélectrique sur textile interlock 3D 100 % PVDF disposant d'électrodes imprimées 3D ont été réalisées sur l'appareil DMA sous une sollicitation par compression, suivant les mêmes méthodes que les essais précédents présentés dans ce chapitre, soit une fréquence de sollicitation de 73,5 Hz, un déplacement initial dans l'épaisseur de la structure de 40% et une force appliquée pendant la compression de 10 N. Le circuit électrique utilisé est de type « pont de diodes » et comprend un condensateur de 1  $\mu$ F, permettant de stocker l'énergie électrique générée et conduite par le système interlock/électrodes imprimées. Nous avons pu comparer les réponses en tension de sortie aux bornes du condensateur conduites par les électrodes de cuivre et celles imprimées en 3D. La Figure D-38 représente la tension mesurée aux bornes du condensateur est chargé à 2,7 V par l'interlock piézoélectrique couplé aux électrodes de cuivre et à 1,4 V par l'interlock couplé aux électrodes imprimées 3D.



Figure D-38. Tensions de sortie mesurées aux bornes du condensateur de 1 µF sur un interlock piézoélectrique avec électrodes de cuivre circulaires et électrodes imprimées 3D, par un circuit « pont de diodes » en compression sous une fréquence de 73,5 Hz, un déplacement de 40 % et une précharge de 10 Newton

Sollicités selon les mêmes paramètres de compression, la différence de tension de sortie est causée principalement par la faible conductivité des joncs de polymères chargés en nanotubes de carbone. En effet, d'après le Tableau D-5, le jonc PVDF/Élastomère + NTC dans un pourcentage 60/40 connait une conductivité de 120 S/m, valeur faible comparativement à la conductivité du cuivre se situant autour de 58,5 .10<sup>6</sup> S/m. Malgré un résultat inférieur par

l'utilisation d'électrodes déposées par impression 3D, le système tissu piézoélectrique et électrode génère, en 180 secondes, une énergie de 5,8 mJ/m<sup>2</sup> aux bornes du condensateur, contre une énergie de 21,4 mJ/m<sup>2</sup> lors de l'utilisation d'électrode de cuivre. Contrairement à l'association des électrodes de cuivre avec le textile 100% PVDF, le dispositif textile piézoélectrique et électrodes imprimées a la particularité de garder une bonne flexibilité et donc permettre le mouvement des multifilaments au sein de la structure. Ce dispositif permet également de solliciter le textile selon d'autres modes de sollicitation (flexion, traction), ce qui n'est pas réalisable lorsque l'étoffe est prise en sandwich entre les électrodes de cuivre.

#### IV. 5. Prototype et essais expérimentaux

Au sein du laboratoire, nous avons créé une démonstration du principe, permettant de mettre en évidence les avancées des travaux réalisés. Ce prototype peut être un exemple d'utilisation du produit final. À la suite des résultats obtenus par compression, nous avons choisi l'élément du corps humain apportant le plus de pression lors des mouvements : le pied. Pour cela, nous avons développé une semelle piézoélectrique en tricot, couplée à des électrodes en impression 3D. Après étude des points d'appui principaux d'un pied sur le sol, une géométrie d'électrode en spirale a été choisie. La forme spirale permet de coupler à la fois les contacts entre les points d'appui et d'augmenter la surface de recouvrement des électrodes tout en gardant une bonne flexibilité [19,20]. Chaque face de la semelle est imprimée, séparant ainsi les deux électrodes de 2 mm, soit l'épaisseur du tricot.



Figure D-39. Photos du développement de la semelle piézoélectrique – de la modélisation, à l'assemblage avec le circuit électrique

Afin d'être testée en dehors du laboratoire et en condition d'usage réel, la semelle a été placée dans une chaussure de sport et le circuit électrique, composé du condensateur, fixé autour de la cheville. Le circuit électrique est relié au multimètre. Pendant 1 minute de course rapide sur place, la tension aux bornes du condensateur mesurée est de 71 mV. Selon l'étude de Leboeuf [21], avec une vitesse de sprint de 10,10 m/s, la fréquence de pas est de 4,40 Hz. La force appliquée par l'homme lors d'une course à pied est égale 0,106 MPa, soit 10,6 N/cm<sup>2</sup> [11]. A partir de ces données, des essais sur la DMA ont été réalisés sur le tricot avec des électrodes de cuivre ainsi que sur le tricot sur lequel les électrodes sont imprimées en 3D. La DMA a été paramétrée avec : une force de pression de 18 N, une fréquence de sollicitation de 4,40 Hz et un pourcentage de déplacement dans l'épaisseur de la structure de 60 %. La Figure D-40 présente une comparaison des essais réalisés en DMA sur les tricots et par les mouvements humains sur la semelle.

#### Chapitre D. Développement de structures textiles piézoélectriques

Malgré la difficulté de représenter les données d'une course à pieds sur l'appareil DMA, ainsi que l'irrégularité de la pression d'un pied humain, les résultats obtenus avec la semelle piézoélectrique sont en accord avec les tests en laboratoire. La compression du système textile piézoélectrique et électrodes déposées par impression 3D permet de charger le condensateur de 0,07 V en moyenne avec l'appareil DMA ou avec le pied. Le tricot sollicité par DMA et dont la tension est conduite par les électrodes de cuivre, charge le condensateur jusqu'à 0,095 V en 1 minute. Ce résultat faiblement supérieur aux essais avec des électrodes imprimées 3D peut être dû aux électrodes de cuivre plus conductrices. Néanmoins, ces dernières étant rigides, les faibles paramètres de sollicitations appliqués par les plateaux de compression ne permettent pas de solliciter correctement le textile pris en sandwich entre les deux plaques de cuivre. De plus, placée dans une chaussure, la semelle piézoélectrique subit des sollicitations en compression mais également en flexion lors de la course sur place.

Outre des essais en laboratoire, le développement d'électrodes par impression 3D a également apporté une solution supplémentaire d'ajout d'électrode pour le projet Autonotex.



Figure D-40. Tensions mesurées aux bornes du condensateur de 1 µF sur un interlock piézoélectrique avec électrodes imprimées 3D, par un circuit « pont de diodes » en compression sous une fréquence de 4,4 Hz, un déplacement de 60% et une pression de 18 N

# **Conclusion chapitre D**

Dans ce chapitre, des structures textiles piézoélectriques ont été développées en accord avec les modes de fabrication des produits finaux du projet Autonotex. Des tissus et des tricots ont été produits sur machines à main, à partir de multifilaments 100% PVDF, dont la teneur en phase cristalline  $\beta$  piézoélectrique a été au préalable optimisée. Cette étape de prototypage à l'échelle laboratoire a permis de valider le concept du projet, c'est-à-dire la réalisation de textiles piézoélectriques, et également apporter des solutions face à l'optimisation de l'énergie électrique générée. Après caractérisation des textiles, une première étape de polarisation a été nécessaire pour orienter les moments dipolaires de la molécule de PVDF. Malgré les pores et donc les poches d'air des différents textiles pouvant accentuer les claquages dans l'air, des polarisations de 2,7 V/µm pour les tissus et de 2,2 V/µm pour les tricots ont été réalisées à chaud sur chaque échantillon. Cette tension a été appliquée selon la loi de Paschen.

Ce chapitre a permis l'étude, selon différents axes, de l'effet piézoélectrique généré par les textiles 100% PVDF, couplés à des électrodes, lors de sollicitations par compression. Une première étude réalisée sur les tissus a permis de comparer un tissu 2D et 3D, produits à partir des mêmes multifilaments et sur le même métier. Cette étude a mis en évidence la nécessité d'accentuer la déformation même des multifilaments au sein de la structure textile. En effet, dans le tissu 3D, les fils de chaîne passent à travers toute l'épaisseur de la structure et croisent les fils de trame suivant un angle faible, entrainant de ce fait une déformation importante du filament en chaîne ainsi qu'une compression des fils de chaine sur les fils de trame. Malgré une étude rapportée à la même masse surfacique, les tensions de sorties générées par le tissu 3D sont largement supérieures aux tensions de sorties générées par les tissus 2D.

Une seconde étude a permis de coupler les textiles piézoélectriques avec des circuits électriques comprenant principalement un condensateur. Ce composant électronique a la particularité de pouvoir stocker l'énergie électrique arrivant à ses bornes. De ce fait, il a été possible d'étudier la tension aux bornes du condensateur pendant un temps donné. Ces essais ont permis de fixer des paramètres de sollicitations optimums en compression sur la DMA pour la génération d'énergie électrique et également de comparer différentes étoffes textiles : deux tissus, 2D et 3D, ainsi qu'un tricot 2D. Le tricot 2D, par ses angles et courbures imposés aux multifilaments lors de la mise en forme de la structure, a des réponses en tension se rapprochant de la structure tissée 3D. Une énergie de 18,4 mJ/m<sup>2</sup> a été générée aux bornes du condensateur, grâce aux sollicitations par compression exercées sur le tissu 3D pendant 360 secondes. Cette énergie a été suffisante pour envoyer un signal électrique et ainsi, dans notre cas pour le test de la DEL. Finalement, une dernière étude a permis de mettre en évidence la nécessité de l'optimisation de la phase cristalline  $\beta$  pour accentuer l'effet piézoélectrique et la génération d'énergie.

Enfin, dans une volonté de développer un dispositif piézoélectrique complet, une technique de dépôt d'électrode a été proposée dans le but de s'affranchir des électrodes de cuivres planes. Pour se faire, des électrodes polymères chargées en nanotubes de carbone ont été imprimées directement à la surface des textiles 3D. Présentant une bonne adhésion aux multifilaments et

garantissant une bonne flexibilité du système piézoélectrique/électrodes, des électrodes 3D ont également été imprimées sur une semelle de chaussure, produite en tricot 100% PVDF. Testée dans des conditions réelles de course à pied, la semelle piézoélectrique a permis de générer une énergie de  $15 \,\mu$ J/m<sup>2</sup> aux bornes du condensateur. Malgré des électrodes imprimées ne rivalisant pas avec la conductivité des électrodes de cuivre, cette technique de dépôt permet d'utiliser le dispositif piézoélectrique dans d'autres modes de sollicitations.

Ces études réalisées au laboratoire GEMTEX ont permis de lever de nombreuses interrogations du consortium face aux textiles piézoélectriques et à la faisabilité du projet. Une partie non présentée dans ce mémoire s'est portée sur des essais de mesure de tension de sortie sur les étoffes textiles industrielles. Suite aux avancées apportées par ces travaux quant au choix des textiles, notre partenaire tisserand du projet, TDV Industries, a produit plusieurs échantillons de toile, de même pour la maille le partenaire Eminence a produit des échantillons de tricot correspondant à leur technique de production. Développés à partir de multifilaments 100% PVDF d'un titre de 240 dtex, produits par le CETI, ces échantillons ont été polarisés et caractérisés au laboratoire GEMTEX avec les conditions opératoires présentées dans ce chapitre. Malgré l'utilisation d'étoffes textiles plus fines, les sollicitations par compression permettent une tension de sortie satisfaisante pour la suite du projet.

# **Bibliographie D**

- [1] Chen X, Chen X, Taylor L W and Tsai L 2011 An overview on fabrication of threedimensional woven textile preforms for composites *Text. Res. J.* **81** 932–44
- [2] Kurbak A and Alpyildiz T 2009 Geometrical Models for Balanced Rib Knitted Fabrics Part II: Applications of  $1 \times 1$  Rib Model to Presser-Foot Knitted  $1 \times 1$  Rib, Interlock and Half Milano Rib *Text. Res. J.* **79** 495–505
- [3] Causa A and Netravali A 2008 *Characterization and measurement of textile fabric properties* (Woodhead Publishing Limited)
- [4] Rundqvist K, Nilsson E, Lund A, Sandsjö L and Hagström B 2014 Piezoelectric textile fibres in woven constructions *Ambience 1410i3m, Tampere, Finland*
- [5] Lund A, Rundqvist K, Nilsson E, Yu L, Hagström B and Müller C 2018 Energy harvesting textiles for a rainy day: woven piezoelectrics based on melt-spun PVDF micro fi bres with a conducting core *npj Flex. Electron.* 1–9
- [6] Nilsson E, Lund A, Jonasson C, Johansson C and Hagström B 2013 Poling and characterization of piezoelectric polymer fibers for use in textile sensors *Sensors Actuators A. Phys.* **201** 477–86
- [7] Wang T T and Von Seggern H 1983 High electric field poling of electroded poly(vinylidene fluoride) at room temperature *J. Appl. Phys.* **54** 4602–4
- [8] Siores E and Hadimani M L 2014 Piezoelectric polymer element and production method and apparatus therefor US 2014/0145562 A1
- [9] Hadimani M L, Vatansever Bayramol D, Sion N, Shah T, Qian L, Shi S and Siores E 2013 Continuous production of piezoelectric PVDF fibre for e-textile applications *Smart Mater. Struct.* 22 75017
- [10] Zhou Y, He J, Wang H, Qi K, Nan N, You X, Shao W, Wang L, Ding B and Cui S 2017 Highly sensitive, self-powered and wearable electronic skin based on pressuresensitive nanofiber woven fabric sensor *Sci. Rep.* **7** 1–9
- [11] Soin N, Shah T H, Anand S C, Geng J, Pornwannachai W, Mandal P, Reid D, Sharma S, Hadimani M L, Vatansever Bayramol D and Siores E 2014 Novel "3-D spacer" all fibre piezoelectric textiles for energy harvesting applications *Energy Environ. Sci.* 7 1670
- [12] Krajewski A S, Magniez K, Helmer R J N and Schrank V 2013 Piezoelectric force response of novel 2d textile based pvdf sensors *IEEE Sens. J.* **13** 4743–8
- [13] Matsouka D, Vassiliadis S, Prekas K, Vatansever Bayramol D, Soin N and Siores E 2016 On the Measurement of the Electrical Power Produced by Melt Spun Piezoelectric Textile Fibres J. Electron. Mater. 45 5112–26
- [14] Hashemi Sanatgar R, Campagne C and Nierstrasz V 2017 Investigation of the adhesion properties of direct 3D printing of polymers and nanocomposites on textiles: Effect of FDM printing process parameters *Appl. Surf. Sci.* 403 551–63

#### Chapitre D. Développement de structures textiles piézoélectriques

- [15] Crump S S 1992 Apparatus and method for creating three-dimensional objects *United States Pat.* US 005121329A
- [16] Bauhofer W and Kovacs J Z 2009 A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites *Compos. Sci. Technol.* **69** 1486–98
- [17] Wang L and Dang Z 2005 Carbon nanotube composites with high dielectric constant at low percolation threshold *Appl. Phys. Lett.* **87** 42903
- [18] Thostenson E T and Chou T W 2003 On the elastic properties of carbon nanotubebased composites: modelling and characterisation *J. Phys. D. Appl. Phys.* **36** 573–82
- [19] Yang K, Freeman C, Torah R, Beeby S and Tudor J 2014 Screen printed fabric electrode array for wearable functional electrical stimulation Sensors Actuators A. Phys. 213 108–15
- [20] Kim D H and Rogers J A 2008 Stretchable electronics: Materials strategies and devices *Adv. Mater.* **20** 4887–92
- [21] Leboeuf F 2006 Étude Biomécanique De La Course À Pied *EMC* 1–16

| Chapitre E. Filament piézoélectrique à l'échelle microscopique | 193 |
|--|-----|
| Préambule  |     |

| Partie 1. Structure tricomposante                               |     |
|---|-----|
| I. Principe et choix des polymères                              |     |
| II. Filage et étude des filaments multicomposants vierges       |     |
| II. 1. Filage et paramètres                                     | 198 |
| II. 2. Tension interfaciale des multicomposants                 |     |
| II. 2. 1. Étude filaments bicomposants                          | 199 |
| II. 2. 2. Étude filament tricomposante                          |     |
| II. 3. Propriétés des multicomposants vierges                   |     |
| II. 3. 1. Titre   |     |
| II. 3. 2. Contrainte mécanique                                  |     |
| II. 4. Conclusion études des filaments multicomposants vierges  |     |
| III. Filage et étude des multifilaments multicomposants chargés |     |
| III. 1. Filage filaments chargés                                |     |
| III. 2. Tension interfaciale des multicomposants                |     |
| III. 2. 1. Étude filaments bicomposants chargés                 |     |
| III. 3. Propriétés des multicomposants chargés                  |     |
| III. 3. 1. Titre  |     |
| III. 3. 2. Contrainte mécanique                                 |     |
| IV. Conclusion partie 1   |     |

| Partie | 2.    | Étude de la phase cristalline β du PVDF dans un filament bice        | omposant et |
|--------|-------|--|-------------|
| tricon | nposa | nt   |             |
| I.     | Gén   | éralités   |             |
| II.    | Étuo  | le phase cristalline $\beta$ du PVDF dans un filament multicomposant |             |
| II     | [. 1. | Filament tricomposant  |             |
| II     | [. 2. | Comparaison en fonction du placement                                 |             |
|        |       |  |             |
|        |       |  |             |

| Conclusion chapitre E |  |
|-----------------------|--|
| Bibliographie E       |  |

# Préambule

Le projet Autonotex a débuté sur un objectif commun : lancer sur le marché un textile innovant à base de fibres piézoélectriques pour la génération d'énergie électrique et l'autonomie du vêtement. Pour répondre à cette problématique, deux plans de développement du dispositif piézoélectrique ont été envisagés. Ces derniers se trouvent à des niveaux de TRL (Technological Readiness Level) différents, selon la maturité de l'innovation. La première stratégie macroscopique (TRL=6) a été décrite dans le Chapitre D. de ce mémoire, intitulé « Développement de structures textiles piézoélectriques 100 % PVDF ». La seconde stratégie est le développement d'une fibre composite intelligente associant des propriétés de piézoélectricité et de conductivité. Ce second plan est de TRL=2, soit la formulation du concept. En effet, la solution microscopique entend tirer parti de la technologie de filage de filaments tricomposants, à partir de la machine de filage multicomposants du CETI, pour développer une nouvelle génération de filament : l'âme et la couche externe constituées de polymères conducteurs d'électricité pouvant jouer le rôle d'électrodes et la couche intermédiaire constituée de PVDF optimisé en phases cristallines piézoélectriques, capables de générer de l'énergie électrique sous sollicitations mécaniques. Le schéma du filament ainsi décrit est proposé Figure E-1. La réalisation d'un tel filament composé de deux à trois couches différentes permet de réaliser une combinaison d'attribut à même de répondre à la fonction de générateur et conducteur d'électricité.



Figure E-1. Schéma du filament tricomposant piézoélectrique

Pour se faire, le plan de travail initial du projet s'articulait autour de différents lots, dont les premiers dédiés à la recherche et le développement des filaments piézoélectriques. Un premier groupe de travail constitué majoritairement de l'ENSAIT et de Canoë a travaillé sur la formulation des matériaux conducteurs à intégrer dans le filament tricomposant. Ces composites polymères conducteurs (CPC) jouant le rôle d'électrode sont développés à partir de nanocharges, permettant ainsi de conduire des courants électriques au sein même du filament. Le lot suivant a travaillé sur la conception du filament tricomposant à partir des CPC et du PVDF polymère aux propriétés piézoélectriques. L'optimisation du caractère piézoélectrique du PVDF reste une étape clé dans le développement de filament

multicomposant. Ces filaments ont été produits par voie fondue sur la machine de filage du CETI en partenariat avec l'ENSAIT.

Les enjeux majeurs initiaux pour une telle fibre sont d'optimiser la phase cristalline  $\beta$  aux propriétés piézoélectriques du PVDF, étudier les interfaces entre les polymères constituant le tricomposant dans le but de minimiser les formations de trous aux interfaces pouvant altérer les performances du filament piézoélectrique et enfin finaliser le développement de la fibre piézoélectrique (étape de polarisation).

Ce dernier chapitre présente alors les résultats obtenus et s'articule autour de deux parties. Dans un premier temps, l'étude des filaments multicomposants filés en voie fondue sera proposée. Enfin une partie sera dédiée à l'étude de l'optimisation de la fraction en phase piézoélectrique du PVDF au sein d'une fibre multicomposante.

Dans la suite de ce chapitre, les filaments multicomposants seront notés selon l'ordre suivant : gaine/centre/âme pour les tricomposants ou gaine/âme (cœur) pour les bicomposants.

# Partie 1. Structure tricomposante

# I. Principe et choix des polymères

Le tricomposant initialement envisagé est composé de trois polymères. Chaque couche du filament multicomposant a une fonction propre : deux phases composites polymères conducteurs (CPC) permettant de conduire l'électricité générée par le polymère piézoélectrique. La partie piézoélectrique est placée entre les deux CPC. Dans cette étude, la morphologie gaine/âme, illustrée Figure E-2, est privilégiée car elle permet d'isoler les deux CPC par le polymère piézoélectrique PVDF et ainsi capter plus facilement l'énergie électrique générée par le PVDF dû à la proximité des matériaux, tout en évitant les courts-circuits.



Figure E-2. Filament tricomposant gaine/centre/âme : PEHD/PVDF/PA12

De nombreux auteurs ont développé des filaments bicomposants dont la géométrie gaine/noyau permet de placer le matériau piézoélectrique en gaine. Le polymère conducteur utilisé dans ces procédés est chargé en NTC. Le polymère chargé utilisé principalement dans la littérature est le polypropylène (PP) [1–3]. Martins et *al.* [4] sont les premiers à proposer la co-extrusion d'un jonc tricomposant, dans lequel le PVDF est pris en sandwich entre deux couches de PP chargé. Néanmoins, la présence de trous important à la surface entre les différentes couches de polymère entraîne la diminution de la sensibilité des électrodes et de ce fait, une perte d'énergie.

À partir de ces premiers travaux, l'ENSAIT en partenariat avec Canoë a travaillé sur le choix des polymères utilisé comme CPC et l'optimisation de leur conductivité. La première étape pour le développement des compounds conducteurs électriques a été de sélectionner chaque polymère de la fibre tricomposante afin de permettre une bonne association des polymères chargés avec le PVDF placé au centre du tricomposant. Afin d'assurer une bonne interface entre les polymères de la fibre tricomposante, une étude basée sur les températures de cristallisation des matériaux utilisés a été réalisée. En effet, la température de cristallisation combinée à la position des polymères sont deux facteurs pouvant affecter la morphologie des filaments multicomposants.

Dans le cas d'un filament multicomposant gaine/âme, un polymère entoure un autre polymère dont les conditions de cristallisation sont différentes. Dans ce cas, la morphologie du filament

peut être affectée en fonction du positionnement et des contraintes des polymères lors du refroidissement. En effet, en sortie de filière, chaque polymère se solidifie par passage de l'état fondu à l'état solide, en fonction de leur transition thermique. La différence de température de cristallisation des composants mène à la solidification d'un matériau alors que le second n'a pas encore cristallisé. Par exemple, dans le cas du filage d'un bicomposant de polypropylène (PP) placé en gaine et du polyéthylène téréphtalate (PET) placé en âme en ratio massique 50/50 [5], le diamètre du filament varie selon la position des polymères en gaine/âme. En effet, le PET de par sa température de cristallisation plus élevée que celle du PP, se solidifie en premier en sortie de filière. Il y a création d'un ancrage mécanique entre les deux polymères lorsque le PP se solidifie par la suite. Les contraintes internes du PET augmentent lorsqu'il est placé en âme et le PP connait une relaxation des contraintes, permettant une bonne surface entre les polymères. Dans le cas inverse, lorsque le PET est placé en gaine, il se solidifie en premier mais le PP en âme connait une diminution de ses contraintes internes entraînant l'apparition de trous à la surface entre les deux polymères. Ces mêmes conclusions ont été apportées sur différentes associations de polymère de morphologie gaine/âme [6,7] et segmentée [8].

Après échange avec les partenaires, le polyamide 12 (PA12) sera utilisé en âme et le polyéthylène haute densité (PEHD) en gaine. Les températures de cristallisation des trois polymères sont répertoriées dans le Tableau E-1.

| 120°C 140°C 150°C | PEHD  | PVDF  | PA12  |  |
|-------------------|-------|-------|-------|--|
| 150 C 140 C 150 C | 130°C | 140°C | 150°C |  |

Tableau E-1. Températures de cristallisation des polymères composants le filament

Puis l'approche a consisté à formuler ces polymères de grade filable avec l'ajout de nanocharges : des nanotubes de carbone (NTC) ou du noir de carbone (CB) ou combinaisons des deux charges afin d'obtenir des CPC filables et conducteurs. Les compounds ont été réalisés par extrusion bivis co-rotatives à petite échelle à l'ENSAIT dans de nombreuses compositions et conditions de mise en œuvre. Finalement, l'ajout de charge à hauteur de 3 % de NTC a été retenu pour le PA12 et PEHD.

Ces mélanges ont été produits en plus grandes quantités chez Canoé afin de faire des essais de filage sur le pilote de filage semi-industriel du CETI. Les points clés de ce lot ont été d'optimiser les conditions de filages des compounds conducteurs dans l'objectif de développer des multifilaments présentant une tenue mécanique suffisamment bonne pour être ensuite être transformés en étoffe textile tissée ou tricotée, tout en conservant les propriétés de conduction électrique même après un étirage au moment du filage.

À partir de ces différentes combinaisons, soit les polymères chargés ou non, différents multifilaments ont été produits sur l'équipement de filage du CETI pour la production de filaments contenant les électrodes et le polymère piézoélectrique.

# II. Filage et étude des filaments multicomposants vierges

Dans un premier temps et afin d'étudier correctement les interfaces entre les différents polymères, les filaments multicomposants ont été réalisés à partir des polymères vierges, soit le PVDF, le PEHD et le PA12. Dans cette section, à la suite des paramètres de filage multicomposants, les études sur les différentes surfaces entre polymères au sein des filaments seront présentées et illustrées par des observations microscopiques.

#### II. 1. Filage et paramètres

Les filaments multicomposants sont produits au CETI par un procédé de filage en voie fondue, dont le principe est décrit dans le Chapitre B. I. 3) de ce mémoire. Suivant le même principe que le filage de monocomposant, les différents polymères sont fondus et convoyés séparément vers les filières par l'étape d'extrusion. La tête de filage composée de 36 trous d'un diamètre de 360 µm, permet la création de filaments multicomposants. Les multifilaments résultants sont étirés par passage autour de deux rouleaux ayant des vitesses de rotation et des températures de chauffes différentes. Le procédé de filage effectué au CETI est réalisé sur le pilote de filage développé par Hills Incorporation.

Les associations de polymères vierges produites et étudiées en bicomposant et tricomposant sont récapitulées dans le Tableau E-2.

| Filament monocomposant 100% | Filament bicomposant<br>Proportion 50/50 | Filament tricomposant<br>Proportion 25/50/25 |
|-----------------------------|--|--|
|                             |  |  |
| PEHD                        | PEHD/PVDF                                | PEHD/PVDF/PA12                               |
| PVDF                        | PVDF/PEHD-non filable                    | PA12/PVDF/PEHD                               |
| PA12                        | PVDF/PA12                                | -  |
|                             | PA12/PVDF                                | -  |

| Tableau E-2. Récapitulatif filaments multicomposants vierges | , mêmes paramètres de filage en sortie de filière, |
|--|--|
| $\lambda = 2,5$  |  |

Après de nombreux essais d'étirage, les filaments bicomposants comprenant du PA12 rompaient pour un étirage supérieur à 2,5. Dans le but de pouvoir comparer toutes les références de filament, le ratio d'étirage  $\lambda = 2,5$  a été fixé pour toutes les productions présentées dans cette partie de chapitre.

Lors du passage à travers les extrudeuses, les polymères s'écoulent individuellement selon des profils de températures présentés Tableau E-3 et adaptés à leur propriété rhéologique.

|      |        |        | Tempéra | tures (°C) |          |         |
|------|--------|--------|---------|------------|----------|---------|
|      | Zone 1 | Zone 2 | Zone 3  | Pompe      | Conduite | Filière |
| PEHD | 195    | 200    | 205     | 205        | 205      | 265     |
| PVDF | 220    | 235    | 255     | 255        | 265      | 265     |
| PA12 | 200    | 205    | 210     | 220        | 220      | 265     |

Tableau E-3. Profil de températures des zones d'extrusion

Les paramètres de filage fixés lors des essais réalisés au CETI et présentés Tableau E-4, permettent d'obtenir des multifilaments à titre constant de 330 dtex.

| Débit (g/min) | Vitesse R <sub>1</sub><br>(m/min) | Vitesse R <sub>2</sub><br>(m/min) | Vitesse R <sub>3</sub><br>(m/min) | Etirage R <sub>2</sub> /R <sub>1</sub> |
|---------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--|
| 0,6           | 547                               | 1370                              | 1380                              | 2,5                                    |

Tableau E-4. Paramètres de filage en voie fondue au CETI

#### II. 2. Tension interfaciale des multicomposants

#### II. 2. 1. Étude filaments bicomposants

L'étude de l'interface entre chaque couche de polymère est cruciale. En effet, les deux interfaces séparant les trois polymères doivent être les plus fortes possible afin d'augmenter la sensibilité des électrodes et conduire au mieux l'énergie électrique générée par le PVDF lors de sollicitations mécaniques. Il a été montré dans la littérature que les structures multicomposantes de type gaine/âme peuvent présenter des défauts à l'interface, qualifiés de trous ou cavités [4]. Cette variabilité de la géométrie et d'adhérence entre les couches peut poser problème dans le cas d'un filament multicouche. En effet les propriétés mécaniques des filaments multicomposants sont fonction de leur morphologie et de leur interface. Si l'interface entre deux polymères est mauvaise, cela entraînera une contrainte à la rupture basse. L'interface entre également en jeu dans le cas des filaments piézoélectriques. Les trous développés à la surface entre deux polymères peuvent créer des claquages lors de l'étape de polarisation. Il peut également y avoir une perte du signal piézoélectrique capté par les électrodes si ces dernières ne sont pas en contact direct avec le matériau générateur d'électricité.

Lorsque plusieurs composants polymères sont utilisés, l'étude de la tension interfaciale entre chaque couple de polymère doit être contrôlée afin de déterminer la compatibilité des associations. La tension interfaciale entre deux polymères est un paramètre important reliant les propriétés rhéologiques des matériaux aux propriétés de l'interface. La sélection des associations de polymères a un impact non négligeable sur la morphologie interfaciale et par conséquent sur les propriétés mécaniques finales.

À partir du test à la goutte par l'appareil Digidrop, dont le protocole est présenté dans le Chapitre B. II. 2) de ce mémoire, les valeurs d'énergies de surface ainsi que leurs composantes dispersives et polaires ont été mesurées à température ambiante. Elles sont présentées dans le Tableau E-5 pour chaque polymère, PEHD, PVDF et PA12, constituant le filament tricomposant.

|      | Énergie de surface<br>γ (mN/m) | Composante dispersive $\gamma^d$ (mN/m) | Composante polaire $\gamma^p$ (mN/m) |
|------|--------------------------------|---|--------------------------------------|
| PEHD | 36,82                          | 36,46                                   | 0,36                                 |
| PVDF | 32,14                          | 22,49                                   | 8,53                                 |
| PA12 | 37,05                          | 35,92                                   | 1,14                                 |

Tableau E-5. Énergie de surface et composantes des polymères vierges expérimentales à température ambiante

Les résultats sont en accord avec les données théoriques des énergies de surface de chaque polymère disponibles dans la littérature [9]. Ces valeurs d'énergie de surface mesurées permettent de calculer les tensions interfaciales entre les différentes associations (gaine/âme) de polymères, soit PEHD/PVDF et PVDF/PA12. Deux types de moyennes, harmonique (Équation E-1) et géométrique (Équation E-2) permettent de calculer les tensions interfaciales présentées dans le Tableau E-6.

$$\gamma_{A-B} = \gamma_A + \gamma_B - \frac{4\gamma_A^d \gamma_B^d}{\gamma_A^d + \gamma_B^d} - \frac{4\gamma_A^p \gamma_B^p}{\gamma_A^p + \gamma_B^p}$$

Équation E-1

$$\gamma_{A-B} = \gamma_A + \gamma_B - 2\sqrt{\gamma_A^d \gamma_B^d} - 2\sqrt{\gamma_A^p \gamma_B^p}$$

Équation E-2

Avec  $\gamma_{A-B}$  la tension interfaciale entre le polymère A et B,  $\gamma_A$  et  $\gamma_B$  les énergies de surface des polymères A et B, respectivement,  $\gamma^d$  la composante dispersive du polymère et enfin  $\gamma^p$  la composante polaire.

|                      | Tension interfaciale (mN/m) | Tension interfaciale (mN/m) |
|----------------------|-----------------------------|-----------------------------|
|                      | moyenne harmonique          | moyenne géométrique         |
| $\gamma_{PVDF-PA12}$ | 9,85                        | 6,11                        |
| <b>Y</b> pehd-pvdf   | 11,94                       | 8,18                        |

Tableau E-6. Tension interfaciale harmonique et géométrique des deux surfaces à température ambiante

La tension interfaciale du PEHD/PVDF est supérieure à celle du PVDF/PA12. Or, une faible tension interfaciale permet d'optimiser la surface de contact entre les phases. D'après ces résultats, il est plus probable de trouver des instabilités interfaciales à la surface PEHD/PVDF qu'entre le PVDF et le PA12. Ces instabilités interfaciales se développent dans la dernière partie de la filière, lorsque les différents polymères entrent en contact pour former la morphologie de filament multicomposant souhaitée. De ce fait, il serait plus réaliste de mesurer les énergies de surface et ses composantes à la température du filage [10], soit 265°C

et non à la température ambiante, comme il a été réalisé au Digidrop. Pour ce faire, un facteur correctif est proposé par Asai et *al.* [11] afin de déduire les grandeurs à la température de contact avec les polymères. Par calcul, les coefficients de température des trois polymères [10], présentés dans le Tableau E-7 ont permis de déterminer les valeurs d'énergies de surface à 265°C, la température de filage réalisé au CETI et également les valeurs des tensions interfaciales, par l'utilisation des Équation E-1 et Équation E-2, regroupées dans le Tableau E-8.

|      | Énergie de surface<br>(mN/m) | Composante<br>dispersive (mN/m) | Composante<br>polaire (mN/m) | Coefficient<br>température<br>(mN/m/K) |
|------|------------------------------|---------------------------------|------------------------------|--|
| PEHD | 22,86                        | 22,63                           | 0,23                         | -0,057                                 |
| PVDF | 17,93                        | 12,55                           | 5,38                         | -0,058                                 |
| PA12 | 21,13                        | 20,48                           | 0,65                         | -0,065                                 |

Tableau E-7. Énergie de surface, composantes et coefficient de température des polymères vierges à 265°C

Tableau E-8. Tension interfaciale harmonique et géométrique des deux surfaces à 265°C

|                      | Tension interfaciale (mN/m)<br>moyenne harmonique | Tension interfaciale (mN/m)<br>moyenne géométrique |
|----------------------|---|--|
| $\gamma_{PVDF-PA12}$ | 5,65  | 3,48   |
| <b>Y</b> PEHD-PVDF   | 7,64  | 5,02   |

Les tensions interfaciales calculées théoriquement pour une température de 265°C sont plus faibles qu'à température ambiante. Dans la même logique que les mesures réalisées à température ambiante, les tensions interfaciales du couple PVDF/PA12 sont plus faibles que celle du PEHD/PVDF. Ces résultats s'illustrent par les observations microscopiques transversales des filaments, réalisées grâce à un microscope électronique à balayage (MEB).



Figure E-3. Images MEB en coupe transversale de filament bicomposant PEHD/PVDF, gaine/âme

La Figure E-3 présente des images MEB d'une coupe transversale d'un filament bicomposant PEHD/PVDF. De nombreux trous sont présents à la surface entre les deux polymères. Dans le cas du PVDF/PA12, la surface de contact est beaucoup plus importante comme l'illustre la Figure E-4. Toutefois, les espaces vides visibles dans les images microscopiques peuvent être également causées par les actions de coupe lors de la préparation des échantillons. Malgré ce facteur à prendre en compte, les trous se formant à la surface des polymères révèlent tout de même le potentiel de striction plus important des couches PEHD/PVDF.



Figure E-4. Images MEB en coupe transversale de filament bicomposant PVDF/PA12, gaine/âme

#### II. 2. 2. Étude filament tricomposante

L'observation microscopique d'un filament tricomposant en coupe transversale permet principalement d'illustrer les défauts à la surface du PEHD placé en gaine et du PVDF au centre, comme présenté sur la Figure E-5. Sur les images MEB, la surface PVDF/PA12 est à peine perceptible, représentatif d'une forte interface entre les deux polymères.



Figure E-5. Images MEB en coupe transversale de filament tricomposant PEHD/PVDF/PA12, gaine/centre/âme

# II. 3. Propriétés des multicomposants vierges

Les propriétés physiques des multicomposants sont étudiées dans cette partie dans un premier temps pour vérifier la faisabilité de mise en œuvre de structures textiles à partir de ces filaments. De plus, l'objectif final étant la création d'une structure piézoélectrique, il est important de prendre en compte la capacité de déformation des filaments lorsqu'ils sont soumis à une force. Ces essais permettent également de comprendre la rupture lors du filage des bicomposants PVDF/PA12. Enfin, l'interface jouant un rôle crucial sur les propriétés mécaniques, il est important de mettre en relation les résultats apportés précédemment avec les courbes contraintes/déformations.

#### II. 3. 1. Titre

Les caractéristiques physiques des multicomposants telles que le titre, la section et le diamètre sont présentés dans le Tableau E-9. Ces mesures ont été réalisées sur Vibroscope, suivant le protocole décrit dans le Chapitre B. II. 5. 2) du mémoire. Les vitesses des rouleaux R1 et R2 étant fixées lors des différents filages, ces différentes caractéristiques sont donc comparables.

Tableau E-9. Moyenne caractéristiques physiques des filaments multicomposants

|                            | PEHD/PVDF              | PVDF/PA12              | PEHD/PVDF/PA12         |
|----------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Ratio                      | 50/50                  | 50/50                  | 25/50/25               |
| Titre (dtex)               | $4,44 \pm 0,32$        | $4{,}58\pm0{,}28$      | $5,\!48 \pm 0,\!63$    |
| Section (mm <sup>2</sup> ) | $0,00036 \pm 0,000026$ | $0,00033 \pm 0,000020$ | $0,00044 \pm 0,000050$ |
| Diamètre (mm)              | $0,0214 \pm 0,00076$   | $0,020 \pm 0,00063$    | $0,024 \pm 0,0013$     |

#### II. 3. 2. Contrainte mécanique

Les propriétés mécaniques sont mesurées en traction uni-axiale sur les filaments bicomposants et tricomposants vierges. Le protocole de traction réalisé sur l'appareil Zwick est proposé dans le Chapitre B. II. 6. 1) du mémoire. Les essais permettent de caractériser l'évolution des contraintes internes d'un filament en fonction de l'allongement lors d'une vitesse de déformation constante à température ambiante. Les caractéristiques des filaments suivantes ont été déterminées et comparées : module d'élasticité, contrainte à la rupture, contrainte à l'allongement et ténacité.

La Figure E-6 et le Tableau E-10 présentent les résultats des courbes contrainte/allongement des filaments monocomposants des trois polymères, PEHD, PA12 et PVDF. Pour les trois polymères, les courbes contrainte/allongement (Figure E-6) se divisent selon deux profils : une déformation élastique du matériau causée par la phase amorphe qui connait un module plus faible que celui de la phase cristalline [12] et enfin un phénomène de striction survenant à la suite du seuil d'écoulement et correspondant à une déformation hétérogène du matériau qui s'amorce par un défaut au niveau du filament. La rupture des filaments survient par l'endommagement de ces derniers.

Suivant l'étude du domaine élastique des graphes présentés en Figure E-6, le PEHD a un module d'élasticité faible comparativement au PVDF et PA12 dont la capacité à s'opposer à la déformation est plus importante. Néanmoins, la courbe contrainte/allongement du PEHD présente un allongement à la rupture important, 3,4 fois plus important que celui subit par le filament de PVDF et 4 fois pour le filament de PA12. Pour un allongement équivalent, le PA12 connait une contrainte à la rupture plus importante que le PVDF ainsi qu'une ténacité supérieure au PVDF et PEHD.



Figure E-6. Contrainte en fonction de l'allongement des filaments monocomposants vierges

Tableau E-10. Moyenne caractéristiques mécaniques des filaments monocomposants

|                                | PEHD             | PVDF             | PA12             |
|--------------------------------|------------------|------------------|------------------|
| Contrainte à la rupture (MPa)  | $131,7 \pm 23,1$ | $334,1 \pm 29,5$ | $465,9 \pm 60,3$ |
| Contrainte à l'allongement (%) | $239,4 \pm 51,2$ | $74,6 \pm 13,9$  | $60,5 \pm 11,4$  |
| Ténacité (cN/tex)              | $12,9 \pm 2,4$   | $20,5 \pm 1,7$   | $50,0\pm6,0$     |

La Figure E-7 et le Tableau E-11 représentent les valeurs de contraintes en fonction de l'allongement pour les filaments multicomposants vierges, PEHD/PVDF, PVDF/PA12 et PEHD/PVDF/PA12. Ces résultats sont comparés à la courbe contrainte/allongement d'un filament 100% PVDF, filé dans les mêmes conditions que les multicomposants et également à même ratio d'étirage. La courbe contrainte/déformation peut être également divisée en trois parties : le domaine élastique, le seuil d'écoulement et enfin le durcissement. L'allongement atteint est limité par la rupture du filament.

D'après les résultats en Figure E-7, le module d'élasticité du bicomposant PEHD/PVDF est similaire à celui du tricomposant PEHD/PVDF/PA12. Le bicomposant connait quant à lui un module d'élasticité similaire au monocomposant 100 % PVDF. L'allongement à la rupture est plus important dans les filaments multicomposants et particulièrement dans les filaments composés de PEHD, tels que le PEHD/PVDF et le tricomposant PEHD/PVDF/PA12.

Inversement, la contrainte à la rupture diminue dans le cas du tricomposant et du bicomposant composé de PEHD. Egalement selon ces résultats, le bicomposant PVDF/PA12 connait un allongement inférieur au filament PEHD/PVDF et également au tricomposant. Le PA12 est donc bien le polymère limitant en allongement. Ces résultats sont en accord avec les courbes contrainte/allongement des filaments monocomposants présentés Figure E-6.

La contrainte en fonction de l'allongement du filament tricomposant connait un résultat compris entre les deux résultats des filaments bicomposants, représentant l'association des différentes caractéristiques des bicomposants. Hypothétiquement, l'allongement plus important du tricomposant par rapport au PVDF/PA12, malgré la présence de PA12 dans les deux cas, est causé par la propriété d'élasticité du PEHD. La ténacité du tricomposant PEHD/PVDF/PA12 est comprise entre la ténacité du filament bicomposant PEHD/PVDF de 14 cN/tex et celle du PVDF/PA12 de 27,7 cN/tex.



Figure E-7. Contrainte en fonction de l'allongement des filaments multicomposants vierges

|                                | PEHD/PVDF        | PVDF/PA12        | PEHD/PVDF/PA12   |
|--------------------------------|------------------|------------------|------------------|
| Contrainte à la rupture (MPa)  | $164,9 \pm 10,4$ | $351,1 \pm 31,9$ | $254,4 \pm 32,6$ |
| Contrainte à l'allongement (%) | $164,2 \pm 14,8$ | $117,0 \pm 12,0$ | $184 \pm 16,5$   |
| Ténacité (cN/tex)              | $14,0\pm0,8$     | $27,7 \pm 2,3$   | $21,3 \pm 2,6$   |

Dans le but de valider l'ordre de placement des polymères au sein d'un filament tricomposant, les bicomposants inverses ont été produits (PVDF/PEHD et PA12/PVDF). L'étirage  $\lambda$ =2,5 n'a pas pu être atteint pour le filament PVDF/PEHD lors du filage en voie fondue. La Figure E-8 présente les courbes contrainte/allongement pour le bicomposant PVDF/PA12 et son inverse. Malgré une tendance similaire, le placement du PA12 en gaine diminue davantage l'allongement à la rupture du bicomposant.



Figure E-8. Contrainte en fonction de l'allongement des bicomposants PVDF/PA12 et PA12/PVDF vierges

# II. 4. Conclusion études des filaments multicomposants vierges

En somme, cette première étude sur les associations de polymères vierges a permis l'étude des compatibilités de chaque association de polymère, à savoir PEHD/PVDF et PVDF/PA12.

Les études de tension interfaciales ont démontré expérimentalement une meilleure surface entre le PA12 et le PVDF contrairement au PEHD et PVDF. Ces résultats ont été renforcés par des illustrations MEB, démontrant en effet des trous importants à la surface entre le PVDF et le PEHD. Malgré une faible interface entre le PVDF et le PEHD, illustrée par des trous à leur interface, les courbes mécaniques du bicomposant PEHD/PVDF présente des résultats en allongement supérieur au bicomposant PVDF/PA12. L'étude du bicomposant PVDF/PA12 inverse a présenté des résultats mécaniques plus faibles, renforçant en conséquence le choix de l'ordre des polymères.

Les essais mécaniques sur les filaments sont intéressants pour la suite du projet et la faisabilité de la mise en forme d'étoffe textile, mais également pour l'optimisation de la phase  $\beta$  du PVDF qui est obtenue, pour rappel, par étirage uniaxial. En effet, un des objectifs du choix et du placement des polymères était de prendre en compte la faisabilité de l'étirage des filaments tricomposants. Pour cela, les bicomposants PEHD/PVDF et PVDF/PA12 ont été étudiés séparément. Malgré des modules d'élasticité et une tendance similaires entre le monocomposant PVDF et le bicomposant PVDF/PA12, ce dernier se limite à un maximum d'étirage  $\lambda$ =2,5, alors que des essais de filage 100 % PVDF ont pu être réalisé jusqu'à  $\lambda$ =4. L'optimisation de la phase  $\beta$  peut donc être altérée dans les multicomposants par le PA12, polymère limitant l'allongement.

Ces différentes caractérisations mécaniques ne prennent pas en compte le phénomène de striction qui peut subvenir dans un filament multicomposant. En effet, bien que le PEHD ne

limite pas l'étirage et permette un taux d'étirage important lors du filage d'un bicomposant PEHD/PVDF, il est possible que le PVDF placé en âme soit endommagé. Un compromis entre l'optimisation de la phase  $\beta$ , qui dépend du taux d'étirage, et la bonne filabilité de chaque couche de polymères composant un filament multicomposant est nécessaire.

# III. Filage et étude des multifilaments multicomposants chargés

Suite aux différentes études menées par Canoë et l'ENSAIT, le PEHD et le PA12 ont été chargés avec 3 % de NTC afin d'être conducteurs et remplir le rôle d'électrodes dans le filament tricomposant. Par la même architecture que la sous-partie précédente, les surfaces et filaments ont été étudiés.

#### III. 1. Filage filaments chargés

Selon le même procédé de filage multicomposants, les différents bicomposants et tricomposants chargés produits au CETI sont présentés dans le Tableau E-12.



Tableau E-12. Récapitulatif filaments multicomposants chargés, mêmes paramètres de filage,  $\lambda = 2,5$ 

Afin d'être comparables aux précédentes références de filaments vierges, les mêmes paramètres de filage et de ratio d'étirage, à savoir  $\lambda = 2,5$ , sont utilisés. Seules les températures d'extrusion des polymères chargés varient. En effet, l'ajout de charge entraîne une augmentation de la viscosité du mélange [13], demandant de ce fait une augmentation de la température d'extrusion pour rendre le filage possible.

Tableau E-13. Profil de températures des zones d'extrusion

|      |        |        | Tempéra | tures (°C) |          |         |
|------|--------|--------|---------|------------|----------|---------|
|      | Zone 1 | Zone 2 | Zone 3  | Pompe      | Conduite | Filière |
| PEHD | 195    | 200    | 205     | 205        | 205      | 265     |
| PVDF | 220    | 235    | 255     | 255        | 265      | 265     |
| PA12 | 200    | 205    | 210     | 220        | 220      | 265     |

# III. 2. Tension interfaciale des multicomposants

#### III. 2. 1. Étude filaments bicomposants chargés

Afin de vérifier la compatibilité des associations de polymère, soient PEHD/PVDF et PVDF/PA12, lorsque le PEHD et le PA12 sont chargés en NTC, les énergies de surface des polymères ont été mesurées, Tableau E-14, suivant le protocole du test de la goutte posée.

Tableau E-14. Énergie de surface et composantes des polymères chargés expérimentales à température ambiante

|                | Énergie de surface | Composante dispersive | Composante polaire |
|----------------|--------------------|-----------------------|--------------------|
| PEHD + 3 % NTC | 39,32              | 38,77                 | 0,55               |
| PVDF           | 32,14              | 22,49                 | 8,53               |
| PA12 + 3 % NTC | 38,86              | 37,67                 | 1,19               |

Les valeurs d'énergie de surface mesurées expérimentalement ont augmenté légèrement avec l'ajout de 3 % de nanotubes de carbone dans le PA12 et le PEHD. L'énergie de surface du PEHD a augmenté de 2,5 mN/m et de 1,81 mN/m pour le PA12. Suivant les mêmes équations harmoniques (Équation E-1) et géométrique (Équation E-2), les tensions interfaciales entre le PVDF et les polymères chargés sont présentés Tableau E-15. La tension interfaciale  $\gamma_{PVDF-PA12}$  reste plus faible que  $\gamma_{PEHD-PVDF}$  apportant la même conclusion que pour les polymères vierges. L'interface entre le PVDF et le PA12 chargé est meilleure qu'entre le PVDF et le PEHD chargé.

Tableau E-15. Tension interfaciale harmonique et géométrique des deux surfaces à température ambiante

|                                 | Tension interfaciale (mN/m)<br>moyenne harmonique | Tension interfaciale (mN/m)<br>moyenne géométrique |
|---------------------------------|---|--|
| <b><i>Y</i></b> PVDF-PA12+3%NTC | 10,49   | 6,41   |
| <b>Υ</b> PEHD+3%NTC-PVDF        | 12,46   | 8,07   |

Ces résultats expérimentaux sont illustrés par des images MEB des filaments bicomposants chargés. La Figure E-9 présente deux images MEB du bicomposant PEHD+3%NTC/PVDF, comprenant le PVDF en cœur. Sachant que la tension interfaciale  $\gamma_{PEHD+3\%NTC-PVDF}$  est plus importante que la tension interfaciale  $\gamma_{PEHD-PVDF}$ , il serait plausible d'observer à l'interface entre le PEHD+NTC et le PVDF des imperfections encore plus importantes. De même que pour les images MEB du bicomposant vierge, le bicomposant chargé présenté Figure E-9, comporte des trous visibles à la surface entre les deux polymères. Cependant, sur les illustrations en microscopie, il est délicat de comparer et de conclure sur la taille des trous et la compatibilité entre le PVDF et le PEHD ou PEHD chargé.



Figure E-9. Images MEB en coupe transversale de filament bicomposant PEHD+3 % NTC/PVDF (50/50), gaine/âme

Malgré le fait que la tension interfaciale entre le PVDF et le PA12 chargé soit plus importante qu'entre le PVDF et le PA12 vierge, la surface entre les deux polymères est propre et ne possède pas de trous.



Figure E-10. Images MEB en coupe transversale de filament bicomposant PVDF/PA12+3% NTC (50/50), gaine/âme

# III. 3. Propriétés des multicomposants chargés

L'ajout de nanotubes de carbone au sein de la matrice polymère altère les propriétés mécaniques du polymère. L'étude des propriétés mécaniques des filaments multicomposants chargés est donc importante à prendre en compte pour la production d'étoffe textile.

#### III. 3. 1. Titre

Les mesures au Vibroscope ont permis de caractériser physiquement les multifilaments. Les différents paramètres sont présentés dans le Tableau E-16. Les vitesses des rouleaux R1 et R2 étant fixées lors des différents filages, les caractéristiques physiques des filaments multicomposants chargés sont similaires.

|                            | PEHD + 3% NTC /<br>PVDF    | PVDF/<br>PA12 + 3% NTC | PEHD + 3% NTC /<br>PVDF/<br>PA12 + 3% NTC |
|----------------------------|----------------------------|------------------------|---|
| Ratio                      | 50/50                      | 50/50                  | 25/50/25                                  |
| Titre (dtex)               | $4,72 \pm 1,00$            | $3,92 \pm 0,43$        | $4,22 \pm 0,62$                           |
| Section (mm <sup>2</sup> ) | $0,\!00035 \pm 0,\!000074$ | $0,00032 \pm 0,00003$  | $0,00034 \pm 0,00005$                     |
| Diamètre (mm)              | $0,021 \pm 0,0022$         | $0,020 \pm 0,0011$     | $0,028 \pm 0,0013$                        |

Tableau E-16. Moyenne caractéristiques physiques des filaments multicomposants chargés

#### III. 3. 2. Contrainte mécanique

La Figure E-11 présente les courbes contrainte/allongement des bicomposants et tricomposant chargés et un rappel des courbes mécaniques des bicomposants vierges.



Figure E-11. Contrainte en fonction de l'allongement des filaments bicomposants chargés

Contrairement aux filaments vierges, les courbes des filaments chargés ont la même tendance. En effet, les modules d'élasticité des filaments multicomposants sont similaires. Bien que l'ajout de NTC au PA12 a diminuer le module d'élasticité, les charges sont permis d'augmenter l'allongement à la rupture lorsque le polymère est placé en bicomposant avec le PVDF. Les NTC jouent un rôle de renfort ou d'un compatibilisant permettant de meilleures propriétés mécaniques des filaments [13], par le transfert de contraintes à l'interface entre le PVDF et le PA12. Les NTC permettent pour un même allongement d'augmenter la contrainte à la rupture du bicomposant PEHD/PVDF.

# **IV.** Conclusion partie 1

Cette première partie a été consacrée à l'étude des placements des polymères au sein du filament tricomposant. Suivant les résultats apportés par la littérature concernant les températures de cristallisation de filament multicouche, un premier choix a été de choisir le PEHD en gaine et le PA12 en âme. Afin de vérifier si ce placement est correct, les études des tensions interfaciales entre les couples de polymères et les propriétés mécaniques des différentes combinaisons de filaments ont été menées.

Dans un premier temps, les tensions interfaciales mesurées à la température de sortie de filière, démontrent une interface plus faible entre le PEHD et PVDF qu'entre le PVDF et le PA12. Cette même conclusion est apportée lorsque les polymères en gaine et en âme sont chargés de 3 % en NTC. Ces mesures ont été illustrées par des images MEB démontrant l'existence de trous à l'interface entre le PEHD et le PVDF.

A haute température, telle qu'est le cas en sortie de filière lorsque les polymères se rejoignent, la mobilité des chaînes de chaque polymère devient plus importante et favorise le phénomène d'interdiffusion, créant des liens physiques à l'interface de deux polymères [14]. Le placement des polymères influe alors grandement les propriétés mécaniques des filaments résultants. Néanmoins, bien que l'interface entre le PVDF et le PA12 soit forte, dans un filament bicomposant, le PA12 placé en âme et davantage en gaine, limite le ratio d'étirage applicable sur les multifilaments. Dans le bicomposant PEHD/PVDF, la propriété élastique du PEHD placé en gaine, permet un haut pourcentage d'allongement à la rupture.

Le filament tricomposant final étant chargé, des essais mécaniques des filaments bicomposants et tricomposants lorsque le PA12 et le PEHD sont chargés, ont été menés. Les NTC permettent ainsi d'augmenter le pourcentage d'allongement du bicomposant PVDF/PA12. Les résultats des tests mécaniques des différents filaments ont une tendance similaire dans le domaine élastique et à l'allongement à la rupture.

Selon ces différents résultats, le placement des polymères au sein du filament tricomposant a été maintenu.

# Partie 2. Étude de la phase cristalline β du PVDF dans un filament bicomposant et tricomposant

# I. Généralités

Les différents essais de filage en voie fondue menés au CETI sur un pilote multicomposant ont été étudiés afin de conclure sur un placement optimum des polymères jouant le rôle d'électrode au sein du filament. Le PEHD est ainsi placé en gaine et le PA12 en âme, tel qu'illustré Figure E-12. Dans le but d'étudier et de pouvoir comparer les bi- et tricomposants, le ratio d'étirage maximal a été fixé à  $\lambda$ =2,5. Ce ratio est en effet le maximum d'étirage que peut subir le bicomposant PVDF/PA12 dans les conditions de filage fixées.



Figure E-12. Filament tricomposant gaine/centre/âme : PEHD/PVDF/PA12

Pour rappel, l'optimisation de la phase  $\beta$  du PVDF, prérequis à l'obtention des propriétés piézoélectriques, est permise principalement par un étirage uniaxial. La fraction en phase  $\beta$  (F( $\beta$ )) optimale sur le pilote en voie fondue de l'ENSAIT est obtenue pour un étirage  $\lambda$ =5, quelque que soit la technique de caractérisation (FTIR, RMN, spectroscopie Raman). Bien que les deux pilotes de filage soient différents et que les paramètres soient fixés en fonction de chaque machine (débit, vitesses des rouleaux, etc.), la problématique d'optimisation de la phase cristalline  $\beta$  reste la même pour les filaments multicomposants. L'objectif, plus complexe à l'échelle du multicomposant, est alors d'optimiser la phase  $\beta$  du PVDF tout en garantissant le filage de filaments tricomposants.

Dans la suite de cette partie, la PVDF se trouvant principalement au centre ou en âme des filaments bi- et tricomposants, la spectroscopie Raman et la RMN ont été choisies comme techniques de caractérisation. En effet, la spectroscopie infrarouge en mode ATR permet d'étudier le matériau en surface, limitant de ce fait les résultats concernant le PVDF.

# II. Étude phase cristalline β du PVDF dans un filament multicomposant

#### II. 1. Filament tricomposant

L'étude en spectroscopie Raman a été réalisée dans l'épaisseur, soit la profondeur de pénétration du laser dans l'échantillon, permettant d'obtenir les spectres des différents polymères présents au sein du filament, quelles que soient leurs positions. Comme décrit dans le Chapitre B. II. 3. 2), le filament est placé de façon longitudinale sous le microscope de l'appareil Raman. Après déconvolution du spectre résultant, trois spectres sont proposés Figure E-13, représentant le spectre Raman du PVDF, PEHD et PA12.

Les images présentées Figure E-13 sont obtenues par étude cartographique des filaments en coupe transversale. Elles permettent principalement d'illustrer le placement des polymères au sein du filament multicomposant. Sur ces illustrations, le polymère correspondant au spectre Raman ressort en violet.



Figure E-13. Spectres Raman des trois polymères et illustration de leur placement dans le tricomposant ( $\lambda$ =2,5) observé par cartographie de la coupe transversale

Malgré l'étirage maximal fixé à  $\lambda$ =2,5 pour les comparaisons des différents bicomposants et tricomposants, une fois placé en âme dans un tricomposant, il a été possible d'étirer les multifilaments selon un ratio plus important,  $\lambda$ =3,5, et ce, même en présence du PA12 en âme. La Figure E-14 présente les spectres Raman du PVDF enregistrés pour les deux ratios d'étirage  $\lambda$ =2,5 et  $\lambda$ =3,5, dans la gamme spectrale allant de 760 à 860 cm<sup>-1</sup>. Deux bandes de

diffusion sont observables, l'une positionnée autour de 795 cm<sup>-1</sup>, représentant la phase cristalline  $\alpha$  du PVDF et l'autre autour de 840 cm<sup>-1</sup> représentant la phase cristalline  $\beta$ . Visuellement, pour un étirage  $\lambda$ =2,5, les intensités des pics caractéristiques des deux phases sont proches, se traduisant, lors de la mesure de l'aire sous les pics, par une fraction F( $\beta$ ) de 55 %. Pour un ratio d'étirage  $\lambda$ =3,5, le pic  $\alpha$  a largement diminué au profit du pic représentatif de la phase  $\beta$ . Cette transformation de phase par étirage permet d'obtenir une fraction en phase  $\beta$  de 82 %, calculée selon la même méthode et présentée Tableau E-17. Les taux de cristallinité ont été mesurés par DSC, selon le protocole présenté Chapitre B. II. 4).



Figure E-14. Spectres Raman des filaments tricomposants aux différents ratios d'étirage – Évolution des bandes caractéristiques des phases α et β

Tableau E-17. Tableau récapitulatif des résultats en spectroscopie Raman et DSC du PVDF placé dans les tricomposants

| Ratio étirage, λ                         | 2,5           | 3,5       |
|--|---------------|-----------|
| Fraction $\beta$ du PVDF, F( $\beta$ ) % | 55            | 82        |
| Taux cristallinité total, Xc %           | $38 \pm 2$ ,1 | 39 ± 1 ,6 |
| Taux de phase $\beta$ total, %           | 21            | 32        |

Compte tenu de la nécessité d'optimiser la phase  $\beta$  du PVDF pour le développement d'une fibre piézoélectrique, la possibilité d'étirer les filaments tricomposants avec un étirage  $\lambda$ =3,5, permet ainsi d'augmenter F( $\beta$ ) au sein du PVDF, de 27 % (entre  $\lambda$ =2,5 et  $\lambda$ =3,5), en conservant un taux de cristallinité équivalent.

Par comparaison, les analyses en spectroscopie Raman sur les monocomposants étirages  $\lambda=3$  et  $\lambda=4$  filés au laboratoire GEMTEX ont montré une fraction en phase  $\beta$  comprise entre 57 et 65 % pour un taux de cristallinité de 50 %. Bien que la fraction en phase  $\beta$  soit plus faible en

monocomposant le taux de cristallinité est plus important, permettant ainsi un taux de phase  $\beta$  total au sein du PVDF compris entre 29 % et 33 %, soit des résultats similaires pour le PVDF lorsqu'il est placé au centre d'un tri-composant  $\lambda$ =3,5. La transformation de phase  $\alpha \rightarrow \beta$  est plus importante dans le cas du tri-composant  $\lambda$ =3,5, toutefois la cristallisation du polymère est plus faible lorsqu'il se trouve dans cette configuration.

# II. 2. Comparaison en fonction du placement

La première partie de ce chapitre a notamment démontré l'influence du placement des polymères sur les propriétés mécaniques des filaments multicomposants. De ce fait, en fonction de son placement au sein du filament, il est possible que la structure cristalline du PVDF ne soit pas affectée de la même façon par l'étirage créé entre les deux rouleaux.

La structure cristalline du PVDF est étudiée afin de mettre en évidence l'influence du placement du polymère sur l'évolution de la phase cristalline  $\beta$ . Pour cela, les résultats des fractions F( $\beta$ ) du PVDF placé dans les filaments (mono-, bi- et tricomposant) répertoriés dans le Tableau E-18 sont analysés par spectroscopie Raman et comparés. Tous les filaments sont produits avec les mêmes paramètres (débit, vitesses des rouleaux, etc.) sur le pilote de filage multicomposants du CETI.

| Filament monocomposant<br>100% | Filament bicomposant<br>Proportion 50/50 | Filament tricomposant<br>Proportion 25/50/25 |  |
|--------------------------------|--|--|--|
|                                |  |  |  |
| PVDF                           | PEHD/PVDF                                | PEHD/PVDF/PA12                               |  |
| -                              | PVDF/PA12                                | -  |  |
| -                              | PVDF/PEHD non filable                    | -  |  |
|                                | PA12/PVDF                                | -  |  |

Tableau E-18. Filaments ( $\lambda$ =2,5) comparés en spectroscopie Raman

Les spectres Raman des différents filaments bornés entre 760 et 860 cm<sup>-1</sup> sont présentés sur la Figure E-15. Globalement, deux bandes d'absorption sont observables pour les différents spectres. Une première se situe autour de 795 cm<sup>-1</sup>, correspondant à la phase cristalline  $\alpha$  du PVDF. La seconde est placée autour de la longueur d'onde 840 cm<sup>-1</sup>, représentant la phase  $\beta$  du PVDF. Les différentes fractions en phase  $\beta$  sont calculées selon la méthode d'intégration des aires sous les pics caractéristiques. Les résultats obtenus sont présentés Tableau E-19.



Figure E-15. Spectres Raman des filaments mono et multicomposants  $\lambda$ =2,5 – Évolution des bandes caractéristiques des phases  $\alpha$  et  $\beta$ 

La première observation est la fraction  $F(\beta)$  plus importante du filament 100 % PVDF par rapport aux multicomposants. Le spectre du filament 100 % PVDF présente la plus faible intensité du pic caractéristique de la phase  $\alpha$  et la plus forte pour le pic caractéristique de la phase  $\beta$ . De ce fait, le ratio  $\beta/\alpha$  est important. Les résultats des fractions des deux bicomposants sont proches, présentant 68 % de F( $\beta$ ) pour le PEHD/PVDF et 65 % pour PVDF/PA12. Finalement, F( $\beta$ ) du tricomposant présente une différence de 20 % par rapport à la fraction de la phase dans un monocomposant. En effet, sur le spectre représentant le tricomposant, Figure E-15, visuellement, le pic caractéristique de la phase  $\alpha$  est important, pour un pic  $\beta$  faible, comparativement aux autres spectres. Ces différents résultats démontrent l'évolution de la fraction F( $\beta$ ) en fonction du placement et de l'architecture des filaments, comme illustré Figure E-16.

Tableau E-19. Tableau récapitulatif des résultats en spectroscopie Raman et DSC du PVDF placé dans les filaments mono et multicomposants

| Filaments                                   | PVDF     | PEHD/PVDF    | PVDF/PA12    | PEHD/PVDF/PA12 |
|---|----------|--------------|--------------|----------------|
| Fraction $\beta$ du PVDF,<br>F( $\beta$ ) % | 73       | 68           | 65           | 55             |
| Taux cristallinité total,<br>Xc %           | 55 ± 1,9 | $46 \pm 0,7$ | $42 \pm 1,4$ | $38 \pm 2,1$   |
| Taux phase β total au sein du PVDF, %       | 40       | 31           | 27           | 21             |


Figure E-16. Comparaison des taux de F(β) et de cristallinité du PVDF au sein des différentes combinaisons de filaments

Dans l'étude en spectroscopie Raman présentée Figure E-15, deux paramètres varient : dans les bicomposants, le PVDF est placé en cœur ou en gaine, en association avec des polymères différents. Afin de comparer l'évolution de la fraction en phase  $\beta$  du PVDF en fonction de son placement au sein d'un filament multicomposant, l'étude du bicomposant inverse, PA12/PVDF, avec le PVDF en cœur, est menée par spectroscopie Raman. Pour rappel, la température de cristallisation du PA12 est de 150°C et celle du PVDF de 140°C, Tableau E-1. A ce titre, en sortie de filière, le PA12 se cristallise en premier, quelle que soit sa position au sein du filament. Le Tableau E-20 présente les résultats des fractions F( $\beta$ ) en fonction du taux de cristallinité total Xc au sein du PVDF, dans les bicomposants PVDF/PA12 (direct) et PA12/PVDF (inverse). La fraction en phase  $\beta$  reste stable quel que soit le placement du PVDF au sein du filament bicomposant. Néanmoins, la cinétique de cristallisation des polymères étant fonction également du placement des deux composants, le taux de cristallinité total du PVDF diminue lorsque celui-ci est placé en cœur. En effet, le PVDF est contraint par le PA12 cristallisé en premier en sortie de filière. Le taux de phase  $\beta$  total au sein du PVDF varie alors légèrement, de 27 % à 24 % pour le bicomposant PA12/PVDF.

Tableau E-20. Tableau récapitulatif des résultats en spectroscopie Raman et DSC du PVDF placé dans les filaments bicomposants  $\lambda$ =2,5

| Filaments                                   | PVDF/PA12    | PA12/PVDF    |
|---|--------------|--------------|
| Fraction $\beta$ du PVDF, F( $\beta$ ) %    | 65           | 66           |
| Taux cristallinité total, Xc %              | $42 \pm 1,4$ | $37 \pm 0,9$ |
| Taux phase $\beta$ total au sein du PVDF, % | 27           | 24           |

Dans le but d'étudier plus précisément la fraction  $F(\beta)$  au sein des bicomposants PVDF/PA12 et PEHD/PVDF, ces derniers ont également été analysés par RMN (Fluor <sup>19</sup>F), technique présentée dans le Chapitre B. II. 3. 3) de ce mémoire. Les deux spectres résultants, Figure

#### Chapitre E. Filament piézoélectrique à l'échelle microscopique

E-17 et Figure E-18, ont été déconvolués afin d'améliorer la précision de l'étude des phases cristallines, représentées dans les deux spectres par deux pics caractéristiques des phases  $\alpha$  et  $\beta$ .



Figure E-17. Spectre RMN déconvolué du PVDF dans le filament bicomposant PEHD/PVDF λ=2,5



Figure E-18. Spectre RMN déconvolué du PVDF dans le filament bicomposant PVDF/PA12 λ=2,5

#### Chapitre E. Filament piézoélectrique à l'échelle microscopique

| Filaments                                   | PEHD/PVDF | PVDF/PA12 |
|---|-----------|-----------|
| Fraction $\beta$ du PVDF, F( $\beta$ ) %    | 50        | 78        |
| Taux cristallinité total, Xc %              | 48        | 45        |
| Taux phase $\beta$ total au sein du PVDF, % | 24        | 35        |

Tableau E-21. Tableau récapitulatif des résultats RMN du PVDF placé dans les deux bicomposants

La déconvolution a permis de mettre en évidence la phase amorphe (bande verte sur les spectres) et les phases cristallines. Par la méthode d'intégration des pics, le Tableau E-21 présente les résultats des fractions  $F(\beta)$  et du taux de cristallinité total, soit la somme des phases cristallines  $\alpha$  et  $\beta$ . Contrairement aux résultats apportés par l'étude en spectroscopie Raman sans déconvolution, cette dernière appliquée aux spectres RMN permet de différencier correctement les phases amorphes et cristallines et de prendre en compte de ce fait exclusivement les pics caractéristiques des phases  $\alpha$  et  $\beta$ . Selon cette étude, la fraction  $F(\beta)$  du bicomposant PEHD/PVDF est inférieure à celle du PVDF/PA12, de 28 %. Une large différence non observée par l'étude des spectres Raman.

Ces observations apportent des précisions sur le rôle des zones interfaciales entre les polymères. En effet, le PEHD connait un allongement important mais une interface mauvaise avec le PVDF, calculée et illustrée précédemment. Bien qu'un même ratio d'étirage soit appliqué sur le filament, la faible interface entre les deux polymères et la présence de trous réduit le transfert de contrainte du PEHD au PVDF lors de l'étape d'étirage entre les deux rouleaux. Dans le cas du bicomposant PEHD/PVDF, le PVDF placé en âme ne connait donc pas un ratio d'étirage  $\lambda$ =2,5. Pour le bicomposant PVDF/PA12, le PVDF étant placé en gaine, il subit l'étirage imposé par le pilote de filage.

### **Conclusion chapitre E**

L'objectif de ce chapitre a été de miniaturiser le dispositif matériau piézoélectrique/électrodes, dans un filament multicomposant. Pour cela, la morphologie tricomposante gaine/centre/âme a été retenue avec le PVDF, polymère piézoélectrique, placé au centre de deux polymères jouant le rôle d'électrodes.

Une première problématique s'est posée quant au choix des polymères placés en âme et en gaine, qui seront par la suite chargés en nanotubes de carbone (NTC) pour la conductivité électrique. En effet, l'interface entre chaque association de polymères doit être optimisée pour permettre, dans un premier temps, le transfert de contrainte lors de sollicitation mécanique, et dans un second temps, une bonne sensibilité des électrodes lors de la génération d'énergie piézoélectrique. A partir des températures de cristallisation de chaque polymère, le choix a été porté sur le PEHD en gaine et le PA12 en âme. De ce fait, en sortie de filière, lorsque les trois polymères à l'état fondu entrent en contact, le premier polymère à se solidifier sera le PA12 évitant alors le phénomène de relaxation des polymères placés au cœur du filament tricomposant. L'interface entre chaque combinaison de polymère a donc été étudiée, mettant en avant une tension interfaciale plus faible entre le PEHD et le PVDF qu'entre le PVDF et le PA12. Cette conclusion a été illustrée par des images MEB démontrant l'existence de trous à l'interface entre le PEHD.

Par la suite, différentes combinaisons de filaments bicomposants et tricomposants vierges et chargés ont été produits et testés pour comparaison en sollicitation par traction mécanique. Contrairement aux résultats attendus suite à l'étude des interfaces, les courbes contrainte/allongement démontrent que le PA12 placé dans un bicomposant limite l'allongement du filament, contrairement au PEHD permettant, du fait de sa propriété élastique, un allongement important des filaments. Néanmoins, le taux d'étirage maximal que peut subir un bicomposant PEHD/PVDF ne signifie pas que le PVDF placé en âme ne subit pas des phénomènes de strictions. Un compromis est donc à prendre en compte entre un ratio d'étirage permettant la transformation des phases  $\alpha \rightarrow \beta$  pour le PVDF et également la bonne filabilité du multicomposant.

Une seconde partie s'est portée sur l'étude de l'évolution de la phase cristalline  $\beta$  du PVDF, lorsque ce dernier est placé dans un filament monocomposant, bicomposant et tricomposant. Les études menées par spectroscopie Raman et RMN ont démontré une diminution de 20 % de la fraction en phase  $\beta$  entre un filament 100 % PVDF étiré selon un ratio  $\lambda = 2,5$  et un tricomposant PEHD/PVDF/PA12 ( $\lambda = 2,5$ ). Cette diminution importante est causée principalement par l'interface entre le PEHD et le PVDF composée de trous, ne permettant pas un bon transfert des contraintes liées à l'étirage uni-axial. Un étirage maximal  $\lambda = 3,5$  du tricomposant a été filé sur le pilote de filage du CETI, permettant ainsi une fraction en phase  $\beta$ totale au sein du PVDF de 32 %, contre 21 % pour un étirage  $\lambda = 2,5$ .

Malgré les avancées et études menées sur le développement du filament multicomposant, le temps imparti pour les premiers lots du projet (développement de la fibre piézoélectrique),

nous a contraints à nous réorienter et développer plus rapidement la solution macroscopique, qui a été présentée dans le Chapitre D. de ce mémoire. En effet, la complexité des mises en œuvre des étapes suivantes, telles que la polarisation et la connexion des électrodes, ont paralysé les avancées des résultats destinés au filament tricomposant.

#### **Bibliographie E**

- [1] Ferreira A, Costa P, Carvalho H, Nobrega J M, Sencadas V and Lanceros-méndez S 2011 Extrusion of poly(vinylidene fluoride) filaments: Effect of the processing conditions and conductive inner core on the electroactive phase content and mechanical properties *J. Polym. Res.* **18** 1653–8
- [2] Lund A and Hagström B 2010 Melt Spinning of b-Phase Poly(vinylidene fluoride) Yarns With and Without a Conductive Core J. Appl. Polym. Sci. **120** 1080–9
- [3] Glauß B, Steinmann W, Walter S, Beckers M, Seide G, Gries T and Roth G 2013 Spinnability and characteristics of polyvinylidene fluoride (PVDF)-based bicomponent fibers with a carbon nanotube (CNT) modified polypropylene core for piezoelectric applications *Materials* (*Basel*). **6** 2642–61
- [4] Martins R S, Gonçalves R, Azevedo T, Rocha J G, Nõbrega J M, Carvalho H and Lanceros-méndez S 2014 Piezoelectric coaxial filaments produced by coextrusion of poly(vinylidene fluoride) and electrically conductive inner and outer layers J. Appl. Polym. Sci. 131 8749–60
- [5] Kikutani T, Radhakrishnan J, Ariwara S, Takaku A, Okui N, Jin X, Niwa F and Kudo Y 1996 High-speed Melt Spinning of Bicomponent Fibers : Mechanism of Fiber Structure Development in Poly (ethylene terephthalate)/ Polypropylene System J. Appl. Polym. Sci. 1913–24
- [6] Houis S, Schmid M and Lübben J 2013 New Functional Bicomponent Fibers with Core/Sheath-Configuration Using Poly(phenylene sulfide) and Poly(ethylene terephtalate) *Polym. Polym. Compos.* **21** 449–56
- [7] Arvidson S, Wong K, Gorga R and Khan S 2012 Structure, molecular orientation, and resultant mechanical properties in core/ sheath poly(lactic acid)/polypropylene composites *Polymer (Guildf)*. **53** 791–800
- [8] Ayad E, Cayla A, Rault F, Gonthier A, LeBlan T, Campagne C and Devaux E 2016 Influence of Rheological and Thermal Properties of Polymers During Melt Spinning on Bicomponent Fiber Morphology J. Mater. Eng. Perform. 25 3296–302
- [9] Mark J E 1999 Polymer Data Handbook
- [10] Van Krevelen D W and Te Nijenhuis K 2009 Properties of Polymers
- [11] Asai S, Sakata K, Sumita M and Miyasaka K 1992 Effect of Interfacial Free Energy on the Heterogeneous Distribution of Oxidized Carbon Black in Polymer Blends *Polym. J.* 24 415–20
- [12] Knauert S T, Douglas J F and Starr F W 2007 The effect of nanoparticle shape on polymer-nanocomposite rheology and tensile strength J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys. 45 1882–97
- [13] Bal S and Samal S 2007 Carbon nanotube reinforced polymer composites—A state of the art *Bull. Mater. Sci.* **30** 379–86
- [14] Jarrousse G, Creton C and Liliane L 2002 Adhésion des polymères et mobilité de

surface

## **Conclusion générale**

L'ensemble des travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés dans le cadre du projet Autonotex au sein du laboratoire GEMTEX (GEnie et Matériaux TEXtiles) avant pour seule et unique tutelle l'ENSAIT (Ecole Nationale Supérieure des Arts et Industries Textiles). Ce projet, soutenu par l'Etat et financé par la BPI France (Banque Publique d'Investissement) dans le cadre des appels à projets PIAVE (Projet Industriel D'AVEnir), rassemble treize partenaires français autour d'une vision commune, à savoir le développement de textiles connectés autonomes en énergie. Les produits développés sont en lien avec les utilisateurs finaux présents dans le consortium. Il s'agit donc de monitorer des draps médicaux et des sous-vêtements professionnels, à l'aide de capteurs spécifiques placés aux endroits stratégiques sur le textile. Une des clés du projet réside dans l'intégration de filaments piézoélectriques au textile afin de permettre la génération d'énergie électrique lors de sollicitations mécaniques, issus par exemple des mouvements du patient ou du porteur du vêtement professionnel. Différents lots de travail ont été programmés tout au long du projet : développement de filaments dont la réponse piézoélectrique a été optimisée, conception de prototypes textiles intégrant ces filaments, développement et intégration des composants électroniques, électroniques embarquées, capteurs et connexions et enfin traitement du signal et mise au point informatique de l'application.

Le laboratoire GEMTEX a travaillé sur plusieurs projets antérieurs concernant le filage en voie fondue et la mise en œuvre de nouveaux textiles (multi)fonctionnels. Ce sujet de thèse s'inscrivait de ce fait en amont du projet Autonotex et avait pour objectif de développer un filament ou une structure textile piézoélectrique pouvant répondre à la demande énergétique des capteurs.

Le premier objectif du travail, présenté dans le Chapitre C. , a été d'optimiser le caractère piézoélectrique du polyfluorure de vinylidène (PVDF), polymère connu depuis 1969 pour cette propriété. La piézoélectricité du PVDF est permise par l'orientation des lamelles cristallines dans une même direction et l'alignement des molécules de fluor et celle d'hydrogène des macromolécules. La conformation moléculaire du polymère permettant cette phase cristalline est appelée la phase  $\beta$ . L'Etat de l'Art (Chapitre A. ) a montré les différentes méthodes d'obtention de la phase  $\beta$ , étudiées depuis de nombreuses années. La principale est l'étirage uni-axial de la phase  $\alpha$ . Lors de la mise en œuvre des multifilaments par filage en voie fondue au laboratoire GEMTEX, l'étirage uni-axial est alors appliqué en variant la vitesse des rouleaux d'alimentation et d'étirage. L'optimisation de la phase  $\beta$ , au détriment de la phase  $\alpha$ , lors de l'augmentation du taux d'étirage a été redémontrée et confirmée par la corrélation de trois techniques d'analyse de structure cristalline, à savoir la spectroscopie infrarouge, Raman et RMN, combinées à des mesures DSC. Le taux d'étirage optimal pour la fraction en phase  $\beta$  a été obtenu pour  $\lambda = 5$  sur le pilote de filage du GEMTEX.

#### Conclusion générale

De manière à analyser plus précisément l'évolution de la phase  $\beta$  sur pilote de filage en voie fondue, une étude complémentaire permise par spectroscopie Raman a été menée directement sur la ligne de filage (de la sortie de filière jusqu'au bobinoire). Les spectres Raman obtenus par le déplacement du laser aux différents endroits de la ligne, ont permis de mettre en évidence l'impact des vitesses et donc de l'étirage créé entre les deux rouleaux. Avant cette étape, la phase  $\alpha$  reste largement prédominante au sein de la structure cristalline du polymère.

Des multifilaments optimisés en phase  $\beta$  ( $\lambda = 5$ ) ont été produits pour la production d'étoffes textiles (Chapitre D. ). Afin d'étudier à la fois la faisabilité de la génération de piézoélectricité sur tissu (draps médicaux) et tricot (sous-vêtements), des tissus 2D et 3D ainsi que des tricots 2D ont été réalisés. Une étape de polarisation indispensable est effectuée pour accentuer le caractère piézoélectrique du PVDF par l'alignement des dipôles. En tenant compte de la structure poreuse et non plane d'une étoffe textile, un protocole d'essai a été mis au point permettant de mesurer les tensions de sortie générées par un textile piézoélectrique lors de sollicitations en compression, générées par l'appareil DMA (Dynamic Mechanical Analysis). La comparaison des tissus 2D et 3D a mis en évidence le rôle de la déformation des multifilaments lors des sollicitations. Cette déformation est plus importante dans une structure tissée 3D permettant de ce fait une optimisation de la tension de sortie. De manière à pouvoir alimenter un dispositif électrique, l'énergie piézoélectrique résultante a été cumulée par l'association d'un condensateur. Une énergie maximale de 10,4 mJ/m<sup>2</sup> a ainsi été générée en deux minutes lors de la sollicitation par compression d'un tissu 3D, sous une fréquence de 73,5 Hz et une force de 10 N.

Une solution a été apportée à l'un des verrous principaux pour l'intégration du dispositif piézoélectrique à un vêtement, soit l'ajout d'électrodes répondant aux critères d'un textile. D'après l'état de l'art (Chapitre A. ), de nombreuses méthodes ont été testées. Nous en avons choisi une consistant à imprimer les électrodes par impression 3D directement à la surface des textiles. Pour cela, des joncs conducteurs ont été produits par extrusion à partir d'élastomère, PVDF et nanotubes de carbone (NTC). Les électrodes imprimées au recto et au verso des textiles ont permis de garder une bonne flexibilité du dispositif et ainsi garantir le transfert des sollicitations mécaniques des électrodes aux filaments, pour l'effet piézoélectrique. Bien que la conductivité des électrodes imprimées (27 S/m) soit moindre que la conductivité du cuivre, les résultats apportés en compression sont prometteurs. Un prototype de semelle en tricot et électrodes 3D a été développé et testé en condition d'usage. Cette nouvelle méthode d'ajout d'électrode s'ajoute aux possibilités envisagées par le consortium pour la suite du projet.

Enfin, le dispositif matériau piézoélectrique en association avec des électrodes a été réalisé à l'échelle microscopique. Un filament tricomposant où le PVDF est pris en sandwich entre deux composites polymères conducteurs (CPC) jouant le rôle d'électrode, a été produit sur pilote de filage en voie fondue multicomposant. Pour cette stratégie, le cahier des charges demandait une forte conductivité des polymères conducteurs et une morphologie adaptée du tricomposant, soit une forte interface entre les polymères dans le but de permettre les transferts de contraintes d'un polymère à un autre et également maximiser la sensibilité des électrodes. Le choix des polymères conducteurs et leur placement au sein du filament tricomposant a été fait en fonction de leur température de cristallisation. A ce titre, le PEHD

#### Conclusion générale

chargé en nanotubes de carbone (NTC) a été choisi comme polymère en gaine et le PA12 chargé en NTC en cœur. Les compounds de polymères et NTC ont été développés lors d'un projet de fin d'étude au laboratoire GEMTEX, en association avec la Plateforme Canoë et le CETI. Par la suite, les interfaces entre chaque association de polymère ont été étudiées, mettant en évidence la faible interface entre le PEHD et le PVDF illustrée par la présence de trous à l'interface, observés par microscopie électronique à balayage (MEB). Malgré les interfaces, un étirage maximal  $\lambda = 3,5$  a pu être appliqué aux multifilaments lors du filage, permettant de ce fait un taux de phase  $\beta$  total de 32 % au sein du PVDF.

Malgré de nombreux verrous levés lors du développement de cette fibre piézoélectrique, l'étape clé qu'est la connexion des deux électrodes pour les étapes de polarisation et de conduction d'électricité reste fortement problématique. En effet, cette étape demanderait de connecter séparément les couches de chaque filament, d'un diamètre de 20 µm, composant le multifilament. Une solution envisageable serait le filage d'un seul filament tricomposant permettant d'obtenir un diamètre de filament plus important.

A l'heure actuelle, le plan microscopique a été abandonné pour la suite du projet et les différents points d'avancée se consacrent au plan macroscopique, soit le développement d'un textile piézoélectrique et l'ajout d'électrodes en surface. Finalement, au GEMTEX, nous avons développé des prototypes de textiles piézoélectriques à l'échelle laboratoire. La faisabilité de la génération d'énergie électrique par sollicitations mécaniques d'étoffes textiles a été validée et une nouvelle méthode d'ajout d'électrode a été proposée à l'ensemble du consortium. Bien que l'étape de production des tissus sur métiers industriels ait été lancée, la problématique de l'ajout de l'électrode reste toujours en suspens entre les partenaires universitaires et industriels. En effet, pour un tel projet, chaque étape de réalisation du dispositif piézoélectrique doit être pensée à l'échelle industrielle, nous confrontant dans la plupart des cas à de nouvelles problématiques. Des solutions restent encore à apporter aux textiles avant la mise en place de la connectique, telles que l'ajout d'une couche supplémentaire pour isoler le système piézoélectrique.

## Communications

<u>Talbourdet A</u>, Rault F, Cayla A, Cochrane C, Devaux E, Gonthier A, Lemort G and Campagne C. *Piezoelectric melt spun mono or tri-component poly(vilylidene fluoride) fibres for energy scavenging*. E-MRS The European Materials Research Society, 22 au 24-05-17, Strasbourg, France (presentation orale)

<u>Talbourdet A</u>, Rault F, Cayla A, Cochrane C, Devaux E, Gonthier A, Lemort G and Campagne C. *Development of mono-component and tri-component fibers 100 % polymer based piezoelectric PVDF to harvest energy*. AUTEX World Textile Conference, 29 au 31-05-17, Corfu, Grèce (presentation orale)

<u>Talbourdet A</u>, Rault F, Cayla A, Cochrane C, Devaux E, Lemort G and Campagne C. *New piezoelectric fibers 100 % polymer to harvest energy.* Dornbirn GFC Global Fiber Congress, 13 au 15-09-17, Dornbirn, Autriche (présentation orale)

<u>Talbourdet A</u>, Rault F, Cochrane C, Devaux E, Lemort G and Campagne C. *Micro and macroscopic piezoelectric structure for energy harvesting based on PVDF fibres.* The Fiber Society Conference, 8 au 10-11-17, Atlanta, Etats-Unis (presentation orale)

<u>Talbourdet A</u>, Rault F, Cochrane C, Devaux E, Lemort G and Campagne C. *Micro and macroscopic piezoelectric structure for energy harvesting based on PVDF fibres*. The Fiber Society Conference, 8 au 10-11-17, Atlanta, Etats-Unis (presentation orale)

<u>Talbourdet A</u>, Cochrane C, Rault F, Lemort G, Devaux E and Campagne C. 2 *Strategies for the production of energy harvesting textile structures based on PVDF piezoelectric fibres.* FTC Functional Textiles & Clothing Conference, 9 au 11-02-18, Dehli, Inde (presentation orale)

<u>Talbourdet A</u>, Chapron D, Bourson D, Cochrane C, Rault F, Lemort G, Devaux E and Campagne C. *Etude Raman in-situ sur pilote de filage en voie fondue*. GFSV Groupe Français de Spectroscopie Vibrationnelle, 16 au 17-05-18, Le Ventron, France (presentation orale)

## **Publications**

Talbourdet A, Rault F, Cayla A, Cochrane C, Devaux E, Gonthier A, Lemort G and Campagne C 2017 Development of mono-component and tri-component fibres 100% polymer based piezoelectric PVDF to harvest energy *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **254** 

Talbourdet A, Rault F, Lemort G, Cochrane C, Devaux E and Campagne C 2018 3D Interlock design 100% PVDF piezoelectric to improve energy harvesting *Smart Mater. Struct.* **27** 75010

## Structures textiles piézoélectriques à base de PVDF pour la conversion d'énergie mécanique en énergie électrique

**Résumé** - Cette étude s'inscrit dans le cadre du projet Autonotex et vise à développer un textile connecté et autonome en énergie. Le textile permettra de monitorer des draps médicaux et des sous-vêtements professionnels. Le principal objectif est de s'affranchir des batteries traditionnelles dans les smart textiles et développer un textile qui utilisera les mouvements du corps humain comme source d'énergie pour alimenter les capteurs placés aux endroits stratégiques sur les vêtements. Pour relever ce challenge, le projet Autonotex s'est basé sur le développement de nouvelles fibres piézoélectriques. Ces matériaux permettent de générer un fort potentiel électrique lorsqu'ils sont soumis à des sollicitations mécaniques. Dans un contexte lié au textile, le polymère polyfluorure de vinylidène (PVDF) a été utilisé pour la production de multi-filaments par procédé de filage en voie fondue. En effet, ce polymère est connu pour son caractère piézoélectrique lorsqu'il se trouve dans une certaine conformation cristalline et plus particulièrement sous la phase  $\beta$ . Le premier enjeu du sujet de thèse est donc d'optimiser cette phase lors du procédé de production des filaments. Par la suite, deux stratégies ont été envisagées. Dans un premier cas, les filaments 100 % PVDF sont utilisés pour la fabrication d'étoffes textiles (tissées ou tricotées) qui une fois instrumentées par des électrodes permettent de générer une tension de sortie électrique. Un premier prototype d'une étoffe piézoélectrique couplée à des électrodes imprimées en 3D a permis de vérifier la faisabilité du dispositif. La seconde stratégie a été de développer un filament tri-composant, formé par le polymère piézoélectrique et par deux couches de composites polymères conducteurs (CPC) jouant le rôle d'électrodes. Bien que prometteuse et innovante, cette seconde méthode à l'échelle microscopique rencontre des problèmes de procédé et de rendement, demandant de ce fait la continuité de l'étude.

# Piezoelectric textile structures based on PVDF for energy conversion : from mechanical to electrical energy

Abstract - This study is part of the Autonotex project and aims to develop a connected and autonomous energy textile. The textile is intended for the manufacture of medical sheets monitoring patients and professional underwear. The main objective is to overcome the traditional batteries in smart textiles and develop a textile that will use the movements of the human body as a battery to power sensors placed strategically on clothing. To meet this challenge, the Autonotex project is focused in part on the development of new piezoelectric fibers. These materials generate a high electrical potential when subjected to mechanical stresses. In this new context, poly(vinylidene fluoride) (PVDF) polymer can be used to produce multi-filaments by melt spinning process. Indeed, this polymer is known for its piezoelectric property linked its crystalline forms and more particularity to the β-phase. The first issue of the PhD subject is to optimize this phase during the process of production of the filaments. Subsequently, two strategies were considered. In a first case, the 100% PVDF filaments are used for the production of textile fabrics (woven or knitted) which, once instrumented by electrodes, generate an electrical output voltage. A first prototype of a piezoelectric fabric coupled to electrodes by 3D-printing allows checking the feasibility of the plan. The second strategy was to develop a tri-component filament formed by the piezoelectric polymer and two layers of conducting polymer composites (CPC) acting as external/internal electrodes. Although promising and innovative, this second method at the microscopic level encounters problems of process and output, thus requiring the continuity of the study.

**Keywords** : Piezoelectric effect, PVDF, melt-spinning process, multicomponent fiber, energy harvesting,  $\beta$ -phase, textile structure

Laboratoire d'accueil / Host Laboratory : Laboratoire de Génie et Matériaux Textiles (GEMTEX) Ecole Nationale Supérieure des Arts et Industries Textiles (ENSAIT) 2 Allée Louise et Victor Champier – BP 30329 59056 Roubaix Cedex 01, France