



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
المدرسة الوطنية العليا للتكنولوجيا والهندسة - عنابة -

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE TECHNOLOGIE ET D'INGENIERIE - ANNABA –
(Ex ENSMM)

DEPARTEMENT SCIENCE ET GENIE DES MATERIAUX

MEMOIRE PRESENTE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME D'INGENIEUR D'ETAT

Intitulé :

**FABRICATION ET CARACTERISATION D'UN
RÉSONATEUR FLEXIBLE A BASE
DE POLYMERE RENFORCÉ PAR DES PARTICULES
DE BST.**

Présenté par : Mimi Ikram

Bordj Chaima

Encadrant : Dr.khiat Abdelmadjid.

MRA

URFA-Sétif

Encadrant : Pr. Retima Mohamed.

Pr

ENSTI

Président : Pr.Benoudia Mohamed Cherif .

Pr

ENSTI

Examineur: Dr.Tahraoui Tarek.

Dr

ENSTI

Année/2023



Département : Science et Génie des Matériaux

**AUTORISATION DE DEPOT FINAL DU
MEMOIRE DE FIN D'ETUDES**

Je soussigné (e) M. BENABDIA Moud Cherif
Président(e) du jury de soutenance de mémoire de fin d'études (MFE), déclare
avoir autorisé l'ingénieur d'état M. MIMI Ikram et BORDJ Chaima
à déposer son mémoire de fin d'études après avoir apporté les corrections
signalées par les membres du jury.

Avis du Promoteur :

Avis de l'Examineur :

Avis favorable

Le 20/07/2023

Dr. TAHRADUI TAREK

Président du Jury

Remerciements

Tout d'abord, Nous remercions ALLAH le tout puissant de Nous avoir donné la force et le courage pour réaliser ce modeste travail.

Ce travail a été réalisé au sein de l'unité de recherche en Fabrication Additive URFA-CRTI sétif. Toute notre gratitude à notre encadrant au niveaux de URFA, Dr. Kfiat abdelmadjid avec qui nous avons eu l'honneur de travailler. Nous tenons à le remercier vivement pour avoir assuré le bon déroulement de ce travail, malgré ses lourdes responsabilités, ainsi que pour ses conseils précieux. Nous le remercions aussi pour le temps qu'il a passé à la lecture de notre manuscrit, avec les corrections et suggestions qui ont suivi...

Nous remercions aussi notre encadrant et enseignant au niveaux de l'école « ENSTI », Pr. RETIMA MOHAMMED pour ses conseils et pour qui a accepté d'encadrer ce mémoire PFE. Pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils.

Nous adressons également nos respectueux remerciements aux membres du jury de l'école de annaba, Pr Benoudia Mohamed Cherif, pour nous avoir fait l'honneur de présider le Jury et Dr, Tahraoui Tarek, d'avoir examiné ce travail et participé au jury.

Nous sommes très reconnaissantes à Mr. BOUSSAHA BOUCHOU, senior researcher B en URFA, pour leurs aides et leurs conseils précieux.

Nous remercions aussi les membres de l'unité de recherche en fabrication additive qui ont de près ou de loin contribué à ce résultat.

Table des Matières

Introduction Générale	01
Référence bibliographique.....	02
Chapitre I :Étude Bibliographique	
I.1 I Introduction.....	05
I.2 Les matériaux composites	05
I.2.1 Définition.....	05
I.2.2 Composant des matériaux composites	06
➤ I.2.2.1 La matrice.....	06
➤I.2.2.2 Le renfort	07
➤ I.2.2.3 Les charges et additifs.....	07
I.2.3 Classification des composites.....	08
➤ I.2.3.1 Nanocomposites à matrice céramique	08
➤ I.2.3.2 Nanocomposites à matrice métallique.	09
➤ I.2.3.3 Nanocomposites à matrice polymère.	09
➤ I.2.3.3.1 Effet de taille.....	11
I.2.4 Elaboration de composite	12
➤ I.2.4.1 Dispersion par voie solvant.....	13
➤ I.2.4.2 Dispersion par voie fondu.....	14
➤ I.2.4.2.1 Extrusion de filaments.....	14
➤ I.2.4.2.2 Dépôt de fil fondu (Fused Deposition Modeling, FDM).....	15
➤ I.2.4.3 Dispersion par polymérisation in-situ.....	16
➤ I.2.5 Caractéristiques des matériaux composites.....	16
I.2.6 Les secteurs d'applications des matériaux piézocomposites	17
I.2.7Avantages et inconvénients des matériaux composites	18
I .3 Acide Poly Lactique (PLA).....	18
➤ I .3.1	
Synthèse.....	19

➤ I .3.1.1	Polycondensation	directe	20
➤ I .3.1.2	Polycondensation par déshydratation azéotropique		20
➤ I .3.1.3	Polymérisation par ouverture du cycle		20
I .3.2			
Stereochimie			21
➤ I .3.3.1		Phase	
α			22
➤ I .3.3.2		Phase	
β			22
➤ I .3.3.3		Phase	
		γ	22
I .3.4	Propriétés du polyacide lactique (PLA)		22
➤ I .3.4.1		Propriétés	
mécaniques			23
➤ I .3.4.2	Propriétés thermiques		23
➤ I .3.4.3	Propriétés physico-chimiques du PLA		24
I .3.5	Applications	du	
piézoélectrique		PLA	24
I .4	Le choix du titanate de baryum strontium $[(Ba_x Sr_{1-x})TiO_3]$		25
I .5	Les films minces piézoélectriques		27
➤ I .5.1	Intérêts des films minces piézoélectriques		27
➤ I .6	La	piézoélectricité	
résonateur		et	28
➤ I .6.1		Rappels	
		Historique	28
➤ I .6.2		Résonateurs	
flexible		piézoélectrique	29
I .7	Les avantages de cette technologie		30

Références bibliographiques	31
-----------------------------------	----

Chapitre II Méthode de synthèse et techniques de caractérisation

II .1 Introduction	38
II .2 Méthode de la dissolution par voie de solvant organique	38
II.2. Les méthodes de caractérisations.....	39
➤ II .3.1 Mini Microscope électronique à balayage mini-MEB.....	39
➤ II.3.2 Spectroscopie ultraviolet-visible.....	40
➤ II .3.2.1 Le Coefficient d'absorption.....	42
➤ II.3.2.2 Gap optique.....	43
➤ II .3.3 LE MICROSCOPE OPTIQUE.....	44
➤ II .3.3.1 Principe.....	45
➤ II .3.3.2 Composants de microscope optique.....	46
➤ II .3.3.2.1 Mécanique.....	46
➤ II .3.3.2.2 Optique.....	46
➤ II.3.4 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	48
➤ II.3.4.1 principe.....	48
➤ II.3.4.2 Appareillage.....	50
Références bibliographiques	51

CHAPITRE III :Résultats expérimentaux et interprétations.

III-1 Introduction.....	53
III.2 Protocole de Fabrication de film PLA et des films PLA-BST	53
➤ III.2.1 Les matériaux utilisés.....	53
➤ III.2.1.1 Chloroforme (CHCl₃).....	53
➤ III.2.2 Elaboration des échantillons.....	53
➤ III.2.2.1 Elaboration de film de PLA vierge.....	54
➤ III.2.2.2 Réalisation des composites PLA/ différents pourcentage de titanate de baryum strontuim [(Ba x Sr 1-x)Ti O ₃].	54
III.3 Protocole de Fabrication de résonateur flexible.....	56

III.4 Résultats et discussions.....	58
➤ III.4.1 Introduction.....	58
➤ III.4.1.1 Analyse par microscope optique.....	58
➤ II.4.1.2 Analyse par Mini microscope électronique à balayage.....	58
➤ III.4.3 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR).....	60
➤ III.4 1.4 Analyse par la spectrophotométrie UV-Visible.....	63
➤ III.4.1.5 caractérisation piézoélectrique de résonateur par l'analyseur de réseaux	65
Référence bibliographique	66
Conclusion Générale	67
Résumé.....	68

Liste des Figures

Chapitre I: Étude Bibliographique.

Figure I.1 : Schéma d'un matériau composite.....	05
Figure I.2 : Constituants d'un matériau composite.....	06
Figure I.3 : Classification des matrices.....	06
Figure I.4 : Les différents types de renfort de base	07
Figure I.5 : Quelques applications des CMC : (a) la tuyère d'un moteur spatial, (b) le disque à aubes d'une turbine (image GE Energy), (c) un disque de frein haut de gamme (image Porsche).....	09
Figure I.6 : Exemples d'applications des composites à matrice métallique.....	09
Figure I.7 : Classification des nanocomposites polymères selon le type de la nanocharge.....	10
Figure I.8 : Quelques applications des CMO "haute performance" : (a) un catamaran, (b) le support de la charge utile d'Ariane 5, (c) skieur (skis de compétition.).....	10
Figure I.9 : Les trois principales méthodes d'élaboration des nanocomposites polymères : a) mise en œuvre dans le fondu, b) mise en solution et c) polymérisation in-situ.....	13
Figure I.10 : Schéma du système d'extrusion de filament.....	14
Figure I.11 : Le procédé d'impression 3D par dépôt de filament plastique fondu étape par étape.....	15
Figure I.12 : Représentation des deux énantiomères de l'acide lactique: l'acide L-lactique et l'acide D-lactique.....	19
Figure I.13: Différentes voies de synthèse de l'acide poly lactique.....	20
Figure I.14: Exemple d'utilisation de PLA comme capteur de rythme cardiaque, et le signal électrique obtenus.....	25

Figure I.15 : Evolution de la température de transition du $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ en fonction du taux de baryum.....	26
Figure I.16 : Structure de la maille du BSTO.....	26
Figure I.17 : Mécanisme de la récupération d'énergie par un matériaux piézoélectrique.....	28

Chapitre II : Méthodes de synthèse et techniques De caractérisation.

Figure II.1 : Représentation schématique de la méthode de dissolution par voie de solvant organique.....	39
Figure II.2 : Mini Microscope électronique à balayage mini-MEB, Marque : JEOL Modèle JCM-5000 NeoScope.....	40
Figure II.3 : Schéma de principe du spectrophotomètre UV-visible mono-faisceau.....	41
Figure II.4 : Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons.....	43
Figure II.5 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes.....	43
Figure II.6 : Détermination du gap d'énergie.....	44
Figure II.7 : microscope optique de type Nikon ECLIPSE LV 150N.....	45
Figure II.8 : formation de l'image (principe optique).....	46
Figure II.9 : tourelle d'objectifs et leurs caractéristiques.....	47
Figure II.10 : l'ouverture numérique.....	47
Figure II.11 : pouvoir séparateur de l'œil.....	48
Figure II.12 : Modes vibrationnels infrarouge d'une liaison CH.....	48
Figure II.13 : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) de type JascoFT/IR-6800.....	50

Chapitre III : Résultats expérimentaux et interprétations

Figure III.1 : solvant chloroforme.....	53
Figure III.2 : étapes de fabrication des films composites PLA-BST.....	56
Figure III.3 : les échantillons des films coupé.....	57
Figure III.4 : métallisation des films et le scotch cuivré.....	57

Figure III.5 : les résonateurs flexibles piézoélectrique.....	57
Figure III.6 : images obtenus par le microscope optique de film de PLA à l'échelle 100um (a) et à l'échelle 50um (b).....	58
Figure III.7 : images obtenus par le microscope optique des films composites PLA-BST à différents pourcentages.....	59
Figure III.8 : image obtenu par le mini meb de film de pla vierge.....	60
Figure III.9 : images obtenu par le mini meb des films PLA-BST à différents pourcentages..	61
Figure III.10 : spectres d'analyse infrarouge obtenu pour le film pla et les films des composites PLA-BST à différent pourcentages.....	62
Figure III.11 : Spectres UV-Visible de la matrice PLA et les composites PLA/BST.....	63
Figure III.12 : l' énergies(eV) en fonction de $(\alpha h\nu)^2$ [(Direct Band)] pour chaque films.....	64
Figure III.13 : analyseur de réseaux.....	65
Figure III.14 : Courbe de l'impédance Zen fonction de la fréquence.....	65

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I : Étude Bibliographique.

Tableau I.1: : influence des charges.....07

Tableau I.2 : Synthèses des différentes méthodes d'élaboration.....16

Tableau I.3 : propriétés du PLA.....21

Chapitre II : Méthodes de synthèse et techniques De caractérisation

Chapitre III : Résultats expérimentaux et interprétations.

Tableau III-1: Composition et posologies des différents composites réalisés..... 54

Table des Abréviations

Abréviations	Désignation
BST	Titanate de baryum strontium.
PLA	Poly Lactique.
MEB	Microscope électronique à balayage.
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Introduction générale:

Les cristaux de la famille pérovskite, tel que le PbTiO_3 , BaTiO_3 et le SrTiO_3 ont été d'un grand intérêt dans la technologie des capteurs et transducteurs ultrasonores. Parce que certains de ces matériaux présentent un comportement piézoélectrique et subissent des transitions de phase structurales, le BaTiO_3 a été considéré comme l'un des candidats les plus importants de cette famille. Il a une température de Curie élevée pour les applications des résonateurs, avec une faible constante diélectrique et une grande polarisation spontanée.

Le titanate de Baryum BaTiO_3 dopé par Strontium, (BST) est une céramique piézoélectrique qui n'a pas été révélée être un matériau technologiquement important par lui-même, mais est un matériau composante importante dans l'électronique tels que les condensateurs, les capteurs à ultrasons, les thermistances et les dispositifs optoélectroniques. C'est aussi un matériau prometteur pour des applications de détecteur infrarouge pyroélectriques en raison de son fort coefficient pyro-électrique et sa permittivité relativement faible. [1].

Le PLA présente cependant d'autres caractéristiques intéressantes permettant son utilisation dans de multiples champs d'applications. Ainsi, sa rigidité élevée permet une diminution d'épaisseur pour certains emballages et contribue à augmenter le module élastique des mélanges avec d'autres polymères.

La bonne stabilité dimensionnelle ainsi que le caractère « non toxique » du PLA en ont fait le principal matériau utilisé pour l'impression 3D par filament fondu. À noter que ces caractéristiques en font aussi un matériau de choix pour la fabrication d'implants ou prothèses biocompatibles et résorbables notamment sous la forme d'un copolymère avec l'acide glycolique permettant un contrôle de la vitesse de dégradation dans le corps humain.

Parmi les autres caractéristiques uniques du PLA, on peut citer une excellente réactivité chimique ou encore des propriétés bactériostatiques ainsi que piézoélectriques obtenues sous certaines conditions.

Ces propriétés intéressantes sont combinées à une faible vitesse de cristallisation associée à une température de transition vitreuse relativement basse (55-60 °C). Cela a pour effet de limiter l'usage du PLA pour certaines applications nécessitant de la résistance à la température. À noter cependant que des solutions existent telles que l'ajout d'additifs de nucléation ou la modification des procédés ou paramètres de transformation permettant la cristallisation du PLA.[2]

Notre objectif est de fabriquer et de caractériser un micro- résonateur piézocéramique massif à partir d'une film composite (polymère renforcé par poudre Le titanate de Baryum BaTiO_3 dopé par Strontium $[(\text{Ba} \times \text{Sr} 1-x)\text{Ti O}_3]$ pour $x=0,6$ qui a été déjà élaborée et de sélectionner par la méthode céramique et calciné à $T=1050^\circ\text{C}$ (vois document Master).

Le chapitre I est consacré à une présentation générale des matériaux composites avec leur classification et caractéristiques et leur méthodes d'élaboration , Après une présentation générale de polyacide lactique (PLA), sa synthèse, ses propriétés et leur application piézoélectriques . ainsi qu'une revue bibliographique sur la piézo céramiques (BST) de structure pérovskite et une petit introduction sur les résonateurs piézoélectrique flexible . Le chapitre II revient sur la méthode adoptée pour la fabrication des films Composites flexibles. Cette méthode dite "dissolution par voie de solvant organique " est basée sur la dissolution du polymère sous forme de granules dans un solvant et mélanger avec le renfort de différent proportion pour obtenir des films renforcer . Ensuite, Il résume les principales techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des films élaborées telles que la caractérisation morphologique par la microscopie électronique à balayage (MEB), le microscope optique, Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), l'UV-visible.

Le dernier chapitre sera consacré les protocoles de fabrication des films et des résonateurs et la présentation des résultats expérimentaux de la synthèse et aussi à une discussion détaillée de l'ensemble de nos résultats.

Pour terminer, dans la conclusion nous résumons l'essentiel de notre travail, présentons les résultats de nos échantillons et proposons des perspectives pour de possibles développements de ce système.

Références bibliographiques

[1]Chaudhari, V. A. & Bichile, G. K. Synthesis , Structural , and Electrical Properties of Pure PbTiO₃ Ferroelectric Ceramics. *Smart Mater. Res.* **2013**, (2013).

[2] Christian PENU, Marion HELOU, Acide polylactique,technique de l'ingénieur ,2017

Chapitre I

Étude Bibliographique

I.1 Introduction :

Le développement des matériaux composites est né de la volonté d'allier les qualités techniques au besoin d'allègement dans un même matériau, qui par la suite doit s'adapter aux solutions technologiques des problèmes à résoudre.

Au cours de ces dernières années, les industries de la transformation des matériaux composites ont bénéficié d'une croissance rapide et régulière, soutenue en particulier par la diversité des applications. L'utilisation des matériaux composites s'est imposée depuis ces dernières années dans différents secteurs industriels. Leurs principales applications se trouvent dans le transport aérien, maritime, le médical ... etc.

I.2 Les matériaux composites :

I.2.1 Définition :

Un matériau composite est un matériau hétérogène, anisotrope formé d'au moins deux constituants non miscibles, disposés selon une organisation géométrique particulière.

Pratiquement, tous les composites sont constitués :

- De renforts, prenant généralement la forme de fibres ou de particules, assurant la tenue mécanique du composite.
- D'une matrice, qui est généralement une matière plastique qui assure la retransmission des efforts vers le renfort.

Cette association conduit à un matériau dont les performances sont supérieures à celles d'un matériau à un seul constituant [1].

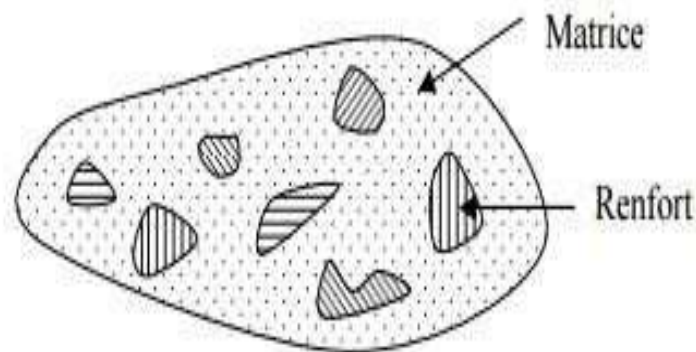


Fig. I.1: Schéma d'un matériau composite[1]

I.2.2 Composant des matériaux composites :

Les principaux constituants des matériaux composites sont résumés dans la **figure I.2** :

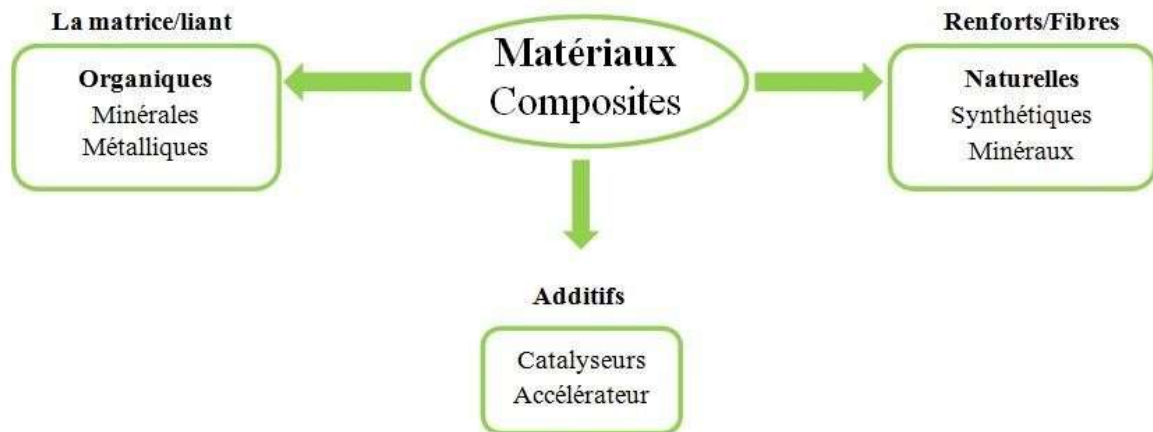


Fig.I.2: Constituants d'un matériau composite. [2]

I.2.2.1 La matrice

Le rôle de la matrice est principalement de lier les fibres, mais aussi, d'assurer une répartition spatiale est homogène du renfort. D'un point de vue mécanique, la matrice transmet et répartie les efforts extérieurs vers le renfort. D'un autre côté, elle apporte à la structure une tenue chimique et donner la forme désirée au produit [3], (figure I.3).

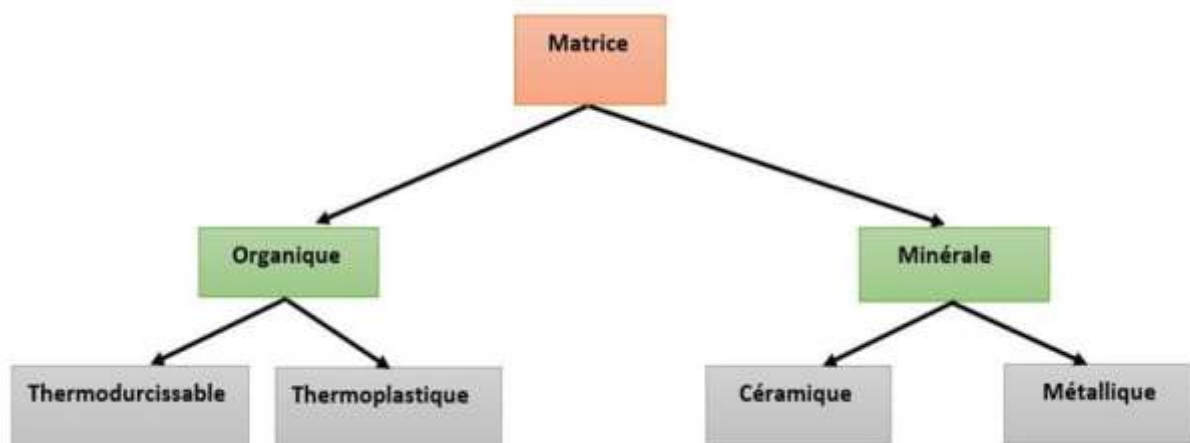


Fig I. 3 : Classification des matrices. [4]

I.2.2.2 Le renfort

Un matériau composite est un composite à fibres si le renfort se trouve sous forme de fibres. Les fibres utilisées se présentent soit sous forme de fibres continues, soit sous forme de fibres discontinues : fibres coupées, fibres courtes.

L'arrangement des fibres, leur orientation permettent de moduler à la carte les propriétés mécaniques des matériaux composites pour obtenir des matériaux allant de matériaux fortement anisotropes à des matériaux isotropes dans un plan. [5].

La classification des types de renforts couramment rencontrés est indiquée sur la figure I.4.

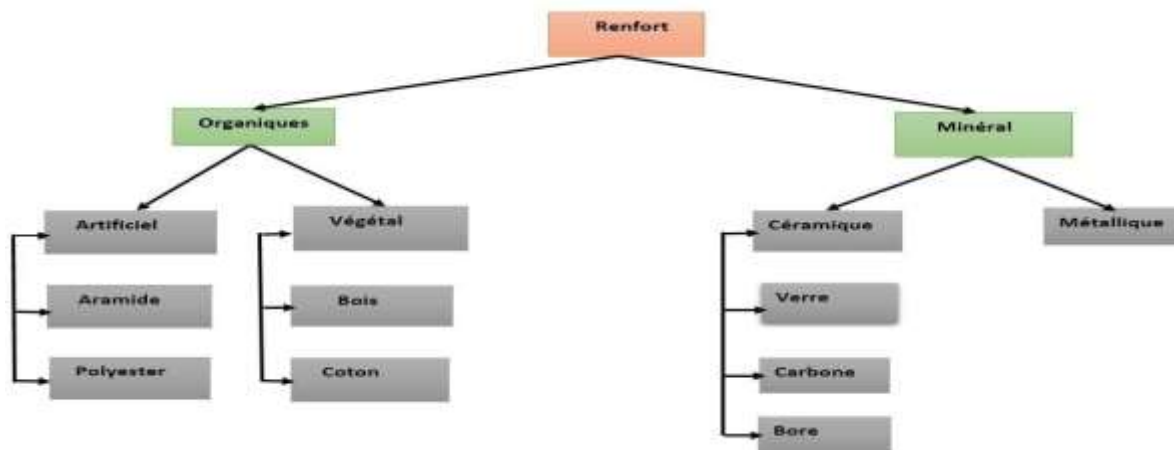


Fig I.4 : Les différents types de renfort de base [6].

I.2.2.3 Les charges et additifs

Les charges et additifs sont des matières d'origine minérale, végétale, synthétique ou organique se présentant sous forme pulvérulente ou fibreuse chimiquement pures et inertes vis-à-vis des résines. Mélangées à une résine, elles apportent de nouvelles propriétés et modifient les caractéristiques du produit fini [7].

Les charges	influencent	améliorent
	- l'aspect du produit - la viscosité - la densité - l'opacité - le temps de gel - le prix de revient	- la résistance à l'humidité - la résistance aux agents chimiques - la résistance au feu - la résistance à la chaleur - la résistance aux chocs

Tab I.1: influence des charges [7].

Exemple :

- Carbonate de calcium : augmente la viscosité, réduit le cout.
- Hydrate d'alumine : augmente la tenue au feu.
- Oxyde de titane : coloration ultra-blanche.
- Poudre de Quartz : Augmente la dureté, augmente la résistance à l'abrasion, augmente la résistance à la rayure, confère des propriétés diélectriques.

I.2.3 Classification des composites :

Selon la nature de la matrice, on distingue trois grandes classes de composites, considérées ici par ordre croissant de tenue en température : [8]

- ✓ Les composites à matrice polymère (CMP) .
- ✓ Les composites à matrice métallique (CMM).
- ✓ Les composites à matrice céramique (CMC).

I.2.3.1 Nanocomposites à matrice céramique

Les matériaux céramiques et les composites à matrice céramiques sont généralement fragiles. La fabrication de ces matériaux se fait par frittage de différents oxydes et matériaux inorganiques ce qui consiste en un « compactage » de ces différents composants sous haute pression et quelques fois hautes températures. Les propriétés de ces matériaux dépendent fortement de leur structure, il s'est avéré que les céramiques composées de nano grains sont ductiles, les joints entre ces derniers, bloquant plus efficacement la propagation des fissures. Depuis une vingtaine d'années, de nouvelles voies de préparation ont permis l'obtention d'oxydes nanocristallins et de poudres non oxydées de très haute pureté. Néanmoins, le passage de nano poudres à un matériau céramique nanostructure est très difficile, l'agglomération des poudres augmentant avec la diminution de la taille des particules. Le frittage, nécessitant de hautes pressions et dans certains cas de températures élevées, est généralement accompagné par une rapide croissance des grains rendant difficile le maintien d'une nanostructure tout en augmentant la densité. Comme dans le cas de certains matériaux métalliques, une solution consiste à ajouter des additifs ayant pour but de diminuer la croissance des grains. Un exemple de nanocomposites à matrice céramique (cmc) est celui à matrice Al_2O_3 renforcée par des nanoparticules de SiC [9], la Figure I.5 les différentes application (cmc) .

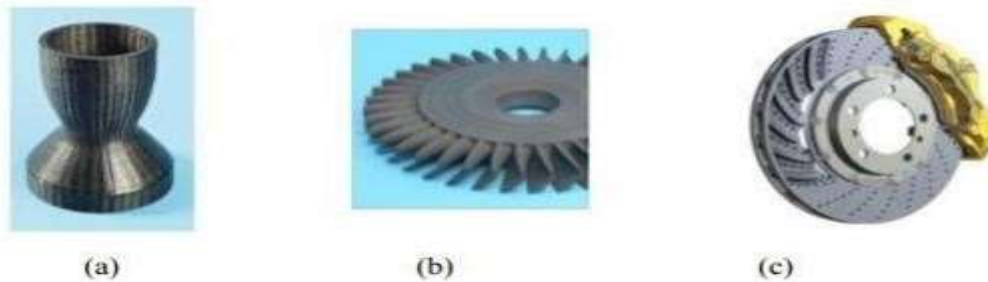


Fig I.5: Quelques applications des CMC : (a) la tuyère d'un moteur spatial, (b) le disque à aubes d'une turbine (image GE Energy), (c) un disque de frein haut de gamme (image Porsche) [10].

I.2.3.2 Nanocomposites à matrice métallique

Ils ont été développés à partir des années 1960-1965 en deux vagues successives. Des efforts importants de recherche ont été dans les années 60 autour d'une fibre monofilamentaire de bore, ce composite métal-métal était pénalisé par le coût très élevé de la fibre. À cette date, les applications envisagées étaient exclusivement orientées vers l'aéronautique et l'espace. Dans les années 80, la disponibilité de nombreuses nouvelles fibres céramiques devait relancer les recherches dans ce domaine avec des perspectives de développement industriel plus encourageantes. Des exemples d'applications industrielles ont été développées dans l'automobile, à l'initiative de l'industrie japonaise. Les nanocomposites métalliques sont utilisés jusqu'à 600 degrés pour une matrice métallique, dont certains procédés de fabrication s'inspirent de la métallurgie des poudres voici la Figure I.5 une photo des pièces fabriquées par des nanocomposites à matrice métallique (cmm) .



Fig I.6 : Exemples d'applications des composites à matrice métallique [10].

I.2.3.3 Nanocomposites à matrice polymère

On peut classer les nanocomposites à matrice polymères en quatre sous familles selon le type de la nano charge incorporée dans la matrice (Figure I.6) et leur intérêt scientifique. Il

est très connu que les nanocomposites à base des nanocharges carboniques et ceux à base d'argiles sont les plus étudiés et les plus répondus dans le domaine industrie

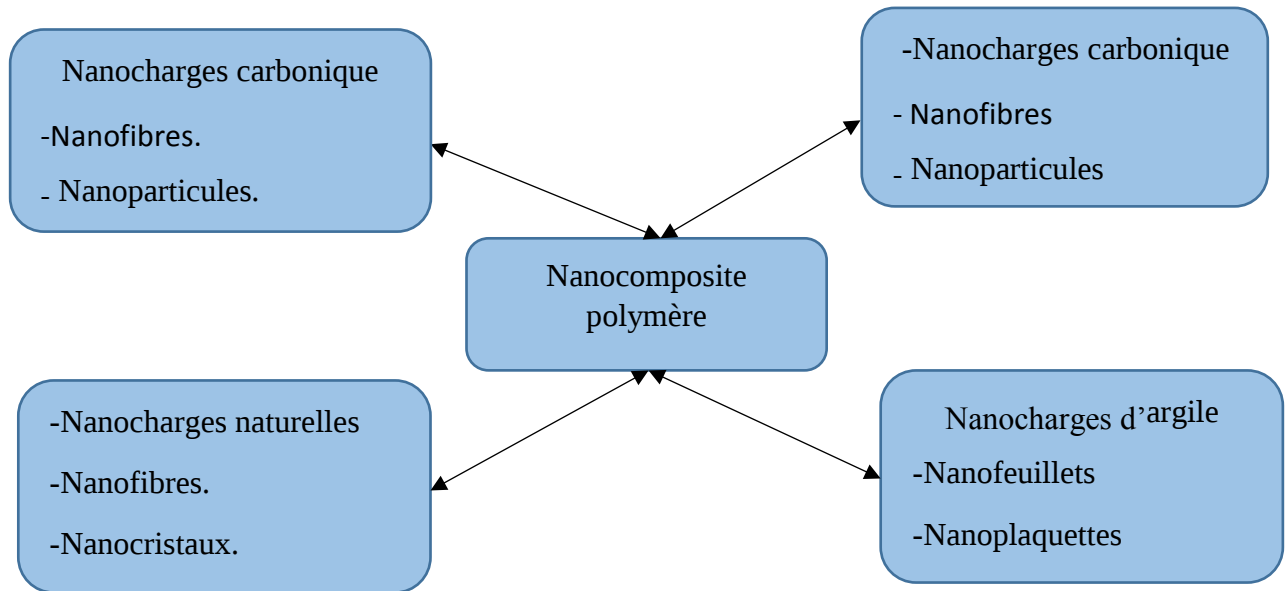


Fig I.7 : Classification des nanocomposites polymères selon le type de la nanocharge

Les nanocomposites polymères contenant des nano charges carboniques forment la plus grande famille de nanocomposites à matrice polymère dû à leurs propriétés spécifiques qui peuvent être atteintes à des faibles pourcentages de nano charges. Les fibres et le noir de carbone sont bien connus pour leur pouvoir renforçant. L'engouement naissant des nanotechnologies a permis la synthèse de nouvelles nano charges carboniques avec un pouvoir renforçant similaire, voir meilleur, que celui possible avec les fibres et le noir de carbone, avec en plus tous les avantages que leur confèrent leur aspect nanométrique. Ils sont les nanotubes de carbone et les nano feuillets de Graphene [11].

La Figure I.8 montre quelques applications des nanocomposites à matrice polymère (CMO)



(a)



(b)



(c)

I.8 : Quelques applications des CMO "haute performance" : (a) un catamaran, (b) le support de la charge utile d'Ariane 5, (c) skieur (skis de compétition) [11].

I.2.3.3.1 Effet de taille

Les nano composites constituent une classe de matériaux à part entière. En effet bien qu'ils aient la même composition que les composites classiques, notamment concernant la nature de la matrice, leur différence réside dans la taille des composants (matrice ou renfort) et dans le fait que certaines propriétés spécifiques n'apparaissent qu'à l'échelle du nanomètre. Les composites avec des renforts micrométriques ont montré certaines de leurs limites. Leurs propriétés résultent de compromis : l'amélioration de la résistance, par exemple, se fait au détriment de la plasticité ou de la transparence optique. Les nano composites peuvent pallier certaines de ces limites et présentent des avantages face aux composites classiques à renforts micrométriques [12,13] :

- Une amélioration significative des propriétés mécaniques notamment de la résistance sans compromettre la ductilité du matériau car la faible taille des particules ne crée pas de larges concentrations de contrainte.
- Augmentation de la conductivité thermique et de diverses propriétés notamment optiques qui ne s'expliquent pas par les approches classiques des mélanges de composants les nanoparticules, ayant des dimensions en-deçà des longueurs d'onde de la lumière visible (380-780 nm), permettent au matériau de conserver ses propriétés optiques de départ ainsi qu'un bon état de surface. La diminution de la taille des renforts que l'on insère dans la matrice conduit à une très importante augmentation de la surface des interfaces dans le composite. Or, c'est précisément cette interface qui contrôle l'interaction entre la matrice et les renforts, expliquant en partie les propriétés singulières des nanocomposites. A noter que l'ajout de particules nanométriques améliore, de manière notable, certaines propriétés avec

des fractions volumiques beaucoup plus faibles que pour les particules micrométriques. On obtient ainsi :

- A performances égales, un gain de poids important ainsi qu'une diminution des coûts puisque l'on utilise moins de matières premières (sans tenir compte du surcoût des nano-renforts)
- Une meilleure résistance pour des dimensions structurales similaires
- Une augmentation des propriétés de barrière pour une épaisseur donnée [12,14].

Pour les renforts de taille micrométrique, la matrice apparaît comme une phase homogène et continue. Ainsi, seule la géométrie du renfort et les affinités qu'il aura avec la matrice influenceront les propriétés du micro composite. En effet, la longueur des chaînes, leur mobilité au voisinage du nano renfort, vont devenir des éléments importants dans la compréhension des propriétés des nanocomposites [6]. De même que, pour une fraction volumique donnée de renfort, les interactions inter particules seront plus nombreuses et les particules plus proches quand la taille des particules est plus petite. De plus, la diminution de la taille des particules conduit à une augmentation de leur surfaces spécifique. Par exemple, à pourcentage volumique de renfort introduit dans la matrice, 20 fois plus de surface est développée par un renfort nanométrique comme l'argile que par un renfort micrométrique classique comme le talc. De fait, les interactions qui vont avoir lieu entre les nano charges et les chaînes macromoléculaires vont être exacerbées par le biais de ces grandes surfaces spécifiques développées

Aussi, les grandes interfaces proposées par les nano-renforts, peuvent conduire à la formation d'une troisième phase dans le composite entre le renfort et la matrice, appelée interphase [15]. Par la suite, une description plus précise de l'impact de cette troisième phase sur les propriétés macroscopiques des nano composites sera donnée. Néanmoins, de nombreux travaux mettent en évidence de nettes améliorations des propriétés des nanocomposites pour des taux de charge très faibles .

I.2.4 Elaboration de composite :

Les méthodes d'élaboration des composites polymères sont toutes basées sur une première étape de dispersion des particules dans un liquide (polymère seul ou polymère + solvant) Pour optimiser les propriétés mécaniques et électriques des composites, il est

nécessaire d'assurer une dispersion homogène des particules et une bonne adhésion entre les particules et la matrice. En effet, une mauvaise dispersion et donc la présence d'agrégats va entraîner une diminution du rapport de forme moyen dans l'échantillon et une concentration de contraintes. Les méthodes principales de préparation des composites sont :

- La dispersion par voie solvant.
- La dispersion par voie fondu.
- La polymérisation in-situ .

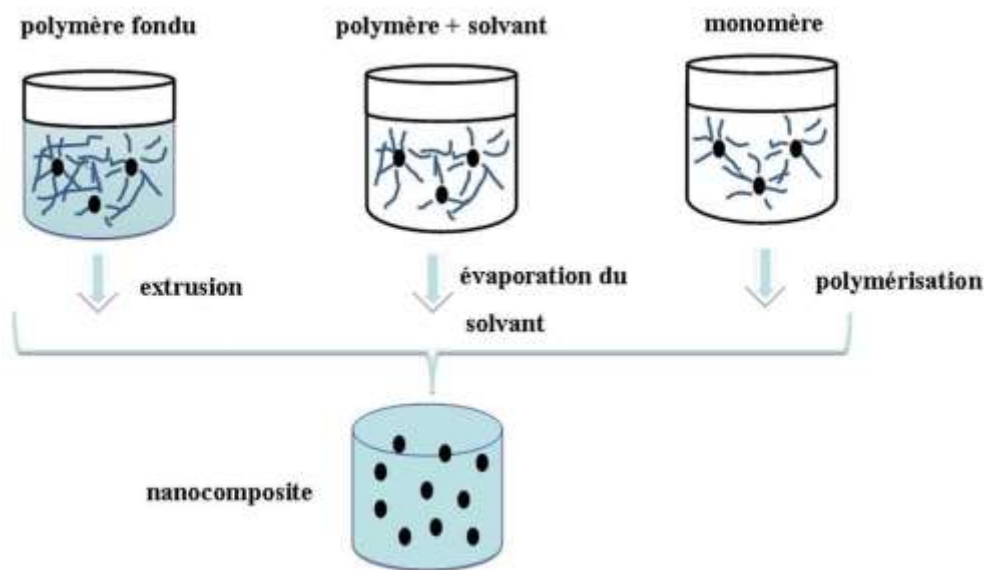


Fig. I.9 : Les trois principales méthodes d'élaboration des nanocomposites polymères : a) mise en œuvre dans le fondu, b) mise en solution et c) polymérisation in-situ.[16]

I.2.4.1 Dispersion par voie solvant :

La méthode de dispersion par voie solvant comprend plusieurs étapes mais celles-ci peuvent être résumées en trois étapes principales :

- Dispersion des particules ou particules/polymère dans un solvant avec un apport énergétique.
- Ajout du polymère dissout dans le solvant et nouvelle étape de mélange.
- Evaporation du solvant.

Les méthodes d'agitation utilisées sont : mécaniques avec palles ou barreau magnétique et les ultrasons. La plus utilisée, pour une meilleure dispersion, consiste à homogénéiser par

l'utilisation des ultrasons. L'inconvénient de toutes ces méthodes est la coupure des charges [16] et leur dégradation [17] au cours du traitement. Les ultrasons induisent des défauts de différents types, dislocations, courbures, boucles, fractures conduisant à la formation de fragments de particules [17]. La diminution de longueur a été mesurée au cours du temps [16] par diffusion dynamique de lumière pour des dispersions aux ultrasons. Un autre inconvénient est que le choix du solvant est le plus souvent imposé par la nature du polymère constituant la matrice finale, indépendamment de ces qualités à disperser les particules. Un surfactant est alors employé pour faciliter la dispersion, celui-ci restant dans le composite final peut entraîner une diminution ou une modification des propriétés [18,19]. Par contre, l'utilisation d'un solvant permet de diminuer significativement la viscosité du composite et ainsi de préparer des composites à teneur élevée. L'étape d'évaporation lente peut entraîner une ré agglomération des particules, c'est pourquoi d'autres méthodes ont été utilisées comme la précipitation ou le spin coating ou le drop-casting. Lors de la précipitation, les chaînes de polymères enrobent les charges et empêchent ainsi une agglomération.

I.2.4.2 Dispersion par voie fondu :

La mise au point de nano composites charge/polymère par voie fondue en insérant directement les nanoparticules fondu au sein de la matrice polymère, est un des sujets de recherche les plus populaires ces dernières années. Cette dispersion est réalisée à haute température dans une extrudeuse ou un mélangeur interne induisant des forces de cisaillement permettant la dispersion des nano charges. En effet, la voie fondue est très intéressante d'un point de vue industriel vu la facilité de mise en œuvre et l'absence d'utilisation de solvants organiques [20]. Cette technique présente l'avantage d'être couramment rencontrée dans l'industrie et donc d'être couplée si besoin, à toutes les techniques habituelles de mise en forme : l'extrusion, l'injection, le soufflage. L'inconvénient de la voie fondu est qu'elle conduit souvent à une plus mauvaise dispersion que la voie solvant. De plus, la teneur en nanotubes est limitée à cause de l'augmentation très importante de la viscosité. La dispersion peut être améliorée grâce à une augmentation de l'énergie de cisaillement soit en augmentant le temps de cisaillement soit en augmentant la vitesse de cisaillement, mais comme pour la voie solvant, le cisaillement imposé pour la dispersion entraîne une diminution de la longueur des particules [21].

I.2.4.2.1 Extrusion de filaments

Tout d'abord, la taille de matrice souhaitée est sélectionnée et installée sur l'extrudeuse. La phase de préchauffage des deux zones de chauffage suit. Le temps de préchauffage recommandé est de 15 minutes[22]. Les températures réglées dépendent du matériau de base utilisé. Ensuite, le matériau est chargé dans la trémie de l'extrudeuse. La forme et la composition du matériau sont déterminées au préalable.

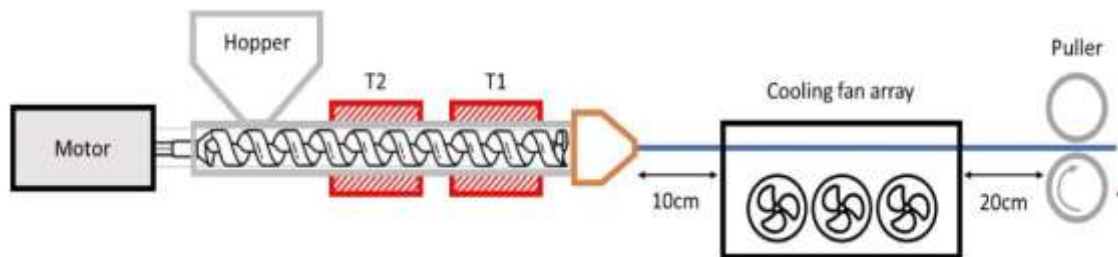


Fig I.10 Schéma du système d'extrusion de filament [44].

I.2.4.2.2 Dépôt de fil fondu (Fused Deposition Modeling, FDM)

Cette technique consiste à faire fondre une résine (généralement du plastique) à travers une buse chauffée. Un petit fil de plastique, de l'ordre du dixième de millimètre, en sort. Ce fil est déposé en ligne et vient se coller sur ce qui a été déposé au préalable.[23]

On distingue différents types d'imprimantes FFF (Fused Filament Fabrication) sur le marché de l'impression 3D. Toutes fonctionnent sur le même principe : le dépôt couche par couche de filament plastique fondu. Les couches ajoutées forment l'objet à imprimer. Voyons, étape par étape, comment le processus d'impression 3D peut être décomposé. [24]

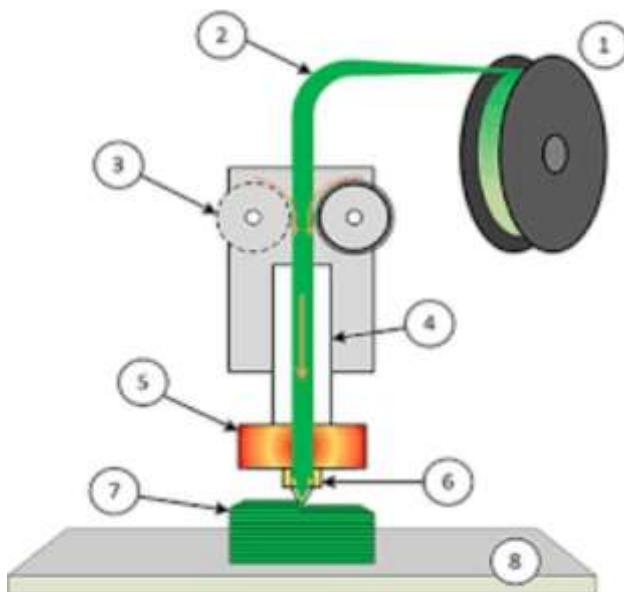


Fig. I.11 Le procédé d'impression 3D par dépôt de filament plastique fondu étape par étape.
[24]

- **Étape 1 :** une bobine de filament plastique d'un diamètre constant est placée en amont de l'imprimante 3D. Elle va se dérouler pendant l'impression.
- **Étape 2 :** le filament se dirige vers le système d'extrusion. faire avancer ou reculer le filament. Grâce à ce système, l'imprimante peut gérer avec précision la quantité de matière à utiliser.
- **Étape 3 :** le système d'extrusion possède un moteur pas-à-pas et une roue crantée pour faire avancer ou reculer le filament. Grâce à ce système, l'imprimante peut gérer avec précision la quantité de matière à utiliser.
- **Étape 4 :** le filament est guidé au travers d'un guide-filament. Ce dernier est souvent refroidi par air ou par eau avant le passage du filament à l'étape suivante, le bloc de chauffe.
- **Étape 5 :** le bloc chauffant permet de faire fondre le filament plastique.
- **Étape 6 :** le filament fondu est poussé par le système d'extrusion au travers de la buse doté d'une sortie à faible diamètre (souvent entre 0,2 et 0,6 mm).
- **Étape 7 :** le plastique extrudé est déposé en fines couches définies par la hauteur de couche donnée dans le logiciel de découpe pour l'impression 3D (slicer 3D).

I.2.4.3 Dispersion par polymérisation in-situ :

La polymérisation par voie in situ consiste à disperser les particules dans une solution contenant le monomère ou une solution de monomères qui est ensuite polymérisée. L'avantage de cette méthode est qu'elle peut être employée avec tous les polymères indépendamment de leur solubilité ou de leur dégradation thermique. Les particules sont dispersées dans une solution contenant le monomère ou une solution de monomères qui est ensuite polymérisée. Cette méthode permet aussi le greffage de chaînes polymères sur les nano charges par liaison covalente obtenant ainsi une meilleure adhésion entre les nano charges et la matrice. Le tableau résume les avantages et inconvénients de chaque méthode en vue de choisir la plus adaptée pour la réalisation des composite.

Méthodes	Avantages	Inconvénients
----------	-----------	---------------

Voie solvant	+ faible viscosité. + possibilité de concentration élevée. + bonne dispersion.	- dégradation des nano charges. - interaction entre les charges et le solvant.
Voie fondue	+ couramment utilisée dans l'industrie.	- mauvaise dispersion. - teneur limitée à cause de l'augmentation de la viscosité
Polymérisation in situ	+ utilisable avec tout type de polymère.	- dispersion difficile à contrôler.

Tab. I.2: Synthèses des différentes méthodes d'élaboration[1].

I.2.5 Caractéristiques des matériaux composites

Les propriétés des matériaux composites dépendent de beaucoup de facteurs et sont différentes selon les divers types de matériaux composites. Ces propriétés résultent :[5]

- Des propriétés, de la nature et de la quantité des matériaux constitutifs.
 - Des constituants, de la géométrie et de la distribution du renfort.
 - De leurs interactions, de la nature de l'interface matrice-renfort, etc.
- * Les principales caractéristiques des pièces fabriquées en matériaux composites sont :
- Le gain de masse (légèreté).
 - Grande résistance à la fatigue.
 - Liberté de forme.
 - Faible vieillissement sous l'action de l'humidité, de la chaleur et de la corrosion.
 - Insensible aux produits chimiques sauf les décapants de peinture qui attaquent les résines.
 - Une bonne isolation électrique.
 - Tenue aux impacts et aux chocs très moyenne.
 - Très forte anisotropie

I.2.6 Les secteurs d'applications des matériaux piézocomposites :

Actuellement, les matériaux piézocomposites sont principalement utilisés dans différents domaines qui sont la détection sous marine, le médical, et le contrôle actif de vibration. [1]

- **La détection sous marine:**

Depuis les années 60, les sous-marins ont été équipés d'éléments de structure en matériaux composites. Modeste au début, la part de ceux-ci ne cesse de croître, chaque nouveau type de sous marin faisant appel plus largement aux matériaux composites. Les qualités essentielles qui ont motivé ce développement sont la bonne adaptation acoustique dans l'eau, le bon comportement en milieu marin, la flexibilité et les hautes caractéristiques mécaniques spécifiques.

- **Le domaine médical :**

Après l'aéronautique, l'automobile ou bien encore la construction, les composites trouvent leur place dans... le domaine médical. Si les applications sont encore peu répandues, l'innovation permet d'accélérer leur développement. L'utilité des composites dans le domaine médical est apparue principalement dans les sondes échographiques ou en lithotritie pour la destruction des calculs rénaux (fréquences supérieures au Mhz). Son utilisation a été motivée par sa faible impédance acoustique qui se rapproche de celle des tissus humains. Comme mentionné précédemment, l'une des applications de transducteurs piézoélectriques est en imagerie médicale à ultrasons (échographie) qui est un outil de diagnostic largement utilisé par les médecins. La popularité de cet outil de diagnostic réside dans sa capacité à produire en temps réel des images de haute résolution en trois dimensions des tissus mous internes sans utiliser de rayonnements ionisants potentiellement dangereux. popularité de cet outil de diagnostic réside dans sa capacité à produire en temps réel des images de haute résolution en trois dimensions des tissus mous internes sans utiliser de rayonnements ionisants potentiellement dangereux. **I.2.7Avantages et inconvénients des matériaux composites :**

Les composites sont préférés à d'autres matériaux parce qu'ils offrent des atouts liés à :[6]

- Leur légèreté
- Grande résistance à la fatigue
- Faible vieillissement sous l'action de l'humidité, de la chaleur, de la corrosion

- Insensibilité aux produits chimiques
- Possibilité de prendre plusieurs formes (pièces complexes)
- Bonne tenue au feu (attention aux dégagements toxiques) Cependant certains

inconvénients freinent leur diffusion

- Les coûts des matières premières et des procédés de fabrication
- La sensibilité à la chaleur
- La gestion des déchets engendrés et la réglementation de plus en plus stricte .

I .3 Acide Poly Lactique (PLA)

L'acide poly lactique (PLA), est le biopolymère le plus utilisé. C'est un thermoplastique obtenu à partir de ressources 100 % renouvelables [27], [28]. Il appartient à la famille des polyesters aliphatiques synthétisés à partir d' α -hydroxyacides [29]. Le PLA a été synthétisé pour la première fois au milieu du XIXe siècle (1845). Compte tenu de son coût de production, l'utilisation du PLA était limitée à quelques usages, notamment dans le secteur biomédical [30]. Ce n'est qu'à partir des années 1990 que ce biopolymère connaît un succès grandissant, il est devenu le premier polyester biosourcé fabriqué de manière industrielle [31]. NatureWorks est un fabricant majeur de PLA qui utilise le maïs comme matière première. Il produit le PLA sous le nom commercial de "Ingeo fiber" [32].

Il s'agit d'une molécule chirale; il existe deux stéréoisomères distincts de l'acide lactique: l'acide L-lactique et l'acide D-lactique (Fig I-11). La forme la plus abondante dans la nature est l'isomère L [33]. La voie pétrochimique conduit à un mélange 50-50 d'acide lactique L et D, alors que la voie utilisant les ressources naturelles aboutit à une forte proportion de L.

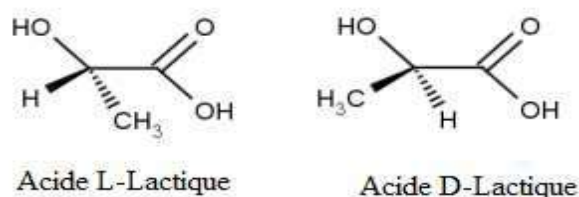


Fig I.12 Représentation des deux énantiomères de l'acide lactique: l'acide L-lactique et l'acide D-lactique [33].

La première synthèse du PLA fut réalisée par Pelouze (chimiste français) en 1845, l'acide lactique était alors condensé en distillant l'eau pour former du PLA de faible masse molaire. La synthèse de polyesters biodégradables (PLA) de hautes masses molaires pour la première fois en 1932 par Carothers, pour la société DUPONT. Initialement destiné à des

fins biomédicales compte tenu de son prix exorbitant, il a été employé sous forme de fil de suture, d'implants, ou encore pour diffuser le principe actif d'un médicament [34]. Cette fibre a été valorisée pour d'autres applications par le géant américain Cargill Dow LLC qui lui a consacré une de ses filiales (Nature Works LLC). Il détient aujourd'hui le monopole de la production et de la transformation industrielle du PLA sous le nom commercial de «Ingeo fiber».

Aujourd'hui, le PLA est considéré comme l'alternative biosourcée et biodégradable la plus crédible pour remplacer les polymères classiques dans de nombreuses applications. Cependant, de nombreux verrous scientifiques en termes de formulation et de mise en œuvre doivent encore être levés afin d'obtenir les propriétés nécessaires à l'élargissement de son domaine d'applications. Les études les plus optimistes montrent que le PLA et ses dérivés, peuvent être utilisés pour des produits non-durables (films et emballages), des produits semi- durables et durables (bouteilles, textiles, tuyauterie, ou biens de consommation courante) ou encore des produits de hautes performances (Automobiles, électronique...) [35].

I .3.1 Synthèse

Il existe trois méthodes principales d'obtention de PLA de hautes masses moléculaires comme le montre la Figure I-13.

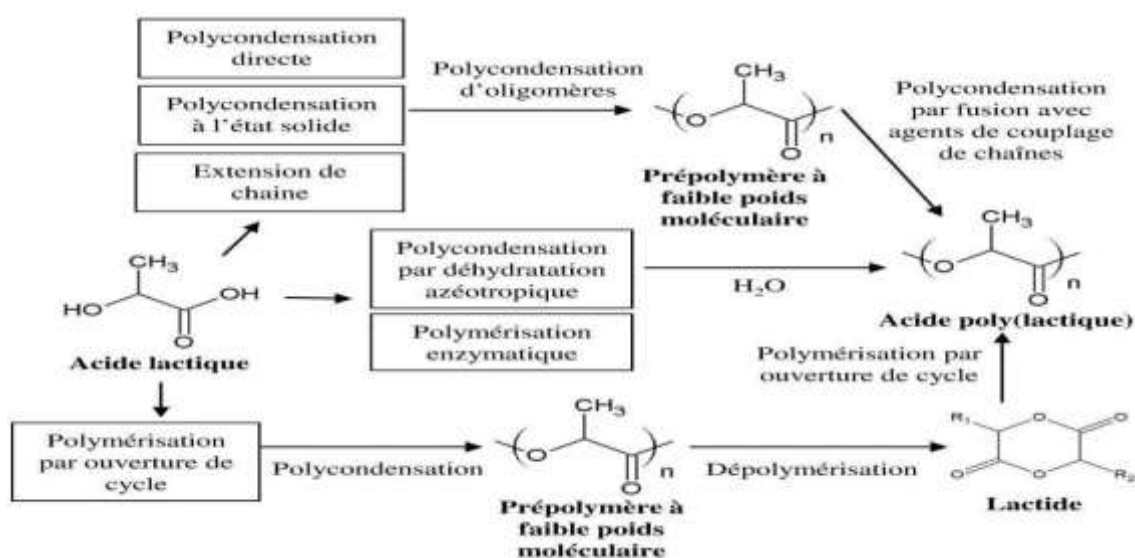


Fig I.13 Différentes voies de synthèse de l'acide poly lactique [36]

I .3.1.1 Polycondensation directe

Cette méthode permet de produire des polymères de faible masse moléculaire, cela est lié à la présence d'eau et d'impuretés dans le réacteur. Il est possible d'améliorer le rendement de cette réaction en ajoutant des agents de couplage de chaînes, mais cela augmente les coûts de production [29].

I .3.1.2 Polycondensation par déshydratation azéotropique

Cette méthode est basée sur la déshydratation de l'acide lactique, sous pression réduite, à 130 °C pendant quelques heures, ce qui permet de retirer l'eau produite par la réaction de condensation. Ce procédé permet d'obtenir directement un polymère de haute masse moléculaire [37]. Cependant, l'acide poly lactique obtenu, contient une grande quantité de catalyseur utilisé lors de la synthèse ce qui peut poser des problèmes lors de l'utilisation de ce polymère [29].

I .3.1.3 Polymérisation par ouverture du cycle

C'est la méthode la plus utilisée par les industriels, elle permet de produire des PLA de masse molaire élevée. Dans un premier temps, l'acide lactique est pré polymérisé sous vide à haute température pour donner un acide poly lactique de faible masse moléculaire, qui par la suite est dépolymérisé en présence d'un catalyseur sous faible pression pour devenir du lactide [29]. Ce dernier est polymérisé par ouverture de cycle par une distillation sous pression et sans solvant, pour produire un acide poly lactique de haut poids moléculaire et de très grande pureté [38]. Comme tout polymère thermoplastique, les propriétés du PLA (mécaniques, physicochimiques, thermiques...) dépendent de plusieurs facteurs tels que la structure moléculaire, la masse molaire et la cristallinité [38,39].

Le PLA présente des propriétés mécaniques très intéressantes comparables à celles des polymères classiques, avec une résistance à la traction de l'ordre de 50 à 60 MPa et un module de Young de 3 à 4 GPa. De plus, il est non toxique et biodégradable [30]. Cependant, ses propriétés thermiques limitent son utilisation. En cause, une température d'exploitation maximale comprise entre 50 et 60°C. Le **Tab I.3** présente les propriétés mécaniques, physiques et thermiques du PLA .

Propriétés	PLA
Propriétés mécaniques	
Elongation à la rupture (%)	6
Module de Young (GPa)	3,5
Résistance à la traction (MPa)	53
Résistance aux chocs - IZOD (J.m-1)	16
Propriétés physiques	
Masse volumique (g.cm-3)	1,24
Absorption d'eau (%)	0,3
Propriétés thermiques	
Temp. maximale d'exploitation (°C)	55
Temp. minimale d'exploitation (°C)	-10

Tab I .3 :propriétés du PLA [40].

I .3.2 Stéréochimie

La proportion des monomères (L ou D) conditionne les propriétés du polyacide lactique. Un PLA possédant 100% d'acide L-lactique pourra atteindre un taux de cristallinité très élevé (~70%) avec un point de fusion voisin de 180°C. L'incorporation d'acide D- lactique diminue très rapidement le taux de cristallinité et la température de fusion des cristaux. Cependant, le fait d'abaisser le point de fusion d'un polymère peut être bénéfique en permettant une mise en œuvre à plus basse température. Cette aptitude minimise en effet les risques de dégradation du PLA par hydrolyse ou oxydation.

I .3.3 Phases cristallines du PLA

Le PLA possède trois formes cristallines connues à ce jour et désignées α , β et γ . Cependant la structure cristalline de ces phases n'est pas encore très bien élucidée.

I .3.3.1 Phase α

La phase α est la forme cristalline la plus commune. Elle est décrite comme une maille pseudoorthorhombique [41] ayant pour paramètres mesurés à partir d'une fibre, $a = 10,7 \text{ \AA}$, $b = 6,45 \text{ \AA}$ et $c = 27,8 \text{ \AA}$. Kalb et col. [42] mesurent des paramètres un peu plus faibles sur un monocristal, $a = 10,34 \text{ \AA}$ et $b = 5,97 \text{ \AA}$. Cette phase cristalline est caractérisée par une raie de diffraction intense à $16,6^\circ$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) correspondant aux plans cristallographiques (200) et/ou (110). Elle possède une structure en hélice.

I .3.3.2 Phase β

Cette phase a été observée en premier en 1982 par Eling et col. [43] au cours d'une étude de fibres de PLA possédant une forte orientation et un taux de cristallinité élevé. Cette phase donne des réflexions plus diffuses et correspond à une structure d'hélice étirée ($c = 8,8 \text{ \AA}$) par rapport à la phase α . Ces auteurs mentionnent une transformation $\alpha \rightarrow \beta$ au cours de l'étirage. **I .3.3.3 Phase γ**

Cette phase a été découverte plus récemment par Cartier [44] par cristallisation épitaxiale sur un substrat d'hexaméthylène benzène. La maille est de type orthorhombique, contient deux hélices anti-parallèles et a pour paramètres $a = 9,95 \text{ \AA}$, $b = 6,25 \text{ \AA}$ et $c = 8,8 \text{ \AA}$.

I .3.4 Propriétés du polyacide lactique (PLA)

Le polylactide est bien connu pour sa facilité de mise en œuvre, sa biocompatibilité et sa biodégradabilité (principalement par hydrolyse) [34]. Du fait de la chiralité de l'acide lactique et du lactide, les propriétés du polylactide sont très variées. Ainsi, une large gamme de propriétés physiques et mécaniques peut être obtenue en faisant varier la composition et la masse molaire du PLA. Dans cette partie, nous nous intéresserons aux propriétés mécaniques thermiques, rhéologiques, et la biodégradation du PLA.

I .3.4.1 Propriétés mécaniques

Le PLA possède de bonnes propriétés mécaniques, comparé aux thermoplastiques traditionnels. Ont été étudiés par divers chercheurs [45, 29], Le PLA a un module de Young élevée et une haute contrainte à la rupture, mais il manque de ténacité qui peut être améliorée par mélange avec d'autres polymères, par copolymérisation ou par modification structurale.

Le PLA a des propriétés mécaniques semblables à celles du polystyrène [27]. Il possède un comportement plutôt fragile, le PLA de masse moléculaire élevée présente une résistance mécanique importante, par exemple, l'augmentation de la masse moléculaire de PLLA de 23 à 67 KDa, la résistance à la flexion sera augmentée de 64 à 106 MPa, mais la résistance à l'étirement reste la même 59 MPa. L'augmentation de la masse moléculaire de PDLLA de 47,5 à 114 KDa, la résistance à la flexion et la résistance à l'étirement seront augmentées de 49 à 53 MPa et de 84 à 88 MPa respectivement [33]. De plus, la résistance au choc et la température de ramollissement vicat augmente avec l'augmentation de la masse moléculaire et la cristallinité [46, 28].

I .3.4.2 Propriétés thermiques

Comme de nombreux polymères thermoplastiques, le PLA semi-cristallin exhibe une température de transition vitreuse (T_g) et température de fusion (T_f). La T_g est relativement élevé ($\sim 58^\circ\text{C}$). À des températures supérieures à T_g , le PLA est caoutchouteux, en dessous de laquelle il se comporte comme un polymère cassant [47]. Le PLA présente une T_g élevée et T_f relativement faible par rapport à d'autres matières thermoplastiques [48].

La T_g du PLA dépend à la fois de la masse moléculaire et la pureté optique (énantiomère) ainsi que de l'histoire thermique du polymère. Les T_g augmentent avec la masse moléculaire. En effet, la T_g augmente avec la masse molaire ainsi que le taux d'isomère L-lactide. En outre, PLA avec une teneur plus élevée de L-lactide a des valeurs de T_g plus élevées que le même polymère avec la même quantité de D-lactide [49, 50]. La température de fusion (T_f) de PLA est également fonction de la pureté optique du polymère. Pour un PLA stéréo-chimiquement pur (L), la température de fusion est pratiquement aux environs de 180°C , et un enthalpie de 40-50 J/g. La présence de méso- lactide dans la structure du PLA peut faire diminuer T_f d'environ 50°C , cette baisse de T_f présente plusieurs implications, comme la réduction de la dégradation thermique, hydrolytique et affaiblissement de la formation de lactide [48]

I .3.4.3 Propriétés physico-chimiques du PLA

Densité et solubilité

La densité du PLA dépend de son taux de cristallinité [51][52]. Le PLLA amorphe à une densité égale à 1,248 g/cm³ et le mélange équimolaire de l'isomère L- et D-lactide conduit à une densité comparable de 1,244 g/cm³ [53]. Cependant, la densité théorique pour le PLLA 100% cristallin est estimée entre 1,29 g/cm³ [52][56] et à 1,37-1,49 g/cm³ [54,55]. La densité du PLA semi- cristallin peut aussi varier selon la nature de la phase cristalline. La phase α possède une densité de 1,285 contre 1,301 g/cm³ pour la phase β [53].

La solubilité du PLA dépend de sa masse moléculaire et de son taux de cristallinité [57]. Le PLA amorphe est soluble dans le tétrahydrofurane, le benzène, l'acetonitrile, le dioxane, certains hydrocarbures aromatiques comme le benzène ou le toluène [58]. Le chloroforme, le furane, le dioxane, le dioxalane et la pyridine sont des bons solvants pour le PLLA cristallin. Le poly(meso-lactide) est soluble dans les solvants cités précédemment mais aussi dans l'acétone, l'éthyl acétate, l'éthyl lactate, le tétrahydrofurane, et le xylène [57]. Enfin, le PLA est insoluble dans l'eau, l'alcool (éthanol, méthanol,...) ainsi que dans les hydrocarbures non substitués (hexane, heptane...) [59].

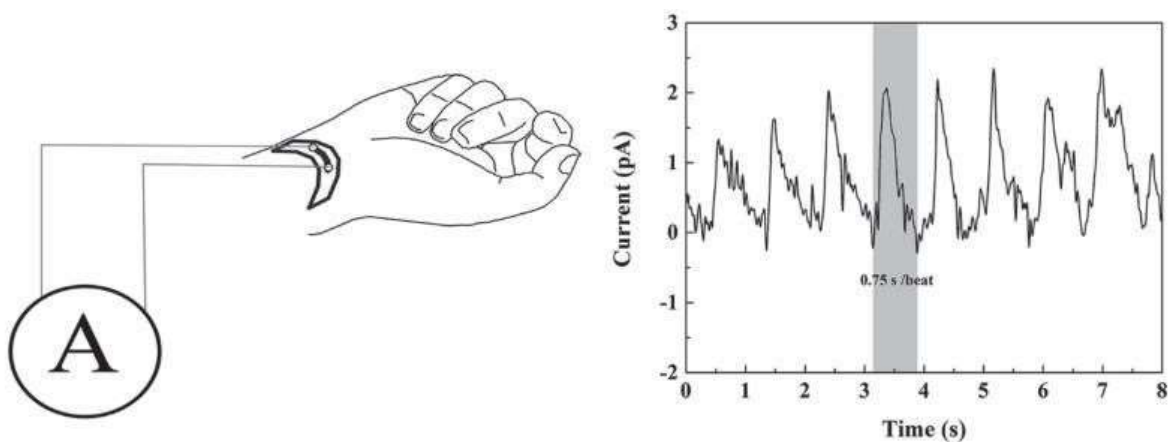
I .3.5 Applications du PLA piézoélectrique

Le PLA se caractérise par une piézoélectricité . Sa réponse piézoélectrique a été exploitée de plusieurs manières en littérature, pour fabriquer des capteurs ou des résonateurs piézoélectriques ou des récupérateurs d'énergie. Le PLA a été utilisé en tant que films, fibres ou textiles [60][61].

Il a été aussi montré l'utilisation de PLA comme capteur piézoélectrique permettant la mesure d'une pression, d'une force, d'un mouvement ou un rythme cardiaque [62][63][61-64]. Un film PLA a été aussi utilisé en tant que transducteur pour émettre des ondes ultrasonores, [65].Le PLA a beaucoup été utilisé en tant que matériau piézoélectrique pour concevoir des capteurs et des résonateurs dans le domaine biomédical. En effet, le PLA piézoélectrique étant un polymère résorbable et biocompatible, ce matériau piézoélectrique permet de développer des capteurs intégrés dans un organisme vivant [66] [67,68].

Des PLA en film ou en nano fibres ont été utilisés pour fabriquer des capteurs de force sans fil, permettant la mesure de la pression physiologique. Ces capteurs sont utilisés en tant qu'implants médicaux biocompatibles. [64]

Des résonateurs à base de PLA piézoélectriques ont aussi été développés avec succès pour la mesure du rythme cardiaque [63][69][70]. Un exemple de capteur à base de nanofibres de PLA obtenues par électrofilage est représenté sur la Fig 1.13, ce résonateur a montré une capacité de détecter le rythme cardiaque[70].



--

Fig 1.14 Exemple d'utilisation de PLA comme capteur de rythme cardiaque, et le signal électrique obtenus [70]

I .4 Le choix du titanate de baryum strontium $[(Ba \ x \ Sr \ 1-x)Ti \ O_3]$

La propriété particulière selon laquelle la constante diélectrique de $BaTiO_3$ peut être modifiée par la température et le champ électrostatique appliqué semble très intéressante. Cependant, la température de transition T_c est trop élevée pour les applications micro-ondes. En effet, elle doit être proche de la température de fonctionnement souhaitée pour profiter des propriétés attractives du matériau. Le dopage au strontium de $BaTiO_3$ réduit la température de Curie. Puis entre $120^\circ C$ et $-200^\circ C$. Il est donc possible de trouver la bonne composition de BSTO pour chaque température de fonctionnement. Par conséquent, nous avons décidé d'étudier le titanate de baryum et de strontium $[(Ba \ 1-x \ Sr \ x)Ti \ O_3]$, où x est

la teneur en baryum. La température de transition de $[(Ba_{1-x}Sr_x)TiO_3]$ en fonction de x est représentée sur la figure I-15 [71].

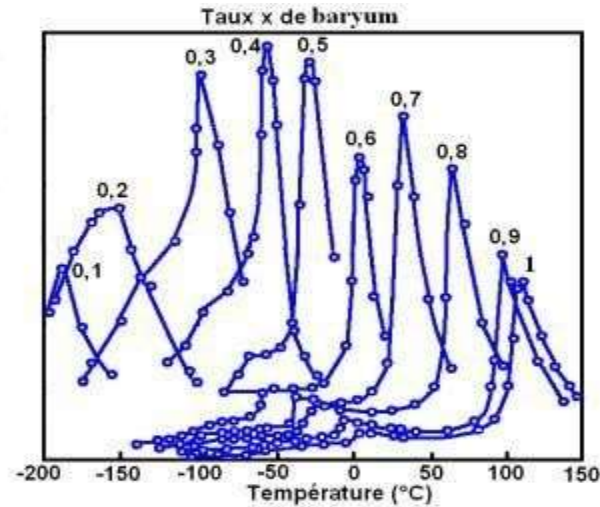


Fig I.15 Evolution de la température de transition du $BaxSr_{1-x}TiO_3$ en fonction du taux de baryum[71].

Il est préférable de travailler à une température légèrement supérieure à la température de Curie pour éviter les problèmes d'instabilité diélectrique et de polarisation rémanente à l'état ferroélectrique lors de la transition. Cela revient à éliminer la boucle d'hystérésis. Les commentaires précédents déterminent le choix de x . Puisque nous voulons d'abord utiliser le matériau à température ambiante, nous fixons la concentration de baryum x à $2/3$. Le réseau cristallin de ce composé est représenté sur la Figure I.16 [80] et correspond à la somme de trois réseaux, un $SrTiO_3$ et deux $BaTiO_3$. De plus, la structure de la BST est affectée par l'insertion de lacunes d'oxygène. Ainsi, la formule chimique du matériau devient $[(Ba_xSr_{1-x})TiO_{3-\delta}]$, où δ est le degré de sous-oxydation du réseau de la maille. Classiquement, plus le taux δ est grand, plus la température de Curie croît.

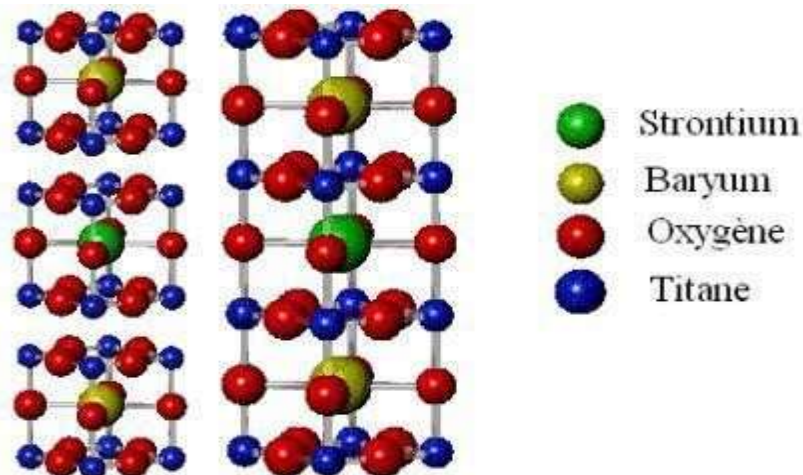


Fig. I.16 Structure de la maille du BSTO [80].

Jusqu'à ces dernières années, l'intégration des ferroélectriques dans des systèmes électroniques était limitée en raison de leurs fortes pertes et des valeurs élevées de champ nécessaires pour faire varier significativement leur permittivité. Des études récentes ont prouvé qu'une élaboration en Films minces permettait de surmonter en partie ces difficultés.

I .5 Les films minces piézoélectriques :

Au cours des deux dernières décennies, le développement des matériaux à couches minces a contribué à une explosion des performances de l'électronique professionnelle et grand public, réduisant notamment les coûts des composants grâce à la production de masse. Ainsi, depuis l'invention du transistor en 1947, on a assisté à l'intégration de milliers de composants comme les semi-conducteurs, permettant la standardisation d'appareils comme les calculatrices ou les micro-ordinateurs personnels, avec des capacités de calcul et de stockage bien supérieures à celles du premier ordinateur. Si l'on considère les éléments de base et leurs alliages, tels que les matériaux conducteurs, isolants et réfractaires (oxydes, nitrures, carbures) et les polymères, etc., des films minces peuvent être réalisés avec une gamme de compositions presque illimitée. La structure du film déposé peut être monocouche ou multicouche, et l'épaisseur peut varier d'un plan atomique (quelques Angströms) à plusieurs centaines de micromètres. Leurs propriétés physiques (électriques, magnétiques, optiques, ...) dépendent de leur microstructure qui est étroitement liée aux paramètres de dépôt .

I .5.1 Intérêts des films minces piézoélectriques :

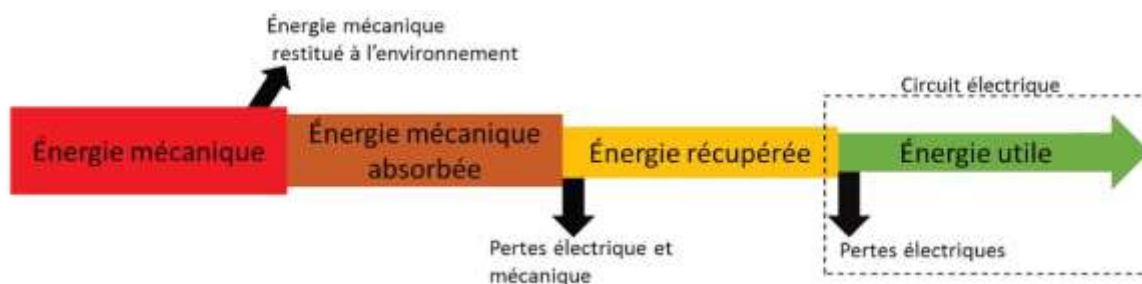
Plusieurs raisons peuvent être avancées pour décrire l'importance croissante des films minces, notamment des matériaux ferroélectriques. La première raison, assez courante, est la tendance actuelle à la miniaturisation des composants électroniques, qui a conduit au développement de circuits à base de couches minces qui ne représentent qu'une fraction du volume des circuits impliquant des céramiques massives ou des matériaux monocristallins. . Ensuite, comme nous l'avons mentionné précédemment, ces films minces sont beaucoup moins chers que les monocristaux, et ils peuvent représenter différents motifs et être déposés sur des substrats de différentes géométries. Enfin, les nouvelles technologies, notamment pour les systèmes de communication sans fil, nécessitent des matériaux intrinsèquement « intelligents » aux propriétés recherchées. Dans ce cas particulier, l'utilisation de matériaux

ferroélectriques semble très appropriée. Cependant, leur intégration à l'état massif n'est pas possible, d'une part, en raison de l'énorme tension de polarisation (environ 1000 V) nécessaire pour générer un champ suffisant pour modifier la permittivité relative du matériau ; La perte importante de , empêche la facteur de qualité ($Q=1/\tan\delta$) d'être suffisamment grand pour travailler aux fréquences micro-ondes [72]. L'utilisation de films minces de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur, comme le BST, permet de réduire significativement la tension de polarisation, puisque dans ce cas 10 V suffisent à générer [73].

Cependant, il semble clair que les propriétés diélectriques obtenues sur les films de BST sont différentes de celles connues pour le même matériau sous sa forme massive [74]. En effet, plusieurs études montrent que la permittivité diélectrique relative des films est inférieure à celle du matériau massif [74,75]. Les études de pertes diélectriques, quant à elles, rapportent des résultats assez variés. La majorité montre que les pertes diélectriques dans les films minces de BST sont légèrement plus élevées que dans la BST massive [75,76]. Cependant, leur évolution en fonction de la fréquence et de la température n'est pas encore bien déterminée et les résultats publiés sont assez contradictoires : nous y reviendrons plus loin dans notre étude. Aux hautes fréquences cependant, la multiplication des circuits utilisant une technologie à base de films minces tend à démontrer la possibilité de pallier ce problème dans le cas du BST.

I .6 La piézoélectricité et résonateur :

La piézoélectricité est la propriété physique que possèdent certains matériaux à se polariser électriquement lorsqu'ils sont soumis à une contrainte mécanique (effet direct) et à se déformer mécaniquement lorsqu'ils sont soumis à un champ électrique (effet indirect). L'application d'un champ électrique alternatif entraîne l'apparition d'une onde élastique et vice-versa.[78]



I .6.1 Rappels Historique

Ce phénomène physique fut mis en évidence en 1880 par les frères Pierre et Jacques Curie qui étudiaient les propriétés cristallines du Quartz. Cette découverte ouvrit alors la voie à la génération contrôlée d'ondes élastiques jusqu'alors connues et étudiées par les géophysiciens lors des tremblements de Terre. À la fin du XIXe siècle, il était connu que les ondes sismiques se propageaient en volume sous la forme d'ondes longitudinales et d'ondes transversales. Ce n'est qu'en 1885 que Lord Rayleigh démontra la propagation des ondes sismiques sous la forme d'ondes de surface plus lentes que les ondes de volume. Viendront ensuite les ondes de Lamb, dites « ondes de plaques », les ondes d'interfaces démontrées par Stoneley ou les ondes de Love, dans les milieux stratifiés.

La première réalisation utilisant le phénomène piézoélectrique fut une balance à quartz. La masse à mesurer, déposée sur la surface du cristal, perturbe la fréquence de résonance du Quartz de manière proportionnelle à son poids. Mais, il faudra attendre 1915 et la première guerre mondiale pour voir apparaître des composants électroniques intégrant un cristal de Quartz. Le premier SONAR (Sound Navigation And Ranging) constitué d'un générateur d'ondes élastiques et d'un capteur piézoélectrique fut mis au point par Paul Langevin pour détecter la présence de sous-marins allemands. L'onde acoustique (40 kHz) se propage dans l'eau et se réfléchit sur les obstacles se trouvant sur sa course. L'écho renvoyé est détecté par le capteur piézoélectrique et le temps écoulé entre l'émission et la réception permet de connaître la distance séparant l'émetteur de l'obstacle. Ce principe fondamental est toujours utilisé, mais les techniques, les matériaux utilisés et l'électronique de commande ont été améliorés. Au cours de la seconde guerre mondiale, la transposition de ce principe aux ondes électromagnétiques a donné naissance au RADAR (Radio Detection And Ranging).

L'introduction de résonateurs à Quartz à grand coefficient de qualité dans les circuits électroniques a considérablement amélioré la stabilité des oscillateurs dans les émetteurs-récepteurs de radiodiffusion. Le développement de modèles électriques équivalents (Van Dyke en 1925) des résonateurs piézoélectriques a permis leur emploi pour la synthèse de filtres.[78]

I .6.2 Résonateurs piézoélectrique flexible

Les matériaux piézoélectriques constituent un lien, une passerelle, entre deux domaines de la physique : l'acoustique et l'électromagnétisme. Ils permettent de convertir un signal hyperfréquence en une onde acoustique progressive. La structure du résonateur et celle du motif d'excitation déterminent la manière dont cette onde va se propager. Pour une propagation sur la surface de la couche du matériau piézoélectrique, l'onde est appelée « onde de surface »

(SAW : Surface Acoustic Wave) et pour une propagation suivant l'épaisseur, l'onde est appelée « onde de volume » (BAW : Bulk Acoustic Wave).[78]

Un micro-résonateur est constitué d'un empilement de trois couches métal/piézoélectrique/métal, et qui est suspendu en forme de plaque (parfois au-dessus d'un substrat). Lorsqu'une tension est appliquée aux bornes du matériau piézoélectrique, la couche se déplace perpendiculairement au substrat par l'intermédiaire du coefficient piézoélectrique d_{31} et une charge est générée par la pression exercée sur les électrodes de sortie.

Dans le cas des micro-résonateurs, le champ électrique se forme principalement entre chacune des électrodes d'entrée et de sortie d'une part, et l'électrode flottante inférieure qui représente la masse, d'autre part. Cela fait que les ondes acoustiques se propagent dans le volume de la couche piézoélectrique, mais cette fois-ci dans la direction perpendiculaire au champ électrique, afin d'atteindre les électrodes de sortie qui se trouvent sur la surface, juste à proximité des électrodes d'entrée.

I .7 Les avantages de cette technologie les micro-

résonateurs flexible offrent plusieurs avantages.

les micro-résonateurs peuvent atteindre des fréquences plus élevées beaucoup plus aisément du fait que leur impédance ne varie pas beaucoup. Il n'y aura donc pas besoin de réadaptation de ces micro-résonateurs à travers l'intégration des composants extérieurs. Le deuxième avantage pour les micro-résonateurs est le fait que leur fréquence de travail ne dépend plus uniquement de l'épaisseur de la couche piézoélectrique, Une fréquence entre quelques kHz et 14 GHz peut être formée sur une seule puce en utilisant les micro-résonateurs. Cette gamme de fréquences connaît un ordre de grandeur plus large que les

technologies existantes et est suffisamment large pour inclure les signaux FM et AM de la radio, celles des téléphones cellulaires, du Wi-Fi, du Bluetooth, et des bandes de radar et de communication militaire par satellite.[79]

Références bibliographiques

- [1] LAURENT GOUJON, « étude des composites piézo-électriques 1.3, pour applications électroacoustiques sous-marines », thèse de doctorat, INSA de Lyon, 9 décembre 1999.
- [2] Renard J., Elaboration, microstructure et comportement des matériaux composites à matrice polymère, Hermès Sciences Publications, Cachan, **2005**
- [3] «Glossaire des matériaux composites» - carma –Actualisation octobre 2006.
- [4] Laurent gormet, « Généralités sur les matériaux composites », ECN, Centre Nantes 2008.
- [5] CHOUAIB. Aribi, « Etude comparative du comportement des différents matériaux Composites (différentes matrices) », Mémoire de magister, université de M'hamed Bouguera, Boumerdes. Algérie
- [6] **A. AL-Maghribi**, « Comportement des matériaux composites à fibres courtes : applications à l'impact basse vitesse », thèse de doctorat, université Paul Sabatier, 2008.
- [7] J. P. Bentejac, "Les Composites.," *Ann. des mines*, vol. 192, no. 2, pp. 56–63, 1985.
- [8] Damien Ducret, « Elasticité anisotrope et endommagement des matériaux composites, caractérisation ultrasonore et modélisation micromécanique » Thèse de doctorat, institut national des sciences appliquées, Lyon, 2000.
- [9] : F.D. Brian Cantor, I. Stone. Metal and Ceramic matrix composites, Editeur: Institute of physics publishing(2004)
- [10] Présentée par Lionel GENDRE. Les grandes familles de matériaux composites Paris .2011.
- [11] Présentée par M.El.Achaby, Nanocomposites graphene-polymère thermoplastique: Fabrication et étude des propriétés structurales, thermiques, rhéologiques et mécaniques, thèse de doctorat à l'université Université Mohammed V–AGDAL,2012.
- [12] Présentée par SAJIMOL AUGUSTINE. M Investigations on novel polymer nano composites and bio-compatible manganese doped ZnS nanocrystals for photonic and bioimaging applications à l'University of Science and Technology Cochin-682022
- [13] Livre reinforced polymer composites de pramendra K. Bajpai and Inderdeep Singh
- [14] Présentée par BOUDJEMIA Nacer Synthèse et caractérisation des nanoparticules semiconductrices de ZnO et de AgBr Mémoire de Master Présenté à l'université de Béjaï

- [15] Rothon.R., M.Hancock , (1995). « General principles guiding selection and use of Particulate materials », In Longman Scientific and Technical, editor, Particulate-Filled Polymer Composites
- [16] Y. Mugnier, “De la synthèse de nanocristaux non-centrosymétriques ,” no. July, 2014,
- [17] Y.W.Wong F.G.Shin K.S.Lam, Y.Zhou. Electrostriction of lead zirconate titanate/polyurethane composites. *Journal of applied physics*, 97(10) :104112, 2005. [18] Y.K.Chen M.L.Green-P.JHarris S.C.Tsang K.L.Lu, R.M.Lago. Mechanical damage of carbon nanotubes by ultrasound. *Carbon*, 34(6) :814–816, 1996
- [19] M.F.Islam J.MKikkawa-A.G.Yodh M.B.Bryning, D.E.Milkie. Thermal conductivity and interfacial resistance in single-wall carbon nanotube epoxy composites. *Applied Physics Letters*, 87(16) :161909, 2005.
- [20] M.Moniruzzaman P.R.Sundararajan, S.Singh. Surfactant-induced crystallization of polycarbonate. *Macromolecules*, 37(26) :10208–10211, 2004.
- [21] M.Elbaum M.Schick L.A.Wilen, J.S.Wettlaufer. Dispersion-force effects in interfacial premelting of ice. *Physical Review B*, 52(16) :12426, 1995.
- [22] E.Fukada T.Furukawa, K.Fujino. Electromechanical properties in the composites of epoxy resin and pzt ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics*, 15(11) :2119, 1976.
- [23] Noztek. *Noztek Touch & Noztek Touch HT Desktop 3D Filament Extruder*. [viewed Ap2022]. Available from: <https://www.noztek.com/product/noztek-touch/>
- [24] Sources: Historique de l'impression 3D, université de LORRAINE, Laboratoire Réactions et Génie des Procédés
- [25] “L ’ impression 3D FDM Le guide complet”.
- [26] K.Charle ‘C.morvan ‘J.Bréard ‘JP.Jernot ‘M. Gomina‘ « Etude morphologique d’un composite naturel la fibre de lin » revue des composites et des matériaux avancées ‘Vol.16, pp11-24,2006.[27] R. E. Drumright, P. R. Gruber, and D. E. Henton, « Polylactic Acid Technology », Adv. Mater, vol. 12, no 23, December. 2000.
- [28] H. Tsuji and Y. Ikada, « Blends of aliphatic polyesters. II. Hydrolysis of solution-cast blends from poly (L-lactide) and poly (E-caprolactone) in phosphate-buffered solution », J. Appl. Polym. Sci., vol. 67, no 3, p. 405 415. 1998.
- [29] D. Garlotta, « A Literature Review of Poly (Lactic Acid) », J. Polym. Environ., vol. 9, no 2, p. 63 84, April. 2001.

- [30] L. T. Sin, A. R. Rahmat, and W. A. Rahman, Poly(lactic acid): PLA biopolymer technology and applications. Elsevier. October. 2012.
- [31] W. Groot, J. van Krieken, O. Sliemers, and S. de Vos, « Production and Purification of Lactic Acid and Lactide », in Poly (Lactic Acid), Wiley-Blackwell, p. 1 18, 2010.
- [32] P. Jurgensen, L'économie verte: Comment sauver notre planète. Odile Jacob, 2009.
- [33] A. P. Gupta, V. Kumar. New emerging trends in synthetic biodegradable polymers – Polylactide: A critique. European Polymer Journal, 43, 4053-4074, 2007.
- [34] G. Subhas, V. Nadarajah. Structure development of poly (L-lactic acid) fibers processed at various spinning conditions. Journal of Applied Polymer and Science, 101, 1210-1216, 2006.
- [35] W. J. Groot, T. Borén. Life cycle assessment of the manufacture of lactide and PLA biopolymers from sugarcane in Thailand. The International Journal of Life Cycle Assessment, 15, 970-984, 2010.
- [36] G. Sabbatier, « Conception et élaboration d'échafaudages de nanofibres à dégradation contrôlée pour des applications en médecine régénératrice vasculaire », Thèse de doctorat, Université de Haute Alsace, Mulhouse, Novembre. 2017.
- [37] M. Ajioka, K. Enomoto, K. Suzuki, and A. Yamaguchi, « The basic properties of poly (lactic acid) produced by the direct condensation polymerization of lactic acid », J. Environ. Polym. Degrad., vol. 3, no 4, p. 225 234, October. 1995.
- [38] R. Auras, L.-T. Lim, S. E. M. Selke, and H. Tsuji, Poly (Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications. Hoboken, John Wiley & Sons, Inc., 2010.
- [39] M. Drieskens, R. Peeters, J. Mullens, D. Franco, P. J. Lemstra, and D. G. Hristova Bogaerds, « Structure versus properties relationship of poly(lactic acid). I. Effect of crystallinity on barrier properties », J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys., vol. 47, no 22, p. 2247 2258, 2009.
- [40] « Catalogue Goodfellow ». [En ligne]. Disponible sur:
http://www.goodfellow.com/catalogue/GFCat5.php?ewd_token=ekQqYWFxZzCgoMtfAT54aG3W0u99z&n=BrIIAJsM7XMy3SzVz1axuUQ5z0VtkV.

- [41] P. DeSantis, A. J. Kovacs, Molecular conformation of poly (S-lactic acid), *Biopolymers*, 6, 299-306, 1968.
- [42] B. Kalb, A. J. Pennings, General crystallization behavior of poly (L-lactic acid), *Polymer*, 21, 607-612, 1980.
- [43] B. Eling, S. Gogolewski, A. J. Pennings, Biodegradable materials of poly (lactic acid): 1. Melt-spun and solution-spun fibres, *Polymer*, 23, 1587-1593. 1982.
- [44] L. Cartier, T. Okihara, Y. Ikada, H. Tsuji, J. Puiggali, B. Lotz, Epitaxial crystallization and crystalline polymorphism of polylactides, *Polymer*, 41, 8909-8919, 2000.
- [45] M. Hiljanen-Vainio, P. Varpomaa, J. Seppala, P. Tormala, Modification of poly (L-lactides) by blending: mechanical and hydrolytic behavior, *Macromolecular Chemistry Physics*, 197, 1503-1523, 1996.
- [46] M. H. Hartmann, High molecular weight behavior acid polymers, in: *Biopolymers from renewable resources*, 1st edition, D. L. Kaplan, Ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, 367-411, 1998.
- [47] D. E. Henton, P. Gruber, J. Lunt, J. Randall. Polylactic acid technology. In: Mohanty AK, Misra M, Drzal LT, editors. *Natural fibers, biopolymers, and biocomposites*. Boca Raton, FL: Taylor & Francis, 527–77, 2005.
- [48] L. T. Lim, R. Auras, M. Robino. Processing technologies for poly (lactic acid), *Progress in polymer Science*, 33, 820-852, 2008.
- [49] J. R. Dorgan, J. Jansen, M. P. Clayton. Melt rheology of variable L-content poly (lactic acid). *Journal of Rheology*, 49, 607-619, 2005.
- [50] H. Tsuji, Y. Ikada. Crystallization from the melt of PLA with different optical purities and their blends. *Macromolecular Chemistry Physics*, 197, 3483–3499, 1996.
- [51] T. Miyata and T. Masuko, “Crystallization behaviour of poly(L-lactide),” *Polymer*, vol. 39, no. 22, pp. 5515–5521, 1998.
- [52] P. X. Ma and R. Zhang, “Microtubular architecture of biodegradable polymer scaffolds,” *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 56, no. 4, pp. 469–477, 2001.

- [53] S. DAISUKE et al., “Crystal Density and Heat of Fusion for a Stereo-Complex of Poly(L-Lactic acid) and Poly(D-Lactic acid),” Wiley InterScience, vol. 45, no. 18, pp. 2632–2639, 2007.
- [54] A. K. Mohanty, M. Misra, and L. T. Drzal, Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposite. 2005.
- [55] E. Castro-Aguirre, F. Iñiguez-Franco, H. Samsudin, X. Fang, and R. Auras, “Poly(lactic acid) - Mass production, processing, industrial applications, and end of life,” *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 107, pp. 333–366, 2016.
- [56] K. Madhavan Nampoothiri, N. R. Nair, and R. P. John, “An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research,” *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 22, pp. 8493–8501, 2010.
- [57] A. Södergård and M. Stolt, “Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 27, no. 6, pp. 1123–1163, 2002.
- [58] R. Salazar, S. Domenech, C. Courgneau, and V. Ducruet, “Plasticization of poly(lactide) by sorption of volatile organic compounds at low concentration,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 97, no. 10, pp. 1871–1880, 2012.
- [59] D. Garlotta, “A Literature Review of Poly (Lactic Acid),” *J. of Polymers Environ.*, vol. 9, no. 2, pp. 63–84, 2002.
- [60] Y. Tajitsu, “Piezoelectric poly-L-lactic acid fabric and its application to control of humanoid robot,” *Ferroelectrics*, vol. 515, no. 1, pp. 44–58, 2017.
- [61] Y. Tajitsu et al., “Development of new force sensor using super-multilayer alternating laminated film comprising piezoelectric poly(L-lactic acid) and poly(D-lactic acid) films in the shape of a rectangle with round corners,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 56, no. 10S, p. 10PG03, 2017.
- [62] G. Zhao, B. Huang, J. Zhang, A. Wang, K. Ren, and Z. L. Wang, “Electrospun Poly(l-Lactic Acid) Nanofibers for Nanogenerator and Diagnostic Sensor Applications,” *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 302, no. 5, p. 1600476, 2017.

- [63] S. Ito et al., "Sensing using piezoelectric chiral polymer fiber," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 51, no. 09LD16, 2012.
- [64] E. J. Curry et al., "Biodegradable nanofiber-based piezoelectric transducer," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 117, no. 1, pp. 214–220, 2020.
- [65] J. Takarada et al., "Fundamental study on vibration in edge face of piezoelectric chiral polymer film," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 52, no. 9S1, p. 09KE01, 2013.
- [66] E. J. Curry et al., "Biodegradable Piezoelectric Force Sensor," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 115, no. 5, pp. 909–914, 2018.
- [67] M. Smith, Y. Calahorra, Q. Jing, and S. Kar-Narayan, "Direct observation of shear piezoelectricity in poly-l-lactic acid nanowires," *APL Mater.*, vol. 5, no. 7, p. 074105, 2017.
- [68] S. J. Lee, A. P. Arun, and K. J. Kim, "Piezoelectric properties of electrospun poly(l-lactic acid) nanofiber web," *Mater. Lett.*, vol. 148, pp. 58–62, 2015.
- [69] Y. Tajitsu, "Sensing Complicated Motion of Human Body Using Piezoelectric Chiral Polymer Fiber," *Ferroelectrics*, vol. 480, no. 1, pp. 32–38, 2015.
- [70] G. Zhao, B. Huang, J. Zhang, A. Wang, K. Ren, and Z. L. Wang, "Electrospun Poly(l-Lactic Acid) Nanofibers for Nanogenerator and Diagnostic Sensor Applications," *benachour*, vol. 302, no. 5, pp. 1–7, 2017.
- [71] T. MITSUI Landolt-Bornstein, Springer Verlag, volume 3, 1969, page 416
- [72] R.J. CAVA - Dielectric materials for applications in microwave communications - *J. Mater. Chem.* 11 - 2001 - pp 54-62
- [73] J.S. HORWITZ, J.M. POND, B. TADAYAN, et al. - $\text{Sr}_x\text{Ba}_{(1-x)}\text{TiO}_3$ thin films for active microwave applications - *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* - Vol : 361 - pp 515- 520
- [74] T.M. SHAW, Z. SUO, M.HUANG, et al. - The effect of stress on the dielectric properties of barium strontium titanate thin films - *Appl. Phys. Lett.* - Vol. 75 - N° 14 - Oct. 1999 - pp 2129-2131
- [75] A. KOZYREV, A. IVANOV, V. KEIS, et al. - Ferroelectric films : nonlinear properties and applications in microwave devices - *IEEE - session WEIF 54* - 1998 - pp 985-988

- [76] Y.A. BOIKOV, Z.G. IVANOV, A.N. KISELEV, et al. - Epitaxial $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}/\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ heterostructures on silicon-on-sapphire for tunable microwave components - J. Appl. Phys. 78 - Oct. 1995 - pp 4591-4595
- [77] S. Priya et al., "A Review on Piezoelectric Energy Harvesting: Materials, Methods, and Circuits," Energy Harvest. Syst., vol. 4, no. 1, pp. 3–39, 2017.
- [78] S. Giraud, "Discipline : Electronique des Hautes fréquences et Optoélectronique Spécialité : Communications optiques et micro-ondes," no. Umr 6172, 2007.
- [79] P. Blondy, "Conception et réalisation de micro-résonateurs piézoélectriques sur substrat Silicium sur isolant," no. Ed 521, 2016.
- [80] J. W. LIOU ET B. S. CHIOU Dielectric characteristics of doped $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ at the paraelectric state Materials Chemistry and Physics, volume 51, numéro 1, octobre 1997.

Chapitre II

Méthode de synthèse et techniques De caractérisation.

II .1 Introduction :

Ce chapitre est consacré en premier partie à la méthode de fabrication de film PLA et des films composites à différents pourcentages (2%,5%,7%,10%) par la méthode de la dissolution par voie de solvant organique

La seconde partie de ce chapitre, décrit les différents résultats expérimentaux concernant l'élaboration et la caractérisation chimique, structurale et microstructurale de ces films tels que :

- Microscope optique.
- Mini Microscope électronique à balayage mini-MEB.
- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).
- Spectroscopie ultraviolet-visible.

II .2 Méthode de la dissolution par voie de solvant organique .

Le procédé de dissolution par voie de solvant organique était la technologie la plus ancienne dans la fabrication de films plastiques et a été développé il y a plus de 100 ans, poussé par les besoins de l'industrie photographique émergente. De nos jours, la technologie de la coulée au solvant devient de plus en plus attrayante pour la production de films avec des conditions de qualité extrêmement élevées. La coulée est un processus de fabrication de film dans lequel un polymère est dissous dans un solvant organique tel que l'acétone, le diméthylformamide et l'éthanol, ce qui donne une solution de polymère. La solution de polymère est ensuite façonnée dans sa géométrie finale par coulée sur un moule tridimensionnel pour produire un échafaudage ou dans une plaque de verre pour produire une membrane. Lorsque le solvant s'évapore, cela provoque une orientation moléculaire des molécules de polymère, ce qui entraîne la formation d'un film (schéma 1). Cette technique est traditionnellement utilisée pour les biomatériaux, les bases de films photographiques, les membranes de haut-parleurs, les films résistifs à haute température et les applications d'ingénierie tissulaire. Les principaux avantages de cette technologie incluent la stabilité dimensionnelle, un voile extrêmement faible, une distribution d'épaisseur uniforme, une pureté optique maximale et améliore l'hydrophilie d'un Superficielle.[1–2].

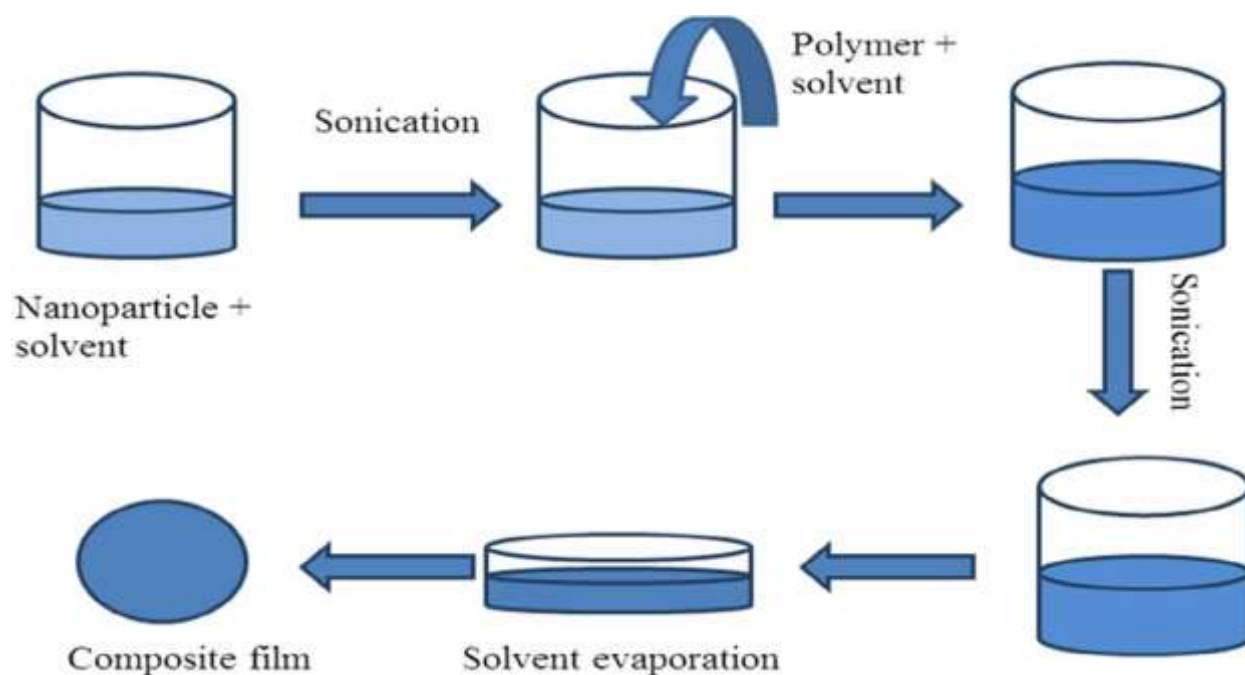


Fig II.1 Représentation schématique de la méthode de dissolution par voie de solvant organique [2].

II.3 Les méthodes de caractérisations

Dans notre travail, nous avons utilisé les méthodes suivantes :

II .3.1 Mini Microscope électronique à balayage mini-MEB

II .3.1.1Description de la technique

Microscope électronique à balayage pour des images micrométriques. Il donne une imagerie digitale caractérisée par une résolution de 5 nm et une Magnification allée de 10 à 20000 fois. Il permet de prendre des images de haute résolution de la surface des échantillons avec aucune préparation spéciale.

Analyses / essais/ mesures effectués

- Produire des images microscopiques des échantillons.
- Taille de l'échantillon : diamètre 70 mm / épaisseur 50 .[3]



Fig II .2 Mini Microscope électronique à balayage mini-MEB, Marque : JEOL

Modèle :JCM-5000 NeoScope.

II.3.2 Spectroscopie ultraviolet-visible

La spectroscopie ultraviolet-visible ou spectrométrie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (200 nm – 400 nm), du visible (400 nm – 750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm -1 400 nm). Soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions électroniques. Les substrats analysés sont le plus souvent en solution, mais peuvent également être en phase gazeuse et plus rarement à l'état solide. Le spectre électronique est la fonction qui relie l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde. Le spectre est le plus souvent présenté comme une fonction de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. Il peut aussi être présenté comme le coefficient d'extinction molaire en fonction de la longueur d'onde, le spectre est alors indépendant de la longueur concentration du soluté qui absorbe. Cette technique est complémentaire de la spectroscopie de fluorescence qui mesure l'intensité lumineuse émise par un échantillon quand il est éclairé à une longueur d'onde où il absorbe. La fluorescence met en jeu des transitions depuis l'état excité jusqu'à l'état fondamental alors que la spectroscopie d'absorption traite des transitions entre état fondamental et état excité [4 ,5].

Loi de Beer-Lambert

La loi de Beer-Lambert indique que l'absorbance d'une solution est proportionnelle à sa concentration et à l'épaisseur l de l'échantillon. La spectroscopie UV-visible peut donc être utilisée pour déterminer cette concentration. Cette détermination se fait dans la pratique soit

à partir d'une courbe d'étalonnage qui donne l'absorbance en fonction de la concentration, soit quand le coefficient d'extinction molaire est connu. La technique d'analyse est souvent utilisée dans un mode quantitatif pour déterminer la concentration d'une entité chimique en solution, en utilisant la Loi de Beer-Lambert:

Où

$$A_{\lambda} = -\log_{10}\left(\frac{I}{I_0}\right) = \epsilon_{\lambda} \ell C$$

I/I_0 : est la transmittance de la solution (sans unité).

A_{λ} : est l'absorbance ou densité optique à une longueur d'onde λ .

ϵ_{λ} : est le coefficient d'extinction molaire (en $\text{l.mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Il dépend de la longueur d'onde, de la nature chimique de l'entité et de la température.

ℓ : est la longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuvette utilisée (en cm).

C : est la concentration molaire de la solution (en mol.l^{-1}). Dans le cas d'un gaz, C peut être exprimée comme un volume inverse (unités de longueur réciproque au cube, cm^{-3}).

Cette équation est utile pour la chimie analytique. En effet, si ℓ et ϵ_{λ} sont connus, la concentration d'une substance peut être déduite d'une simple mesure d'absorbance à cette longueur d'onde. L'absorbance et le coefficient d'extinction ϵ_{λ} sont parfois définis avec les logarithmes naturels au lieu des logarithmes décimaux. La loi de Beer-Lambert, utile pour caractériser de nombreux composés, ne doit pas être considérée comme une relation universelle pour caractériser la concentration et l'absorption de toutes les substances. Une relation polynomiale du deuxième ordre entre le coefficient d'extinction et la concentration est parfois considérée pour les très grandes molécules complexes, par exemple les colorants organiques comme l'orange de xylénol ou le rouge neutre.

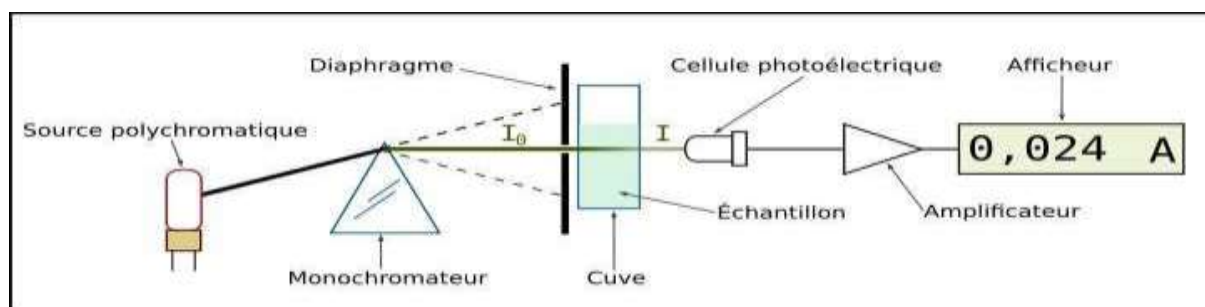


Fig II.3.Schéma de principe du spectrophotomètre UV-visible mono-faisceau [5].

Un spectrophotomètre mesure l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée. Un dispositif monochromateur permet de générer, à partir d'une source de lumière visible ou ultraviolette, une lumière monochromatique, dont la longueur d'onde est choisie par l'utilisateur. La lumière monochromatique incidente d'intensité I_0 traverse alors une cuve contenant la solution étudiée, et l'appareil mesure l'intensité I de la lumière transmise. La valeur affichée par le spectrophotomètre est l'absorbance à la longueur d'onde étudiée. Le spectrophotomètre peut être utilisé pour mesurer de manière instantanée une absorbance à une longueur d'onde donnée, ou pour produire un spectre d'absorbance (spectrophotomètre à balayage). Dans ce dernier cas, le dispositif monochromateur décrit en un temps court l'ensemble des longueurs d'onde comprises entre deux valeurs choisies par l'opérateur [6].

II.3.2.1 Le Coefficient d'absorption

Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, et en connaissant l'épaisseur du film, on peut déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de transmittance T en (%) qui correspond à l'énergie selon la loi de Beer-Lambert[7]

$$T = \frac{I}{I_0} \times 100$$

Où:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha d} = T/100$$

Où: I_0 est l'intensité lumineuse incidente, I l'intensité lumineuse transmise, α coefficient d'absorption et d l'épaisseur du film.

Cette relation peut être écrite: $\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right)$

Si nous exprimons T (λ) dans (%), cette expression devient:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T} \right)$$

Cette relation approximative est établie, en négligeant les réflexions avec toutes les interfaces; air / film, air / substrat.

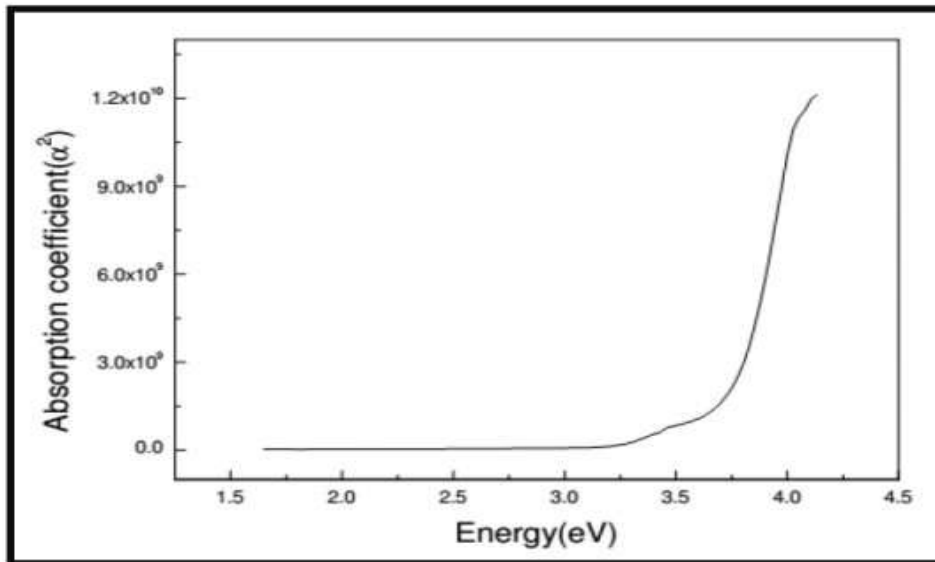


Fig II.4 Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons [8].

II.3.2.2 Gap optique

De nombreux auteurs se sont intéressés à décrire les fonctions de distribution des états d'énergie $g(E)$ dans les bandes d'énergie. Dans le cas de semi conducteur, l'énergie séparant la bande de valence de la bande de conduction est parfaitement définie par E_v et E_c .

L'énergie $(E_c - E_v)$ correspond à l'énergie de la bande interdite. L'allure des fonctions de distribution des états d'énergie est une parabole [9].

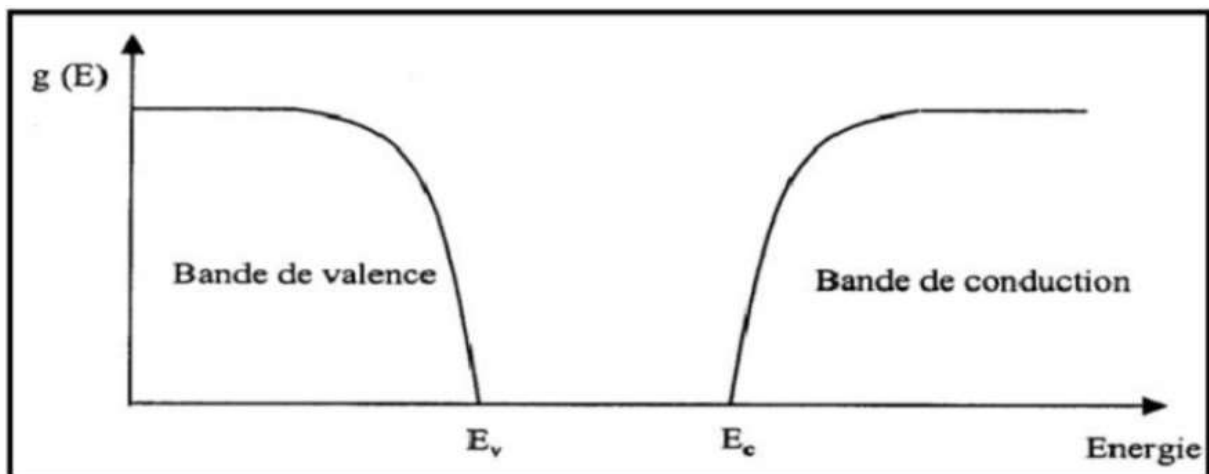


Fig II.5: Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [9].

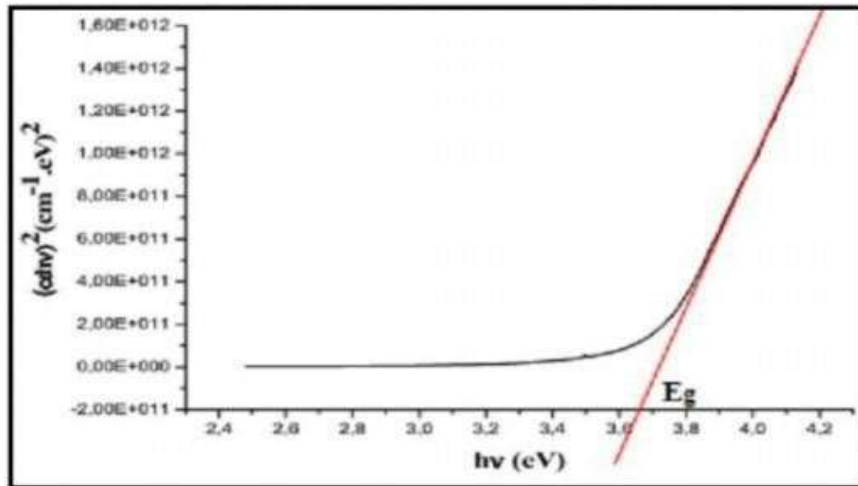
La valeur de gap E_g correspond à des transitions directes au sein des matériaux Cristallisés, cette valeur du gap peut être déduite du spectre de transmission en appliquant la relation :

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$$

Où : **A** : constant, **E_g [eV]** : gap optique, et **hν[eV]** : l'énergie d'un photon. **hν**

$$h\nu \text{ (eV)} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1200}{\lambda(\text{\AA})}$$

L'intersection de l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe de variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de **hν** avec l'axe des abscisses nous fournit la valeur du gap



FigII.6: Détermination du gap d'énergie [9].

II.3.3 LE MICROSCOPE OPTIQUE

Dans ce travail, nous avons utilisé le microscope optique de l'unité de recherche de fabrication additive sétif. C'est un instrument optique qui donne une image grandie d'un objet en général transparent. Il est constitué d'un banc optique dont une partie se trouve devant l'objet : l'éclairage, l'autre partie derrière l'objet pour l'observation. Ce banc doit être rigide et posséder tous les organes de centrage des pièces optiques .

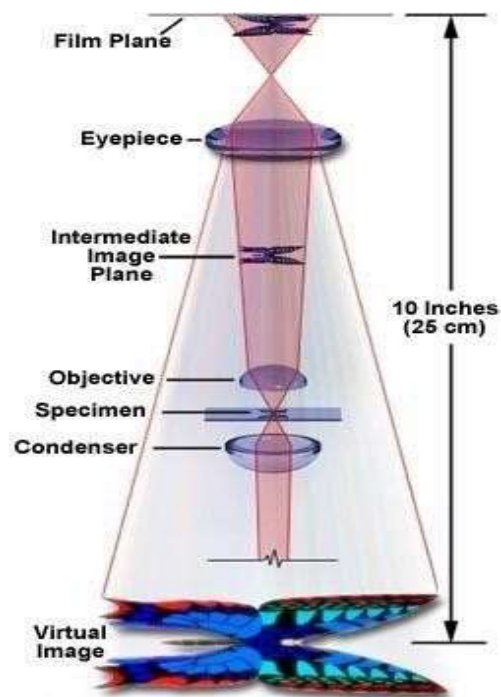


Fig . II.7 microscope optique de type Nikon ECLIPSE LV 150N.

II .3.3.1 Principe :

L'objet est transformé en une image réelle à l'aide d'un objectif. L'image se forme au plan focal d'un oculaire qui va pouvoir en donner ensuite une image virtuelle située à l'infini. On peut déduire de ce simple schéma que le grossissement de l'appareil dépend non seulement des objectifs et des oculaires mais aussi des distances qui séparent les composants. Initialement, pour la plupart des constructeurs, la longueur de tube était de 160 mm, sauf Leica qui utilisait des tubes de 170 mm et certains microscopes métallographiques avec des tubes de 250 mm.

L'image se forme à 14 mm du plan focal de l'oculaire. Le pas de vis et le diamètre de la monture étaient fixés et universels. Ainsi, on pouvait passer un objectif d'un microscope d'une marque à un microscope d'une autre marque. Toutefois, depuis quelques années les constructeurs ont mis sur le marché les optiques dites à l'infini. Ces objectifs ne forment plus d'image en un plan défini mais à l'infini. Le faisceau sortant de l'objectif est donc parallèle. Ceci permet de positionner l'oculaire n'importe où. Quel est l'avantage ? On peut intercaler entre l'objectif et l'oculaire autant d'accessoires que l'on veut sans être obligé de rajouter des lentilles additionnelles de correction. Cependant, les tailles de montures et de pas de vis ont été modifiés rendant impossible le transfert des objectifs d'une marque à l'autre[10].



II .3.3.2 Composants de microscope optique.

II .3.3.2.1 Mécanique

Le microscope comporte :

- une base
- une potence qui supporte le revolver porte-objectif, le tube porte-oculaires
- la platine qui se déplace dans deux dimensions
- le support du condensateur
- Des systèmes de crémaillères permettent de réaliser une mise au point rapide et fine.

Différentes mécaniques existent pour réaliser ces réglages. **II .3.3.2.2**

Optique

Les objectifs sont les éléments les plus critiques d'un microscope. Ils déterminent sa qualité optique. Un objectif est un système à lentille convergente plus ou moins complexe avec une distance focale courte, qui projette l'image agrandie et inversée de l'échantillon vers le plan focal inférieur de l'oculaire, de sorte que celui-ci puisse "voir" et grossir encore l'image.

Les objectifs sont placés dans une tourelle porte-objectifs ou tourelle revolver qui comporte six ou sept objectifs avec des grossissements différents. En général les caractéristiques sont écrites sur l'objectif .

Il existe un certain nombre de constantes :

- l'ouverture numérique (angle maximum sous lesquels les rayons issus de l'objet peuvent pénétrer dans le système optique)
- le grandissement
- contraste de phase ou pas
- immersion
- longueur du tube
- épaisseur de la lamelle couvre-objet.



Fig . II.9 tourelle d'objectifs et leurs caractéristiques [10].

□ L'ouverture numérique

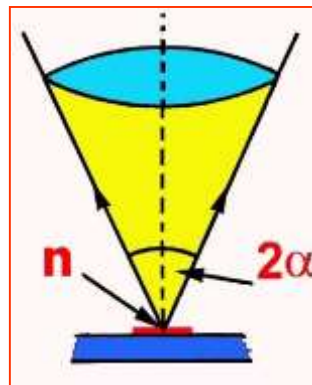


Fig . II.10: l'ouverture numérique [10] .

$$O.N = n \sin \alpha$$

Cette expression indique la largeur maximale du cône de lumière pénétrant dans la lentille. On peut voir que l'ouverture numérique est directement proportionnelle à l'indice de réfraction n du milieu situé entre l'échantillon et la lentille de l'objectif .

□ Pouvoir séparateur- Résolution

Le pouvoir séparateur est la capacité de distinguer deux points adjacents comme distincts. L'œil a la capacité de distinguer des particules d'un diamètre pouvant atteindre $0.1 \mu\text{m}$. Toutefois, elles doivent être séparées entre elles d'une distance d'au moins $5 \mu\text{m}$. Le pouvoir séparateur de l'œil est de $5 \mu\text{m}$.

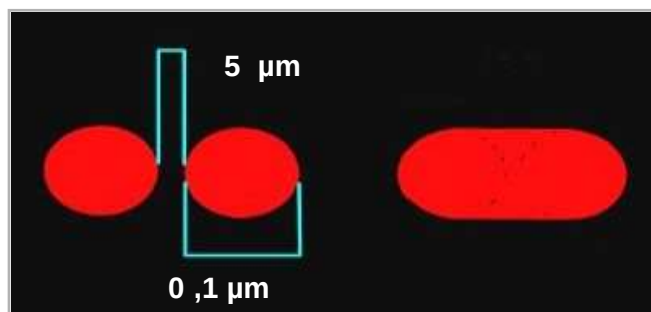


Fig . II.11: pouvoir séparateur de l'oeil [10].

II.3.4 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

II.3.4.1 Principe

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon à analyser. Cet échantillon peut être à l'état gazeux, solide ou liquide. Elle permet via l'absorption des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, de déterminer la présence de certaines fonctions chimiques présentes dans la matière. Le principe du FTIR repose sur l'absorption du rayonnement infrarouge lorsque la longueur d'onde (l'énergie) du faisceau est égale à l'énergie de vibration de la molécule. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2,5 - 25\text{ }\mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration de la plupart des molécules (infrarouge moyen). Cependant, certaines molécules ne donnent pas lieu à une absorption infrarouge, c'est le cas par exemple des molécules diatomiques homonucléaires (N_2 , O_2 , etc.) car leur moment dipolaire est nul. Il existe deux principaux types de vibrations : les élongations (stretching) le long de l'axe de liaison, et les déformations (bending) occasionnant une modification de l'angle entre deux liaisons adjacentes, dans le plan ou hors du plan. Ces élongations et déformations peuvent être symétriques ou asymétriques. Elles sont illustrées figure 24 en prenant pour exemple la liaison C-H.

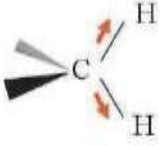
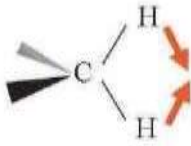
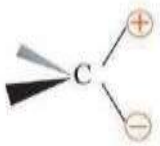
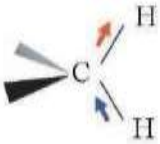
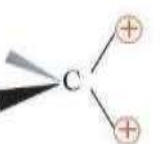
	Elongations	Déformations angulaires	
		dans le plan	hors du plan
Symétrique	 Elongation symétrique	 Cisaillement (scissoring)	 Torsion (twisting)
Asymétrique	 Elongation asymétrique	 Balancement (rocking)	 Hochement (wagging)

Fig . II.12: Modes vibrationnels infrarouge d'une liaison CH [11].

L'objectif de cette technique d'analyse est d'étudier les réactions chimiques entre la post-décharge et le précurseur organométallique (APTES), c'est-à-dire d'identifier les molécules qui apparaissent et/ou qui disparaissent lors de la décomposition du précurseur –et de suivre leurs évolutions en fonction des paramètres opératoires (pression, puissance, débit). Le spectromètre est également associé à un microscope infrarouge de type Agilent 610, capable d'analyser des zones de taille micrométrique (résolution latérale d'environ 20 μm). La technique de la réflexion totale atténuée ATR (Attenuated Total Reflexion) a été utilisée pour caractériser les nanoparticules synthétisées en phase gazeuse. Son principe est de faire subir au faisceau infrarouge plusieurs réflexions à l'interface entre l'échantillon et un cristal parallélépipédique en germanium, transparent aux IR. En première approximation, d'après la loi de Descartes, le faisceau IR initial d'intensité I (source) traverse le cristal et subit une réflexion totale à l'interface cristal-échantillon puis est dirigé vers le détecteur. En réalité, le phénomène est perturbé par l'existence d'une onde progressive appelée onde évanescente. Celle-ci pénètre de quelques micromètres dans l'échantillon se trouvant en contact direct avec le cristal et peut être absorbée : une partie de l'énergie est retenue et la réflexion totale est atténuée [12]. Cette technique ATR est donc particulièrement adaptée à l'étude des nanoparticules déposées sur une surface du fait de l'amplification de l'intensité d'absorption.

II.3.4.2 Appareillage

Nous avons utilisé un spectromètre FTIR de type Jasco FT/IR-6800.



Fig . II.13 : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) de type Jasco FT/IR-6800

Références bibliographiques

- [1] J. W. Rhim, A. K. Mohanty, S. P. Singh, P. K. W. Ng, J. Appl. Polym. Sci. 2006.
- [2] H. Luo, R. Cha, J. Li, W. Hao, Y. Zhang, F. Zhou, Carbohydr. Polym. 2019, 224, 115144.
- [3] “Mini Microscope électronique à balayage,” p. 70.
- [4] G.S. Kumar, D.C. Neckers, *Macromolecules*, 24(1991)4322.
- [5] D.C. Neckers, Y. Bi, U.S. Patent 5 639 802; (1997).
- [6] D.F. Eaton, D.H. Volman, G.S. Hammond, K. Gollnick, editors, «Dye sensitized polymerization: advances in photochemistry», vol. XIII. New York: Wiley- Interscience; [chapter 4] (1986).
- [7] Ben Amar Nour El Houda, «Effet de la concentration du catalyseur sur les propriétés des couche mince de ZnO élaborées avec la méthode sol-gel», Mémoire de master, Université Med Khider Biskra, (2018).
- [8] Boumessah Rahima et Ben Aissa Wafa, «L’effet du taux de cobalt sur les propriétés des couche mince d’oxyde de zinc élaborées par spray», Mémoire de master, Université Med Khider Biskra, (2016).
- [9] Rajah Imane, «L’effet de la molarité sur les propriétés des couches minces de TiO₂ élaborées par spray pneumatique», Mémoire de master, Université Med Khider Biskra, (2017).
- [10] M. Moreau and C. Leclerc, “LE MICROSCOPE OPTIQUE,” pp

CHAPITRE III

Résultats expérimentaux et interprétations

III-1 Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation du protocole de fabrication de film PLA-BST à différent pourcentage et fabrication de résonateur flexible piézoélectrique par le procédé dissolution par voie de solvant organique ainsi la discussion et l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus.

III.2 Protocole de Fabrication de film PLA et des films PLA-BST

III.2.1 Les matériaux utilisés

Afin d'entamer nos travaux, des matériaux utilisés sont :

- Acide Poly Lactique (PLA).
- Titanate de baryum strontium $[(Ba \ x \ Sr \ 1-x)Ti \ O_3]$.
- Chloroforme ($CHCl_3$) .

III.2.1.1Chloroforme ($CHCl_3$)

Après plusieurs expériences et on se référant à la littérature, concernant un solvant adéquat pour le PLA notre choix s'est porté sur le Chloroforme qui se présente sous la forme d'un liquide incolore, fortement volatil, il est moins toxique que les autres méthanes chlorés, sa formule chimique $CHCl_3$, et sa densité est $d= 1,4916^{18/4}$ et une masse molaire $M=119.38g/mol$ [1].



Fig.III.1 : solvant chloroforme.

III.2.2 Elaboration des échantillons

L'objectif principale de notre travail est de réaliser un composite à matrice de Acide Poly Lactique (PLA) renforcé par des charges de Titanate de baryum strontium $[(Ba \ x \ Sr \ 1-x)TiO_3]$ à différents pourcentages en masse. En premier lieu nous avons réalisé un film e de PLA vierge qui avait pour rôle être une référence. En second lieu nous avons mis en forme différents échantillons contenant la même matrice qui est le PLA à différents pourcentages en masse de titanate de baryum strontium $[(Ba \ x \ Sr \ 1-x)Ti \ O_3]$.

III.2.2.1 Elaboration de film de PLA vierge

Le procédé que nous avons suivi pour réaliser ce film de PLA est la dissolution par voie de solvant organique qui est décrit comme suit :

Comme première étape nous mettons le PLA sous forme de granulé au four pour sécher pendant 3 heures .Après séchage on prépare un bécher dans lequel le PLA était versé à une quantité de 0.49 gramme suivis de 12.25 ml de solvant (Chloroforme), le bécher bien fermé et le contenu dépourvue de tout contact avec l'air afin d'empêcher l'évaporation du solvant qui est extrêmement volatil.

Après une heure (1h), les granulés de PLA se sont dissout et ont pris la forme d'un liquide visqueux (état de fusion), après la dissolution du PLA nous avons procédé à un moulage dans un récipient en verre de forme cylindrique, ce qui décrit la seconde étape.

La dernière étape d'élaboration de film de PLA vierge par voie de dissolution consistait à démouler le film de PLA ,après avoir laissé suffisamment de temps(24h) pour l'évaporation du solvant et la cristallisation de la matière en passant de l'état liquide visqueux à l'état solide dense.

III.2.2.2 Réalisation des composites PLA/ différents pourcentage de titanate de baryum strontium $[(Ba \ x \ Sr \ 1-x)Ti \ O_3]$.

A) Posologie et préparation des constituants (matrice/charger) :

A l'aide d'une balance électronique, nous avons préparé différentes quantités de PLA et de Titanate de baryum strontium $[(Ba \ x \ Sr \ 1-x)Ti \ O_3]$. selon la composition des différents composites à réaliser suivant le tableau suivant :

Compositions Composites	PLA	Titanate de baryum strontium BST
Composite (A)	0.49g	2% (0.0098 g)
Composite (B)	0.49g	5% (0.0245 g)
Composite (C)	0.49g	7% (0.0343 g)
Composite (D)	0.49g	10% (0.049 g)

Tab. III.1 : Composition et posologies des différents composites réalisés.

B) Dissolution de la matrice PLA et moulage des composites :

Afin de réaliser nos mélanges PLA / Titanate de baryum strontium, le premier pas entrepris était la dissolution de la matrice en suivant le même mode opératoire précédemment décrit.

Pour cette étape nous avons préparé un bécher dans lesquels on a versé 0.49 g de granulés de PLA, suivie du solvant utilisé (Chloroforme) à 12.25ml pour chaque composite. nous avons préparé un autre bécher et on y met une quantité de poudre Titanate pesée par la balance électronique pour chaque composite de baryum strontium BST et nous le mélangeons avec quelque millilitres de solvant utilisé (Chloroforme) et la mettons dans l'ultrason pendant 2 minutes pour disperser ou dissoudre dans le solvant . Les 2 béchers fermés afin d'empêcher l'évaporation du solvant pendant 24h.

Une fois la matrice dissoute (état de fusion) nous avons procédé à la deuxième étape qui consistait à mouler le composite, dans cette étape nous avons versé le PLA à l'état liquide dans des récipients de forme cylindrique suivis des proportions de charge de titanate de baryum strontium respectivement 2%, 5%, 7%, 10% et laissé sécher à l'ambiante.

C) Récupération des films des différents composites

À la fin du processus d'évaporation du solvant, nos mélanges se sont cristallisés et changés de forme, d'un état liquide visqueux à un état solide dense.

A partir de là, nous avons procédé à un démoulage qui consistait à extraire les films de leurs récipients, de ce fait nous avons obtenu 4 composites (A), (B), (C), (D) à matrice de PLA contenant 2%, 5%, 7%, 10% et en titanate de baryum strontium.

  1- Séchage des granulés de PLA.	  2-Peser la quantité de poudre BST et de polymère PLA.
 3 - Mélanger le polymère PLA avec le solvant chloroforme.	  4- mettre la poudre de BST dans l'ultrason puis on fait l'agitation.
  5- Mélanger les deux solutions ensemble puis après l'agitation on le verse dans la boîte pétrie.	  6- Démoulage de film PLA-BST.

Fig III.2 : étapes de fabrication des films composites PLA-BST à différent pourcentages

III.3 Protocole de Fabrication de résonateur flexible

Pour fabriqué le résonateur, Il faut découper les film de (PLA+xBST) pour ($x=(2 ; 5 ; 7 ; 10)$ PCR))sous forme rectangulaire de dimension 10×15 mm, puis nous avons métallisé les échantillons (films),avec un films se forme de scotch en cuivre pour soudé les fils en cuivre

isolant dans les deux côtés des films métallisé pour faire des analyse électriques et diélectrique (figure III.3).

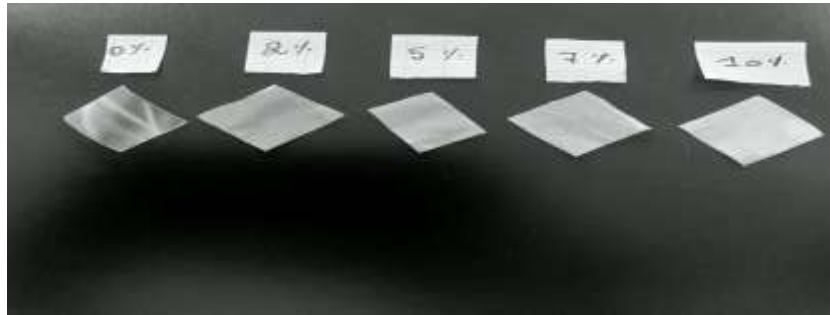


Fig III.3 : les échantillons des films coupé.

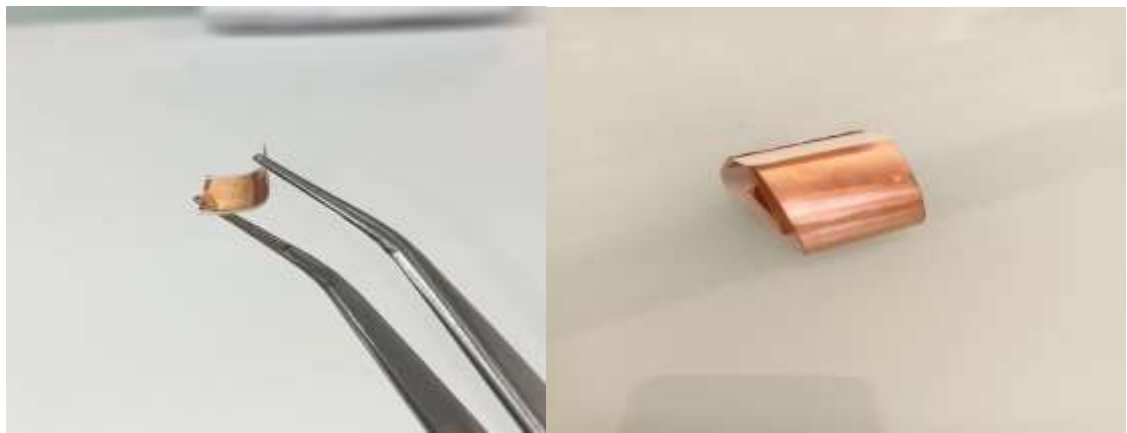


Fig III.4 :métallisation des films et le scotch cuivré.

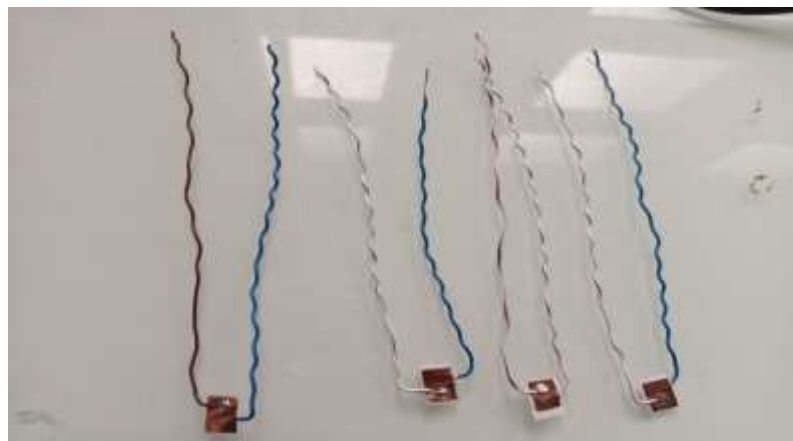


Fig III.5 :les résonateurs flexibles piézoélectrique.

III.4 Résultats et discussions

III.4.1 Introduction

Dans ce qui suit, nous nous intéressons à l'étude des propriétés structurales et morphologiques de nos échantillons. Nous présentons donc les différents résultats, ainsi que l'interprétation des résultats.

III.4.1.1 Analyse par microscope optique.

La figure III.6 montre la microstructure du PLA seul, dont la structure cristalline apparaît comme un arrangement sphérique appelé sphérulites.

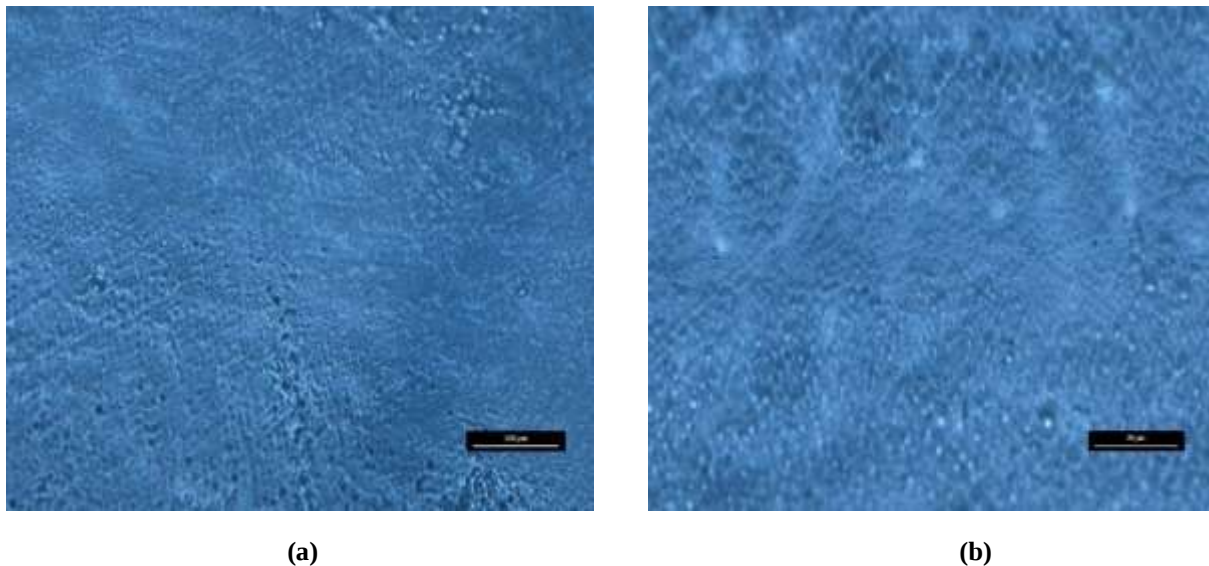


Fig III.6 : images obtenus par le microscope optique de film de PLA à l'échelle 100μm (a) et à l'échelle 50μm (b).

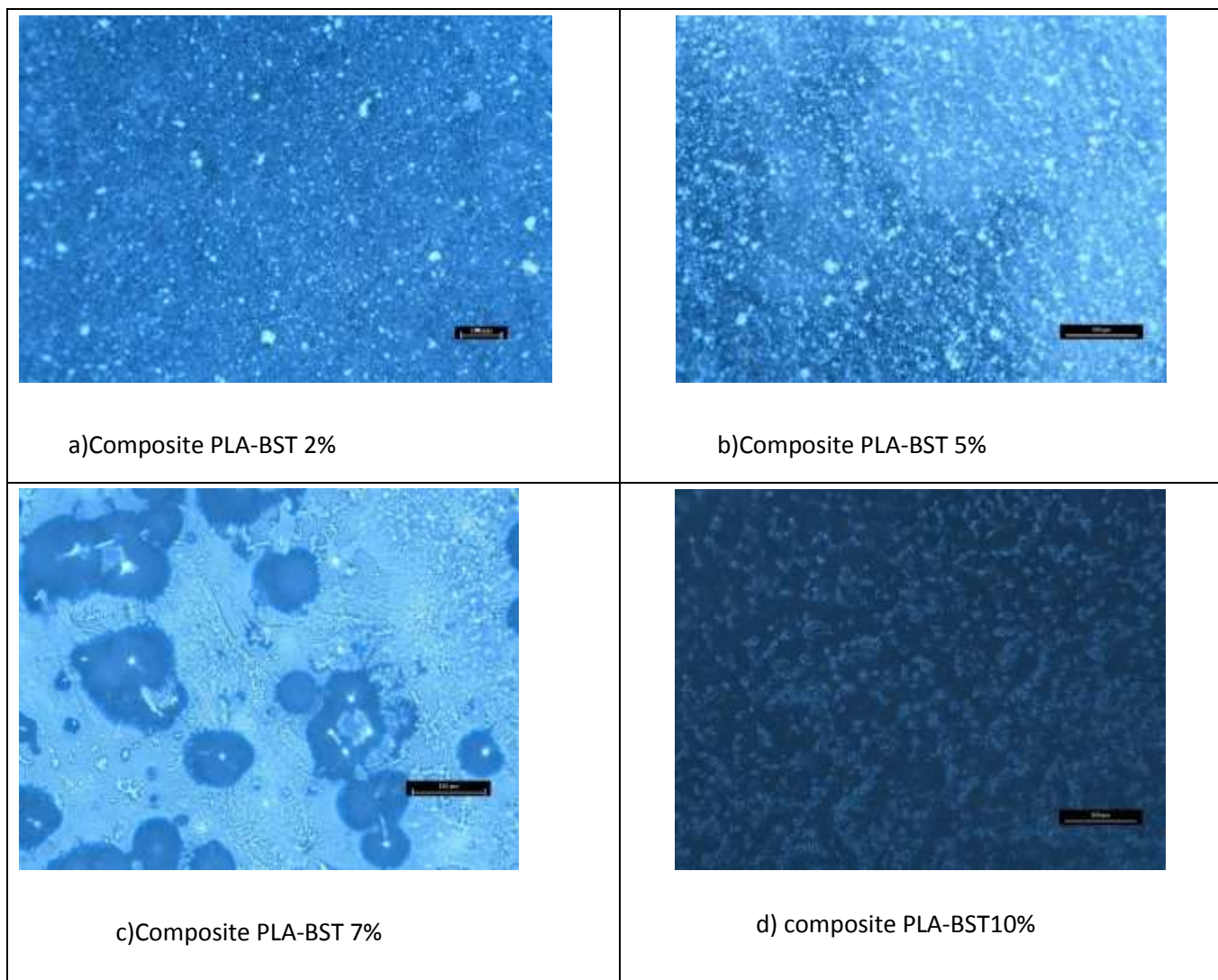


Fig .III.7 : images obtenus par le microscope optique des films composites PLA-BST à différents pourcentages.

La figure III.7 illustre les images obtenues par microscopie optique des films PLA/BST. On remarque que les particules de titanate de baryum et de strontium sont dispersées de manière différente, on trouve des zones riches en BST, ce qui influe sur la taille des nanocharges et la présence d'une petite agglomération de BST dans le film et il y a aussi des pores dans les films PLA-BST 7% et PLA-BST 10%.

III.4.1.2 Analyse par Mini microscope électronique à balayage

Le Mini microscope électronique à balayage est effectuée pour observer l'évolution de la morphologie de petite surface de film de pla non renforcé et des composites à différents taux de charges afin de détecter l'état de dispersion de BST dans la matrice polymère PLA.

L'observation est réalisée à l'aide d'un microscope de type JEOL de Modèle JCM-5000 NeoScope.

Dans la figure III.8 on constat que la surface de pla est lisse et uniforme.

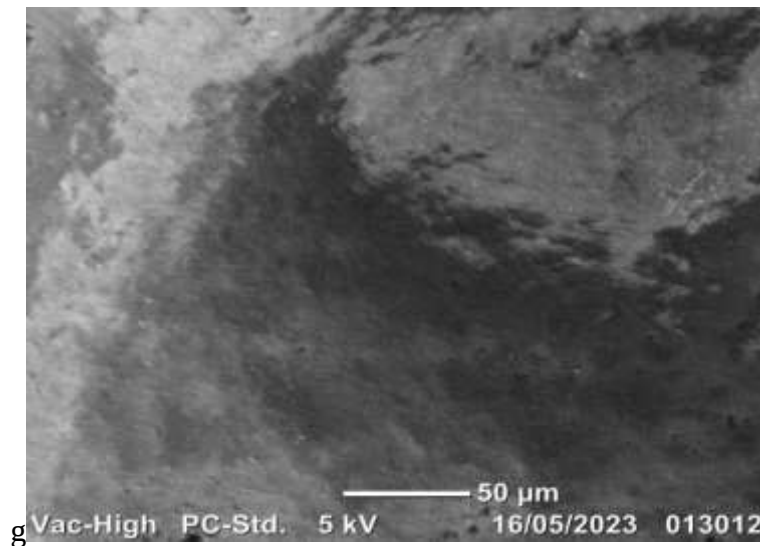


Fig III.8 : image obtenu par le mini meb de film PLA vierge. .

Les clichés de MEB dans la figure III.9 représentent la surface et la dispersion de BST dans la matrice PLA. il montre l'existence d'une distribution des charges de BST sous forme d'agrégat (d'agglomère) et l'existence des pores et à travers les composites de PLA-BST dans les différents pourcentages 2 % à 10% , on remarque que Lorsque on augmente la quantité de renfort BST ,la porosité augmente .De toute évidence, la présence de nanocharge était responsable de la modification du mécanisme de déformation du polymère.

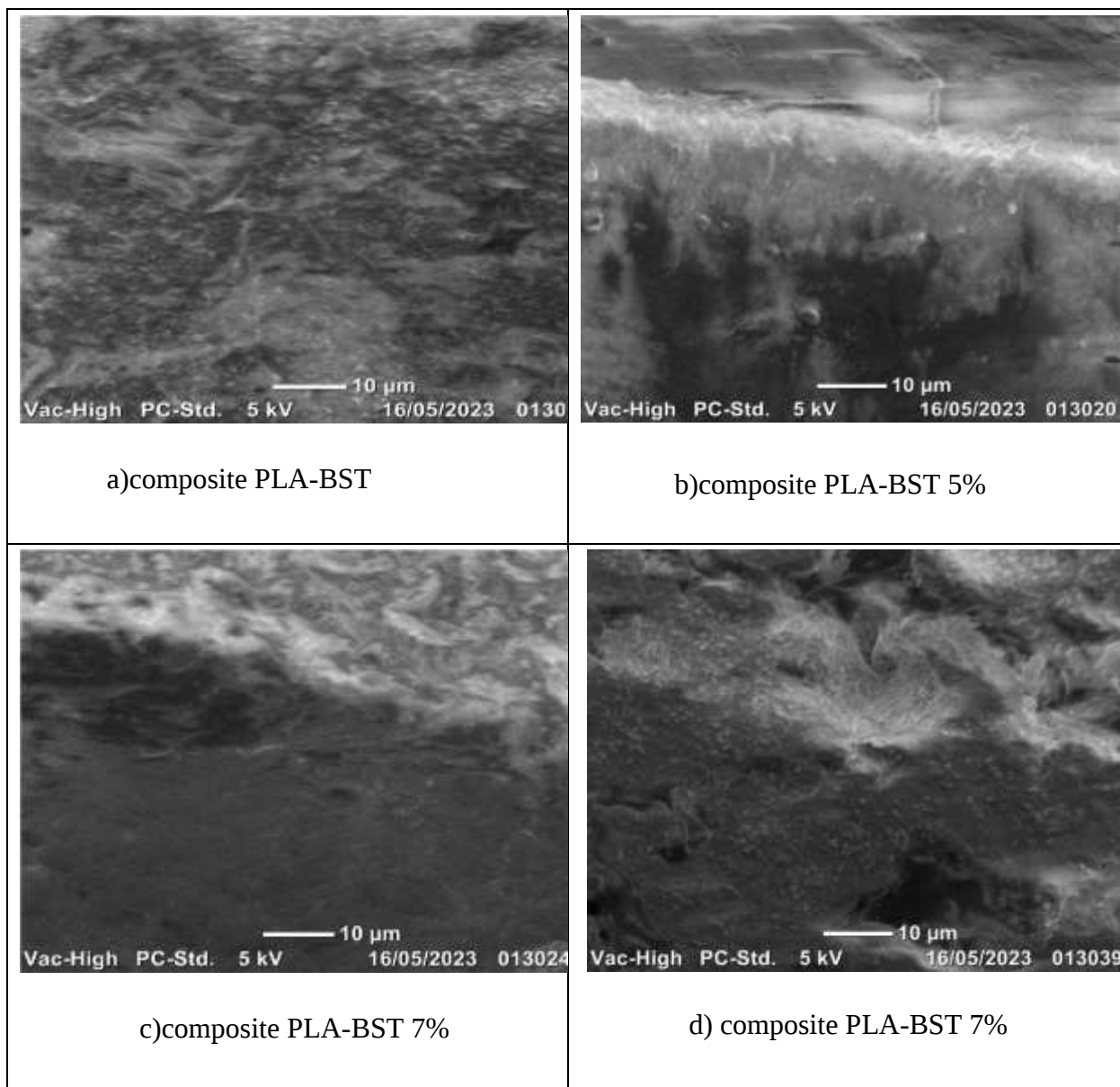


Fig III.9: images obtenu par le mini meb des films PLA-BST à différents pourcentages.

III.4.13 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR) :

Le dispositif expérimental utilisé dans ce travail est un spectromètre à transformée de fourrier (FTIR) de marque Jasco FT/IR-6800.

Les spectres d'analyses infrarouge obtenu pour le film de PLA et les films des composites PLA-BST à différents pourcentages (2% ,5%,7%,10%) sont représentés sur la figure **III.10.**

$$\tilde{\nu} = 4,12 \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

dynes/cm
g/mol

Relation utilisé pour calculer le nombre d'onde.

Dans les spectres on observe que tous les bandes sont identiques « PLA » sauf la première bande de vibration dans l'intervalle $(400-800)\text{cm}^{-1}$ qui correspondent aux vibration d'élongation de BST parce que c'est un large bande de vibration qui contiennent des petites bandes et nous le montrons à travers les valeurs calculées :

- la valeur de bande de vibration de la liaison Ba-Sr est 400 cm^{-1}
- la valeur de bande de vibration de la liaison Ba-Ti est 492 cm^{-1}
- la valeur de bande de vibration de la liaison Sr-Ti est 526 cm^{-1}
- la valeur de bande de vibration de la liaison Ba-O est 769.58 cm^{-1}
- la valeur de bande de vibration de la liaison Ti-O est 843 cm^{-1}

Ayant aussi une bande de vibration de liason C-O de valeur de 1109 cm^{-1} et une bande de vibration de liason double C=O de valeur de 1574 cm^{-1} .

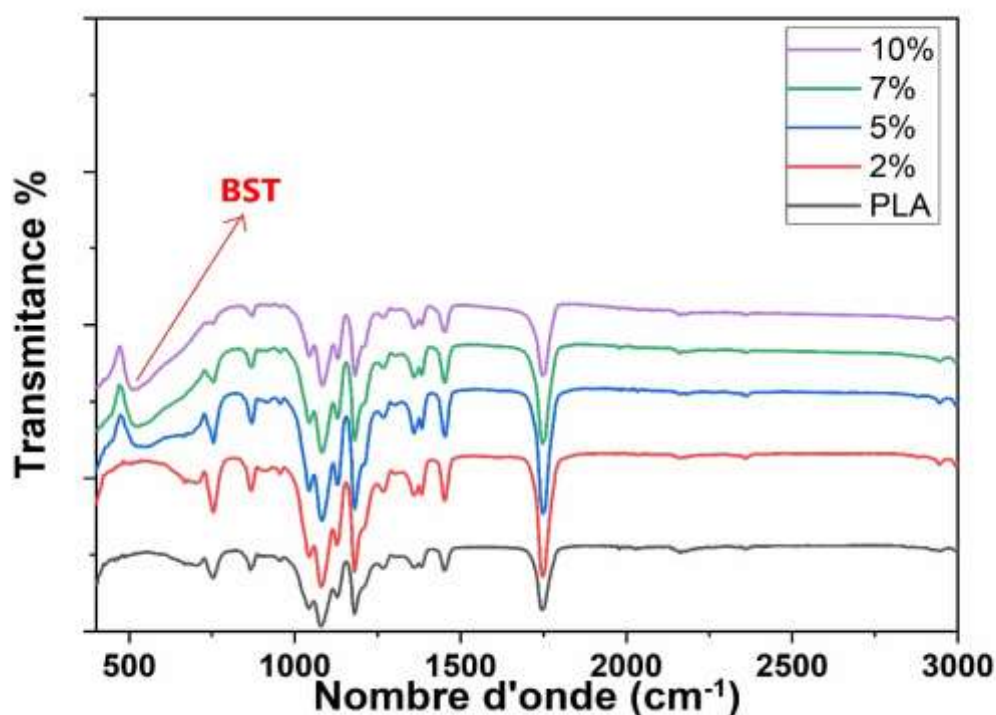


Fig III.10 : spectres d'analyse infrarouge obtenu pour le film Pla et les films des composites PLA-BST à différent pourcentages.

III.4.1.4 Analyse par la spectrophotométrie UV-Visible

La Figure III.10 représente les résultats de la spectrométrie UV-Visible de PLA vierge et des composites.

En analysant ces cinq spectres, on remarque que l'absorbance dans le domaine qui s'étend de 200-230 nm est plus importante pour le film en PLA (Abs=1,4%) par rapport à celui de PLA+xBST (2,5,7,10%). et on remarque que l'absorbance dans le domaine 253-1400 nm stable (Abs=1,2) dans le PLA vierge, et on remarque une chute dans les spectres d'absorbance des films PLA+xBST (2,5,7,10%). plus le pourcentage augmente de BST plus l'absorbance diminue, dans le PLA+BST10% (Abs=0,3%) (absorbance très faible). Cependant, Ce résultat est attendu étant donné que le PLA est un polymère transparent et l'ajout de renfort cause de transformer en matériau opaque en particulier pour les composites à 7%,10% BST.

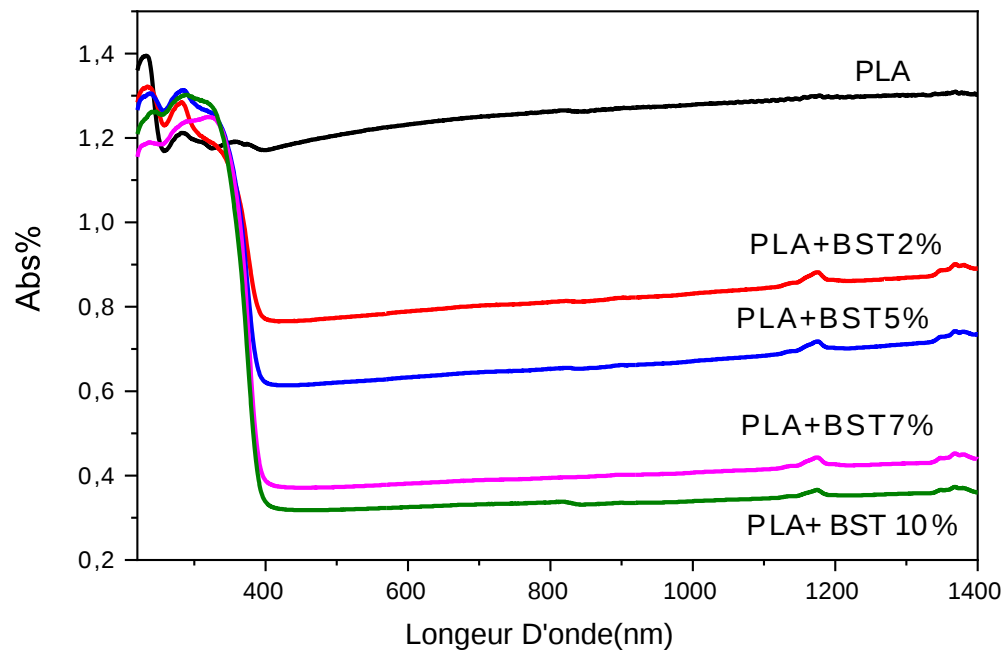


Fig. III.11: Spectres UV-Visible de la matrice PLA et les composites PLA/BST.

□ L'énergie de gap E_g .

les figures suivants montrant les énergie(eV) en fonction de $(\alpha h\nu)^2$ pour déterminer l'énergie de gap pour chaque films ,on remarque que E_g entre 2,50 eV et 3 Ev.

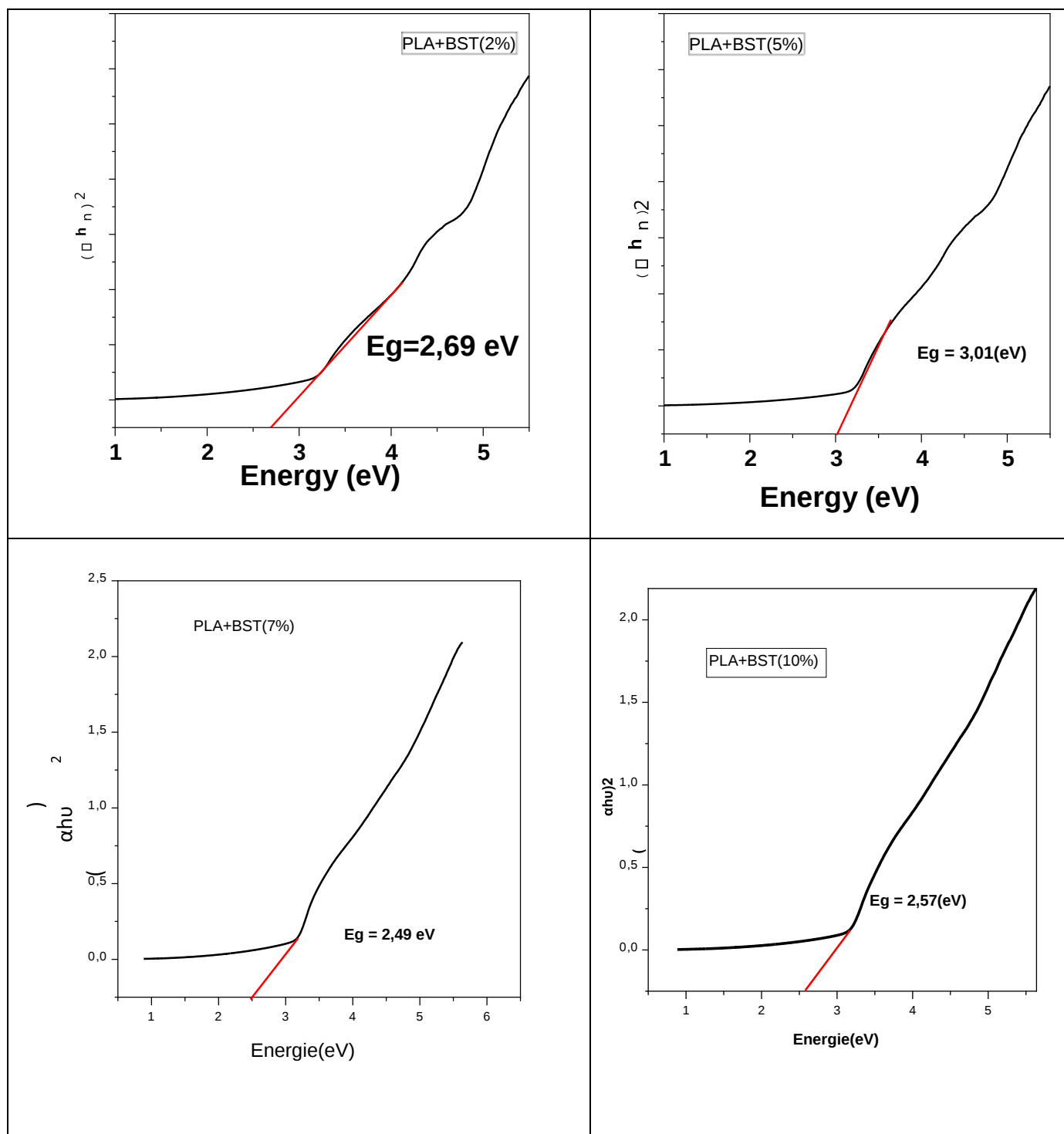


Fig III.12 : l' énergies(eV) en fonction de $(\alpha h\nu)^2$ Energie de bande interdite estimée pour chaque film.

III.4.1.5 Caractérisation piézoélectrique de résonateur par l'analyseur de réseaux

L'objectif de cette mesure d'impédance c'est de mesurer la fréquence de résonance des films polarisés. Nous avons étalonné l'analyseur de réseaux avec les résonateurs de (PLA+BST) a chaque mouvement de résonateur on marqué la fréquence et l'impédance .On remarquons que il y'a deux comportement des résonateurs piézoélectrique flexible (fréquence en série et en parallèle F_s, F_p respectivement) $F_s=0,43\text{GHz}$ et $F_p=0,51\text{GHz}$, Nous avons trouvé la valeur de fréquence de résonance de nos résonateurs est $F_r=0,48\text{GHz}$ (Figure III.14) .



Fig. III.13 : analyseur de réseaux.

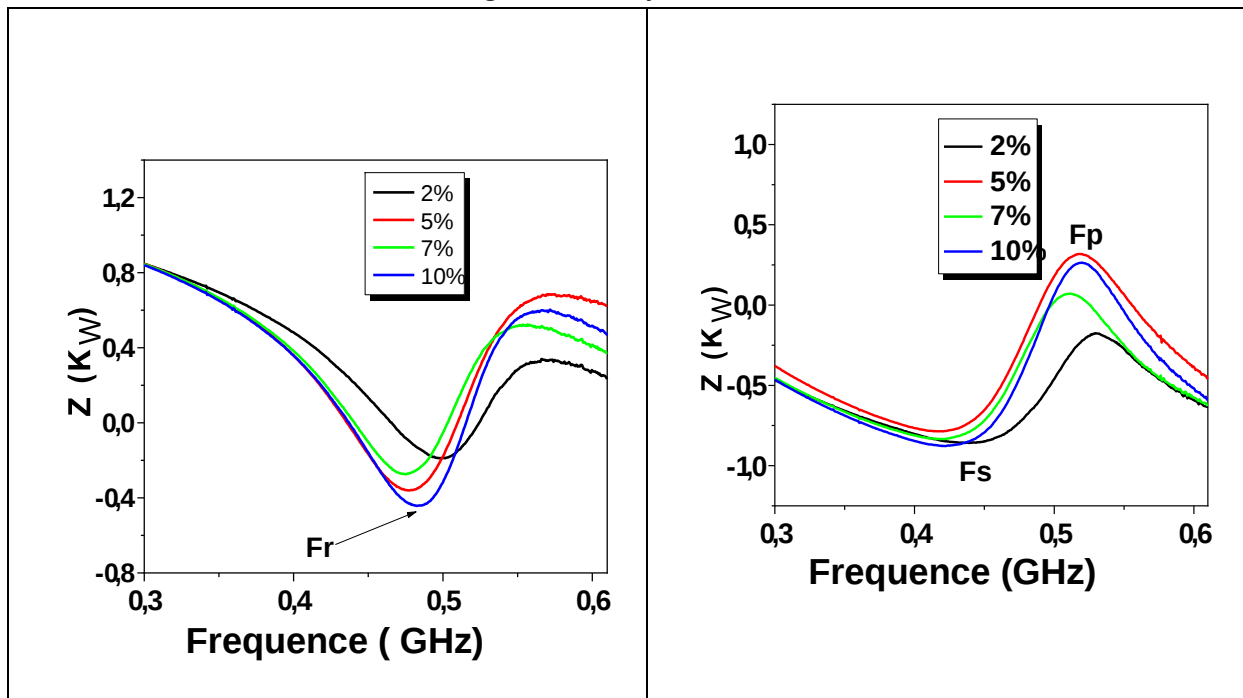


Fig. III.14 : Courbe de l'impédance Z en fonction de la fréquence.

Référence bibliographique

[1] **LAKHTAR**, H. Thèse de doctorat, culture du *Lentinula edodes* (Berk) pegler sur résidus oléicoles en fermentation en milieu solide ; transformation des polyphénols des margines. Saint Jérôme, 2009.

Conclusion générale :

Ce travail s'inscrit dans le cadre de la maîtrise des techniques de fabrication d'un résonateur piézocomposite à base de PLA renforcé la céramique BaTiO₃ dopé par strontium connue sous le nom (BST).

Au cours de ce Projet de Fin d'Etudes, une étude expérimentale ; en un premier temps d'élaborer des films à base de PLA renforcé par BST à différents proportion, puis on va faire fabriqué des résonateurs flexible .

La première partie de ce travail était élaborer des films à base de PLA renforcé par BST avec le changement de la proportion de BST pour X=0,2,5,7,10 PCR Pour la caractérisation physico-chimique des films composites , nous avons utilisé les techniques suivantes : microscope optique, MEB, IR, UV-visible. La deuxième partie a été consacrée à la fabrication de résonateur flexible piézoélectrique et faire des analyses pour réussi la fabrication de résonateur Les résultats que nous avons obtenus dans ce travail sont encourageants et nous les résumons dans les points suivants :

- ✓ L'analyse morphologique réalisée par MEB a révélé une distribution des charges de BST sous forme d'agglomération avec une petite porosité et la présence de nano charges était responsable de la modification du mécanisme de déformation des polymère.
- ✓ Les spectres infrarouges relatifs des films [PLA+xBST] (x = 0, 2, 5,7 et 10 %) réalisés indiquent que la bande observée entre 400-800 cm⁻¹ correspond à la vibration d'élongation de la BST .
- ✓ L'UV –Visible étant donné que le PLA est un polymère transparent et l'ajout de la renfort le transforme en matériau opaque en particulier pour les composites à 7%,10%BST .
- ✓ La microscope optique montre que il y'a distribution des charges BST homogène , avec une agglomération sur la surface de PLA .

Nous avons réussi la fabrication des résonateurs PLA/BST Au ayant de fréquence de résonance Fr=0,48GHz pour des épaisseurs du résonateur variant de 100µm à 150 µm.

المخلص

هذه المذكرة مكرسة لتصنيع مرنان مرن. بدأنا بإنتاج مسحوق تيتانات الباريوم مخدر ستروننتيوم بطريقة تفاعل الحالة الصلبة ، ثم قمنا بتصنيع طبقة رقيقة من بوليمر عديد حمض اللبنيك الصافي وصنع طبقات رقيقة مركبة من البوليمر عديد حمض اللبنيك المقوى بجزئيات تيتانات الباريوم مخدر ستروننتيوم بنسب مختلفة (2% ، 5% ، 7% ، 10%) و قمنا بتحليلات على الطبقات الرقيقة بواسطة المجهر الضوئي ، ميكروسكوب مسح الكتروني ، التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء ، الأشعة فوق البنفسجية المرئية) ثم انتقلنا إلى المرحلة الأخيرة من عملنا ، وهي تصنيع المرنان و قمنا

بالتحقق من فعاليته بواسطة محلل الشبكة.

الكلمات المفتاحية : تصنيع مرنان مرن, تفاعل الحالة الصلبة, طبقات رقيقة مركبة , تيتانات الباريوم مخدر ستروننتيوم

, بوليمر عديد حمض اللبنيك, محلل الشبكة.

Abstract

This thesis development of BST powder by the solid state reaction method, then we made the development of blank pla film and the development of films. PLA-BST composite at different percentages (2%, 5%, 7%, 10%) and we did analyzes on the films (optical microscope, SEM, IR, UV-visible). then we moved on to the last step of our work, which is the manufacture of a flexible resonator and we before verifying its effectiveness by the network analyzeris devoted

to manufacturing of a flexible resonator, we started with the.

Keywords: flexible reso

nator, BST Powder, PLA-BST composite, Optical microscope, SEM, IR, UV-visible.

Résumé : Ce mémoire a été consacré a la fabrication d'un résonateur flexible nous avons commencé par l'élaboration de poudre BST par la méthode réaction à l'état

solide, puis nous avons fait l'élaboration de film Pla vierge et l'élaboration des films composite PLA-BST à différentes pourcentages (2%,5%,7%,10%) et nous avons fait des analyses sur les films (Microscope optique, MEB, IR, UV-visible).puis nous sommes passés à la dernière étape de notre travail , qui est la fabrication d'un résonateur flexible et nous avant vérifie son efficacité par l'analyseur de réseaux.

Mots-clés : la fabrication d'un résonateur flexible, réaction à l'état solide, poudre BST, films composite, l'analyseur de réseaux.