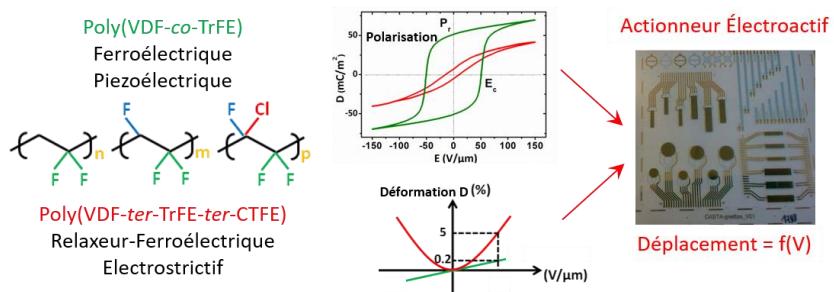


Offre de thèse pour Octobre 2019 :

Du polymère fluoré électroactif à l'actionneur

Laboratoire d'accueil : Laboratoire PIMM à l'ENSA, 151 Boulevard de l'Hôpital 75013 Paris

Contexte : Cette offre de thèse s'intègre dans le projet collaboratif, **Fluorinated Electroactive Terpolymers Actuators, FETA**, financé par l'ANR (Agence Nationale de la Recherche), qui s'intéresse aux copolymères fluorés développés par PIEZOTECH-ARKEMA pour des applications dans la robotique, l'aéronautique, le médical, l'automobile ou l'électronique [1]. PIEZOTECH développe deux gammes de copolymères fluorés électroactifs (EAPs) : des copolymères à base de VDF et de trifluoroéthylène (TrFE) et des terpolymères à base de VDF, TrFE et de chlorotrifluoroéthylène (CTFE). Les propriétés remarquables de ces polymères sous champ électrique (ferroélectricité, piézoélectricité, pyroélectricité, électrostriction) font d'eux des candidats idéaux pour le développement d'applications innovantes dans le domaine de l'électronique organique imprimée (mémoires, capteurs, transistors) et des actionneurs polymères. Le projet FETA est focalisé sur l'étude des terpolymères qui possèdent des propriétés relaxeur-ferroélectriques et sont électrostrictifs.



Composition chimique des polymères, polarisation et déformation sous champ électrique et actionneur PIEZOTECH

Le but du projet FETA, qui réunit deux laboratoires de recherche académiques, l'ICGM (Institut Charles Gerhardt de Montpellier) et le PIMM (Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux à l'ENSA Paris) et deux centres de recherche ARKEMA, est de comprendre et d'optimiser les propriétés des actionneurs réalisés à partir de poly(VDF-ter-TrFE-ter-CTFE). **Il s'agira en particulier d'optimiser le comportement électroactif de l'actionneur en ajustant la structure cristalline et la morphologie** (taille et répartition des phases cristallines et amorphes) **du film polymère via la structure chimique de la chaîne macromoléculaire** (proportion et répartition des monomères) **et la mise en œuvre de l'actionneur**. Ce projet de recherche est organisé autour de deux thèses centrées sur deux aspects complémentaires. L'une orientée sur la compréhension de la structure chimique et des procédés de synthèse sera réalisée à l'ICGM. La seconde thèse, dont le sujet est détaillé ici, est centrée sur l'aspect structure et la morphologie du terpolymère, et sera réalisée au PIMM et chez ARKEMA.

L'objectif de la thèse est double : d'une part comprendre l'influence de la structure chimique de la chaîne macromoléculaire sur la structure cristalline et la morphologie du film de terpolymère et d'autre part comprendre comment cette organisation structurale impacte les propriétés applicatives finales.

L'électroactivité de ces polymères est liée à l'existence d'un moment dipolaire, dû à la forte électronégativité du fluor, porté par les trois monomères. C'est l'action du champ électrique sur ces dipôles qui induit une déformation macroscopique du matériau. Dans la littérature, l'origine microscopique de la déformation induite par le champ électrique est encore très discutée. Il est reconnu de manière unanime que la mise en forme, la structure et la morphologie influencent ces propriétés, mais aucun lien précis n'a été établi. A l'heure où des applications émergent, une compréhension fondamentale du comportement macroscopique

de ces terpolymères en lien avec leur constitution microscopique (chimique et structurale) est nécessaire pour optimiser leurs propriétés et permettre ainsi d'accroître le succès technologique d'ARKEMA dans ce secteur de pointe.

Pour mener à bien ce projet, le lien fort existant entre les chercheurs du PIMM et ceux d'ARKEMA est un atout reconnu. Nous disposons des compétences de mises en œuvre, notamment l'étude du confinement, ainsi que des études morphologiques, mécaniques et électroactives par microscopie à force atomique [2]. Nous avons une très bonne connaissance du lien structure-propriétés des polymères semi-cristallins et des copolymères fluorés de PIEZOTECH, suite notamment aux travaux réalisés au cours de la thèse de F. Bargain [3].

Le travail expérimental nécessaire à cette étude comportera entre autres :

- Etudes SAXS-WAXS (Small and Wide Angle X-rays Scattering) et AFM (Atomic Force Microscope)
- Etudes des propriétés macroscopiques : constante diélectrique, mécanique et comportement sous champ électrique.
- Etudes microscopiques in-operando

L'étudiant(e) aura donc une contribution bien identifiée dans le projet FETA tout en participant au projet dans sa globalité. Il(Elle) devra interagir avec les chercheurs physico-chimistes et chimistes d'ARKEMA et PIEZOTECH et avec l'équipe l'ICGM autour de l'autre thèse (RMN et chimie) dans le but d'avoir une vision globale de son sujet et d'élargir ses connaissances.

Profil recherché : Le candidat doit avoir une solide formation en physico-chimie ou physique des polymères. Il(Elle) doit montrer un fort intérêt pour l'étude des matériaux polymères et une curiosité scientifique. Il(Elle) doit faire preuve d'un goût prononcé pour la science expérimentale, en particulier la mise au point et la conduite d'expériences fines et rigoureuses.

Le candidat(e) doit être motivé(e) pour réaliser un travail de recherche expérimentale en lien avec des applications industrielles, pour travailler en équipe, en laboratoire universitaire et industriel. Enfin, le candidat(e) devra être intéressé(e) par la participation active à un projet collaboratif, c'est-à-dire partager, présenter et discuter ses résultats.

Candidature : Vous pouvez candidater à cette offre de thèse jusqu'au 15 avril 2019. Merci d'envoyer :

- Un Curriculum Vitae
- Une lettre de motivation
- Lettres de recommandation
- Les bulletins de notes obtenus dans le master ou/et diplôme d'ingénieur

à Sylvie Tencé-Girault (sylvie.girault@ensam.eu) et/ou Sébastien Roland (sebastien.roland@ensam.eu)

[1] <https://www.arkema.com/fr/produits/familles-produits/polymeres-electroactifs/> et
<https://www.piezotech.eu/en/>

[2] <https://pimm.artsetmetiers.fr/> J.-S. Montana, S. Roland, E. Richaud, G. Miquelard-Garnier, *Polymer*, **2018**, 136, 27-36.

[3] F. Bargain, P. Panine, F. Domingues Dos Santos, S. Tencé-Girault. *Polymer*, **2016**, 105, 144-156
F. Bargain, T. Soulestín, F. Domingues Dos Santos, V. Ladmíral, B. Ameduri, S. Tencé-Girault. *Macromolecules*, **2017**, 50, 3313-3322

F. Bargain, D. Thuau, P. Panine, G. Hadzioannou, F. Domingues Dos Santos, S. Tencé-Girault. *Polymer*, **2019**, 161, 64-77