



Structure semi-cristalline et propriétés d'usage de films de copolymères fluorés électro-actifs : influence de la composition et de la mise en forme

François Bargain

► To cite this version:

François Bargain. Structure semi-cristalline et propriétés d'usage de films de copolymères fluorés électro-actifs : influence de la composition et de la mise en forme. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Paris sciences et lettres, 2017. Français. NNT : 2017PSLET007 . tel-02957220

HAL Id: tel-02957220

<https://pastel.hal.science/tel-02957220>

Submitted on 5 Oct 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE DE DOCTORAT

de l'Université de recherche Paris Sciences et Lettres
PSL Research University

Préparée à l'ESPCI Paris

Structure semi-cristalline et propriétés d'usage de films de copolymères
fluorés électro-actifs : influence de la composition et de la mise en forme

Ecole doctorale n°397

PHYSIQUE ET CHIMIE DES MATERIAUX

Spécialité PHYSICO-CHIMIE DES POLYMERES

COMPOSITION DU JURY :

Mme. MONTES Hélène
SIMM, ESPCI-UPMC, Présidente du jury

Mme. IMPEROR Marianne
LPS, Université Paris-Sud, Rapporteur

M. POULIN Philippe
CRPP, Université Bordeaux, Rapporteur

M. HADZIIOANNOU Georges
LCPO, Université Bordeaux, Examineur

Mme. TENCE-GIRAULT Sylvie
MMC, ESPCI Paris, Directrice de thèse

M. CLOITRE Michel
MMC, ESPCI Paris, Co-directeur de thèse

M. DOMINGUES DOS SANTOS Fabrice
Piezotech-Arkema, Invité

Soutenue par François BARGAIN
le 04 octobre 2017

Dirigée par **Sylvie TENCE-GIRAULT**

Table des matières

Liste des abréviations	3
Introduction générale	5
Chapitre I : Polymères électro-actifs à base de VDF	9
Chapitre II : Mise en forme et phase défective dans les copolymères poly(VDF- <i>co</i> -TrFE)	77
Chapitre III : Impact de la teneur en TrFE sur les copolymères poly(VDF- <i>co</i> -TrFE)	111
Chapitre IV : Impact de la teneur en CTFE sur les terpolymères poly(VDF- <i>ter</i> -TrFE- <i>ter</i> -CTFE)	137
Chapitre V : Transitions structurales dans les terpolymères poly(VDF- <i>ter</i> -TrFE- <i>ter</i> -CTFE)	163
Chapitre VI : Organisation semi-cristalline des terpolymères poly(VDF- <i>ter</i> -TrFE- <i>ter</i> -1234ze)	193
Chapitre VII : Discussion et perspectives	221
Conclusion générale	235
Annexes	237

Liste des abréviations

Chimie

1234ze	1,3,3,3-tétrafluoropropène / <i>1,3,3,3-tetrafluoropropene</i>
CFE	1,1-chlorofluoroéthylène / <i>1,1-chlorofluoroethylene</i>
CTFE	Chlorotrifluoroéthylène / <i>Chlorotrifluoroethylene</i>
TrFE	Trifluoroéthylène / <i>Trifluoroethylene</i>
MEK	Ethylméthylcétone / <i>Methylethylketone</i>
VDF	Fluorure de vinylidène / <i>Vinylidene fluoride</i>

Techniques expérimentales

DSC	Calorimétrie différentielle à balayage / <i>Differential scanning calorimetry</i>
DMA	Analyse mécanique dynamique / <i>Dynamical mechanical analysis</i>
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier / <i>Fourier-transformed infrared spectroscopy</i>
SAXS	Diffraction des rayons X aux petits angles / <i>Small angle X-ray scattering</i>
WAXS	Diffraction des rayons X aux grands angles / <i>Wide angle X-ray scattering</i>

Phases cristallines

CL phase	<i>Cooled Phase</i>
DFE phase	Phase ferroélectrique défective / <i>Defective ferroelectric phase</i>
FE phase	Phase ferroélectrique / <i>Ferroelectric phase</i>
PE phase	Phase paraélectrique / <i>Paraelectric phase</i>
RFE phase	Phase relaxeur ferroélectrique / <i>Relaxor ferroelectric phase</i>

Physique

d	Distance inter-réticulaire / <i>Inter-reticular distance</i>
d₃₃	Coefficient piézoélectrique transverse / <i>Transverse piezoelectric coefficient</i>
D	Déplacement électrique / <i>Electric displacement</i>

E	Champ électrique / <i>Electric field</i>
E'	Module de conservation / <i>Storage modulus</i>
E_c	Champ coercitif / <i>Coercive field</i>
L_p	Longue période / <i>Long period</i>
P_r	Polarisation rémanente / <i>Remnant polarization</i>
P_s	Polarisation à saturation / <i>Saturation polarization</i>
Tan δ	Facteur de perte / <i>Loss factor</i>
T_c	Température de Curie / <i>Curie temperature</i>
T_f / T_m	Température de fusion / <i>Melting temperature</i>
T_g	Température de transition vitreuse / <i>Glass transition temperature</i>
Δ2θ	Largeur à mi-hauteur / <i>Full width at half maximum</i>
ΔT_c	Hystérésis thermique de la transition de Curie / <i>Thermal hysteresis of Curie transition</i>
ε'	Constante diélectrique / <i>Dielectric constant</i>

Introduction générale

Au XXI^{ème} siècle, les nouveaux besoins de nos sociétés s'orientent vers le développement d'objets légers, flexibles, personnalisables, consommant peu d'énergie, rapides et faciles à concevoir ainsi qu'à produire. L'électronique organique imprimée est un domaine technologique en pleine expansion qui peut permettre de répondre à certains de ces besoins dans les domaines de l'internet des objets (IoT), des technologies portables (textile, accessoires), du médical ou de la robotique. Par rapport à l'électronique conventionnelle à base de silicium, l'électronique organique permet de réaliser des dispositifs organiques fins, légers et flexibles sur de larges surfaces en utilisant des méthodes d'impression à basse température (100-200 °C) moins coûteuses en énergie. A l'heure actuelle, un certain nombre d'innovations comme les LEDs organiques (OLED) ou les cellules solaires organiques (OPV) sont déjà disponibles sur le marché. De nouveaux domaines d'étude prometteurs comme les transistors organiques (OFETs) mais aussi les capteurs (sensibles à la pression, la température ou la lumière) et les mémoires organiques émergent afin de permettre de concevoir des circuits électroniques organiques flexibles et imprimés de plus en plus complexes. Ce mouvement général s'accompagne nécessairement d'un besoin croissant de matériaux organiques innovants présentant de nouvelles fonctionnalités. Parmi ceux-ci, ce travail de thèse s'intéresse plus particulièrement à ceux appartenant à la catégorie des polymères ferroélectriques.

Piezotech est spécialisé dans le développement, la production et la commercialisation de copolymères fluorés électro-actifs (EAPs) à base de fluorure de vinylidène (VDF), sous la forme de poudres, d'encre ou de films. Cette structure est rattachée à l'incubateur d'Arkema au Centre de Recherche Rhône Alpes (CRRA) près de Lyon depuis 2010. Deux gammes de polymères y sont disponibles : 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) en font des candidats idéaux pour le développement d'applications innovantes dans le domaine de l'électronique organique imprimée (mémoires, capteurs, transistors) et des actionneurs polymères.

La nécessité de Piezotech de comprendre d'un point de vue fondamental le fonctionnement de ses matériaux est essentielle, notamment l'impact de la chimie sur la structure et les propriétés électro-actives du film de polymère. Un certain nombre de collaborations académiques ont donc été mises en place pour approfondir les savoir-faire et les connaissances nécessaires au développement de nouvelles applications. Une étude sur la synthèse de nouveaux terpolymères électro-actifs a

notamment été menée à l'ENSCM à Montpellier. D'autres études sur la conception de nouveaux dispositifs électro-actifs à base de copolymères ou de terpolymères, en utilisant les techniques de l'électronique organique imprimée, sont actuellement en cours au CEA à Grenoble ainsi qu'au LCPO à Bordeaux. Mon projet de thèse s'inscrit donc dans ce contexte à l'interface entre la chimie et les applications. La compréhension de l'impact de la composition chimique et de la mise en forme sur la structure semi-cristalline des copolymères est nécessaire. Il en est de même pour la compréhension des relations entre les phases cristallines à l'échelle microscopique et les propriétés observées à l'échelle macroscopique (mécaniques, diélectriques ou électro-actives). La collaboration entre le laboratoire Matière Molle et Chimie de l'ESPCI Paris, reconnu pour son expertise dans la compréhension des relations structure-propriétés de la matière molle et plus particulièrement des polymères, et Piezotech-Arkema a permis la réalisation des travaux exposés dans ce présent document.

Ce manuscrit de thèse est composé de sept chapitres. Le **chapitre I** est une revue bibliographique sur les polymères électro-actifs à base de VDF, TrFE et CTFE. La continuité historique des développements successifs de l'homopolymère PVDF jusqu'aux terpolymères poly(VDF-*ter*-TrFE-*ter*-CTFE) en passant par les copolymères poly(VDF-*co*-TrFE) est particulièrement mise en avant.

Les chapitres suivants traitent des études structurales menées sur les copolymères et les terpolymères à base de VDF et de TrFE afin d'identifier les liens entre la composition chimique, la mise en forme en voie solvant, la structure cristalline et les propriétés d'usage de ces matériaux. Certaines techniques expérimentales, comme la diffraction des rayons X (SAXS et WAXS), la DSC, la DMA et la spectroscopie diélectrique, sont tout particulièrement mises à contribution dans ce travail. Une collaboration a été mise en place avec Xenocs (Grenoble) pour la réalisation d'expériences SAXS-WAXS simultanées en température.

Les **Chapitres II et III** traitent d'abord des copolymères ferroélectriques poly(VDF-*co*-TrFE). Le **Chapitre II** met en évidence le lien entre la mise en forme du film de polymère (évaporation, recuit, polarisation) et les phases cristallines responsables des propriétés électro-actives. Le **Chapitre III** s'intéresse, lui, à l'impact de la composition molaire du copolymère (rapport VDF/TrFE) sur les structure cristallines et *in fine* sur les propriétés d'usage de ces matériaux.

Les **Chapitres IV et V** concernent les terpolymères poly(VDF-*ter*-TrFE-*ter*-CTFE). Dans le **Chapitre IV**, l'impact de l'incorporation progressive d'une faible proportion de termonomère encombré sur la structure et les propriétés de ces matériaux est étudié. Une différence de comportement est soulignée entre les terpolymères à haut taux en CTFE (6-10 % mol) et les

terpolymères à taux intermédiaire en CTFE (3-6 % mol). Le **Chapitre V** permet d'identifier les transitions structurales associées à ces comportements et plus particulièrement de prouver expérimentalement l'existence d'une transition structurale, responsable des propriétés électro-actives (caractère ferroélectrique relaxeur et électrostriction) dans les terpolymères à haut taux en CTFE. Une collaboration avec le LCPO à Bordeaux permet d'appuyer l'existence de cette transition par des mesures de polarisation.

Le **Chapitre VI** est consacré à l'étude de nouveaux terpolymères en collaboration avec l'ENSCM à Montpellier. Une étude structurale des films de terpolymères poly(VDF-*ter*-TrFE-*ter*-1234ze) avec le termonomère 1234ze (*trans*-1,3,3,3-tetrafluoropropène), couplée à la mesure des propriétés diélectriques et électro-actives, a permis de sonder l'organisation semi-cristalline de ces matériaux et d'expliquer l'observation de propriétés ferroélectriques et piézoélectriques amoindries.

Enfin, le **Chapitre VII** permet de discuter de tous les résultats obtenus dont les analogies de comportements entre les copolymères (évolution du rapport VDF/TrFE) et les terpolymères (évolution de la teneur en CTFE). Le comportement de la structure cristalline des terpolymères sous champ électrique est aussi investiguée afin de mieux comprendre les mécanismes microscopiques mis en jeu lors du fonctionnement de ces matériaux électro-actifs.

Chapitre I

Polymères électro-actifs à base de VDF

Chapitre I : Polymères électro-actifs à base de VDF

Introduction	12
I. Electro-activité : matériaux et notions	13
I.1. Matériaux électro-actifs	13
I.1.1. Classification	13
I.1.2. Polymères électro-actifs (EAP)	14
I.2. Notions de base	15
I.2.1. Comportements diélectriques	15
I.2.2. Piézoélectricité et pyroélectricité	18
II. Homopolymère PVDF	20
II.1. Polymorphisme	20
II.1.1. Phases cristallines	20
II.1.2. Mise en forme	22
II.1.3. Caractérisations structurales	24
II.2. Electro-activité	26
II.2.1. Ferroélectricité	26
II.2.2. Piézoélectricité	28
II.2.3. Pyroélectricité	29
II.3. Influence des défauts sur la structure cristalline	30
II.3.1. Défauts HHTT	30
II.3.2. Copolymérisation	32
III. Copolymères poly(VDF-co-TrFE)	35
III.1. Copolymérisation	35
III.2. Phases cristallines	36
III.2.1. Diagramme de phases	36
III.2.2. Phase FE	37
III.2.3. Phase PE	38
III.2.4. Phase CL	39
III.3. Transition de Curie	40

III.3.1.	Types de transition	40
III.3.2.	Caractérisation	41
III.4.	Influence de la composition	44
III.4.1.	Transitions de phase	44
III.4.2.	Electro-activité	45
III.5.	Mise en forme	46
III.5.1.	Cristallisation	46
III.5.2.	Recuit	46
III.5.3.	Polarisation	47
III.6.	Influence des défauts sur la structure cristalline	48
III.6.1.	Irradiation électronique	48
III.6.2.	Ajout d'un termonomère	50
IV.	Terpolymères poly(VDF-<i>ter</i>-TrFE-<i>ter</i>-CTFE)	53
IV.1.	Terpolymérisation	53
IV.2.	Impact du termonomère sur la structure cristalline	55
IV.3.	Electro-activité	57
IV.3.1.	Effet ferroélectrique relaxeur	57
IV.3.2.	Electrostriction	60
IV.3.3.	Effet électrocalorique	61
V.	Applications en électronique organique	64
V.1.	Copolymères poly(VDF- <i>co</i> -TrFE)	64
V.1.1.	Mémoires ferroélectriques	64
V.1.2.	Capteurs	65
V.1.3.	Actionneurs	65
V.2.	Terpolymères poly(VDF- <i>ter</i> -TrFE- <i>ter</i> -CTFE)	65
V.2.1.	Transistors organiques	66
V.2.2.	Actionneurs	66
Conclusion		67
Références		69

Introduction

Ce chapitre bibliographique a pour but de présenter l'état de l'art sur les copolymères fluorés électro-actifs à base de VDF : chimie, structure semi-cristalline, propriétés d'usage et applications.

Une première partie est dévolue à la présentation de la notion d'électro-activité, en présentant d'une part les différentes classes de matériaux électro-actifs dont la classe des polymères électro-actifs (EAP) électroniques à laquelle les copolymères fluorés à base de fluorure de vinylidène (VDF) appartiennent et d'autre part certaines notions comme la ferroélectricité, l'électrostriction, la piézoélectricité et la pyroélectricité.

La seconde partie est une présentation de l'homopolymère PVDF. L'accent est mis sur son polymorphisme et ses propriétés électro-actives.

Les troisième et quatrième parties s'intéressent aux copolymères poly(VDF-*co*-TrFE) et terpolymères poly(VDF-*ter*-TrFE-*ter*-CTFE). L'influence de la synthèse, de la composition et de la mise en forme sur la structure des films de polymères ainsi que les mécanismes à l'origine des différentes propriétés électro-actives de ces matériaux seront exposés.

La cinquième partie présente succinctement quelques applications de ces matériaux dans le domaine de l'électronique organique et des actionneurs.

I. Electro-activité : matériaux et notions

De manière générale, un matériau est dit électro-actif s'il présente une réponse (déformation, variation de température...) lors de l'application d'un champ électrique et/ou si une sollicitation (mécanique, thermique...) induit une réponse électrique au sein du matériau. On trouve une multitude de matériaux électro-actifs dans les trois principales familles de matériaux : métaux, céramiques et polymères. Une classification des matériaux se déformant sous l'application d'un champ électrique, notamment les polymères électro-actifs (EAP), sera d'abord présentée. Ensuite, des rappels de base, utiles pour la compréhension de ce travail, sur la physique des diélectriques et l'électrostriction seront énoncés. Enfin, nous présenterons succinctement les relations qui relient la contrainte mécanique, le champ électrique et la température afin de définir les notions de piézoélectricité et de pyroélectricité dans les polymères ferroélectriques.

I.1. Matériaux électro-actifs

Parmi les différentes classes de matériaux électro-actifs, nous présentons ici succinctement ceux qui présentent une réponse mécanique sous l'application d'un champ électrique. Les différents EAP seront plus particulièrement détaillés.

I.1.1. Classification

Lorsque l'on cherche un matériau qui peut se déformer sous champ électrique pour une application donnée, trois grandes classes de matériaux ressortent. Les céramiques électro-actives constituent la première catégorie. On retrouve parmi ces matériaux des céramiques piézoélectriques ou électrostrictives, comme par exemple le titanate de baryum (BaTiO_3). Ces céramiques sont polycristallines, la déformation macroscopique observée dans ces matériaux est donc directement liée à la variation de paramètres de maille de la phase cristalline sous champ électrique.¹ Les alliages métalliques à mémoire de forme (SMA) comme l'alliage Nickel-Titane (NiTi) forment la deuxième classe. Ces matériaux présentent une combinaison de propriétés (mémoire de forme, transition de phase cristalline réversible, super-élasticité) qui permettent d'expliquer ce caractère électro-actif.² La relation avec le champ électrique n'est pas directe. L'application de celui-ci induit une augmentation de température par effet Joule qui entraîne la déformation du matériau. Enfin, les polymères électro-actifs constituent la troisième catégorie. Les différents types de polymères qui rentrent dans cette catégorie seront décrits dans la section suivante. Contrairement aux céramiques et aux alliages

métalliques, les mécanismes à l'origine de la déformation sont multiples (modification de la phase cristalline et/ou amorphe, pression de Maxwell, force ionique...).

Les principales caractéristiques électro-mécaniques de ces différentes classes de matériaux électro-actifs sont résumées dans le **Tableau I-1**. Le choix de tel ou tel matériau dépend des performances désirées (déformation, force et vitesse de réaction) mais aussi des contraintes physiques (densité et champ électrique à appliquer) du système à développer. Les EAP présentent les plus grandes déformations mais les forces associées sont faibles en raison de leur faible module mécanique. Au contraire les EAC et SMA se déforment moins mais génèrent des forces plus importantes.

Tableau I-1 : Caractéristiques électro-mécaniques de différentes classes de matériaux électro-actifs : polymères (EAP), alliages métalliques (SMA) et céramiques (EAC).³

Property	EAP	SMA	EAC
Actuation strain	Over 300%	<8% short fatigue life	Typically 0.1–0.3 %
Force (MPa)	0.1–40	200	30–40
Reaction speed	μsec to min	msec to min	μsec to sec
Density	1–2.5 g/cc	5–6 g/cc	6–8 g/cc
Drive voltage	1–7 V for ionic EAP and 10–150 V/μm for electronic EAP (Section 1.5)	5-Volt	50–800 V

Pour des applications en électronique organique, les EAP sont privilégiés pour leur faible densité, leur flexibilité et leurs conditions de mise en œuvre malgré la nécessité d'appliquer des tensions importantes. Les différentes classes de polymères électro-actifs sont décrites dans la section suivante.

I.1.2. Polymères électro-actifs (EAP)

Les polymères électro-actifs se divisent en deux principales catégories : les polymères ioniques et les polymères électroniques.

La catégorie des polymères ioniques englobe les gels ioniques, les composites ioniques métal-polymères (IPMC), les polymères conducteurs et les gels électro-rhéologiques. Le principe de fonctionnement est souvent le même, à savoir que la déformation est induite par une diffusion d'ions ou de molécules au sein du matériau lorsqu'un champ électrique est appliqué.

La catégorie des polymères électroniques comprend les élastomères diélectriques, les polymères ferroélectriques, les élastomères greffés électrostrictifs et les élastomères cristaux liquides. Chaque sous-catégorie présente un mécanisme de déformation spécifique que nous n'allons pas décrire ici.³

Dans l'objectif d'utiliser ces matériaux pour des applications en électronique organique (mémoires, capteurs, transistors...) ou pour réaliser des actionneurs, la famille des polymères électroniques est plus intéressante car leur densité énergétique est importante et leur temps de réponse est faible. Leur longue durée de vie est un atout supplémentaire mais leur température d'utilisation restreinte ainsi que le fort champ électrique de fonctionnement peuvent limiter leur utilisation pour certaines applications.

Les copolymères et terpolymères fluorés à base de VDF de Piezotech sont des EAP qui font partis de la classe des polymères électroniques et de la sous-classe des polymères ferroélectriques. Dans la section suivante, nous allons présenter les bases de la physique des diélectriques, et définir les notions de ferroélectricité, d'électrostriction, de piézoélectricité et de pyroélectricité.

I.2. Notions de base

I.2.1. Comportements diélectriques

Un matériau est dit diélectrique s'il ne contient pas de charges électriques susceptibles de se déplacer à une échelle macroscopique. Cependant un tel matériau n'est pas neutre électriquement car l'application d'un champ électrique peut induire une polarisation. Celle-ci est le résultat d'interactions entre le champ électrique et les constituants du matériau diélectrique. Il existe cinq types de polarisation : électronique, atomique (vibrationnelle), dipolaire, ionique et interfaciale. Le mécanisme de polarisation dominant dépend de la fréquence de sollicitation du champ électrique.

Pour un matériau diélectrique linéaire placé dans un champ électrique, le déplacement électrique D (C/m²) en fonction du champ électrique E (V/m) s'exprime de la façon suivante :

$$D = \epsilon_0 \epsilon_r E$$

Avec $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$ F/m la permittivité diélectrique du vide et ϵ_r la permittivité diélectrique relative (sans dimension), souvent nommé « constante diélectrique ». Afin de simplifier la notation, ϵ_r sera noté ϵ dans toute la suite de notre étude.

Dans la plupart des matériaux, la constante diélectrique est complexe et s'exprime de cette façon :

$$\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$$

Avec ε' , la partie réelle de la constante diélectrique, liée à l'énergie stockée dans le matériau et ε'' , la partie imaginaire de la constante diélectrique, liée à l'énergie dissipée dans le matériau. ε' et ε'' sont dépendent souvent de la température, de la fréquence et de l'intensité du champ électrique appliqué.

Tous les matériaux diélectriques présentent de l'électrostriction, à savoir qu'ils se déforment quadratiquement sous l'application d'un champ électrique :

$$S = M * E^2 = Q * P^2$$

Avec S la déformation (m/m), E le champ électrique (V/m), P la polarisation (C/m²) et M et Q les coefficients électrostrictifs (m⁴/C² et m⁴/V²). Dans la quasi-totalité des matériaux diélectriques, cet effet est très faible et les matériaux ne sont donc pas classés comme des matériaux électro-actifs.

Les matériaux diélectriques peuvent être caractérisés par l'évolution du déplacement électrique en fonction du champ électrique appliqué (cycle D-E) à une fréquence et un champ électrique maximal donné. Le courant électrique mesuré comporte plusieurs contributions : résistance, capacité et polarisation. En ne gardant que les contributions capacitives et de polarisation, il est possible de tracer le cycle D-E. Ici, nous allons seulement nous intéresser à la gamme fréquentielle où le mécanisme dipolaire est prédominant, à savoir pour une fréquence comprise entre 1 Hz et 1 MHz.⁴

La plupart du temps, les matériaux diélectriques sont non linéaires. La **Figure I-1** présente les principaux comportements des cycles D-E :

- Evolution du cycle D-E linéaire sans hystérésis : matériau diélectrique linéaire
- Evolution du cycle D-E non linéaire sans hystérésis : verre dipolaire ou matériau paraélectrique.
- Evolution du cycle D-E avec une légère hystérésis : matériau ferroélectrique relaxeur.
- Evolution du cycle D-E avec une hystérésis importante : matériau ferroélectrique.

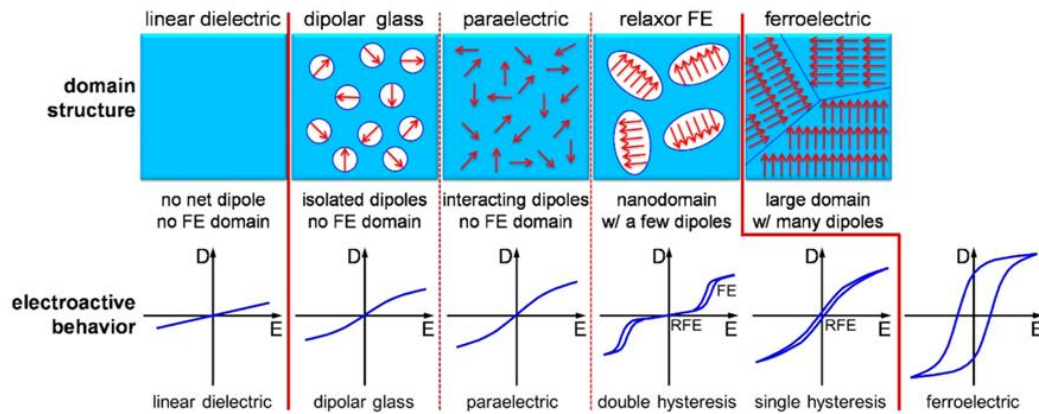


Figure I-1 : Cycles D-E bipolaires et interprétations structurales associés à différents types de comportements diélectriques.⁵

Si l'on considère des matériaux comme les céramiques, les verres ou les polymères qui peuvent comporter des dipôles induits ou permanents alors les différentes classes de matériaux diélectriques peuvent être interprétées⁵ de la façon suivante :

- Matériau diélectrique linéaire : pas de dipôles permanents.
- Verre dipolaire : dipôles isolés qui n'interagissent pas entre-eux.
- Matériau paraélectrique : dipôles qui interagissent entre-eux sur une courte distance sans formation de domaines.
- Matériau ferroélectrique relaxeur : nano-domaines où les dipôles sont en interaction.
- Matériau ferroélectrique : larges domaines où les dipôles sont en interaction à longue distance et sont orientés dans la même direction.

Les matériaux ferroélectriques sont des matériaux cristallins ou semi-cristallins qui possèdent une structure cristalline polaire : monocristaux, céramiques ou polymères. La structure polaire est induite par un décalage des barycentres des charges positives et négatives pour les céramiques et les monocristaux. Dans le cas des polymères, il s'agit de la nature intrinsèque du polymère (moment dipolaires le long de la chaîne) ou des interactions entre différentes chaînes (liaisons hydrogène) qui permettent d'obtenir des structures cristallines polaires. Le PVDF et les copolymères associés à base de VDF et de TrFE possèdent des moments dipolaires perpendiculaires aux chaînes en raison de la différence d'électronégativité entre les atomes de carbone (squelette) et ceux d'hydrogène et de fluor (substituants). Selon la symétrie de la maille, il existera ou non un moment dipolaire associé au cristal.

Tous les matériaux ferroélectriques sont aussi piézoélectriques et pyroélectriques. Nous allons définir ces concepts dans la section suivante.

I.2.2. Piézoélectricité et pyroélectricité

Les différentes relations thermodynamiques réversibles entre les propriétés électriques, thermiques et mécaniques d'un matériau cristallin sont présentées sur la **Figure I-2**.

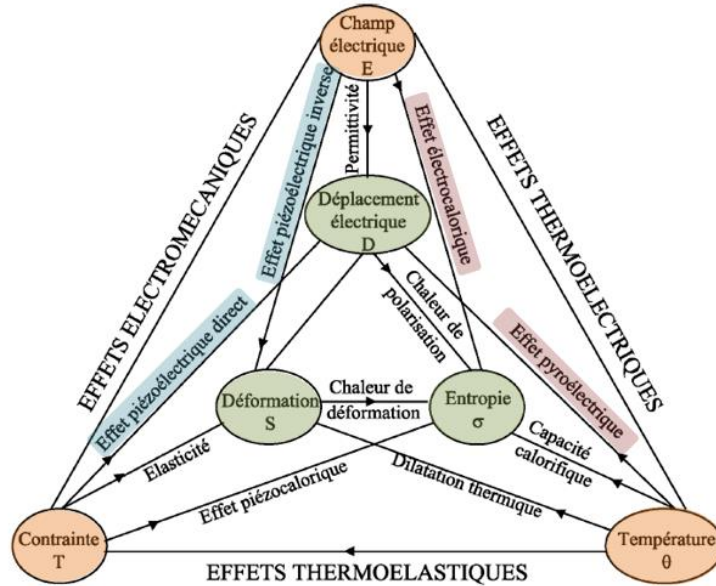


Figure I-2 : Schéma représentant les relations thermodynamiques entre différentes propriétés (électriques, thermiques et mécaniques) dans un matériau cristallin.⁶

La piézoélectricité est la propriété qui relie les propriétés mécaniques et électriques dans un cristal. Une variation de polarisation est observée lors de l'application d'une contrainte sur un matériau piézoélectrique (effet direct). A l'inverse, un matériau piézoélectrique se déforme sous l'application d'un champ électrique (effet inverse). Les équations qui représentent ces phénomènes sont les suivantes :

$$D = d * \sigma + \epsilon_0 \epsilon_r E \quad \text{et} \quad S = d * E + s * \sigma$$

Avec d le coefficient piézoélectrique (C/N ou m/V), D le déplacement électrique (C/m²), σ la contrainte (N/m²), S la déformation relative (m/m), E le champ électrique (V/m), ϵ_r la permittivité relative et s la compliance (m²/N). Toutes ces grandeurs sont des grandeurs tensorielles.

Le plus souvent, on caractérise un matériau piézoélectrique par son coefficient piézoélectrique transversal d_{33} (déformation et champ électrique dans la même direction perpendiculaire à la surface des électrodes). Contrairement à l'électrostriction, l'effet piézoélectrique est linéaire. Selon le sens du champ électrique appliqué, une compression ou une extension du matériau est observé dans la direction du champ électrique.

De la même façon des relations existent entre les propriétés électriques et les propriétés thermiques. Un matériau électro-calorique subit un changement d'entropie sous application d'un champ électrique. L'effet pyroélectrique correspond, quant à lui, à une variation de polarisation (∂D) lors d'un changement de température (∂T) :

$$p = \frac{\partial D}{\partial T}$$

Avec p le coefficient pyroélectrique ($C/(m^2.K)$). Le coefficient pyroélectrique p_3 (variation de polarisation dans l'épaisseur du film) est négatif dans le cas du PVDF.

En guise de conclusion, il ne faut pas oublier que toutes ces relations ont été définies pour décrire les comportements des monocristaux et des céramiques qui sont des matériaux totalement cristallins. Les polymères ferroélectriques auxquels nous nous intéressons sont semi-cristallins. L'existence d'une phase amorphe doit donc être prise en compte pour expliquer et modéliser les mécanismes microscopiques mis en œuvre dans les phénomènes de piézoélectricité et pyroélectricité. Par exemple, le coefficient piézoélectrique d_{33} du PVDF et de ses copolymères est négatif contrairement à celui des céramiques et des monocristaux. Par conséquent, au lieu de se dilater, le matériau se contracte dans le sens du champ électrique (**Figure I-3**)

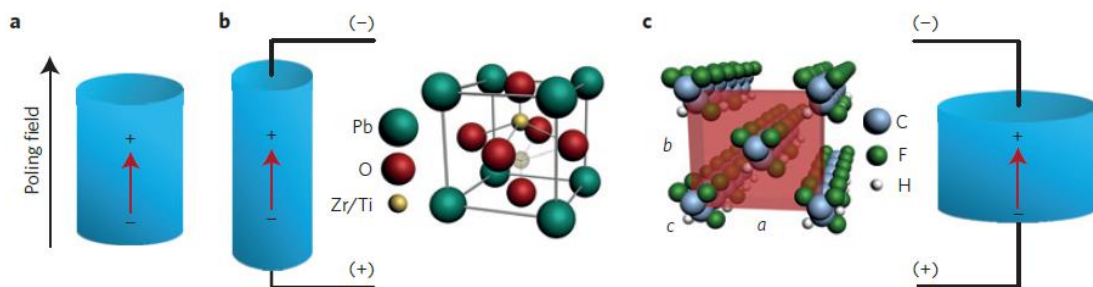


Figure I-3 : Illustration schématique de la déformation d'un matériau ferroélectrique polarisé lors de l'application d'un champ électrique : (a) état initial, (b) expansion (coefficient piézoélectrique positif) pour un matériau céramique, (c) contraction (coefficient piézoélectrique négatif) pour le PVDF et les copolymères poly(VDF-co-TrFE).⁷

II. Homopolymère PVDF

Le poly(fluorure de vinylidène), plus communément appelé PVDF (ou PVF₂), est un polymère fluoré thermoplastique semi-cristallin. Le PVDF est obtenu industriellement par polymérisation radicalaire conventionnelle en suspension ou en émulsion à partir d'un monomère gazeux : le 1,1-difluoroéthylène ou fluorure de vinylidène (VDF, CH₂=CF₂).⁸ Cette unité monomère est caractérisée par un fort moment dipolaire électrique ($\mu_{\text{VDF}} = 2.1 \text{ D}$) engendré par sa structure dissymétrique et la différence d'électronégativité entre les atomes de carbone, de fluor et d'hydrogène dont elle est composée. Il s'agit du deuxième polymère fluoré le plus produit dans le monde après le poly(tétrafluoroéthylène) (PTFE), environ 40000 tonnes par an. Il présente des propriétés de grande résistance au feu, aux produits chimiques et aux rayonnements ultra-violet. Ses principales applications sont aujourd'hui les revêtements anticorrosion dans le domaine du bâtiment ou du transport de matières premières (pétrole, gaz) ainsi que les membranes pour le traitement de l'eau. Plus récemment, le PVDF a présenté un regain d'intérêt dans le développement des énergies nouvelles. On peut ainsi le retrouver dans des liants pour les électrodes des batteries lithium-ion ou comme panneaux de protection dans les cellules photovoltaïques. Enfin, le PVDF peut présenter dans certaines conditions de mise en forme, des propriétés électro-actives remarquables (ferroélectricité, piézoélectricité, pyroélectricité). Arkema développe et commercialise du PVDF sous la marque Kynar®.⁹

Dans la suite de cette partie, le polymorphisme du PVDF sera tout d'abord exposé en insistant sur le rôle de la mise en forme et l'intérêt de certaines techniques de caractérisation structurale. Les mécanismes mis en jeu pour expliquer l'électro-activité du PVDF seront ensuite présentés. Enfin, l'influence des défauts (synthèse, copolymérisation) sur la structure cristalline sera discutée.

II.1. Polymorphisme

II.1.1. Phases cristallines

Le PVDF est un polymère semi-cristallin qui présente un polymorphisme, à savoir qu'il peut cristalliser sous différentes phases cristallines : α , β , γ et δ . L'enchaînement des conformations, *trans* (T) ou *gauche* (G), le long des chaînes ainsi que l'arrangement des chaînes entre-elles dans le cristal (symétrie) définissent la phase ainsi que son caractère polaire (ferroélectrique) ou non polaire

(paraélectrique). La température de transition vitreuse du PVDF ne dépend pas de la phase cristalline et se situe autour de $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

La phase α est le polymorphe le plus stable thermodynamiquement à pression et température ambiantes. Elle est caractérisée par une suite de conformations TG^+TG^- le long des chaînes (axe c) avec un arrangement anti-parallèle des chaînes dans une maille orthorhombique ($a \neq b \neq c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$). Même si le moment dipolaire d'une unité VDF n'est pas nul ($\mu_b = 1.2\text{ D}$ et $\mu_c = 0.9\text{ D}$ dans les directions perpendiculaire et parallèle à la chaîne, respectivement),¹⁰ la centro-symétrie de la maille rend la phase α non polaire et paraélectrique.

La phase β est la phase cristalline la plus étudiée du PVDF car de nombreuses études ont montré que cette phase présentait de remarquables propriétés électro-actives : piézoélectricité (1969),¹¹ pyroélectricité (1971)¹² et ferroélectricité (1978).¹³ Elle peut être décrite par des enchaînements de conformations *trans* le long des chaînes, elles-mêmes ordonnées dans une maille orthorhombique non centro-symétrique. Une légère déflexion des groupes $-\text{CF}_2$ est observée ($\sim 7^{\circ}$) et peut s'expliquer par une minimisation de la gêne stérique des atomes de fluor. Les moments dipolaires de chaque unité VDF ($\mu_b = 2.1\text{ D}$ perpendiculaire à la chaîne le long de l'axe b) s'additionnent pour donner un moment dipolaire résultant non nul au niveau de la maille cristalline, et responsable des propriétés électro-actives observées à l'échelle macroscopique.

La phase γ est aussi considérée comme une phase ferroélectrique car elle est polaire de symétrie monoclinique ($a \neq b \neq c$ et $\alpha = \gamma = 90^{\circ}$, $\beta \neq 90^{\circ}$). Cependant, étant donné l'enchaînement de conformations $TTTG^+TTTG^-$ caractéristique de cette phase, le moment dipolaire d'une unité VDF est plus faible (quasi-similaire à celui observé dans la phase α) que dans la phase β , réduisant les propriétés ferroélectriques de la phase γ .

Enfin, la phase δ est quasi-similaire à la phase α (conformations TG^+TG^- et paramètres de maille) mais possède une symétrie orthorhombique polaire qui lui confère à elle-aussi des propriétés ferroélectriques.^{14,15}

Les modèles moléculaires de chaque phase sont représentés sur la **Figure I-4**, ainsi que les différentes symétries et paramètres de maille associés.

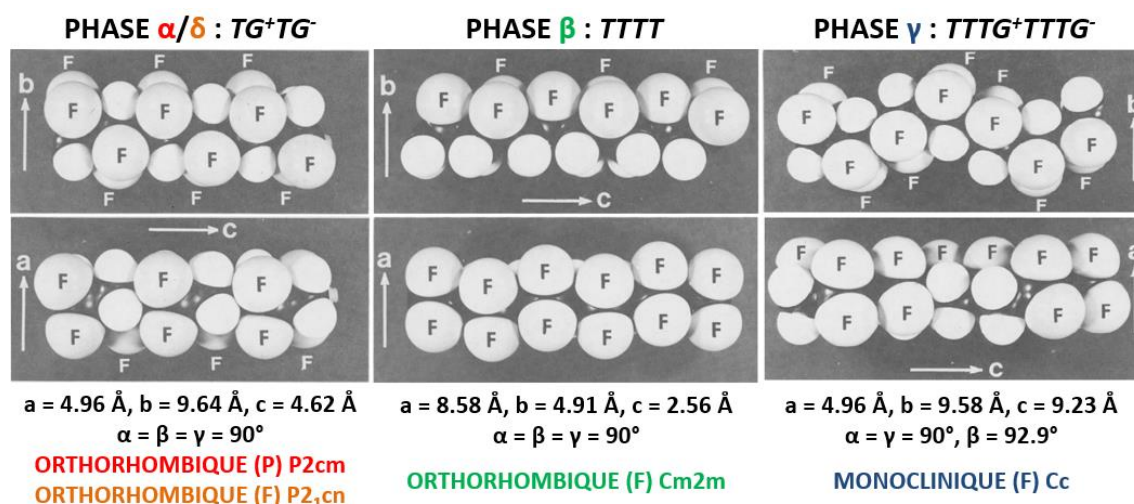
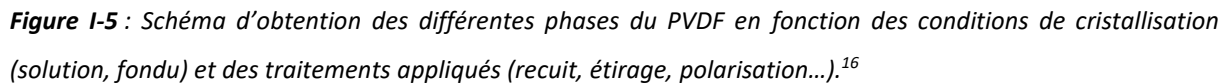


Figure I-4: Modèles moléculaires, paramètres de maille et symétries (caractère paraélectrique (P) ou ferroélectrique (F)) des phases α , β , γ et δ .¹⁶⁻¹⁹

II.1.2. Mise en forme

Les conditions de cristallisation jouent un rôle majeur dans l'obtention de telle ou telle phase du PVDF (**Figure I-5**). Lorsque le film de PVDF est obtenu par voie solvant, il peut cristalliser en phase α , β ou γ en fonction de la nature du solvant (polarité, température d'ébullition) et de la température d'évaporation.²⁰ Le paramètre-clé se trouve être le taux d'évaporation qui favorise une cristallisation lente de cristaux β lorsque celui-ci est faible ou une cristallisation rapide de cristaux α lorsque celui-ci est fort.²¹ Cependant, dans la majorité des cas, on se retrouve avec un mélange de phases α et β voire γ . Dans le cas d'une cristallisation à partir du fondu, la phase α est obtenue majoritairement dans des conditions normales alors que la phase β peut être obtenue sous cristallisation à haute pression.²²

En raison de ses propriétés intéressantes, différentes stratégies ont été élaborées pour maximiser la proportion de phase β cristallisée en mélangeant du PVDF avec du PMMA (homopolymère ou copolymère bloc),^{23,24} différentes argiles,²⁵ ou encore des nanotubes de carbone (CNT).²⁶



23

II.1.3. Caractérisations structurales

Les phases du PVDF peuvent être identifiées et discriminées par trois techniques structurales complémentaires et largement utilisées dans le domaine des polymères semi-cristallins : les WAXS (diffraction des rayons X à grands angles), l'IR (Infrarouge) et la DSC (calorimétrie différentielle à balayage).

La technique WAXS permet de remonter aux distances inter-réticulaires (d_{hkl}) à partir des positions 2θ des pics de diffraction en utilisant la loi de Bragg ($2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} = \lambda$). Les trois principales phases du PVDF (α , β et γ) n'ont pas la même symétrie ni les mêmes paramètres de maille et chacune va donc présenter une signature WAXS spécifique. Pour chaque phase, les d_{hkl} théoriques associés aux différents plans cristallins (hkl), calculées à partir des paramètres de maille présentés sur la **Figure I-4**, sont répertoriées dans le **Tableau I-2**.

Tableau I-2 : Récapitulatif des plans cristallins (hkl) et leur d_{hkl} associés pour les phases α , β et γ . Les astérisques désignent les raies les plus intenses.

Phase α		Phase β		Phase γ	
hkl	d_{hkl} (Å)	hkl	d_{hkl} (Å)	hkl	d_{hkl} (Å)
100	4.96	200	4.29*	020	4.79
020	4.82	110	4.26*	110	4.40*
110	4.41*	001	2.56	021	4.25*
120	3.46	310	2.47	111	3.91
021	3.33	020	2.46	022	3.32
111	3.19	201	2.20	130	2.68
131	2.77	111	2.19	023	2.59
130	2.70	400	2.14	131	2.56
200	2.48	220	2.13	200	2.48
040	2.41	311	1.78	201	2.36
210	2.40	021	1.77	041	2.32
131	2.32			132	2.29

La **Figure I-6a** présente les spectres WAXS des différentes phases dans une gamme angulaire de 5 à 30° (3-6 Å). Pour ce domaine angulaire réduit, le spectre WAXS de la phase β présente un unique pic large ($d \sim 4.3$ Å) correspondant à 2 raies très proches et non résolues, caractéristiques des plans de diffraction (110) et (200). La phase γ est caractérisée par trois pics ($d \sim 4.80$ Å, 4.40 Å et 4.25 Å) correspondant aux plans de diffraction (020), (110) et (021). Enfin, toujours dans ce même domaine angulaire, la phase α a un spectre WAXS avec quatre pics cristallins ($d \sim 4.95$ Å, 4.80 Å, 4.40

et 3.40 Å) associés aux plans de diffractions (100), (020), (110) et (021)/(120). Un index de cristallinité, χ_c , tout comme les proportions relatives entre les différentes phases, peuvent être évalués en décomposant le signal WAXS d'un échantillon de PVDF en pics fin cristallins et pics larges amorphes.²⁴ La cristallinité totale d'un film de PVDF se situe le plus souvent entre 40 et 60 % et dépend fortement des conditions de mise en œuvre.

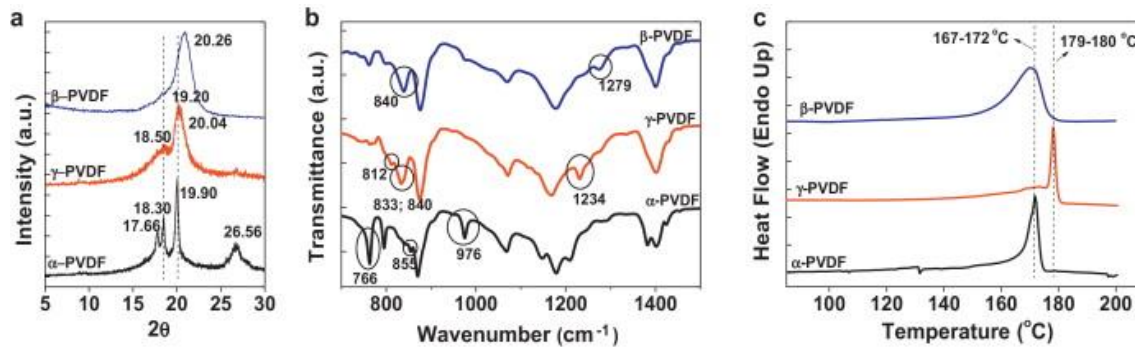


Figure I-6 : Spectres (a) WAXS ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$), (b) IR et (c) DSC caractéristiques des phases α , β et γ .²⁹

L'IR permet de caractériser les enchaînements de conformations *trans* ou *gauche* le long des chaînes de polymère. Cependant, vu que les bandes d'absorption caractérisent aussi bien les chaînes de la phase amorphe que celles de la phase cristalline, le spectre infrarouge du PVDF reste complexe à interpréter et est encore sujet à controverse.³³ Les spectres IR des phases α , β et γ sont représentés sur la **Figure I-6b**. La phase β est caractérisée par les bandes à 840 et 1279 cm^{-1} résultantes d'enchaînements de conformations supérieurs à trois et quatre conformations *trans* ($>TTT$ et $>TTTT$), alors que le pic à 1234 cm^{-1} , caractéristique de l'enchaînement de conformations $TTTG$, est une signature de la phase γ . Enfin, la phase α peut facilement être identifiée par les bandes de conformations TG à 766 et 976 cm^{-1} .^{34,35}

La DSC est une technique complémentaire pour la caractérisation du PVDF car les températures de fusion (T_f) des trois phases α , β et γ sont très proches (autour de 170-180 $^{\circ}\text{C}$ sur la **Figure I-6c**) et dépendent de la taille des cristaux et donc de la mise en forme de l'échantillon (solvant, fondu, recuit, étirage...). De plus, l'enthalpie de fusion théorique d'un film 100 % cristallin (ΔH_f^0), nécessaire pour mesurer une cristallinité en DSC, n'est référencée que pour la phase α ($\Delta H_f^0 = 104.5 \text{ J/g}$).³⁶ Récemment, des simulations de dynamique moléculaire³⁷ ont montré une bonne concordance entre une enthalpie ΔH_f^0 théorique et l'enthalpie ΔH_f^0 expérimentale pour la phase α . Pour la phase β , le ΔH_f^0 simulé est de 160-180 J/g. Ces différences peuvent s'expliquer par les mécanismes de désorganisation cristalline mis en œuvre qui ne sont pas les mêmes dans la phase β ($T \leftrightarrow G^+/G^-$ et $TTTT \leftrightarrow TG^+TG^-$) et dans la phase α ($G^+ \leftrightarrow G^-$ and $T \leftrightarrow G^+/G^-$).

II.2. Electro-activité

Le PVDF présente de remarquables propriétés électro-actives (ferroélectricité, piézoélectricité, pyroélectricité) liées à sa nature chimique (dipôles C-F) et à son caractère semi-cristallin. Alors que toutes ces propriétés électro-actives sont étudiées depuis plus d'un siècle dans les céramiques et bien comprises maintenant, les mécanismes microscopiques à l'œuvre dans les polymères ferroélectriques, dont le PVDF est le représentant le plus emblématique, restent encore un vaste sujet d'étude. Les spécificités des polymères (longues chaînes, phase amorphe) par rapport aux céramiques sont primordiales pour comprendre la relation structure-propriétés dans les polymères. C'est ce que nous allons détailler maintenant pour le PVDF.

II.2.1. Ferroélectricité

Le PVDF présente un caractère ferroélectrique, c.à.d. qu'une polarisation rémanente (P_r) subsiste à champ nul après l'application d'un champ électrique. De plus, la polarisation à saturation (P_s) peut être renversée par l'application d'un champ électrique dans le sens opposé, donnant lieu à un cycle d'hystérésis D-E (déplacement électrique *versus* champ électrique) caractéristique d'un matériau ferroélectrique. Le caractère ferroélectrique du PVDF est lié à sa cristallisation dans une structure polaire (β , γ ou δ). Dans la suite, nous allons seulement nous intéresser aux origines microscopiques de la ferroélectricité dans la phase β .

Lors de la mise en forme d'un film de β -PVDF, une étape de polarisation est nécessaire pour maximiser la polarisation rémanente. En effet, aucune polarisation macroscopique n'est observable avant polarisation en raison de l'isotropie du film (pas d'orientation préférentielle des moments dipolaires perpendiculaires aux chaînes dans les cristaux β). Lors de la première application d'un champ électrique, la symétrie orthorhombique quasi-hexagonale de la phase β va faciliter les rotations de 60° des dipôles autour des chaînes dans les cristaux.³⁸⁻⁴⁰ Une certaine proportion de domaines cristallins ferroélectriques, orientés en moyenne dans la direction du champ électrique, vont contribuer à la polarisation rémanente du film.

La polarisation théorique maximale (P_0), qui peut être calculée en prenant en compte les caractéristiques de la phase β (2 unités VDF/maille avec $\mu_{\text{VDF}} = 2.1 \text{ D} = 7.10^{-30} \text{ C.m}$ et $V_{\text{maille}} = 107 \text{ \AA}^3$), est de 130 mC/m^2 . Cependant, il est aussi nécessaire de prendre en compte une polarisation additionnelle qui correspond à un surplus de polarisabilité induit par le champ de Lorentz. Il s'agit d'un champ local ressenti au niveau d'un dipôle et créé par les dipôles voisins dans le cristal.⁴¹ Le facteur de Lorentz qui prend en compte cette contribution locale dépend fortement de la

coopérativité et de l'arrangement des dipôles entre-eux (symétrie de la maille). En ajustant plus ou moins la contribution de Lorentz, P_0 peut varier de 130 à 220 mC/m².⁴² Récemment, des simulations de dynamique moléculaire et de DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité) ont évalué P_0 autour de 170-180 mC/m² avec notamment un renforcement de la polarisation de la liaison C-H dû au champ de Lorentz.^{43,44} Expérimentalement, un film de β -PVDF polarisé a une polarisation rémanente plus faible, comprise entre 50 et 80 mC/m², en raison de la cristallinité (autour de 50 %) et de l'orientation isotrope des cristaux.

La polarisation à saturation peut être inversée en changeant le signe du champ électrique. Le temps caractéristique nécessaire pour inverser la polarisation varie de la microseconde à la seconde en fonction du champ électrique appliqué et de la température du film (**Figure I-7**). Au niveau microscopique, ce changement de polarisation se traduit par une rotation des dipôles de 180°C autour des chaînes de polymères dans les cristaux de β -PVDF ; contrairement aux céramiques ferroélectriques inorganiques, type BaTiO₃, où ce sont des déplacements d'ions dans la maille cristalline qui sont mis en jeu. Le mécanisme impliqué dans le changement de polarisation ne correspond pas à une rotation unique de 180° mais à trois rotations successives de 60° facilitées par la symétrie pseudo-hexagonale de la phase β .

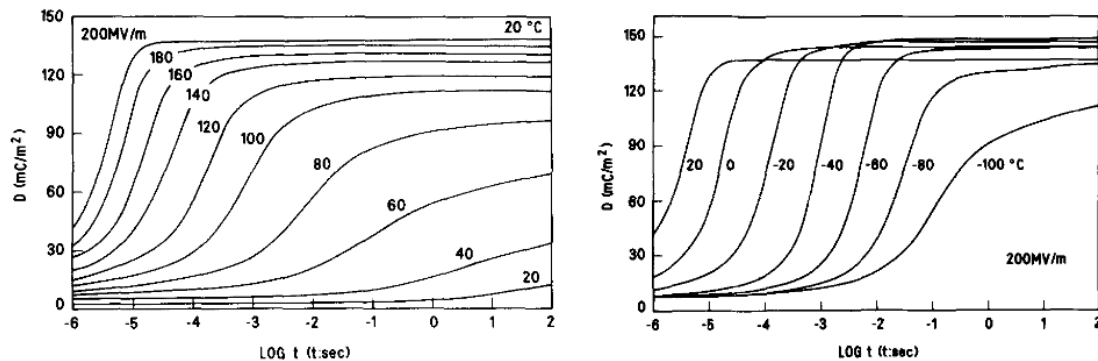


Figure I-7 : Evolution du temps de basculement de la polarisation pour différents champs électriques à 20 °C (gauche) et pour différentes températures à 200 MV/m (droite).⁴⁵

L'évolution des cycles d'hystérésis D-E d'un film de β -PVDF polarisé en fonction de la température est représentée sur la **Figure I-8**. Alors que la polarisation rémanente évolue très peu en température, le champ coercitif (E_c), c'est à dire le champ électrique nécessaire pour faire basculer la polarisation, diminue lorsque la température augmente. Cette évolution significative du champ coercitif peut être reliée au caractère semi-cristallin du PVDF. En effet, l'énergie nécessaire pour induire les rotations de chaînes dans la phase cristalline, est fortement liée à la mobilité moléculaire. La forte diminution de la mobilité de la phase amorphe en-dessous de la température de transition

vitreuse ($T_g \sim -40^\circ\text{C}$) explique la forte augmentation du champ coercitif dans cette gamme de températures.

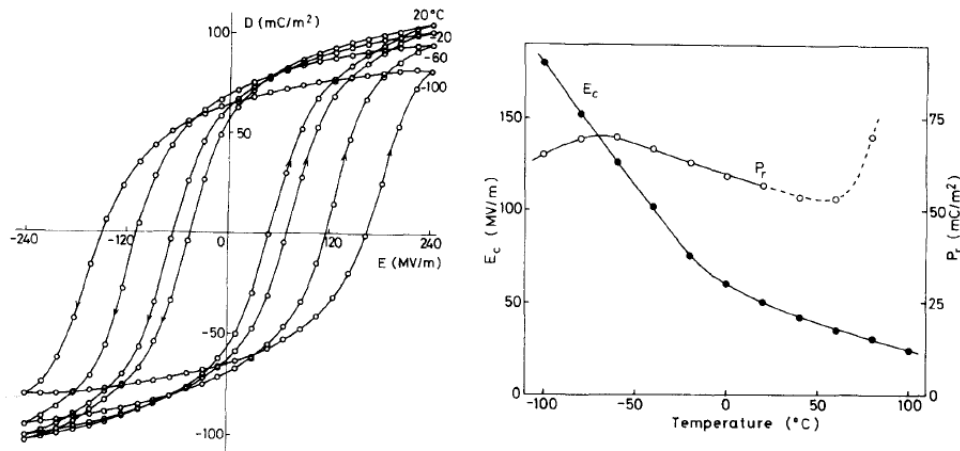


Figure I-8 : Cycles bipolaires ($f = 0.0033$ Hz) d'hystérésis D - E (gauche) et évolution de E_c et P_r (droite) d'un échantillon PVDF étiré (préalablement polarisé à 20°C) pour différentes températures.⁴⁶

De plus, à température ambiante, le champ coercitif de la phase ferroélectrique β est de 50-60 V/ μm , largement plus important que ceux mesurés dans les céramiques ferroélectriques ($E_c \sim 1$ V/ μm pour BaTiO_3), mais plus petit que celui de la phase ferroélectrique δ ($E_c \sim 110$ -120 V/ μm).¹⁴ Cette dernière différence s'explique par la symétrie orthorhombique de la phase δ , éloignée de la symétrie hexagonale, qui limite les rotations de 180° des dipôles autour des chaînes.

II.2.2. Piézoélectricité

Le β -PVDF présente l'activité piézoélectrique la plus importante parmi les matériaux polymères avec un coefficient piézoélectrique transverse $d_{33} \sim -30$ pC/N. Alors que la découverte de la piézoélectricité dans le PVDF date de 1969¹¹ et malgré de nombreuses études,^{38,42,47} aucun modèle microscopique ne fait encore consensus à l'heure actuelle pour expliquer complètement ce phénomène remarquable. L'existence d'un effet piézoélectrique est liée à l'existence d'une polarisation rémanente au sein du film de polymère. L'étape de polarisation décrite dans la section précédente s'avère donc indispensable pour induire de la piézoélectricité dans un film de PVDF.

« L'effet dimensionnel » est le modèle couramment utilisé pour expliquer la piézoélectricité du PVDF. Il considère que les dipôles à l'intérieur des cristaux sont rigides et maintiennent leur orientation lors d'une sollicitation mécanique ; dans ce cas-là, seule la variation de volume de la phase amorphe est responsable de l'effet piézoélectrique.⁴⁸ Ce modèle ne prend pas du tout en compte la phase cristalline. Au contraire, un autre modèle considère lui que la variation des

paramètres de maille de la phase cristalline lors d'une sollicitation mécanique suffit à expliquer l'effet piézoélectrique en négligeant totalement la phase amorphe.⁴⁹

Récemment, une étude de Katsouras *et al*⁷ basée sur des expériences WAXS sous champ électrique couplées à des mesures de cycles D-E a permis de bâtir un modèle qui prend en compte le caractère semi-cristallin du PVDF. Ils montrent l'existence de deux contributions pour le d_{33} . La première contribution est due à l'électrostriction modifiée par la polarisation rémanente ($d_{\text{electrostriction}} = 2Q_{33}\epsilon_0\epsilon_r P_r \sim \frac{1}{3}d_{33}$ avec $Q_{33} = -1.3 \text{ m}^4\text{C}^{-2}$ le coefficient électrostrictif du β -PVDF) qui correspond à une diminution des paramètres de maille sous champ électrique. La seconde contribution ($d_{\text{coupling}} \sim \frac{2}{3}d_{33}$) s'interprète comme un couplage électromécanique entre la phase amorphe et les lamelles cristallines. La contraction de la phase amorphe sous champ électrique induit une contrainte sur les lamelles cristallines et engendre une diminution supplémentaire des paramètres de maille.

Expérimentalement, les coefficients piézoélectriques varient linéairement en fonction de P_r (**Figure I-9**), ce qui justifie que la maximisation des propriétés piézoélectriques passe par la maximisation du P_r et *in fine* la maximisation de la cristallinité du film de β -PVDF.

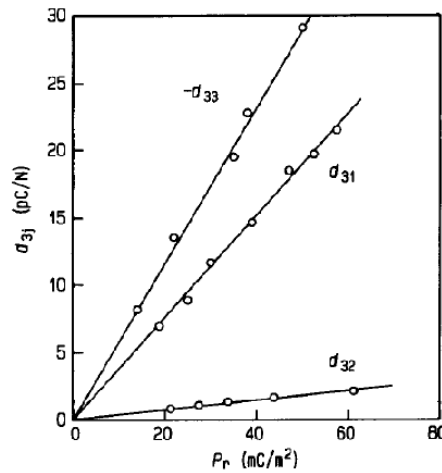


Figure I-9 : Evolution des coefficients piézoélectriques d_{31} , d_{32} et d_{33} avec P_r pour un film étiré de PVDF.⁴²

II.2.3. Pyroélectricité

Comme pour la piézoélectricité, les mécanismes mis en jeu dans le phénomène de pyroélectricité dans les polymères ferroélectriques restent encore assez peu compris.^{38,42,47} L'étape de polarisation s'avère aussi indispensable pour induire la pyroélectricité dans un film de β -PVDF. Le coefficient pyroélectrique (p) augmente en fonction de la température et du temps de polarisation (**Figure I-10**). De manière générale, $p \sim -30\text{-}40 \text{ } \mu\text{C.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ pour le β -PVDF et est plus ou moins proportionnel au P_r . Le modèle classique pour décrire la pyroélectricité se base principalement sur la

contribution secondaire qui est équivalente à « l'effet dimensionnel » présenté pour la piézoélectricité, à savoir le changement de dimension de la phase amorphe en température.¹⁶ Des travaux plus récents ont montré qu'il existait plusieurs contributions à la pyroélectricité : phase cristalline, phase amorphe et interface cristal/amorphe.⁵⁰

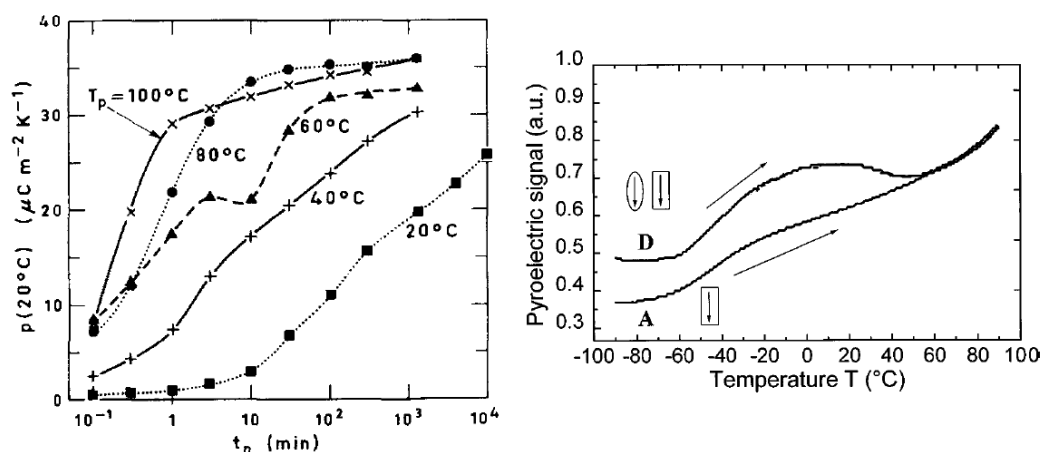


Figure I-10 : Evolution du coefficient pyroélectrique à 20°C avec le temps de polarisation (t_p) pour 5 films de β -PVDF polarisés ($E_p = 100 \text{ V}/\mu\text{m}$) à différentes températures (gauche).⁵¹ Evolution en température du signal pyroélectrique pour un film de β -PVDF avec (D) contribution totale et (A) contribution cristalline (droite).⁵⁰

II.3. Influence des défauts sur la structure cristalline

La phase du PVDF la plus stable thermodynamiquement est la phase α alors que c'est la phase β qui s'avère être la plus intéressante pour ses propriétés électro-actives. La stabilité de la phase α s'explique par l'enchaînement de conformations TG^+TG^- qui limite la gêne stérique des atomes de fluor le long des chaînes de polymère. Détruire la régularité des enchaînements $\text{CH}_2\text{-CF}_2$ par l'ajout de défauts tête-tête-queue-queue (HHTT) $-\text{CF}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2-$ ou de comonomères de structure proche du VDF sont des moyens de stabiliser une phase tout-*trans* type β et ainsi d'éviter une étape d'étirage rédhibitoire pour un certain nombre d'applications, notamment dans le domaine de l'électronique organique imprimée.

II.3.1. Défauts HHTT

Lors de la polymérisation radicalaire du VDF, l'addition tête-queue d'un radical $-\text{CF}_2\bullet$ sur le carbone porteur des deux hydrogènes de l'unité VDF est le mécanisme de croissance préférentiel des chaînes. Cependant, des séquences tête-tête-queue-queue ($-\text{CF}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2-$) peuvent se former et représenter en moyenne environ 5-6 % de défauts dans les chaînes de PVDF.⁵²

Farmer *et al*⁵³ ont montré par des calculs d'énergies potentielles qu'un certain taux de défauts HHTT pouvait induire la déstabilisation de la phase α et contribuer à la stabilisation de la phase β . En copolymérisant le VDF avec le 1,1-dichloro-2,2-difluoroéthylène ($\text{CCl}_2=\text{CF}_2$, DCDFE) suivi d'une déchloration réductrice, Lovinger *et al*⁵⁴ ont réussi à moduler le taux de défauts HHTT entre 5 et 23 % dans les chaînes de PVDF. Les évolutions du spectre WAXS (entre $2\theta = 15^\circ$ et 25°) et de la distance inter-réticulaire reliée au pic principal ($\sim 20^\circ$) à température ambiante sont représentées en fonction du taux de défauts sur la **Figure I-11**. En-dessous de 13 %, la phase α est majoritaire. Entre 13 et 15 %, la phase β est favorisée alors qu'au-delà de 15 %, une phase désordonnée incorporant des conformations *gauche* est mise en évidence. Lorsque la microstructure du PVDF commence à être légèrement modifiée, les conformations *trans* sont rapidement favorisées pour limiter la gêne stérique entre les atomes de fluors portés par deux carbones adjacents.

Enfin, il est intéressant de noter qu'un PVDF avec 100 % de défauts HHTT est équivalent à un copolymère alterné d'éthylène et de tétrafluoroéthylène $-(\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$. Dans ce cas précis, des enchaînements de conformations tout-*trans* sont aussi observés (SR-PVF₂ sur la **Figure I-11**).⁵⁵

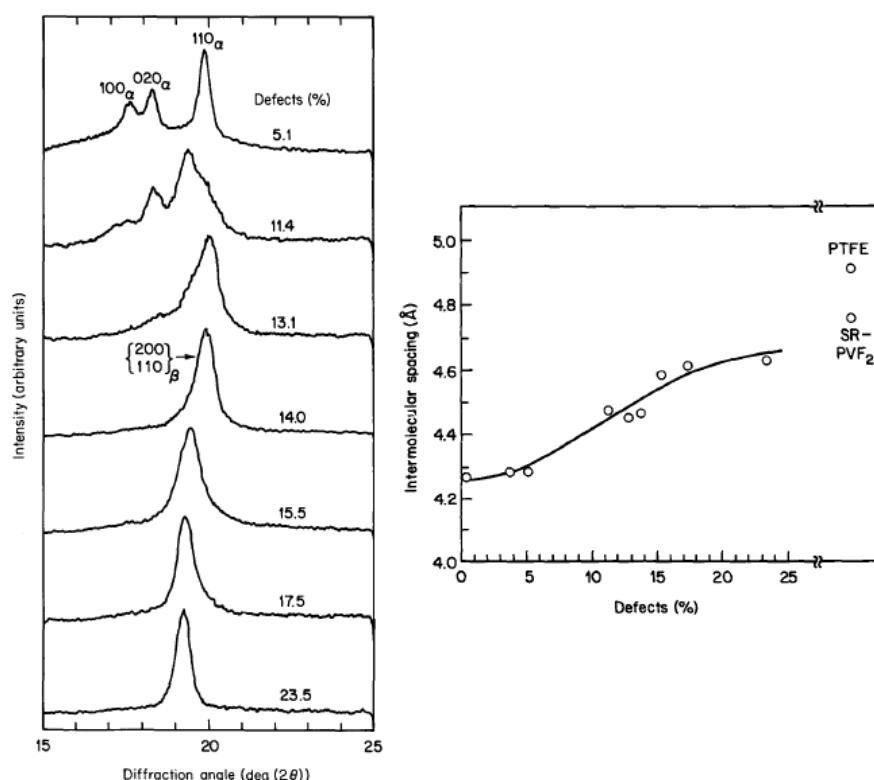


Figure I-11 : Evolutions du spectre WAXS (gauche) et de la distance inter-réticulaire (droite) en fonction du taux de défauts dans l'échantillon de PVDF.⁵⁴

II.3.2. Copolymérisation

A la fin des années 60, Natta *et al*⁵⁶ et Lando *et al*^{57,58} ont été les premiers à montrer que la copolymérisation du VDF avec des comonomères de structures très proches permettait d'obtenir des copolymères statistiques qui cristallisent dans une structure *tout-trans* similaire à la phase β du PVDF mais avec des paramètres de maille modifiés. En effet, les structures chimiques et les tailles des comonomères fluorure de vinyle (VF, $\text{CH}_2=\text{CHF}$), trifluoroéthylène (TrFE ou VF_3 , $\text{CHF}=\text{CF}_2$) et tétrafluoroéthylène (TFE ou VF_4 , $\text{CF}_2=\text{CF}_2$), très proches de celle du VDF, permettent un isomorphisme, c'est à dire une co-cristallisation avec le VDF dans une maille cristalline unique. Ces copolymères ont suscité un regain d'intérêt dans les années 80 suite à la découverte des propriétés électro-actives de la phase β du PVDF. Leur principal avantage est leur cristallisation directe (en voie solvant ou fondue) dans une phase ferroélectrique sans la nécessité d'une étape supplémentaire d'étirage. Le comportement thermique et l'électro-activité des copolymères à base de VDF varient avec la nature du comonomère (**Figure I-12**).

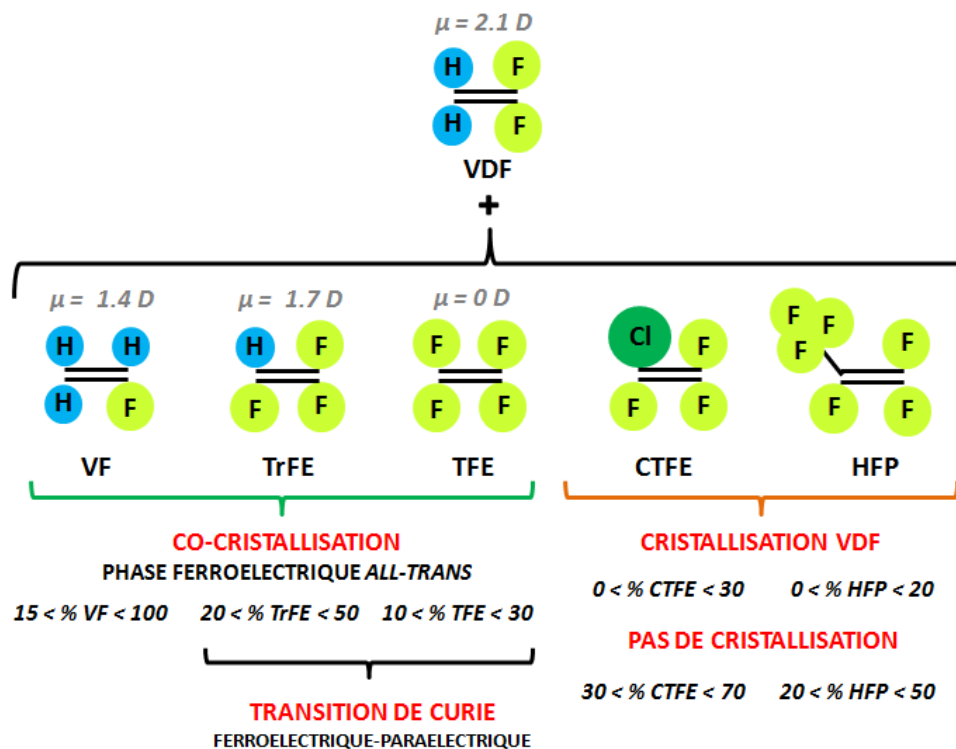


Figure I-12 : Influence du comonomère (structure chimique, taille, moment dipolaire, teneur molaire) sur la structure cristalline du copolymère.

Les copolymères poly(VDF-co-VF) ont été peu étudiés⁵⁹ en raison des problèmes de synthèse engendrés par le monomère VF (disponibilité, réactivité). Pour un taux de VF supérieur à 15 % molaire (% mol), une phase *tout-trans* est observée et ce jusqu'à 100 % mol de VF. En effet,

l'homopolymère PVF cristallise déjà dans une phase ferroélectrique tout-*trans* mais présente des propriétés piézoélectriques amoindries par rapport au PVDF en raison du plus faible moment dipolaire de l'unité VF (1.4 D).¹¹ Les paramètres de maille du PVF, des copolymères poly(VDF-co-VF) et du β -PVDF sont très similaires ($d \sim 4.3 \text{ \AA}$). La phase tout-*trans* est présente jusqu'à la fusion dans toute la gamme de copolymères.

Les copolymères poly(VDF-co-TrFE) sont les copolymères qui ont été les plus étudiés en raison de leurs propriétés électro-actives aussi bonnes voire meilleures que celles du PVDF. Pour un taux de TrFE compris entre 20 et 50 % mol, une phase ferroélectrique tout-*trans* est majoritairement obtenue avec des distances inter-planaires plus grandes ($d \sim 4.4 - 4.6 \text{ \AA}$) que celle de la phase β du PVDF. Contrairement au β -PVDF et aux copolymères poly(VDF-co-VF), la phase ferroélectrique des copolymères poly(VDF-co-TrFE) transite de manière discontinue vers une phase paraélectrique (transition de Curie) avant la fusion. Ces matériaux font l'objet de la **Section III**.

Les copolymères poly(VDF-co-TFE) présentent un comportement similaire aux copolymères poly(VDF-co-TrFE).^{60,61} Pour un taux de TFE compris entre 10 et 60 % mol, ils cristallisent majoritairement dans une phase ferroélectrique tout-*trans* avec des distances inter-planaires plus grandes ($d \sim 4.4 - 4.8 \text{ \AA}$) que dans le β -PVDF. Entre 10 et 20 % mol de TFE, la phase ferroélectrique est stable jusqu'à la fusion. Une transition de Curie est observée pour les copolymères contenant entre 20 et 30 % mol de TFE. Au-delà de 30 % mol, une phase incluant des conformations *gauche* avec des paramètres de maille plus grands coexiste avec la phase ferroélectrique à température ambiante. Bien qu'ayant une structure et un comportement thermique assez proches des copolymères à base de TrFE, les copolymères à base de TFE présentent de moins bonnes propriétés électro-actives en raison de l'absence de moment dipolaire de l'unité symétrique TFE comparé à l'unité asymétrique TrFE ($\mu = 1.7 \text{ D}$).

La co-cristallisation du VDF avec un comonomère n'est pas possible si la structure chimique et la taille du comonomère diffèrent beaucoup de celles du VDF. C'est ce qui est observé lorsqu'on copolymérise le VDF avec le monomère chlorotrifluoroéthylène (CTFE, $\text{CF}_2=\text{CFCl}$) ou le monomère hexafluoropropène (HFP, $\text{CF}_2=\text{CFCF}_3$). Pour un taux de CTFE compris entre 0 et 30 % mol (ou un taux de HFP compris entre 0 et 20 % mol), seules les unités VDF cristallisent dans une phase α , les unités de comonomères étant rejetés dans la phase amorphe, avec la cristallinité du copolymère qui diminue proportionnellement au taux d'incorporation du comonomère. Pour un taux de CTFE supérieur à 30 % mol (ou un taux de HFP supérieur à 20 % mol), le copolymère obtenu est amorphe. La copolymérisation du VDF avec une unité non-cristallisable type CTFE ou HFP permet donc de faire varier les comportements mécaniques des copolymères obtenus d'un thermoplastique semi-cristallin

à un élastomère.^{62,63} Cette gamme élargie de propriétés mécaniques fait des copolymères poly(VDF-co-CTFE) et poly(VDF-co-HFP) les copolymères à base de VDF les plus produits et utilisés.

En conclusion, le PVDF est un polymère semi-cristallin qui présente un remarquable polymorphisme. La phase la plus intéressante est la phase β ferroélectrique qui s'obtient principalement par étirage de la phase α . Cependant, cette phase β peut aussi s'obtenir en faisant varier le taux de défauts HHTT ou le taux de comonomères. A partir des années 80, la majorité des études sur ces matériaux ont concerné les copolymères à base de TrFE de par leurs propriétés électro-actives exacerbées et leur relative facilité de mise en œuvre. Ces copolymères poly(VDF-co-TrFE) font l'objet de la partie suivante.

III. Copolymères poly(VDF-co-TrFE)

Les copolymères poly(VDF-co-TrFE) ont suscité un grand intérêt dans les années 80 en raison de leur capacité à cristalliser directement dans une phase présentant des propriétés électro-actives remarquables. Ils sont à l'heure actuelle commercialisés par exemple par Arkema-Piezotech (Piezotech® FC).⁶⁴ Dans cette partie, après avoir introduit brièvement les conditions de polymérisation, l'accent sera mis sur la description des différentes phases cristallines ainsi que sur l'existence d'une transition de Curie dans ces copolymères. L'influence du ratio molaire VDF/TrFE et de la mise en forme sur la structure et les propriétés électro-actives ne sera que brièvement présentée. En effet, une littérature fournie dont plusieurs revues existe déjà sur ce sujet.⁶⁵⁻⁶⁸ Enfin, comme observé dans le PVDF, nous verrons qu'il est possible de modifier la structure cristalline de ces copolymères en incorporant des défauts par irradiation ou en rajoutant un termonomère encombré.

III.1. Copolymérisation

Les copolymères poly(VDF-co-TrFE) sont synthétisés par polymérisation radicalaire conventionnelle à partir des monomères gazeux VDF et TrFE. Alors que le VDF est couramment utilisé pour la production de PVDF ou de poly(VDF-co-HFP), le TrFE est moins commun et plus coûteux car il présente un danger potentiel d'explosion lors de sa production, de son transport ou de son utilisation. L'utilisation de monomères gazeux implique que la réaction se fasse à haute pression (20-100 bar) et à température élevée (50-100 °C). Les polymérisations en milieu dispersé (suspension ou émulsion) sont celles qui permettent d'obtenir les plus grandes masses molaires et sont donc préférentiellement utilisées dans l'industrie.⁶⁹

La température de transition vitreuse du copolymère est supérieure à celle du PVDF en raison de l'encombrement stérique des unités TrFE légèrement supérieur à celui des unités VDF. Elle varie entre -30 et -20 °C lorsque le taux de TrFE passe de 20 à 50 % mol.⁷⁰

La connaissance des rapports de réactivité entre le VDF et le TrFE est très importante pour évaluer si les copolymères poly(VDF-co-TrFE) peuvent être considérés comme des copolymères statistiques. Cependant, les rapports de réactivité dépendent fortement du type et des conditions (amorceur, température, solvant) de synthèse et peu de données sont disponibles dans la littérature. Seulement deux études cinétiques ont été menées sur la copolymérisation radicalaire du VDF et du TrFE. Yagi *et al*⁷¹ ont tout d'abord étudié une polymérisation en masse avec le peroxyde 3,5,6-

trichloroperfluorohexanoyl en tant qu'amorceur. Les rapports de réactivité calculés sont les suivants : $r_{\text{VDF}} = 0.7$ et $r_{\text{TrFE}} = 0.5$ à 22°C. Plus récemment, Soulestin *et al.*⁷² rapportent l'étude cinétique d'une polymérisation en solution dans le carbonate de diméthyle (DMC) avec le peroxydicarbonate de di(*tert*-butylcyclohexyl) (DTBCPC) comme amorceur. Ils obtiennent $r_{\text{VDF}} = 0.77$ et $r_{\text{TrFE}} = 0.32$ à 48°C. Dans les deux cas, les rapports de réactivité du VDF et du TrFE sont assez proches et laissent penser à une composition des chaînes constante au cours de la polymérisation ainsi qu'à une distribution statistique de monomères VDF/TrFE le long des chaînes de copolymère.

Les copolymères poly(VDF-co-TrFE) sont solubles dans les mêmes solvants que le PVDF tels que le diméthylsulfoxyde (DMSO), le diméthylformamide (DMF) ou la diméthylacétamide (DMAc) mais aussi dans d'autres solvants type cétones (acétone, butan-2-one (MEK) ou cyclohexanone), le tétrahydrofurane (THF) ou encore le triméthylphosphate. Cette large gamme de solvants (polarité, température d'ébullition) est un avantage pour la production et l'utilisation industrielle de ces polymères.

III.2. Phases cristallines

Les copolymères poly(VDF-co-TrFE) présentent différentes phases cristallines caractérisées par un domaine d'existence dépendant de la température et/ou du rapport molaire de VDF/TrFE. Le diagramme de phases température *versus* composition ainsi qu'une description cristallographique des différentes phases mises en jeu sont présentés dans la suite de cette partie.

III.2.1. Diagramme de phases

Le diagramme de phases température *versus* composition des copolymères poly(VDF-co-TrFE) entre 50 et 100 % mol de VDF est représenté sur la **Figure I-13**. Celui-ci a été dessiné à partir de données publiées dans plusieurs articles,^{65,66} correspondant à des films recuits en-dessous de la fusion. Pour des raisons de clarté, les évolutions lors du chauffage et du refroidissement sont représentées séparément. Entre 50 et 80 % mol de VDF, la phase ferroélectrique (FE) est observée à température ambiante. Celle-ci transite vers la phase paraélectrique (PE) à la température de Curie (T_C) au chauffage. La T_C diminue avec le taux de VDF. Cette transition de Curie est réversible avec une température de Curie plus basse lors du refroidissement. Cette hystérésis de température de la transition de Curie observé entre le chauffage et le refroidissement (ΔT_C) diminue avec le taux de VDF. En-dessous de 65 % mol de VDF, une seconde phase nommée CL (Cooled) coexiste avec la phase FE. Entre 90 et 100 % mol de VDF, sans traitement particulier seule la phase α du PVDF est observée. Par contre, il y a toujours un doute sur les phases présentes entre 80 et 90 % mol de VDF.⁷³ Les

températures de fusion (T_f) et de cristallisation (T_{crist}) passent par un minimum autour d'un ratio molaire VDF/TrFE de 70/30. La majorité des études sur ces matériaux ont été faites soit sur les teneurs en VDF entre 70 et 80 % mol car celles-ci présentent les meilleures propriétés électro-actives pour les applications, soit sur les teneurs en VDF entre 50 et 65 % mol pour de l'étude de la phase CL.

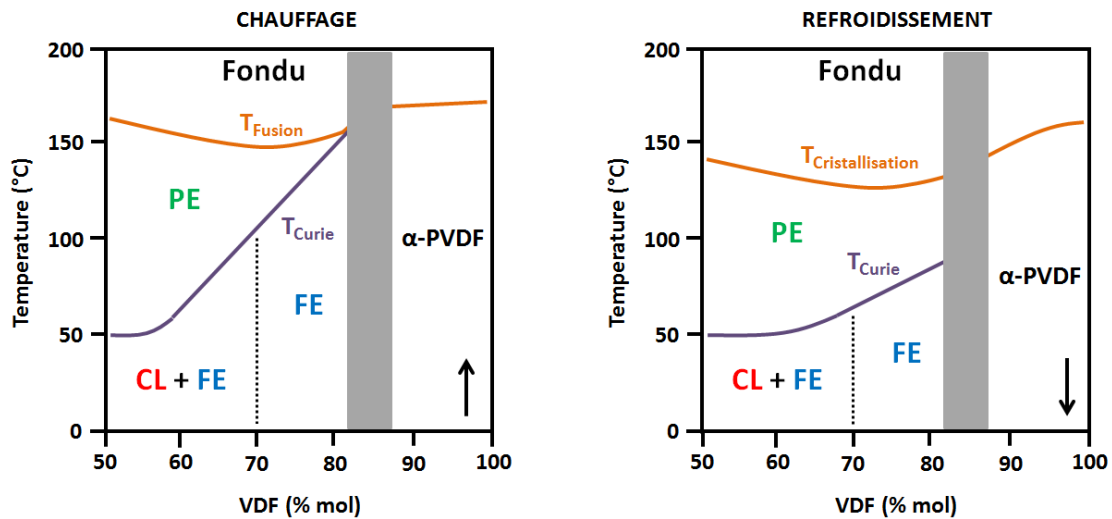


Figure I-13 : Diagramme de phases des copolymères poly(VDF-co-TrFE) entre 50 et 100 mol % de VDF, et 0 et 200 °C, lors du chauffage (gauche) et du refroidissement (droite).

III.2.2. Phase FE

La phase FE dans les copolymères poly(VDF-co-TrFE) est une phase qui présente les mêmes caractéristiques, enchaînement de conformations *trans* et symétrie orthorhombique, que la phase β du PVDF mais avec des paramètres de maille a et b qui augmentent avec le taux de TrFE en raison de la substitution d'unités VDF par des unités TrFE plus grandes dans la maille cristalline. Cette phase peut aussi se trouver sous d'autres noms dans la littérature : Low Temperature (LT),⁶⁵ F^{74} ou $F_{\beta 1}$.⁷⁵ Les chaînes sont orientées selon l'axe c et le moment dipolaire d'une maille cristalline est selon l'axe b . L'indexation du spectre WAXS de la phase FE est similaire à celui de la phase β (**Figure I-14**). Le pic principal vers $2\theta \sim 20^\circ$ correspond à la juxtaposition de deux raies très proches en position et caractéristiques des plans de diffraction (110) et (200) (composition 80/20 : $d_{110} = 4.39 \text{ \AA}$ et $d_{200} = 4.45 \text{ \AA}$). La relative proximité de ces raies sous-entend que la symétrie orthorhombique de la phase FE est aussi quasi- ou pseudo-hexagonale. De même, les pics secondaires à 35° et 40° correspondent à la juxtaposition de raies de diffraction (001), (310), (020) et (111), (201), (220), (400) respectivement. Les distances inter-réticulaires associées à ces pics sont quasi-similaires à celles répertoriées pour la phase β du PVDF dans le **Tableau I-2**. Le pic principal caractérise l'ordre inter-chaîne alors que les pics secondaires sont aussi représentatifs de l'ordre intra-chaîne. La phase FE

présente des propriétés électro-actives (ferroélectricité, piézoélectricité et pyroélectricité) dont l'évolution avec le taux de TrFE est présentée dans la **Section III.4**.

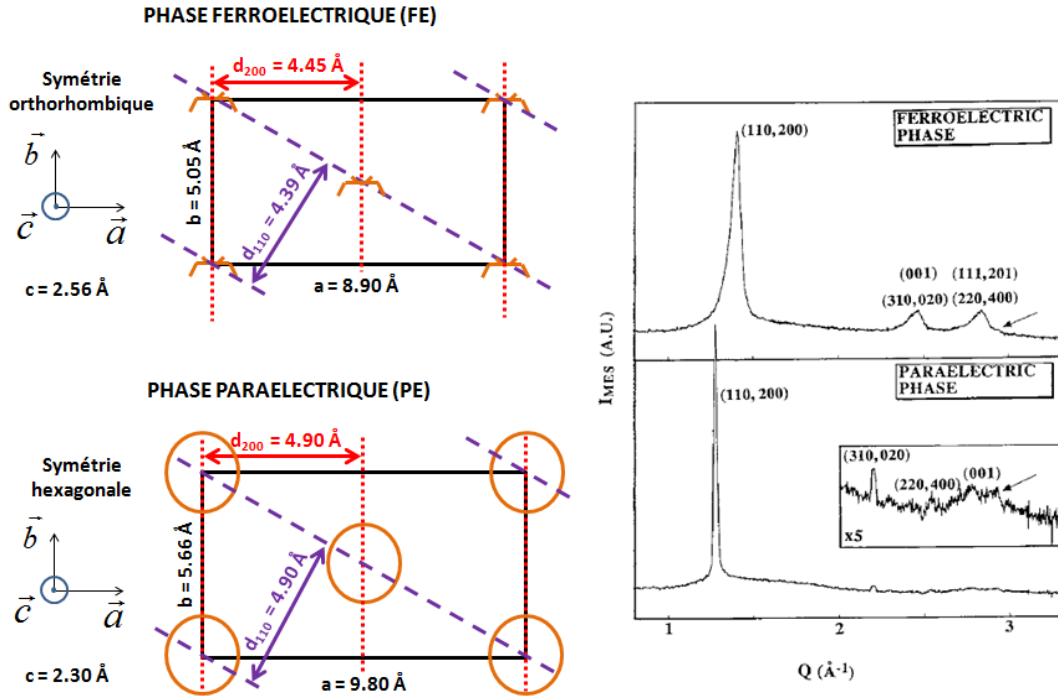


Figure I-14 : Schéma des mailles cristallines des phases FE et PE et spectres de diffraction correspondants pour un copolymère poly(VDF-co-TrFE) de composition 80/20.⁷⁶ Les moments dipolaires sont orientés selon l'axe *b* dans le phase FE contrairement à la phase PE où il n'y a aucune orientation à cause du désordre dynamique conformationnel (cercles oranges).

III.2.3. Phase PE

La phase PE des copolymères poly(VDF-co-TrFE) n'a pas d'équivalent pour le PVDF. Il s'agit d'une phase qui présente une symétrie hexagonale avec un désordre de conformations *trans* et *gauche* le long des chaînes.⁷⁷ Les paramètres de maille *a* et *b* sont plus grands alors que le paramètres de maille *c* (axe des chaînes) est réduit par rapport à la phase FE. La phase PE existe sous d'autres noms dans la littérature : High Temperature (HT)⁶⁵ ou P.⁷⁴ Le spectre WAXS caractéristique de cette phase désordonnée ne comporte qu'un pic fin intense vers 18°. Si on conserve une maille orthorhombique pour décrire le spectre, alors cette raie correspond cette fois à la superposition exacte des raies associées aux plans (110) et (200). En effet, pour une symétrie hexagonale et une maille orthorhombique, $a = b\sqrt{3}$ donc $d_{110} = d_{200}$ (composition 80/20 : $d_{110} = d_{200} = 4.90 \text{ Å}$). De plus, il a été montré que le désordre de conformations *trans* et *gauche* dans la phase PE est dynamique dû au fait que les chaînes de polymères possèdent plusieurs états d'équilibre.⁷⁸ Par conséquent, le moment

dipolaire de la phase PE est nul et cette phase ne peut pas être polarisée d'où sa dénomination de « paraélectrique ».

III.2.4. Phase CL

La phase CL a principalement été étudiée par Tashiro *et al* dans les années 80-90.^{20,65,79-82} Elle est décrite comme une phase intermédiaire entre la phase FE et la phase PE, à savoir qu'elle comporte une majorité de conformations *trans* avec quelques conformations *gauche* (**Figure I-15**). Par conséquent, les distances inter-chaînes, liées aux paramètres de maille a et b , sont plus grandes dans la phase CL ($a = 9.16 \text{ \AA}$ et $b = 5.43 \text{ \AA}$) que dans la phase FE. L'existence de la phase CL est dépendante du taux de comonomère TrFE. Elle apparaît pour un taux inférieur à 65 % mol de TrFE. Elle est souvent observée après un premier refroidissement depuis la phase PE, d'où son nom de « Cooled Phase ». Dans la littérature, la phase CL est aussi nommée LTD (Low Temperature Disorder)⁷⁴ et $F_{\beta 2}$.⁷⁵ Son comportement en température et sous polarisation sera décrit dans les **Sections III.4 et III.5**.

La **Figure I-15** permet de se rendre compte des différences structurales, notamment les enchaînements de conformations, entre les phases FE, PE et CL : respectivement tout-*trans*, une majorité de *trans* avec quelques *gauche* et un mélange dynamique de *trans* et de *gauche*.

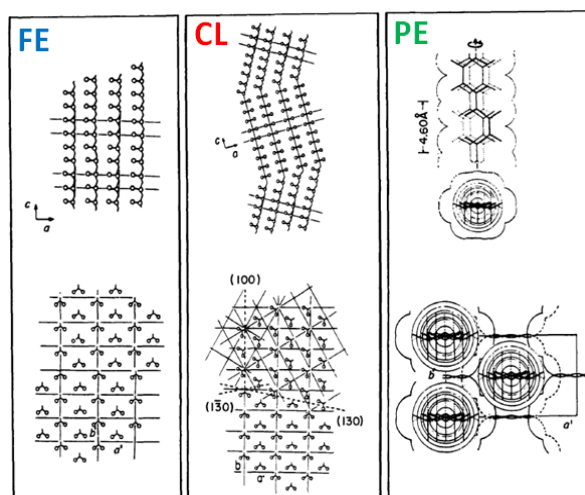


Figure I-15 : Enchaînements de conformations caractéristiques des phases FE, CL et PE.⁸²

III.3. Transition de Curie

III.3.1. Types de transition

La transition de Curie est définie comme la transition d'une phase ferroélectrique vers une phase paraélectrique à la température de Curie (T_C). Cette transition peut-être de type displacive ou ordre-désordre, et du 1^{er} ordre ou du 2nd ordre. La **Figure I-16** présente les différents types de transition. Lors d'une transition displacive, le moment dipolaire au niveau macroscopique mais aussi au niveau microscopique disparaît à T_C ; c'est le cas dans la majorité des céramiques où la polarisation est induite par un léger déplacement d'atomes dans la maille cristalline. Dans le cas d'une transition ordre-désordre, le moment dipolaire macroscopique est aussi perdu à T_C mais au niveau microscopique des moments dipolaires subsistent dans un état désordonné. C'est le type de transition qui est observée dans les polymères ferroélectriques, notamment les copolymères poly(VDF-co-TrFE), en raison de la présence de dipôles permanents perpendiculaires aux chaînes de polymères. L'ordre de la transition, 1^{er} ou 2nd, dépend lui de l'évolution de la polarisation autour de T_C . Une transition discontinue de la polarisation rémanente est du 1^{er} ordre alors qu'une transition continue est du 2nd ordre. Par exemple, la transition de Curie entre la phase tétragonale et la phase cubique du titanate de baryum (BaTiO_3) est du second ordre,⁸³ alors que la transition de Curie entre la phase FE et la phase PE dans les copolymères poly(VDF-co-TrFE) est du 1^{er} ordre.

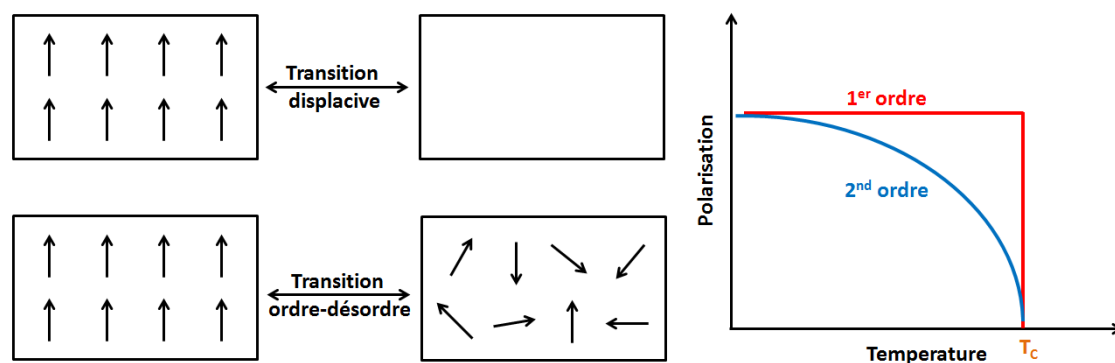


Figure I-16 : Caractéristiques d'une transition de phase : displacive ou ordre-désordre et 1^{er} ou 2nd ordre. Les flèches représentent les moments dipolaires au sein du matériau.

La transition de Curie entre la phase FE et la phase PE a été largement étudiée dans les copolymères poly(VDF-co-TrFE) ayant un rapport molaire compris entre 50/50 et 80/20 parce qu'il s'agit d'un des rares matériaux non-céramiques où ce genre de transition existe. Elle est caractérisée par des changements structuraux en température qui ont un impact important sur les propriétés

mécaniques, diélectriques et électro-actives de ces polymères. La compréhension de cette transition s'est donc avérée essentielle pour le développement des applications. Dans la suite, nous nous intéresserons à l'évolution de T_C avec le rapport molaire VDF/TrFE. Celle-ci sera présentée dans la **Section III.5.**

III.3.2. Caractérisation

La transition de Curie est une transition ordre-désordre du 1^{er} ordre dans les polymères poly(VDF-co-TrFE) car elle présente trois principales caractéristiques : coexistence de phases cristallines, enthalpie de transition (ΔH_C) et hystérésis thermique entre le chauffage et le refroidissement (ΔT_C). En effet, l'évolution des spectres WAXS en température montre une coexistence des phases FE et PE lors de la transition de Curie avec la présence simultanée de 2 pics de Bragg en WAXS (**Figure I-17a**). Le pic de la phase PE de symétrie hexagonale croît au détriment du pic de la phase FE de symétrie orthorhombique au chauffage alors que l'inverse se produit au refroidissement. Le décalage du pic vers les petits θ , donc vers une augmentation des distances interplanaires et donc des paramètres de maille a et b , correspond bien à la transformation concertée d'une partie des conformations *trans* de la phase FE en conformations *gauche* à T_C . Ces changements de conformations se voient aussi en IR avec la diminution de l'intensité du pic caractéristique des enchaînements de conformations *trans* à 1285 cm^{-1} corrélée à l'augmentation de l'intensité du pic caractéristique des enchaînements *TG* à 812 cm^{-1} .⁶⁵ Enfin, l'existence d'un endotherme en DSC est une autre preuve du caractère 1^{er} ordre de cette transition. Le thermogramme au chauffage d'un échantillon de copolymère 75/25 % mol est représenté sur la **Figure I-17b**. Le premier endotherme correspond à la transition de Curie de la phase FE vers la phase PE alors que le second endotherme correspond à la fusion de la phase PE vers le fondu. On peut aussi le voir comme une fusion de la phase FE en deux temps : désorganisation de l'ordre intra-chaîne à T_C puis désorganisation de l'ordre inter-chaîne à T_f . Lors du refroidissement (**Figure I-17b'**), l'exotherme de Curie (transition de la phase PE vers la phase FE) se situe à plus basse température. Les enthalpies de Curie au chauffage et au refroidissement sont similaires. La DSC reste la technique la plus facile et rapide à mettre en œuvre pour caractériser la T_C dans ces matériaux polymères.

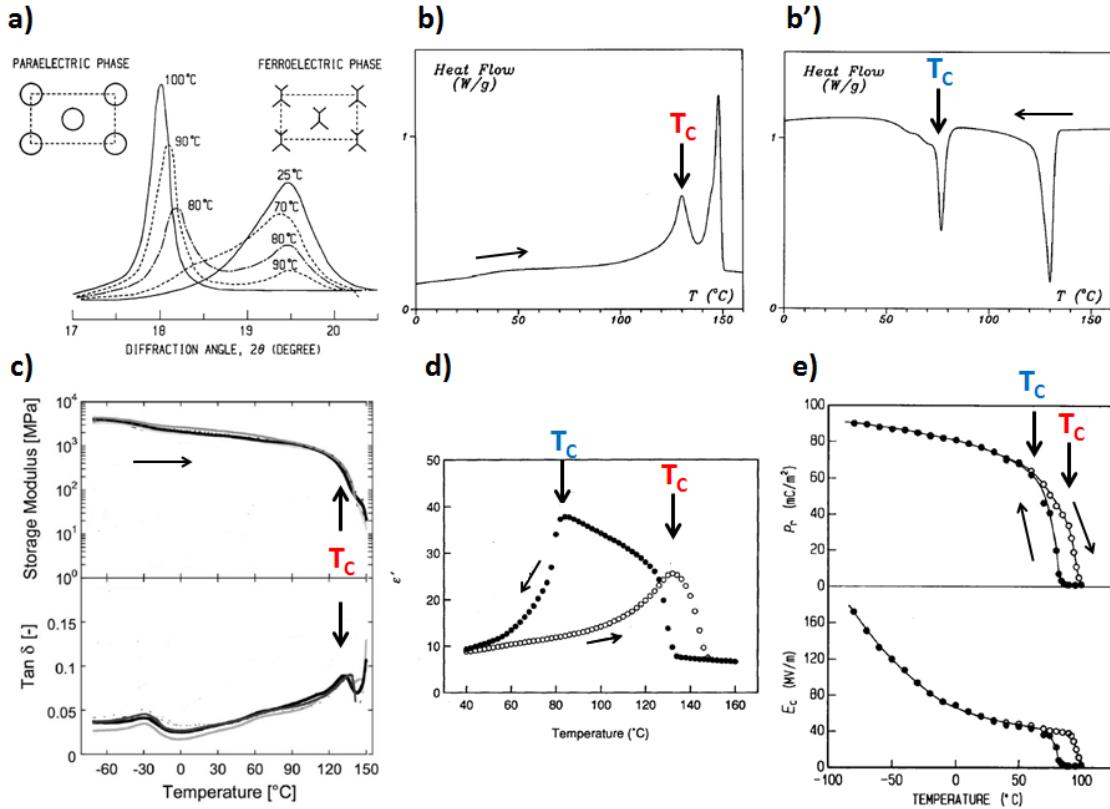


Figure I-17 : Caractérisation de la transition de Curie au chauffage (T_c rouge) et/ou au refroidissement (T_c bleu) par (a) WAXS(chauffage),⁶⁶ (b) et (b') DSC (chauffage et refroidissement),⁸⁴ (c) DMA (chauffage),⁸⁵ (d) spectroscopie diélectrique (chauffage et refroidissement),⁸⁶ (e) cycles D-E (P_r et E_c au chauffage et au refroidissement)⁶⁶ sur des échantillons de copolymères poly(VDF-co-TrFE) de différentes compositions.

La transition de Curie a une forte influence sur les propriétés mécaniques et diélectriques d'un film de copolymère. Par exemple, par analyse mécanique dynamique (DMA), il est possible de suivre l'évolution du module de conservation mécanique d'un film de copolymère poly(VDF-co-TrFE) en température (**Figure I-17c**). Une première chute du module est visible au niveau de la transition vitreuse (T_g) et est relié à l'augmentation de la mobilité de la phase amorphe. Une seconde chute, plus importante, se produit à T_c et peut s'expliquer par la diminution de densité et l'augmentation de mobilité lors du passage de la phase FE vers la phase PE en raison de l'expansion volumique de la maille cristalline et de l'apparition d'un désordre de conformations *trans* et *gauche* le long des chaînes.⁸⁷ De même, un pic de relaxation, caractéristique de cette mobilité cristalline accrue à T_c , est observable sur le signal de $\tan \delta$. En spectroscopie diélectrique, la transition de Curie est caractérisée par un maximum de constante diélectrique (ϵ') au chauffage et au refroidissement (**Figure I-17d**) avec une hystérésis en température comparable à celle observée en DSC. Le comportement thermique de ϵ' dans les polymères ferroélectriques est le même que pour les céramiques : ϵ' évolue peu dans la phase FE en-dessous de T_c , augmente brutalement à T_c puis décroît dans la phase PE selon la loi de Curie-Weiss : $\epsilon' = C/(T-T_c)$. Ici, C correspond à la constante de Curie, dépendante du

matériau ferroélectrique considéré. Elle vaut 3000-4000 dans les copolymères poly(VDF-co-TrFE). Cette gamme de C confirme le classement de ce copolymère comme ferroélectrique de type II caractéristique d'une transition ordre-désordre (**Figure I-18**).

<i>Ferroelectrics</i>		$C(K)$	$T_c(K)$
BaTiO ₃	I	170,000	381
PbTiO ₃		110,000	763
NaNO ₂		5,130	436
P(VDF/TrFE)	II	3,200	~ 343
(NH ₂ CH ₂ COOH) ₃ H ₂ SO ₄		3,290	320
KH ₂ PO ₄		3,260	~ 123
NaKC ₄ H ₄ O ₆ · 4H ₂ O		1,700	297
CaSr(C ₂ H ₃ CO ₂) ₆		53	281
(NH ₄) ₂ SO ₄	III	9	224
DOBAMBC			366

Figure I-18 : Classification des matériaux ferroélectriques en fonction de leur constante de Curie (C) : transition displacive (I) ou transition ordre-désordre (II).⁶⁶

La perte du caractère ferroélectrique à T_c se visualise bien sûr aussi dans l'évolution thermique de P_r et E_c (**Figure I-17e**). P_r décroît légèrement en température puis chute brutalement vers 0 à T_c . De même, E_c , stable au-dessus de la T_g , s'annule à T_c .

Bien que la transition de Curie soit considérée comme discontinue et du 1^{er} ordre, il ne faut pas oublier de considérer le caractère semi-cristallin des polymères et notamment la distribution de taille des cristaux FE ou PE. Celle-ci contribue à élargir la transition de Curie sur quelques dizaines de degrés (10-30 °C), exactement comme ce qui est observé habituellement pour la fusion d'un polymère semi-cristallin. Les cristaux les plus petits transitent à une température inférieure par rapport aux plus grands. Une dépendance de T_c vis-à-vis de la taille des grains existe aussi dans les céramiques mais l'effet est moindre en raison de la plus grande taille des domaines ferroélectriques.

Comme déjà évoqué dans la **Section II.3.2**, les copolymères poly(VDF-co-TrFE) ne sont pas les seuls polymères à posséder une transition de Curie. Les copolymères poly(VDF-co-TFE) ainsi que le PVDF avec un taux intermédiaire de défauts HHTT (~ 13-15 %) présentent eux-aussi une transition de Curie.^{54,61} L'existence d'une telle transition avant la fusion dépend de la différence entre l'énergie nécessaire pour déstabiliser l'ordre intra-chaîne (T_c) et l'énergie nécessaire pour déstabiliser l'ordre inter-chaîne (T_f). Dans le cas du β -PVDF, les interactions dipôle-dipôle maintiennent un ordre intra-chaîne jusqu'à la déstabilisation de l'ordre inter-chaîne à la fusion. Des études ont montré qu'une T_c théorique pouvait être extrapolée autour de 190-200 °C pour la phase β du PVDF. Pour les copolymères à base de VDF, l'ajout de comonomères plus encombrés avec un moment dipolaire

moindre (TrFE) ou nul (TFE) diminue la cohésion de l'ordre dipolaire intra-chaîne, favorisant l'apparition d'un désordre de conformations à T_c avant la fusion.

III.4. Influence de la composition

III.4.1. Transitions de phase

Le diagramme de phases présenté sur la **Figure I-13** montre un décalage de 100 °C de T_c vers les basses températures lorsque le taux de TrFE augmente entre 20 et 50 % mol. Ce comportement s'explique par la plus grande proportion de groupes TrFE le long des chaînes qui diminuent les interactions dipôle-dipôle intra-chaînes entraînant une déstabilisation de la phase FE à plus basse température. ΔT_c diminue aussi fortement avec le taux de TrFE jusqu'à disparaître vers 50 % mol de TrFE. En parallèle, la phase CL, inexistante à faible taux de TrFE, devient prédominante à haut taux de TrFE. Le comportement thermique de cette phase intermédiaire n'est toujours pas bien compris. Une évolution continue de la distance inter-planaire de la phase CL vers celle de la phase PE a été observée en température. (**Figure I-19**). Cette transition continue (CL vers PE) coexiste avec la transition de Curie (FE vers PE). Une unique phase PE est obtenue à haute température.

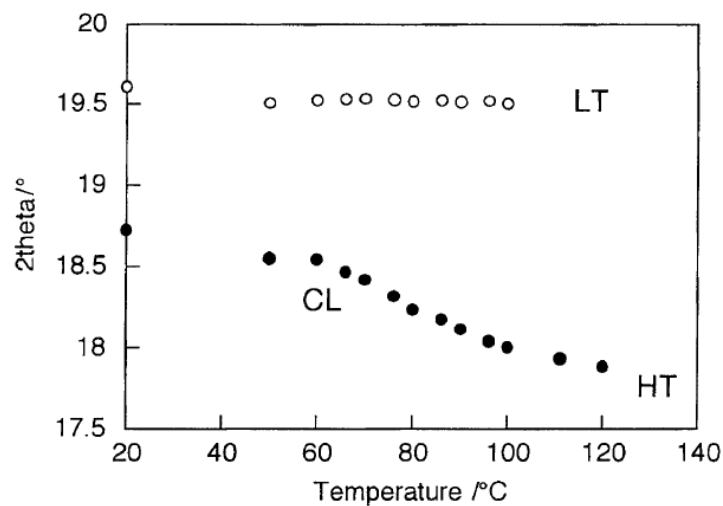


Figure I-19 : Evolution thermique des positions de pics WAXS (caractéristiques des plans de diffraction (110) et (200) des phases LT, CL et HT) d'un échantillon étiré de poly(VDF-co-TrFE) 65/35 mol %. ⁸¹

Le décalage de la transition de Curie vers les basses températures ainsi que la coexistence des phases FE et CL à haut taux en TrFE impactent aussi les propriétés mécaniques et diélectriques de ces matériaux à température ambiante. La constante diélectrique est plus importante et le module mécanique est plus faible à température ambiante lorsque le taux de TrFE augmente. Ces

changements en fonction de la composition en TrFE ont aussi un impact sur les propriétés électro-actives de ces copolymères.

III.4.2. Electro-activité

Les propriétés ferroélectriques, piézoélectriques et pyroélectriques des copolymères poly(VDF-co-TrFE) sont proches de celles de la phase β du PVDF présentées dans la **Section II.2**, à savoir que les mécanismes microscopiques mis en jeu sont les mêmes et qu'une étape de polarisation est nécessaire pour induire la piézoélectricité et la pyroélectricité. Cependant, ces propriétés électro-actives sont plus ou moins exacerbées dans les copolymères selon le taux de TrFE.

L'évolution des propriétés ferroélectriques en fonction du taux de TrFE montre une augmentation de P_r avec le taux de VDF alors que E_c reste constant autour de 50-60 V/ μm . Alors que la valeur de E_c est la même, la valeur maximale de P_r , située autour de 80-100 mC/m², est plus grande dans les copolymères que dans le PVDF.⁸⁸

Les propriétés piézoélectriques présentent la même évolution que les propriétés ferroélectriques à savoir de meilleurs coefficients piézoélectriques pour de forts taux en VDF, autour de 70-80 % mol. La diminution des propriétés quand le taux de TrFE augmente peut être reliée à la diminution du P_r .⁸⁹

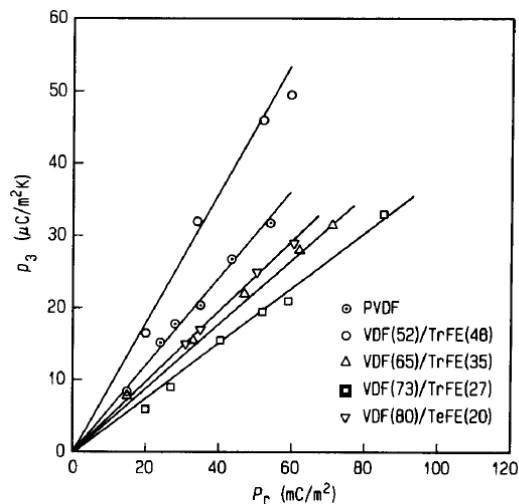


Figure I-20 : Evolution du coefficient pyroélectrique $-p_3$ à TA en fonction de P_r et du taux molaire de VDF/TrFE.⁴²

Enfin, les propriétés pyroélectriques des copolymères évoluent dans le sens opposé des propriétés piézoélectriques. Le coefficient p_3 est maximal (en valeur absolue) pour les copolymères à haut taux en TrFE comme observé sur la **Figure I-20**. Comme dans le PVDF, les mécanismes mis en jeu sont encore mal compris.

III.5. Mise en forme

La structure et les propriétés électro-actives des copolymères poly(VDF-co-TrFE) ont la particularité de fortement dépendre de la mise en forme, notamment le mode de cristallisation (solvant ou fondu), ainsi que les étapes de recuit et de polarisation.

III.5.1. Cristallisation

Les propriétés thermiques des échantillons de films de copolymères obtenus directement après cristallisation dépendent fortement des conditions de celle-ci. Les différences entre une cristallisation en voie solvant (solvent-cast, spin-coating...) et une cristallisation à partir du fondu peuvent se voir sur un thermogramme DSC au 1er chauffage (**Figure I-21**). Dans le cas d'une cristallisation en voie solvant, T_c et T_f dépendent du type de solvant et de la température d'évaporation alors que pour une cristallisation à partir du fondu, le paramètre-clé se trouve être la vitesse de refroidissement.⁹⁰ La taille et le type de cristaux formés (FE et CL) à température ambiante influencent directement T_c et T_f .

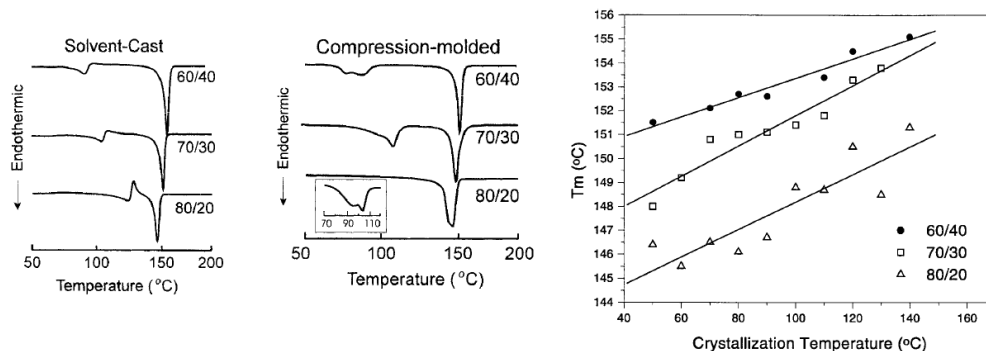


Figure I-21 : Thermogrammes DSC (chauffage) d'échantillons mis en forme en voie solvant (évaporation à 25 °C) ou depuis le fondu (refroidissement à l'air libre) (gauche),⁹¹ et évolution de T_f en fonction de la température de cristallisation (droite)⁷⁵ pour différentes compositions molaires de poly(VDF-co-TrFE) (80/20, 70/30 et 60/40).

III.5.2. Recuit

De manière générale, dans les polymères semi-cristallins, l'étape de recuit consiste à laisser l'échantillon un certain temps à une température donnée, la plupart du temps juste en-dessous de T_f , là où la mobilité dans les cristaux est la plus forte. Les conséquences sont une modification de la structure semi-cristalline, une augmentation de cristallinité et un agrandissement de la taille des cristaux. Dans le cas des copolymères poly(VDF-co-TrFE), le recuit doit se faire entre T_c et T_f . Une augmentation de cristallinité lors d'un recuit entre 130 et 140 °C est bien observée quel que soit le

type de cristallisation.^{92,93} Une diminution de l'intensité intégrée du pic amorphe associée à une augmentation de l'intensité intégrée du pic cristallin en WAXS peut être observée (**Figure I-22**). Le mélange des phases FE et CL n'a été étudié que sur des échantillons recuits. L'étape de recuit permet d'augmenter sensiblement les propriétés ferroélectriques, piézoélectriques et pyroélectriques de ces matériaux.

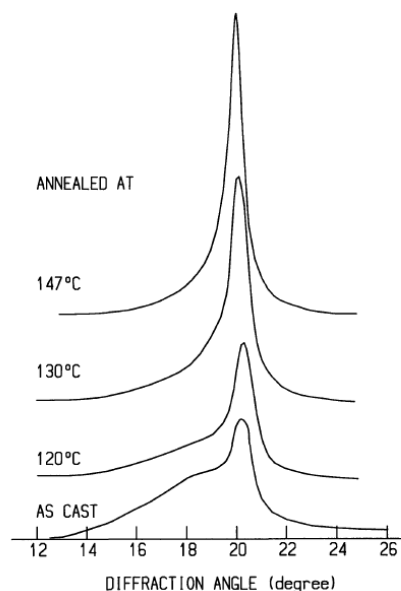


Figure I-22 : Influence de la température de recuit ($T_c < T_{recuit} < T_f$) sur le spectre WAXS d'un échantillon de copolymère poly(VDF-co-TrFE) de composition 73/27 % mol, obtenu après évaporation du solvant.⁹³

III.5.3. Polarisation

Comme pour la phase β du PVDF, une étape de polarisation s'avère nécessaire pour induire les propriétés électro-actives (piézoélectricité et pyroélectricité) des copolymères poly(VDF-co-TrFE). Cependant, cette étape induit aussi d'autres modifications au niveau structural. Plus particulièrement, une transition de la phase CL vers la phase FE est observée sous champ électrique. La faible proportion de conformations *gauche* qui caractérise la phase CL est transformée en conformations *trans* par l'action du champ électrique. Cette phase FE induite est métastable. Après un séjour dans la phase PE à haute température, la phase CL réapparaît au refroidissement.⁹⁴ De plus, un décalage de la transition de Curie vers les hautes températures est aussi observé en DSC après polarisation.⁹⁵ Cet effet est dû à la plus grande longueur de cohérence dipôle-dipôle après polarisation en raison de la suppression de conformations gauche résiduelles et de l'alignement préférentiel des moments dipolaires dans le sens du champ électrique, conduisant à l'augmentation de la taille des domaines ferroélectriques.

III.6. Influence des défauts sur la structure cristalline

Les copolymères à bas taux de TrFE (20-30 % mol) présentent des propriétés électro-actives stables sur une large gamme en température en raison d'une haute T_c (100-150 °C). Au contraire, les copolymères à plus haut taux en TrFE (40-50 % mol) ont une T_c plus basse (60-70 °C). De plus, la coexistence de la phase CL, présentant une transition continue vers la phase PE, avec la phase FE montre que l'incorporation de défauts de conformations *gauche* peut réduire la température et l'énergie nécessaire pour transiter vers la phase PE. Deux stratégies d'incorporation volontaire de défauts dans la phase FE ont été étudiées : l'irradiation électronique et l'ajout d'un termonomère encombré.

III.6.1. Irradiation électronique

L'irradiation des polymères par un faisceau d'électrons est une technique couramment utilisée dans l'industrie pour réticuler les chaînes de polymères entre-elles et améliorer les propriétés mécaniques des matériaux. Dans le cas des polymères cristallins, cela induit dans la plupart des cas une amorphisation du matériau à haute dose d'irradiation. Dans d'autre cas, comme celui du polyéthylène (PE), une évolution structurale de la phase orthorhombique tout-*trans* vers une phase hexagonale, avec un désordre de conformations *trans-gauche* et une distance inter-chaîne plus grande, est observée sous un taux intermédiaire d'irradiation.⁹⁶ En 1985, Lovinger⁹⁷ a montré que l'irradiation de la phase β du PVDF se traduisait par une perte de la cristallinité alors que l'irradiation des copolymères poly(VDF-co-TrFE) ou poly(VDF-co-TFE) induit tout d'abord une évolution de la phase FE vers une phase « paraélectrique » de nature très proche de la phase PE, puis une amorphisation du matériau pour une dose plus importante. L'évolution du spectre WAXS d'un copolymère poly(VDF-co-TrFE) irradié (**Figure I-23b**) montre bien le décalage du pic principal (plans de diffraction (200) et (110)) vers les petits 2θ puis sa disparition lorsque le taux d'irradiation augmente progressivement. De plus, la transition de Curie se décale vers les basses températures et son enthalpie mesurée en DSC diminue fortement sous irradiation (**Figure I-23a**). Ceci est une preuve supplémentaire que la phase présente à température ambiante est une phase intermédiaire avec un certain désordre de conformations *trans-gauche*.

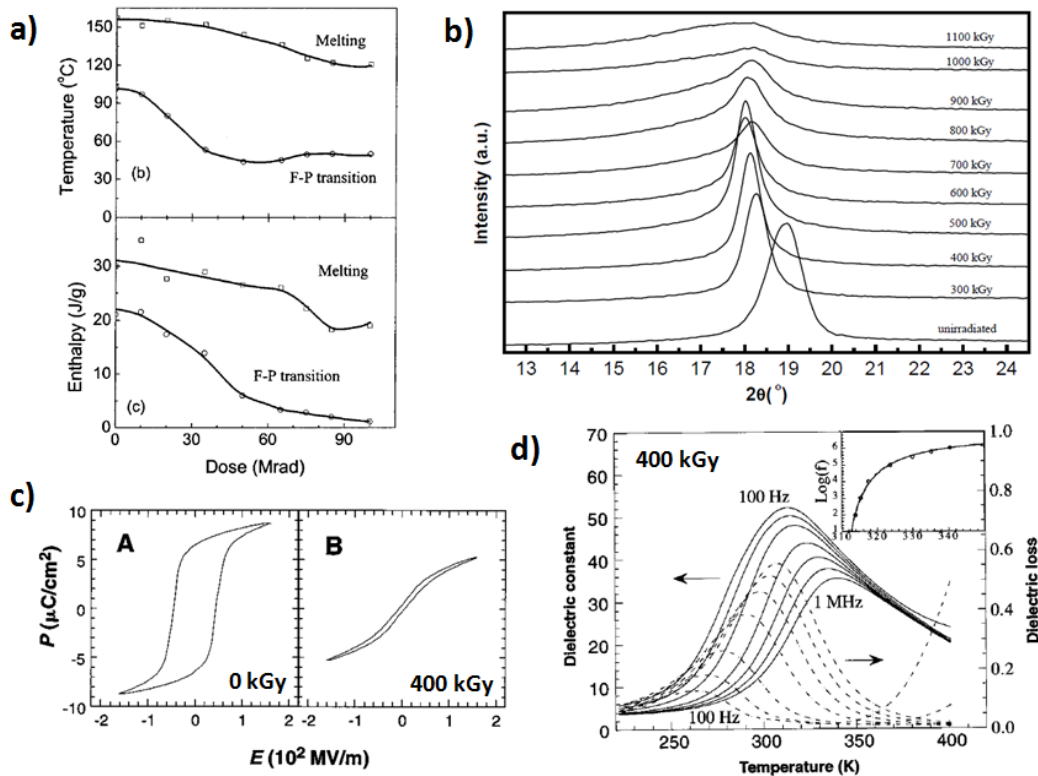


Figure I-23 : Evolution de la structure cristalline et des propriétés électro-actives d'un copolymère poly(VDF-co-TrFE) en fonction du taux de radiation électronique (1 Gy = 100 rad) par (a) DSC,⁹⁸ (b) WAXS,⁹⁹ (c) cycle de polarisation P-E et (d) spectroscopie diélectrique.¹⁰⁰

En 1998, Zhang et al.¹⁰⁰ sont les premiers à s'intéresser aux propriétés électro-actives de ces copolymères irradiés. Ils mettent en évidence l'existence d'un comportement ferroélectrique relaxeur (RFE). Un large pic de constante diélectrique est aussi observé à température ambiante. Le maximum de ce pic diminue et se décale vers les hautes températures lorsque la fréquence augmente (**Figure I-23d**). Alors qu'un matériau ferroélectrique présente un cycle de polarisation large avec une grande hystérésis, un matériau ferroélectrique relaxeur est caractérisé par un cycle de polarisation étroit avec une très faible hystérésis (**Figure I-23c**). Ce comportement RFE est habituellement rencontré dans des céramiques où la substitution partielle d'éléments chimiques entraîne la diminution de l'ordre dipôle-dipôle à longue portée et induit des régions nano-polaires (PNR). Une analogie a donc été faite avec les polymères où l'introduction de défauts d'irradiation dans la phase FE est responsable de la diminution de la longueur des séquences *trans*, favorisant l'apparition de PNR et le comportement RFE (P_r et E_c très faibles). De plus, de grandes déformations sous champ électrique sont aussi observées ($\sim 4\%$ à $150\text{ V}/\mu\text{m}$) dans ces copolymères poly(VDF-co-TrFE) irradiés et sont associées à une forte électrostriction. Les phénomènes mis en jeu pour expliquer ce comportement remarquable sont toujours en cours d'investigation mais certaines hypothèses mises en avant seront discutées plus en détail dans la **section IV**.

Malgré l'intérêt grandissant pour ces nouveaux matériaux présentant des propriétés jamais observées auparavant dans le monde des polymères, l'étape d'irradiation par un faisceau d'électrons reste limitante pour leur développement à grande échelle. En effet, les effets de l'irradiation sont le plus souvent non contrôlés et engendrent des points de réticulation et des ruptures de chaînes aléatoires dans la phase amorphe et la phase cristalline.¹⁰¹ Par conséquent, une autre voie a été développée pour mieux maîtriser l'incorporation de défauts dans la structure tout-*trans* de la phase FE afin d'obtenir les propriétés RFE et d'exacerber l'électrostriction : l'ajout d'un termonomère encombré.

III.6.2. Ajout d'un termonomère

L'ajout d'un termonomère encombré de structure chimique proche du VDF et du TrFE a pour but de modifier la structure de la phase FE des copolymères poly(VDF-co-TrFE) en élargissant la distance inter-chaîne et en réduisant la taille des séquences tout-*trans* dans les cristaux comme observé dans les copolymères irradiés qui présentent des propriétés RFE et de l'électrostriction. Deux conditions semblent essentielles pour arriver à ce résultat : une incorporation homogène du termonomère avec le VDF et le TrFE le long des chaînes de polymère, et une incorporation du termonomère dans la phase cristalline. La première condition dépend du rapport de réactivité du termonomère par rapport aux deux autres monomères. Par exemple, dans le cas du 3,3,3-trifluoropropène (TFP, $\text{CHCF}_3=\text{CH}_2$), les rapports de réactivité sont favorables à une homopolymérisation du TFP ($r_{\text{VDF}} = 0.28$ et $r_{\text{TFP}} = 2.35$ pour le couple VDF/TFP ; $r_{\text{TrFE}} = 0.13$ et $r_{\text{TFP}} = 3.72$ pour le couple TrFE/TFP).¹⁰² Les chaînes comprenant une majorité de groupes TFP sont rejetées dans l'amorphe lors de la cristallisation, préservant la phase FE et la transition de Curie sans modification de la cristallinité pour de faibles teneurs en TFP. De même, dans le cas de l'acide 2-(trifluorométhyl)acrylique (MAF, $\text{CCO}_2\text{HCF}_3=\text{CH}_2$), des séquences alternées de VDF-MAF sont formées au tout début de la polymérisation conduisant à une hétérogénéité en cours de synthèse. La structure de la phase FE et les propriétés électro-actives du copolymère sont ainsi conservées.¹⁰³

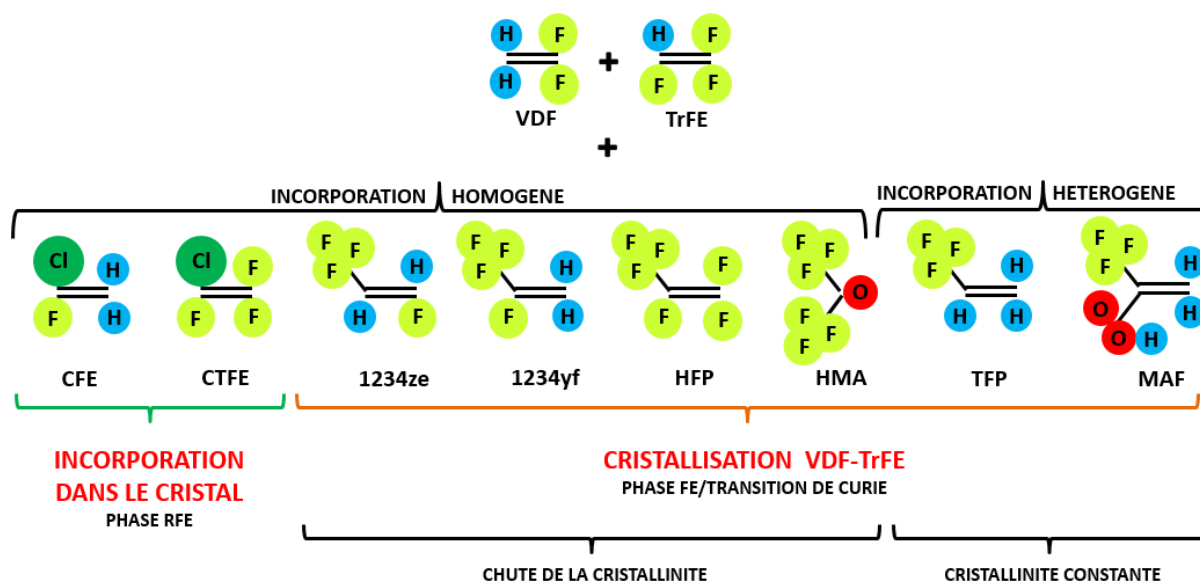


Figure I-24 : Influence de différents termonomères X sur la structure cristalline des terpolymères poly(VDF-ter-TrFE-ter-X).

Dans la majorité des cas, l'incorporation se fait de manière homogène au cours de la synthèse. Les terpolymères poly(VDF-ter-TrFE-ter-CFE) et poly(VDF-ter-TrFE-ter-CTFE), basés sur les termonomères 1,1-chlorofluoroéthylène (CFE, $\text{CFCl}=\text{CH}_2$) et CTFE, ont été particulièrement synthétisés et étudiés à partir des années 2000.¹⁰⁴⁻¹⁰⁷ Les terpolymères comprenant 5 à 10 % mol de termonomère présentent une phase cristalline similaire à celle observée dans les copolymères irradiés. De plus, le même comportement ferroélectrique relaxeur ainsi qu'une forte électrostriction ont été mis en évidence. Les terpolymères poly(VDF-ter-TrFE-ter-CTFE) font plus particulièrement l'objet de la **section IV**.

D'autres terpolymères ont aussi été synthétisés avec comme objectifs d'être des alternatives aux terpolymères à base de CFE ou de CTFE. Soulestin *et al* ont synthétisés des terpolymères poly(VDF-ter-TrFE-1234ze)⁷² et poly(VDF-ter-TrFE-ter-1234yf)¹⁰⁸ de composition homogène à partir des termonomères encombrés 1,3,3,3-tétrafluoropropène (1234ze, $\text{CHCF}_3=\text{CHF}$) et 2,3,3,3-tétrafluoropropène (1234yf, $\text{CFCF}_3=\text{CH}_2$). Ces polymères présentent toujours une transition de Curie et des propriétés ferroélectriques mais avec une cristallinité qui chute avec le taux de termonomère. L'explication la plus probable de ce comportement doit être le rejet des termonomères dans la phase amorphe et la réduction de la taille des cristaux FE. L'organisation semi-cristalline de ces terpolymères n'a pas encore été étudiée. Enfin, deux autres terpolymères, avec des termonomères HFP et hexafluoroacétone (HFA, $\text{C}(\text{CF}_3)_2=\text{O}$) ont aussi été synthétisés. Ils ont le même effet que le 1234ze et le 1234yf, à savoir une cristallisation en phase FE et une chute de la cristallinité.¹⁰⁹⁻¹¹² Tous ces termonomères (1234ze, 1234yf, HFP, HFA) semblent être trop volumineux par rapport au CFE et

CTFE pour pouvoir être incorporés en petite quantité avec le VDF et le TrFE dans une maille cristalline commune. L'utilisation d'un termonomère bromé, comme le bromotrifluoroéthylène (BrTFE, $\text{CFBr}=\text{CF}_2$), très similaire au CTFE a aussi été envisagée.¹¹³ Cependant, l'atome de brome est connu pour entraîner des réactions de transfert pendant la polymérisation. Les polymères obtenus sont ramifiés, de petite masse molaire avec les unités BrTFE en bout de chaînes qui n'ont aucun impact sur la structure cristalline. Enfin, une autre stratégie pourrait être de partir du VDF et du TFE qui cristallisent dans une maille plus large que celle du VDF et du TrFE. Une seule étude de ce genre sur les terpolymères poly(VDF-*ter*-TFE-*ter*-HFP) est reportée dans la littérature.¹¹⁴ Un élargissement de la maille cristalline semble être observé par WAXS mais les propriétés électro-actives n'ont pas été investiguées.

En conclusion, les copolymères poly(VDF-co-TrFE) cristallisent dans une maille cristalline tout-*trans* similaire à la phase β du PVDF avec les mêmes propriétés électro-actives (ferroélectrique, piézoélectrique et pyroélectrique). Ces matériaux présentent une transition de Curie qui évolue en fonction du rapport molaire VDF/TrFE et de la mise en forme du film (cristallisation, recuit, polarisation). L'introduction de défauts soit par irradiation soit par ajout d'un termonomère bien choisi permet d'obtenir de nouvelles propriétés électro-actives : comportement ferroélectrique relaxeur, grande constante diélectrique autour de la température ambiante et grande déformation sous champ électrique. Parmi cette nouvelle classe de polymères, les plus étudiés sont les terpolymères à base de CTFE qui font l'objet de la partie suivante.

IV. Terpolymères poly(VDF-*ter*-TrFE-*ter*-CTFE)

Les terpolymères poly(VDF-*ter*-TrFE-*ter*-CTFE) suscitent un grand intérêt depuis le début des années 2000 en raison de leurs propriétés remarquables : grande constante diélectrique et grande déformation sous champ électrique à température ambiante. Tout comme les copolymères poly(VDF-*co*-TrFE), les terpolymères sont à l'heure actuelle aussi commercialisés par Arkema-Piezotech (Piezotech® RT).⁶⁴ Les différentes techniques de polymérisation ainsi que la réactivité du monomère CTFE seront tout d'abord présentées. L'impact du monomère sur les propriétés thermiques et la structure cristalline du terpolymère sera ensuite mis en perspective. Enfin, les mécanismes microscopiques à l'origine des propriétés électro-actives observées seront discutés.

IV.1. Terpolymérisation

La synthèse radicalaire de terpolymères homogènes poly(VDF-*ter*-TrFE-*ter*-CTFE) est complexe en raison des différences de rapports de réactivité entre les trois monomères VDF, TrFE et CTFE. Moggi *et al*¹¹⁵ ont été les premiers à déterminer les rapports de réactivité pour le couple VDF/CTFE : $r_{\text{VDF}} = 0.73$ et $r_{\text{CTFE}} = 0.75$ à 80 °C. Ces valeurs peuvent laisser croire à une incorporation homogène des unités CTFE et donc à une composition constante des chaînes au cours de la synthèse. Cependant, il s'avère qu'industriellement, la synthèse de copolymères poly(VDF-*co*-CTFE) s'effectue par injection continue de CTFE dans le réacteur.¹¹⁶ Les conditions de polymérisation (type, température, pression) influencent énormément la réactivité des différents monomères gazeux fluorés. Récemment, Soulestin *et al* ont déterminé par polymérisation en solution dans le DMC à 48 °C les rapports de réactivité suivants : $r_{\text{VDF}} = 0.07$ et $r_{\text{CTFE}} = 0.80$.¹¹⁷ Dans ce cas-là, l'ajout d'un radical VDF• sur un autre VDF est défavorable comparé à l'addition sur un CTFE. Pour comparer l'influence de ces paramètres sur la microstructure des chaînes de terpolymère, la simulation de l'évolution de la composition instantanée du terpolymère et des concentrations en monomère au cours d'une synthèse a été faite pour les deux jeux de rapports de réactivité du couple VDF/CTFE disponibles (Moggi *et al* versus Soulestin *et al*), en gardant les rapports de réactivité des couples VDF/TrFE ($r_{\text{VDF}} = 0.77$ et $r_{\text{TrFE}} = 0.32$)⁷² et TrFE/CTFE ($r_{\text{TrFE}} = 0.47$ et $r_{\text{CTFE}} = 1.44$)¹¹⁷ constants. En partant d'un chargement initial en VDF/TrFE/CTFE de 58.5/31.5/10, la composition des chaînes évolue fortement en fonction de la conversion avec une consommation totale de CTFE en début de synthèse quand on considère les rapports déterminés par Soulestin (**Figure I-25**). Par contre, si l'on considère des rapports de réactivité proches comme ceux de Moggi, la composition des chaînes reste constante tout au long de la polymérisation (**Figure I-25**).

Industriellement, les terpolymères à base de CTFE sont obtenus aujourd'hui par polymérisation radicalaire en milieu dispersé à hautes températures et hautes pressions.¹¹⁸ Les polymères obtenus présentent des hautes masses molaires (> 100 kg/mol) et ont été largement étudiés.¹¹⁹⁻¹²² De plus, les films résultants peuvent être étirés en raison de leurs bonnes propriétés mécaniques.

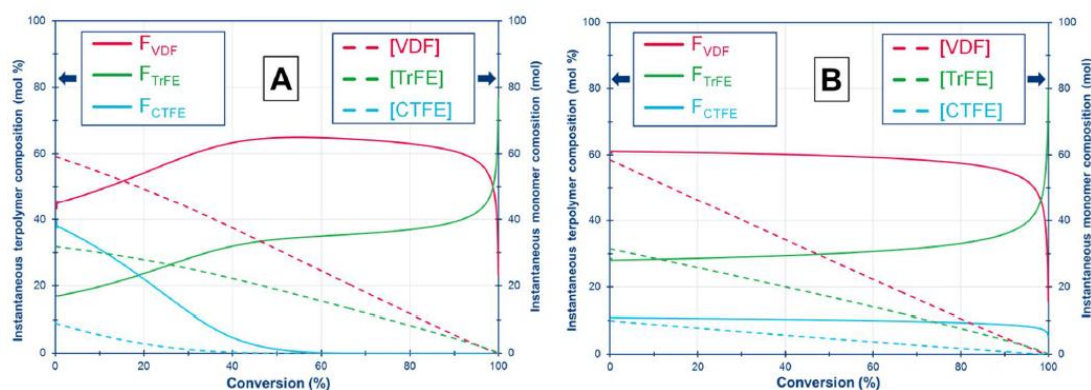


Figure I-25 : Evolution de la composition instantanée en terpolymère et des concentrations en monomères VDF, TrFE et CTFE pour différents rapports de réactivité pour le couple VDF/CTFE : (A) $r_{VDF} = 0.07$ et $r_{CTFE} = 0.80$;¹¹⁷ (B) $r_{VDF} = 0.73$ et $r_{CTFE} = 0.75$ ¹¹⁵

Deux autres voies de polymérisation ont été entreprises pour obtenir des terpolymères poly(VDF-*ter*-TrFE-*ter*-CTFE). La première méthode développée par l'équipe de Chung a permis de réaliser les premières études sur ces matériaux au début des années 2000.^{104,106,123-126} La polymérisation radicalaire en masse à température ambiante, contrôlée par l'amorceur trialkylborane, permet d'obtenir des terpolymères avec des masses molaires plus faibles (< 100 kg/mol) mais une incorporation normalement plus homogène des unités CTFE. La seconde méthode prend en compte la dangerosité du monomère TrFE et se fait en deux étapes pour éviter d'avoir à l'utiliser. Elle consiste en la polymérisation radicalaire du VDF avec le CTFE suivi d'une déchloration partielle des unités CTFE pour obtenir la composition finale de VDF/TrFE/CTFE désiré.¹²⁷ A partir de 2006, les polymères obtenus par cette voie ont aussi été largement étudiés.¹²⁸⁻¹³²

En résumé, trois voies de polymérisation de terpolymères poly(VDF-*ter*-TrFE-*ter*-CTFE) sont reportées dans la littérature : une voie directe avec injection continue du termonomère, une autre voie directe pseudo-contrôlée et une voie indirecte avec déchloration de copolymères poly(VDF-*co*-CTFE). Les différents terpolymères formés présentent des microstructures (enchaînements de comonomères) différentes car très dépendantes des conditions de synthèse. Par conséquent, l'organisation semi-cristalline et les propriétés électro-actives qui en résultent sont légèrement

différentes et dépendent de la méthode de polymérisation, rendant plus difficiles les comparaisons des propriétés rencontrées dans la littérature.

IV.2. Impact du termonomère sur la structure cristalline

Les propriétés thermiques des copolymères poly(VDF-co-TrFE) sont fortement impactées par l'ajout d'un termonomère encombré. T_c et T_f , mesurées lors d'un chauffage, chutent quand le taux de CTFE augmente comme observé sur la **Figure I-26**. Les enthalpies de transition correspondantes, ΔH_c et ΔH_f mesurées par DSC, diminuent aussi.¹³³ Pour un taux de CTFE autour de 7-9 % mol, l'endotherme de fusion est élargi et se situe vers 110-120 °C alors que l'endotherme caractéristique de la transition de Curie, très élargi autour de la température ambiante, est difficilement observable. De plus, comme observé aussi en spectroscopie diélectrique, l'hystérésis de la transition de Curie entre le chauffage et le refroidissement n'existe plus.

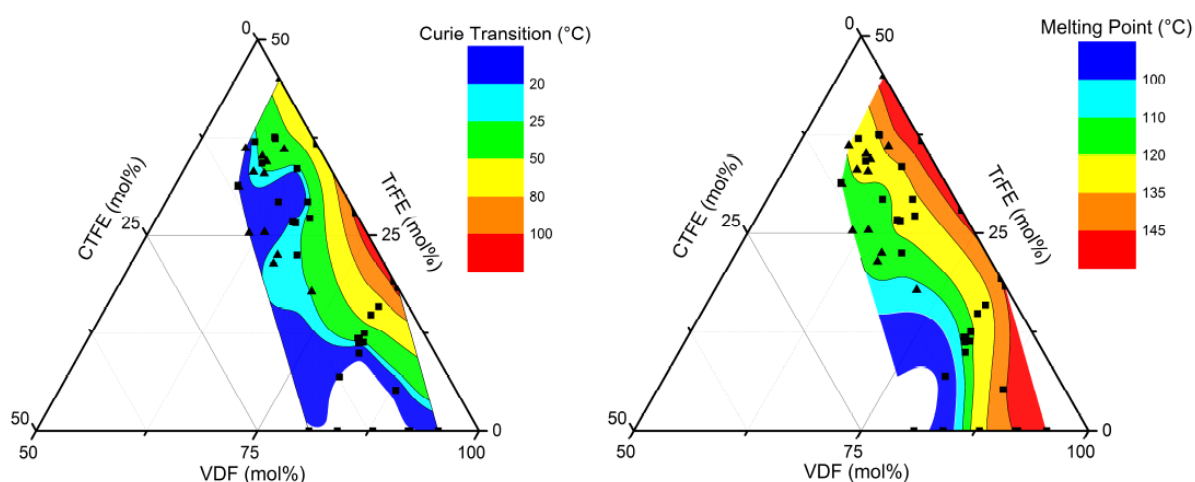


Figure I-26 : Evolution de T_c (gauche) et T_f (droite) pour différentes compositions de terpolymères poly(VDF-ter-TrFE-ter-CTFE).¹¹⁷

La forte évolution des propriétés thermiques (fusion et transition de Curie) entre un copolymère et un terpolymère peut se relier à la modification de la phase cristalline tout-*trans* FE. Différentes études structurales WAXS ont bien confirmé une évolution de la phase cristalline due à l'incorporation d'unités CTFE.¹⁰⁵ Le pic principal caractéristique de la diffraction des plans (110) et (200) se décale vers les petits 2θ ($d \sim 4.8$ Å) et les pics secondaires caractéristiques de l'ordre intra-chaîne disparaissent (**Figure I-27a**). L'incorporation de groupes CTFE plus larges dans les cristaux ne suffit pas à justifier tous ces changements ; il faut aussi prendre en compte le changement conformationnel. En effet, des études IR ont montré la forte atténuation des bandes caractéristiques des enchaînements de conformations tout-*trans* à 840 et 1285 cm^{-1} corrélée à une apparition de

bandes à 505 (*TTTG*) et 614 cm^{-1} (*TG*), révélateur de la présence de conformations *gauche* dans les cristaux.¹³² Dans la phase cristalline des terpolymères, la distance inter-chaîne est agrandie d'une part par les groupes CTFE et d'autre part par la présence de conformations *gauche* qui induisent un désordre conformationnel. Cette phase est nommée RFE dans la littérature car sa présence est liée au comportement ferroélectrique relaxeur.

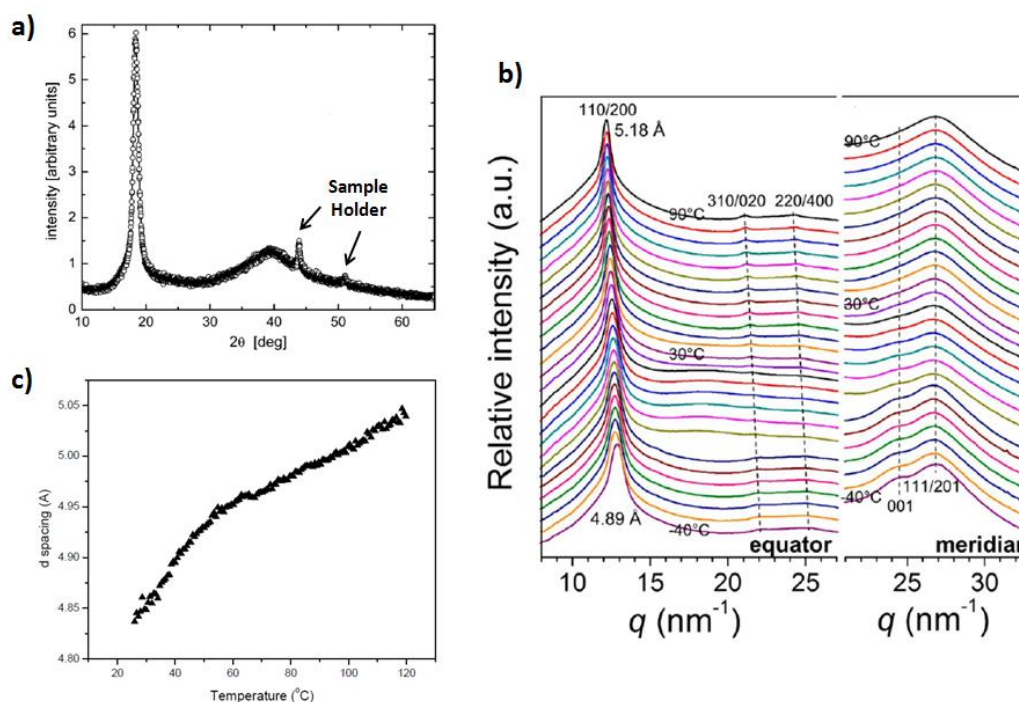


Figure I-27 : Spectres WAXS de terpolymères poly(VDF-ter-TrFE-ter-CTFE) de composition molaire (a) 61.1/31.2/6.2,¹²⁵ (b) 62.2/30.2/7.6 en température,¹¹⁹ (c) évolution thermique de $d_{110/200}$ d'un terpolymère de composition molaire 66/22.5/11.5¹¹³

La structure de cette phase RFE à température ambiante est intermédiaire entre la phase FE tout-*trans* et la phase PE qui présente un désordre dynamique de conformations. De plus, différentes études ont montré une évolution continue mais non linéaire des paramètres de maille de cette phase en température (**Figure I-27b-c**).^{113,119} La transition de Curie du 1^{er} ordre entre une phase FE et PE n'existe plus dans les terpolymères à haut taux de CTFE. Une transition continue entre une phase RFE et une phase PE est possible mais n'a jamais clairement été mise en évidence. A haute température, la phase PE présente une symétrie hexagonale mais avec des paramètres de maille plus grands que dans les copolymères en raison de la présence de groupes CTFE plus volumineux.

Par ailleurs, peu d'études ont été réalisées sur les compositions intermédiaires en CTFE (3-6 % mol).^{124,131,132} Un mélange de phases polaire et non polaire a été observé mais la caractérisation de leur comportement en température serait nécessaire pour préciser la nature FE, RFE ou PE. De

même, l'influence de la mise en forme (solvent-casting, spin-coating ou fondu, recuit, étirage) a été très peu étudiée comparativement aux copolymères poly(VDF-co-TrFE). Une étape de recuit en dessous de la T_f augmenterait la cristallinité et favoriserait la phase RFE,¹²⁰ alors qu'une étape d'étirage induirait la formation de phase FE même dans les terpolymères à haut taux en CTFE.¹¹⁹ Enfin, l'impact du rapport molaire VDF/TrFE à taux de CTFE constant n'a jamais été étudié alors que celui-ci joue un rôle important dans la structure des copolymères. Les difficultés rencontrées lors de la synthèse des terpolymères sont sans doute à l'origine de cette absence de données sur l'évolution de ce paramètre.

Dans les terpolymères poly(VDF-*ter*-TrFE-*ter*-CTFE), la phase RFE, comportant des unités CTFE et des conformations *gauche*, est la phase cristalline majoritaire à température ambiante. La transition de Curie du 1^{er} ordre, présente dans les copolymères poly(VDF-co-TrFE) disparaît dans les terpolymères. Le même comportement structural est observé pour les terpolymères poly(VDF-*ter*-TrFE-*ter*-CFE).¹³⁴⁻¹³⁹ Cependant, une différence notable, liée à la différence de taille et de moment dipolaire entre le CFE et le CTFE, existe au niveau du comportement relaxeur ferroélectrique et est présentée dans la **Section IV.3.1**.

IV.3. Electro-activité

Les propriétés électro-actives des terpolymères à base de CTFE sont fortement liées à la phase RFE. Alors que le comportement relaxeur ferroélectrique (cycle D-E et maximum de constante diélectrique) et l'effet électro-calorique commencent à être bien compris, les origines de la forte électrostriction observée dans ces matériaux sont toujours en cours de discussion.

IV.3.1. Effet ferroélectrique relaxeur

Le comportement ferroélectrique relaxeur, observé initialement dans les copolymères irradiés, existe aussi dans les terpolymères à haut taux en termonomère CFE ou CTFE (6-9 % mol). Ses deux principales caractéristiques sont d'une part un cycle d'hystérésis D-E étroit (E_c et P_r faibles) et d'autre part un maximum de constante diélectrique en température qui dépend de la fréquence.

IV.3.1.1 Polarisation

Ces dernières années, l'équipe de Zhu a été très active sur la compréhension de ces phénomènes.^{5,119,140} Ils distinguent deux types de comportement en fonction de la forme du cycle D-E : un comportement DHL (Double Hysteresis Loop) et un comportement SHL (Single Hysteresis

Loop). Les terpolymères à base de CFE exhibent le comportement DHL alors que les terpolymères à base de CTFE et les copolymères irradiés présentent un comportement SHL.^{119,140} A température ambiante et à champ électrique nul, P_r est très faible. Les moments dipolaires sont désordonnés dans les séquences VDF-TrFE de 10-15 unités situées entre deux termonomères. Lorsqu'un champ électrique est appliqué, les moments dipolaires des unités VDF et TrFE s'orientent au plus près de la direction du champ électrique appliqué. Dans le cas du CFE, son encombrement modéré et son fort moment dipolaire ($\mu_{CFE} = 1.8$ D) font qu'à l'intérieur des cristaux, les unités CFE arrivent à partir d'un certain champ électrique appliqué à s'orienter eux-aussi dans la direction du champ électrique. Cette polarisation en deux temps permet d'expliquer le comportement DHL. Dans le cas du CTFE, son encombrement stérique plus important ainsi que son plus faible moment dipolaire ($\mu_{CTFE} = 0.64$ D) l'empêche de s'orienter dans le sens du champ. Dans les copolymères irradiés, les séquences VDF-TrFE sont interrompues par des points de réticulation qui n'ont aucun comportement spécifique sous champ électrique. Cette polarisation progressive en un temps permet de comprendre le comportement SHL. Lorsque le champ électrique est coupé, les interactions dipôle-dipôle ne sont pas assez fortes pour maintenir un alignement des moments dipolaires dans les séquences VDF-TrFE, ce qui conduit à l'absence de P_r . Les termonomères (CFE et CTFE) jouent donc le rôle de points d'ancrage physiques dans le cristal (« physical pinning effect »). Ils permettent d'une part d'augmenter la distance inter-chaîne, permettant une plus grande liberté de rotations pour les dipôles perpendiculaires aux chaînes, et d'autre part de détruire l'ordre dipolaire à longue distance en réduisant les longueurs des séquences VDF-TrFE à 10-15 unités. De plus, le comportement SHL ou DHL est dépendant de la capacité du termonomère (taille, moment dipolaire) à s'orienter ou pas sous champ électrique. Un schéma explicatif de ces différents comportements est présenté sur la **Figure I-28**.

Gadinski *et al*^{141,142} ont complété les travaux de l'équipe de Zhu en montrant que la mise en forme (recuit et étirage) des film de terpolymères influait fortement les cycles de polarisation et donc leur caractère relaxeur ferroélectrique (SHL ou DHL). L'arrangement des défauts (unités CTFE, conformations *gauche*) dans les cristaux semble jouer un rôle non négligeable.

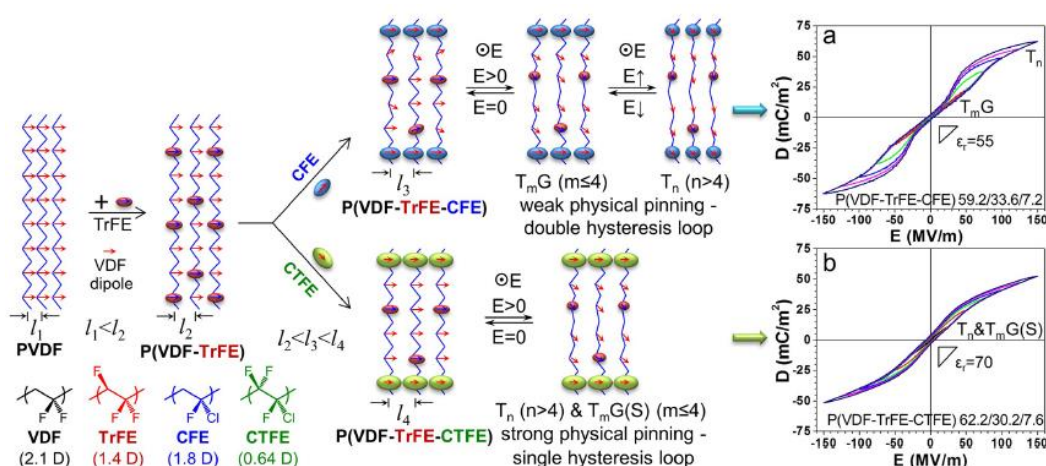


Figure I-28 : Schéma d'explication du « physical pinning effect » des unités CFE ou CTFE dans les cristaux de terpolymères qui est à l'origine des comportements DHL ou SHL observés.¹¹⁹

Par ailleurs, d'un point de vue structural, une étude WAXS sur les copolymères irradiés¹⁴³ et une étude IR sur les terpolymères à base de CFE¹⁴⁴ ont prouvé que l'application d'un champ électrique dans un polymère ferroélectrique relaxeur s'accompagne d'une réduction de la distance inter-chaîne dans les cristaux via la transformation de conformations *gauche* en conformations *trans*. Ceci est une preuve de plus de la présence d'une certaine fraction de conformations *gauche* dans les séquences VDF-TrFE de la phase RFE. Cependant, aucune étude sur les terpolymères à base de CTFE n'est reportée dans la littérature.

Une étude récente¹²² a montré par des expériences de spectroscopie SFG (« Vibrational Sum Frequency Generation ») que contrairement aux copolymères poly(VDF-co-TrFE) où l'application d'un champ électrique occasionne une rotation de 180° des dipôles déjà alignés dans les cristaux, les moments dipolaires, initialement désordonnés, s'alignent et s'orientent en même temps sous champ électrique dans les terpolymères. Ceci est une preuve supplémentaire de l'absence d'alignement et d'orientation des dipôles dans les séquences VDF-TrFE entre deux unités CFE dans la phase RFE.

IV.3.1.2 Comportement diélectrique

Les terpolymères poly(VDF-*ter*-TrFE-*ter*-CTFE) présentent une évolution de la constante diélectrique en température et en fréquence caractéristique d'un comportement ferroélectrique relaxeur. Un large maximum de constante diélectrique est observé vers 30-40 °C. La position de ce maximum se décale vers les hautes températures lorsque la fréquence augmente. L'existence d'un maximum de ϵ' pourrait s'interpréter comme pour les copolymères par l'existence d'une transition de phase dans les terpolymères entre la phase RFE et la phase PE. Un pic de ϵ'' est aussi observé dans la même gamme de températures.

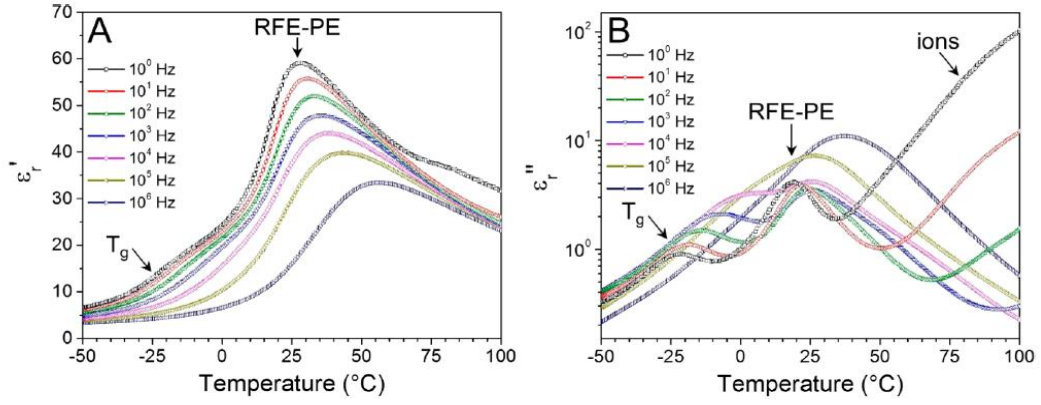


Figure I-29 : Evolution thermique de la partie réelle et de la partie imaginaire de la permittivité diélectrique ϵ_r d'un film de poly(VDF-ter-TrFE-ter-CTFE) de composition molaire 62.2/30.2/7.6 étiré puis recuit à 80 °C.¹¹⁹

L'explication physique du décalage du maximum de ϵ' avec la fréquence est encore peu compris. Comme dans les céramiques ferroélectriques relaxeurs, l'évolution de la fréquence (f_m) avec la température du maximum de ϵ' (T_m), peut-être modélisée par la loi de Vogel-Folcher :

$$f_m = f_0 e^{\frac{-U}{k_B(T_m - T_f)}}$$

En considérant les paramètres d'ajustement suivants : f_0 , U (constante relié à l'énergie d'activation et T_f (« freezing temperature »)).

Cependant, ce comportement peut être interprété différemment en prenant en compte la nature polymère de ces matériaux. Capsal *et al*¹⁴⁵ ont montré qu'à partir d'une certaine fréquence le comportement diélectrique et donc le décalage du maximum de ϵ' était seulement gouverné par la relaxation associée à la transition vitreuse.

IV.3.2. Electrostriction

Les films de terpolymères à base de CTFE présentent un important phénomène d'électrostriction, c'est à dire qu'ils se déforment de quelques % sous l'application d'un champ électrique.¹⁰⁶ Ce comportement est un phénomène quadratique. Il ne dépend donc pas du sens du champ appliqué. Pratiquement, lorsqu'on applique un champ électrique sur le film fin de terpolymère, la déformation transversale (dans l'épaisseur du film) va être négative, l'épaisseur diminue, alors que la déformation longitudinale va être positive, la surface du film augmente. L'évolution typique de la déformation longitudinale en fonction du champ électrique est représentée sur la **Figure I-30**. Une évolution non linéaire est observée jusqu'à 50 V/μm suivi d'une évolution linéaire à plus haut champ électrique.

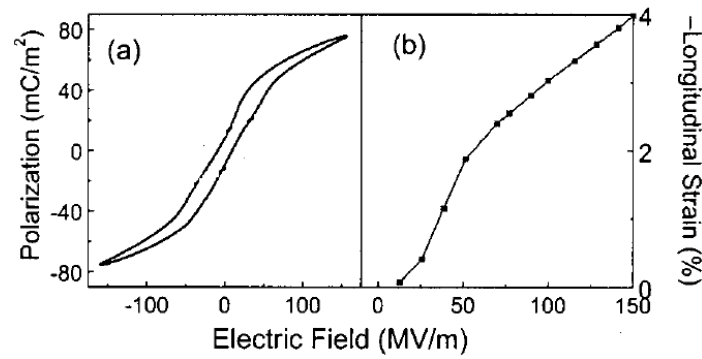


Figure I-30 : Evolution de la polarisation et de la déformation longitudinale lors de l'application d'un champ électrique jusqu'à $150 \text{ V}/\mu\text{m}$ ($f = 10 \text{ Hz}$) à 25°C dans un film recuit de terpolymère poly(VDF-ter-TrFE-ter-CTFE) de composition molaire 60/30/10.¹⁰⁵

Les mécanismes microscopiques à l'origine de la déformation macroscopique sont toujours mal compris. Comme pour l'origine de la piézoélectricité dans les copolymères poly(VDF-co-TrFE), plusieurs hypothèses sont envisagées. Une importante contribution de la déformation de Maxwell a tout d'abord été envisagée. Il s'agit d'un phénomène qui se base sur l'attraction électrostatique des électrodes. Ce phénomène est prédominant dans les élastomères diélectriques en raison de leur faible module élastique ($E \sim 1 \text{ MPa}$) mais sa contribution reste minoritaire dans les terpolymères à base de CTFE ($E \sim 100 \text{ MPa}$). Les autres hypothèses sont une déformation macroscopique induite par les changements de paramètres de maille. Seulement, en considérant l'isotropie et la cristallinité du matériau, ce phénomène de modification du volume cristallin sous champ électrique ne peut pas expliquer une déformation macroscopique aussi importante (4-5%).¹²³ Comme pour le phénomène de piézoélectricité, le couplage entre la phase amorphe et la phase cristalline doit jouer un rôle important dans le mécanisme de déformation sous champ électrique.

Récemment, Capsal *et al*¹⁴⁶ ont réussi à améliorer les valeurs de déformations à faible champ en introduisant 10 %m de plastifiant (bis(2-ethylhexyl) phtalate, DEHP) dans les terpolymères à base de CTFE. L'augmentation de la constante diélectrique due à la polarisation interfaciale de Maxwell-Wagner conjuguée à une diminution du module mécanique expliqueraient l'amélioration des propriétés électro-mécaniques. Cependant, cette méthode est limitée aux basses fréquences ($< 1 \text{ Hz}$) et l'ajout de petites molécules limite les applications de ces matériaux dans le domaine de l'électronique organique imprimée.

IV.3.3. Effet électrocalorique

Les matériaux ferroélectriques relaxeurs sont connus pour présenter un effet électro-calorique important. L'effet électro-calorique est considéré comme l'inverse de l'effet

pyroélectrique, à savoir un changement de température sous l'application d'un champ électrique. En effet, l'application d'un champ électrique induit une variation isotherme d'entropie $\Delta S < 0$ suivi d'une variation adiabatique de température $\Delta T > 0$. Dans le cas des copolymères poly(VDF-co-TrFE), l'application d'un champ électrique à basse température provoque un faible changement d'entropie car la phase FE est déjà ordonnée alors que l'application d'un champ électrique dans la phase PE à haute température induit une forte variation d'entropie. Dans le cas des terpolymères, la phase RFE comporte un mélange de conformations *gauche* et *trans* à température ambiante qui peuvent être ordonnées en une majorité de conformations *trans* sous champ électrique. Les terpolymères à base de CFE sont privilégiés pour ces propriétés car les groupes CFE s'alignent aussi sous champ électrique (« pinning effect » faible). ΔS peut varier entre 10 et 60 J/(kg.K) et ΔT entre 2 et 12 °C selon la température et le champ électrique appliqués (Figure I-31).¹⁴⁷ De plus, une étude récente de Casar et al¹⁴⁸ sous-entend qu'un mélange de phases FE et RFE serait la combinaison idéale afin de maximiser l'effet électro-calorique. Finalement, les terpolymères relaxeur ferroélectriques suscitent un grand intérêt pour le futur afin d'être utilisés comme réfrigérants.¹⁴⁹

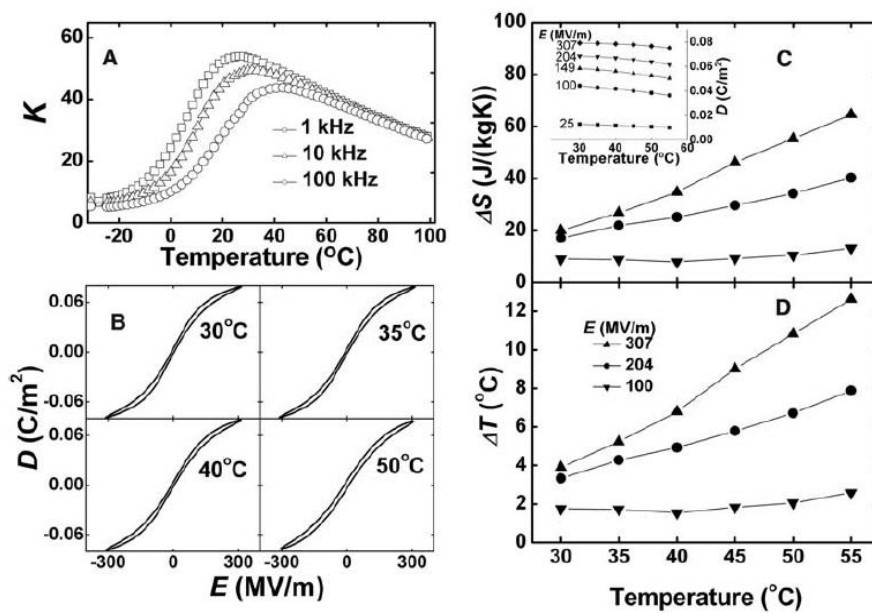


Figure I-31 : Evolution de la constante diélectrique K et des cycles de polarisation D - E en fonction de la température (gauche). Evolution de ΔS et ΔT en fonction de la température pour différents champs électriques (droite).¹⁴⁷

En conclusion, les terpolymères poly(VDF-*ter*-TrFE-*ter*-CTFE) sont des matériaux ferroélectriques relaxeurs et électrostrictifs, pour une teneur en CTFE comprise entre 5-6 et 9-10 % mol, qui suscitent un intérêt important pour leurs grandes constante diélectrique et déformation sous champ électrique à température ambiante. Ces propriétés sont reliées à la structure cristalline

RFE des films de terpolymères, plus particulièrement à son évolution en température. Les évolutions structurales sous champ électrique ne sont pas encore comprises. De plus, les différentes méthodes de synthèse de ces polymères influent sur la microstructure et donc sur l'organisation semi-cristalline et les propriétés électro-actives, rendant difficile les comparaisons entre les différentes études de la littérature.

V. Applications en électronique organique

Les copolymères à base de VDF, présentés dans les **Sections III et IV**, ont suscité ces dernières années un fort intérêt pour des applications en électronique organique en raison de leurs propriétés électro-actives remarquables et de leur facilité de mise en forme en voie solvant.^{68,150} A l'heure actuelle, une multitude de méthodes d'impression à partir d'une solution de polymère sont disponibles sur le marché. La **Figure I-32** présente le principe de certaines d'entre-elles parmi les plus communes : sérigraphie, rotogravure et impression à jet d'encre.

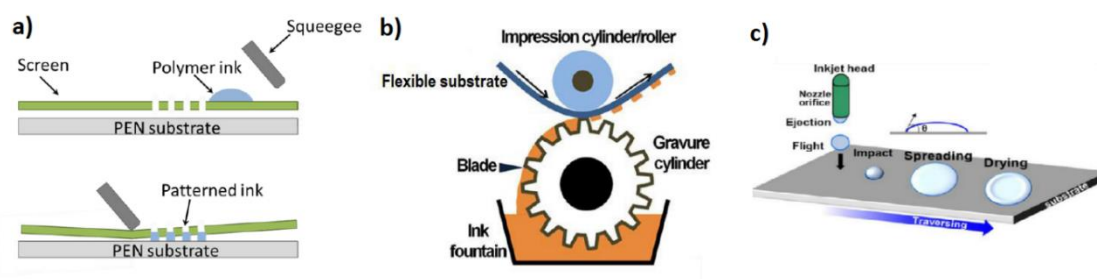


Figure I-32 : Différentes méthodes utilisées dans le domaine l'électronique organique imprimée : (a) sérigraphie, (b) rotogravure et (c) impression à jet d'encre.^{151,152}

L'objectif de cette partie n'est pas de présenter une revue détaillée de toutes les applications des polymères poly(VDF-co-TrFE) et poly(VDF-ter-TrFE-ter-CTFE) mais seulement de présenter succinctement les applications les plus intéressantes et prometteuses, directement reliées aux propriétés électro-actives décrites par ailleurs.

V.1. Copolymères poly(VDF-co-TrFE)

Comme nous l'avons montré dans la **Section III**, les copolymères poly(VDF-co-TrFE) présentent des propriétés ferroélectriques, piézoélectriques et pyroélectriques. Ils peuvent être utilisés pour trois principales applications : mémoires ferroélectriques, capteurs et actionneurs.

V.1.1. Mémoires ferroélectriques

Le caractère ferroélectrique des copolymères poly(VDF-co-TrFE) leur permet de présenter deux états de polarisation possibles (dans un sens ou dans l'autre) à champ nul. Le passage de l'un à l'autre se fait lors de l'application d'un champ électrique. Il est donc possible de sauvegarder des informations sous forme de bits en vue de réaliser des mémoires organiques. Des dispositifs tels que des mémoires à base de condensateurs ferroélectriques (FeRAM) ou des transistors ferroélectriques

à effet de champ (FeFET) ont été développés en utilisant des outils de fabrication de l'électronique organique imprimée.¹⁵³⁻¹⁵⁶ Toutes ces études ont pour but de permettre le développement en grand quantité et à bas coût de mémoires organiques imprimées pour des applications comme les étiquettes intelligentes.

V.1.2. Capteurs

Les propriétés piézoélectriques et pyroélectriques de ces matériaux peuvent être utilisées pour réaliser des capteurs de pression et de température.^{157,158}

V.1.3. Actionneurs

L'effet piézoélectrique inverse qui existe dans ces polymères est intéressant pour réaliser des actionneurs.¹⁵⁹ Parmi les applications possibles, la réalisation de haut-parleurs imprimés a été notamment étudiée (**Figure I-33**).¹⁶⁰ L'application d'un champ électrique sinusoïdal sur le film de polymère entraîne la déformation de celui-ci dans le sens transversal. Ce mouvement va générer une pression acoustique dans l'air donc une onde sonore à la fréquence d'excitation du champ électrique appliqué. La réponse fréquentielle de cet haut-parleur reste limité en raison du temps de réponse des polymères.

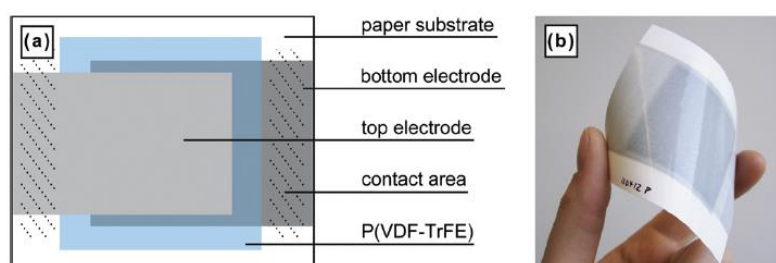


Figure I-33 : Schéma et photographie d'un haut-parleur imprimé flexible à base de poly(VDF-co-TrFE)

V.2. Terpolymères poly(VDF-*ter*-TrFE-*ter*-CTFE)

Les terpolymères poly(VDF-*ter*-TrFE-*ter*-CTFE) présentent aussi des propriétés intéressantes pour des applications en électronique organique comme leur grande constante diélectrique et leur capacité à se déformer sous champ électrique. On les retrouve notamment comme matériaux pour réaliser des couches isolantes ou comme actionneurs dans le domaine de l'haptique.

V.2.1. Transistors organiques

Les transistors organiques à effet de champ (OFET) sont composés d'une couche semi-conductrice organique et d'une couche diélectrique isolante organique. La faible mobilité des porteurs de charge dans les semi-conducteurs organiques impose l'application d'un champ électrique important pour les applications. Un moyen de réduire la tension d'utilisation et donc la puissance consommée de l'OFET est de choisir une couche isolante avec une grande constante diélectrique. Les terpolymères ferroélectriques relaxeurs, qui affichent des constantes diélectriques très importantes pour un matériau polymère, sont donc particulièrement bien adaptés pour ces applications. De nombreuses études ont donc été menées pour incorporer ces terpolymères dans des OFETs en privilégiant une mise en forme en voie solvant.¹⁶¹⁻¹⁶⁴

V.2.2. Actionneurs

Les déformations de l'ordre de quelques % des terpolymères sous champ électrique sont très intéressantes pour le développement de nouveaux actionneurs organiques^{165,166} pour diverses applications comme des pompes microfluidiques,¹⁶⁷ ou des dispositifs pour lire le Braille.¹⁶⁸ Un exemple intéressant d'application est aussi la lentille varifocale.¹⁶⁹ L'application d'une tension électrique aux bornes du film électro-actif entraîne sa déformation. Celle-ci va générer une pression hydraulique qui va impacter le rayon de courbure d'une membrane en élastomère qui joue le rôle de lentille. La distance focale de celle-ci peut donc être modulée directement par le champ électrique via la déformation du terpolymère électro-actif.

En définitive, le développement des copolymères électro-actifs à base de VDF pour des applications en électronique organique imprimée est en pleine expansion avec comme objectifs la réalisation de dispositifs fins, légers et souples qui peuvent soit remplacer des dispositifs inorganiques existants, soit s'inscrire dans de nouveaux marchés innovants.

Conclusion

Ce chapitre bibliographique a permis de mettre en évidence le caractère ambigu des copolymères électro-actifs à base de VDF. D'une part, ils présentent des organisations semi-cristallines fortement dépendantes de la composition chimique et des conditions de mise en forme. D'autre part, ils présentent des transitions de phase et des comportements électro-actifs observés habituellement dans les céramiques inorganiques. La compréhension de ces matériaux s'est donc faite à la frontière entre les connaissances du monde des polymères et celles du monde des céramiques depuis une quarantaine d'années.

Le développement de ces matériaux électro-actifs pour l'électronique organique imprimée nécessite une compréhension des relations mise en forme-structure-propriétés. Or, peu d'études comprenant une mise en forme en voie solvant sans fusion postérieure, protocole indispensable pour des applications en électronique organique, sont répertoriées dans la littérature. Dans la plupart des cas, l'obtention des films de polymères à partir du fondu tout comme une étape finale d'étirage restent des méthodes courantes de mise en forme de ces matériaux. Dans ce travail de thèse, nous nous sommes donc efforcés de respecter des conditions de mise en forme proches des applications industrielles, voie solvant et recuit sous la T_f notamment, afin que les conclusions de nos études sur les copolymères et les terpolymères soient directement transférables au domaine de l'électronique organique imprimée.

Les copolymères poly(VDF-co-TrFE) ont été largement étudiés dans la littérature mais comme nous l'avons vu dans ce **Chapitre I**, certains points demeurent toujours incompris. Parmi ceux-ci, le diagramme de phases de ces copolymères reste encore un sujet de discussions, notamment le domaine de coexistence de la phase FE avec la seconde phase cristalline comportant des défauts de conformations, et la nature de celle-ci. Ainsi, cette phase est connue pour transiter vers la phase FE lors de l'étape de polarisation mais son origine et son comportement thermique dans un film recuit sont peu clairs. Or il est important de connaître l'impact de la composition, de la mise en forme et de la température sur les phases cristallines de ces copolymères car nous savons que celles-ci ont un lien direct avec les propriétés d'usage (mécaniques, diélectriques et électro-actives) des films finaux. Ces différentes problématiques font l'objet des **Chapitres II et III**.

Les terpolymères poly(VDF-ter-TrFE-ter-CTFE), quant à eux, ont suscité un grand intérêt il y a une quinzaine d'années en raison de leurs propriétés électro-actives (constante diélectrique élevée et grande déformation sous champ électrique) différentes de celles des copolymères. Cependant, en

raison des différentes méthodes de synthèse et des nombreux types de mises en forme présentés dans la littérature, il est difficile de conclure sur l'impact du taux de termonomère CTFE sur la structure cristalline des films de terpolymères, notamment pour les compositions intermédiaires. La gamme de terpolymères étudiés dans la suite de ce manuscrit, avec un taux de CTFE compris entre 0 et 10 % mol et un ratio VDF/TrFE constant, peut permettre d'étudier précisément l'évolution de la structure et des propriétés d'usage. Ces travaux seront présentés dans le **Chapitre IV**. De plus, l'existence d'une transition structurale entre la phase RFE et la phase PE autour de la température ambiante n'a jamais été prouvée dans les terpolymères à haut taux en CTFE alors qu'elle semble être directement reliée au renforcement des propriétés électro-mécaniques dans cette gamme de températures. L'étude détaillée de la structure semi-cristalline et de son évolution en température dans les terpolymères comportant un taux intermédiaire (4-5 % mol) et un haut taux en CTFE (8-9 % mol) fera l'objet du **Chapitre V**.

Récemment, différentes synthèses de nouveaux terpolymères à base de termonomères encombrés comportant un groupement $-CF_3$ ont relancé l'intérêt de la compréhension du lien structure-propriétés dans ces matériaux. Nous allons notamment nous intéresser dans le **Chapitre VI** à l'étude de l'organisation semi-cristalline de terpolymères poly(VDF-*ter*-TrFE-*ter*-1234ze) afin de comprendre pourquoi ces polymères conservent des propriétés ferroélectriques et piézoélectriques même pour 6 % mol de termonomère.

Dans la littérature, peu de comparaisons ont été faites entre les évolutions structurales dans les copolymères (en fonction du rapport VDF/TrFE) et les terpolymères (en fonction du taux de termonomère). En guise de bilan, le **Chapitre VII** sera consacré à identifier les analogies structurales entre les copolymères et les terpolymères afin de ressortir les paramètres-clés pertinents qui pourraient permettre d'améliorer les performances électro-actives de ces matériaux. L'étude préliminaire de l'impact du champ électrique sur la structure cristalline des terpolymères sera présentée en tant que perspective pour la suite de cette thèse.

Références

- (1) Jaffe, B.; Cook, W. R.; Jaffe, H. « Piezoelectric ceramics ». Academic Press Inc., London ; **1971**.
- (2) « Shape memory effects in alloys », Edited by Perkins, J. Springer science, New-York ; **1975**.
- (3) « Electroactive polymer (EAP) actuators as artificial muscles: reality, potential, and challenges 2nd edition », Edited by Bar-Cohen, Y. SPIE Press, **2004**.
- (4) Zhu, L.; Wang, Q. *Macromolecules* **2012**, *45*, 2937-2954.
- (5) Zhu, L. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 3677-3687.
- (6) Lang, S. B. « Ferroelectrics and related phenomena ». Gordon and Breach Science Publishers, New-York ; **1974**.
- (7) Katsouras, I.; Asadi, K.; Li, M.; van Driel, T. B.; Kjaer, K. S.; Zhao, D.; Lenz, T.; Gu, Y.; Blom, P. W. M.; Damjanovic, D.; Nielsen, M. M.; De Leeuw, D. M. *Nat. Mater.* **2015**, *15*, 74-84.
- (8) Ameduri, B. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 6632-6686.
- (9) <http://www.arkema.com/fr/produits/product-finder/detail-de-gamme/Kynar-Gamme-de-Fluoropolymeres> (dernier accès en juillet 2017)
- (10) Lovinger, A. J. *Science* **1983**, *220*, 1115-1121.
- (11) Kawai, H. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1969**, *8*, 975-976.
- (12) Bergman, J. G.; McFee, J. H.; Crane, GR. *Appl. Phys. Lett.* **1971**, *18*, 203-205.
- (13) Kepler, R. G.; Anderson, R. A. *J. Appl. Phys.* **1978**, *49*, 1232-1235.
- (14) Li, M.; Wondergem, H. J.; Spijkman, M. J.; Asadi, K.; Katsouras, I.; Blom, P. W. M.; de Leeuw, DM.. *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 433-438.
- (15) Martin, J.; Zhao, D.; Lenz, T.; Katsouras, I.; de Leeuw, D.; Stingelin, N. *Mater. Horiz.* **2017**, *4*, 408-414.
- (16) Lovinger, A. J. "Poly(vinylidene fluoride)". In *Development in Crystalline Polymers-1*, Edited by Basset, DC. Applied Science Publishers, London; **1982**, 195-273.
- (17) Bachmann, M. A.; Lando, J. B. *Macromolecules* **1981**, *14*, 40-46.
- (18) Hasegawa, R.; Takahashi, Y.; Chatani, Y.; Tadokoro, H. *Polymer J.* **1972**, *3*, 600.
- (19) Takahasi, T.; Tadokoro, H. *Macromolecules* **1980**, *13*, 1317-1318.
- (20) Tashiro, K. "Crystal Structure and Phase Transition of PVDF and Related Copolymers". In *Ferroelectric Polymers*, Edited by Nalwa, HS. Marcel Dekker, Inc; **1995**, 63-181.
- (21) Gregorio, R.; Borges, D. S. *Polymer* **2008**, *49*, 4009-4016.
- (22) Hattori, T.; Hikosaka, M.; Ohigashi, H. *Polymer* **1996**, *37*, 85-91.
- (23) Leonard, C.; Halary, J. L.; Monnerie, L.; Broussoux, D.; Servet, B.; Micheron, F. *Polym. Com.* **1983**, *24*, 110-114.

- (24) Oikonomou, E. K.; Tencé-Girault, S.; Gérard, P.; Norvez, S. *Polymer* **2015**, *76*, 89-97.
- (25) Sadeghi, F.; Ajji, A. *Polym. Eng. Sci.* **2009**, *49*, 200-207.
- (26) Begum, S.; Kausar, A.; Ullah, H.; Siddiq, M. *Polymer-plastics technology and engineering*. **2016**, *55*, 1949-1970.
- (27) Defebvin, J.; Barrau, S.; Stoclet, G.; Rochas, C.; Lefebvre, J. M. *Polymer* **2016**, *84*, 148-157.
- (28) Matsushige, K.; Nagata, K.; Imada, S.; Takemura, T. *Polymer* **1980**, *21*, 1391-1397.
- (29) Martins, P.; Lopes, A. C.; Lanceros-Mendez, C. *Progr. Polym. Sci.* **2013**, *39*, 683-706.
- (30) Geiss, D.; Ruscher, C. *Progr. Colloid Polym. Sci.* **1989**, *80*, 119-128.
- (31) Sobhani, H.; Razavi-Nouri, M.; Yousefi, A. A. *Appl. Polym. Sci.* **2007**, *104*, 89-94.
- (32) Yu, L.; Wang, S.; Li, Y.; Chen, D.; Liang, C.; Lei, T.; Sun, D.; Zhao, Y.; Wang, L. *Proceedings of the IEEE Conference on Nanotechnology* **2013**, 962-966.
- (33) Cai, X.; Lei, T.; Sun, D.; Lin, L. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 15382-15389.
- (34) Kobayashi, M.; Tashiro, K.; Tadokoro, H. *Macromolecules* **1975**, *8*, 158-171.
- (35) Bormashenko, Y.; Pogreb, R.; Stanevsky, O.; Bormashenko, E. *Polym. Test.* **2004**, *23*, 791-796.
- (36) Nakagawa, K.; Ishida, K. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **1973**, *11*, 2153-2171.
- (37) Erdtman, E.; Satyanarayana, K. C.; Bolton, K. *Polymer* **2012**, *53*, 2919-2926.
- (38) Kepler, R. G.; Anderson R. A. *Adv. Phys.* **1992**, *41*, 1-57.
- (39) Takahashi, N.; Odajima, A. *Ferroelectrics* **1981**, *32*, 49-59.
- (40) Dvey-Aharon, H.; Sluckin, T. J. Taylor P. L. *Phys. Rev. B* **1980**, *21*, 3700-3707.
- (41) Al-Jishi, R.; Taylor, P. L. *J. Appl. Phys.* **1985**, *57*, 902-905.
- (42) Furukawa, T. *IEEE transactions on electrical insulation*. **1989**, *24*, 375-394.
- (43) Carbeck, J. D.; Lacks, D. J.; Rutledge, G. C. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 10347-10355.
- (44) Itoh, A. Takahashi, Y. Furukawa, T, Yajima, H. *Polym. J.* **2014**, *46*, 207-211.
- (45) Furukawa, T. Johnson G. E. *Appl. Phys. Lett.* **1981**, *38*, 1027-1029.
- (46) Furukawa, T.; Date, M.; Fukada, E. *J. Appl. Phys.* **1980**, *51*, 1135-1141.
- (47) Wada Y, Hayakawa R. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1976**, *15*, 2041-2057.
- (48) Broadhurst, M. G.; Davis, G. T. *Ferroelectrics* **1984**, *60*, 3-13.
- (49) Bystrov, V.S.; Paramonova, E. V.; Bdikin, I. K.; Bystrova, A. V.; Pullar, R. C.; Kholkin, A. L. *J. Mol. Model.* **2013**, *19*, 3591-3602.
- (50) Rollik, D.; Bauer, S.; Gerhard-Multhaupt, R. *J. Appl. Phys.* **1999**, *85*, 3282-3288.
- (51) Blevin, W. R. *Appl. Phys. Lett.* **1977**, *31*, 6-8.
- (52) Wilson, C. W. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1963**, *1*, 1305-1310.
- (53) Farmer, B. L.; Hopfinger, A. J.; Lando, J. B. *J. Appl. Phys.* **1972**, *43*, 4293-4503.
- (54) Lovinger, A. J.; Davis, D. D.; Cais, R. E.; Kometani, J. M. *Polymer* **1987**, *28*, 617-626.
- (55) Wilson, C. F.; Starkweather, H. W. *J. Pol. Sci. Polym. Phys.* **1973**, *11*, 919-927.

- (56) Natta, G.; Allegra, G.; Bassi, I. W.; Sianesi, D.; Caporiccio, G. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1965**, *3*, 4263-4278.
- (57) Lando, J. B.; Doll, W. W. *J. Macromol. Sci. B Phys.* **1968**, *2*, 205-218.
- (58) Doll, W. W.; Lando, J. B. *J. Macromol. Sci. B Phys.* **1970**, *4*, 897-914.
- (59) Guerra, G.; Di Dino, G.; Centore, R.; Petraccone, V. *Makromol. Chem.* **1989**, *190*, 2203-2210.
- (60) Tashiro, K.; Kato, H.; Kobayahi, M. *Polymer* **1992**, *33*, 2915-2928.
- (61) Lovinger, A. J.; Davis, D. D.; Cais, R. E.; Kometani, J. M. *Macromolecules* **1988**, *21*, 78-83.
- (62) Leshchenko, S. S.; Karpov, V. L.; Kargin, V. A. *Polym. Sci. USSR* **1964**, *5*, 1-8.
- (63) Ahmed, T.; DeSimone, J. M.; Roberts, G. W. *Macromolecules* **2007**, *40*, 9322-9331.
- (64) <http://www.piezotech.eu/en/Products/> (dernier accès juillet 2017)
- (65) Tashiro, K.; Kobayashi, M. *Phase transitions* **1989**, *18*, 213-246.
- (66) Furukawa, T. *Phase transitions* **1989**, *18*, 143-211.
- (67) Balta Calleja, F. J.; Gonzalez Arche, A.; Ezquerro, T. A.; Santa Cruz, C.; Batallan, F.; Frick, B.; Lopez Cabarcos, E. *Adv. Polym. Sci.* **1993**, *108*.
- (68) Soulestin, T.; Ladmiral, V.; Domingues Dos Santos, F.; Améduri, B. *Progr. Polym. Sci.* **2017** DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2017.04.004
- (69) Domingues Dos Santos, F.; Lannuzel, T. Arkema France, France. WO2016055712A1, **2016**.
- (70) Yagi, T.; Tatemoto, M.; Sako, J. *Polym. J.* **1980**, *12*, 209-223.
- (71) Yagi, T.; Tatemoto, M. *Polym. J.* **1979**, *11*, 429-436.
- (72) Soulestin, T.; Marcelino Dos Santos Filho, P.; Ladmiral, V.; Totee, C.; Silly, G.; Lannuzel, T.; Domingues Dos Santos, F.; Ameduri, B. *Macromolecules* **2017**, *50*, 503-514.
- (73) Koga, K.; Nakano, N.; Hattori, T.; Ohigashi, H. *J. Appl. Phys.* **1990**, *67*, 965-974.
- (74) Bellet-Amalric, E.; Legrand, J. F.; Stock-Schweyer, M.; Meurer, B. *Polymer* **1994**, *35*, 34-46.
- (75) Gregorio, R. J.; Botta, M. M. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **1998**, *36*, 403-414.
- (76) Bellet-Amalric, E.; Legrand, J. F. *Eur. Phys. J. B* **1998**, *3*, 225-236.
- (77) Lovinger, A. J.; Furukawa, T. *Polymer* **1983**, *24*, 1225-1232.
- (78) Legrand, J. F.; Schuele, P. J.; Schmidt, V. H. *Polymer* **1985**, *26*, 1683-1688.
- (79) Tashiro, K.; Takano, K.; Kobayashi, M.; Chatani, Y.; Tadokoro, H. *Polymer* **1984**, *25*, 195-208.
- (80) Tashiro, K.; Takano, K.; Kobayashi, M.; Chatani, Y.; Tadokoro, H. *Ferroelectrics* **1984**, *57*, 297-326.
- (81) Tashiro, K.; Tanaka, R. *Polymer* **2006**, *47*, 5433-5444.
- (82) Tashiro, K.; Kobayashi, M. *Polymer* **1986**, *27*, 667-676.
- (83) Harwood, M. G.; Popper, P.; Rushman, D. F. *Nature* **1947**, *160*, 58-59.
- (84) Teyssedre, G.; Bernes, A.; Lacabanne, C. *Thermochim. Acta* **1993**, *226*, 65-75.
- (85) Oliveira, F.; Leterrier, Y.; Manson, J.A.; Sereda, O.; Neels, A.; Dommann, A.; Damjanovic, D. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **2014**, *52*, 496-506.

- (86) Furukawa, T. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1997**, 71-72, 183-208.
- (87) Ngoma, J. B. ; Cavaille, J. Y. ; Paletto, J. ; Perez, J. *Polymer* **1991**, 32, 1044-1048.
- (88) Furukawa, T.; Date, M.; Fukada, E.; Tajitsu, Y.; Chiba, A. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1980**, 19, L109-L112.
- (89) Koga, K.; Ohigashi, H. *J. Appl. Phys.* **1986**, 59, 2142-2150.
- (90) Green, J. S.; Farmer, B. L.; Rabolt, J. F. *J. Appl. Phys.* **1986**, 60, 2690-2693.
- (91) Alves, N.; Plepis, A. M. G.; Giacometti, G. A.; Oliveira, O. N. *Ferroelectric Lett.* **1998**, 23, 99-105.
- (92) Bourgaux-Leonard, C.; Legrand, J. F.; Renault, A.; Delzenne, P. *Polymer* **1991**, 32, 597-604.
- (93) Tajitsu, Y.; Ogura, H.; Chiba, A.; Furukawa, T. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1987**, 26, 554-560.
- (94) Lovinger, A. J.; Davis, G. T.; Furukawa, T.; Broadhurst, M. G. *Macromolecules* **1982**, 15, 323-328.
- (95) Ohigashi, H.; Kagami, N.; Li, G. R. *J. Appl. Phys.* **1992**, 71, 506-508.
- (96) Kiho, H.; Ingram, P. *Die Makromolekulare Chemie.* **1968**, 118, 45-59.
- (97) Lovinger A. J. *Macromolecules* **1985**, 18, 910-918.
- (98) Cheng, Z. Y.; Olson, D.; Xu, H.; Xia, F.; Hundal, J. S.; Zhang, Q. M. *Macromolecules* **2002**, 35, 664-672.
- (99) Guo, S. S.; Li, W. P.; Sun, C. L.; Zhao, X.Z.; Peng, Z.; Chan, H. L. W.; Choy, C. L.; Lau, S. T. *Mater. Chem. Phys.* **2004**, 83, 298-306.
- (100) Zhang, Q. M.; Barthi, V.; Zhao, X. *Science* **1998**, 280, 2101-2104.
- (101) Odajima, A.; Takase, H.; Ishibashi, T.; Yuasa, K. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1985**, 24, 881-883.
- (102) Soulestin, T.; Ladmiral V, Lannuzel T, Domingues Dos Santos F, Ameduri B. *Macromolecules* **2015**, 48, 7861-7871.
- (103) Soulestin, T.; Marcelino Dos Santos Filho, P.; Ladmiral, V.; Domingues Dos Santos, F.; Lannuzel, T.; Améduri, B. *Polym. Chem.* **2017**, 8, 1017-1027.
- (104) Chung, T. C.; Petchsuk, A. *Ferroelectric Lett.* **2001**, 28, 135-143.
- (105) Xu, H.; Cheng, Z.Y.; Olson, D.; Mai, T.; Zhang, Q. M. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 78, 2360-2362.
- (106) Chung, T. C.; Petchsuk, A. *Macromolecules* **2002**, 35, 7678-7684.
- (107) Xia, F.; Cheng, Z. ; Xu, H.; Li, H. Zhang, Q.; Kavarnos, G. J.; Ting, R. Y.; Abdel-Sadek, G.; Belfield, K. D. *Adv. Mater.* **2002**, 14, 1574-1577.
- (108) Soulestin T, Ladmiral V, Lannuzel T, Domingues Dos Santos F, Améduri B. *Polym. Chem.* **2017**, 8, 735-747.
- (109) Maeda, K.; Tasaka, S.; Inagaki, N. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1991**, 30, 716-719.
- (110) Tajitsu, Y.; Hirooka, A.; Yamagish, A.; Date, M. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1997**, 36, 6114-6117.
- (111) Xu, H.; Shen, D.; Zhang, Q. M. *Polymer* **2007**, 48, 2124-2129.
- (112) Maeda, K.; Tasaka, S.; Inagaki, N. *J. Appl. Phys.* **1990**, 29, 1286-1288.
- (113) Petchsuk, A. Manuscrit de thèse. Pennsylvania State University. **2003**.
- (114) Freimuth, H.; Sinn, C.; Dettenmaier, M. *Polymer* **1996**, 37, 831-836.

- (115) Moggi, G.; Bonardelli, P. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1984**, *22*, 357-365.
- (116) Pascal, T. Atofina, France. EP1380605A1, **2004**.
- (117) Soulestin, T. Manuscrit de thèse. Université de Montpellier. **2016**.
- (118) Domingues Dos Santos, F.; Lannuzel, T.; Zhang, S. Arkema France, France. WO2014091130A1, **2014**.
- (119) Yang, L. Tyburski, B. A.; Domingues Dos Santos, F.; Endoh, M. K.; Koga, T.; Huang, D.; Wang, Y.; Zhu, L. *Macromolecules* **2014**, *47*, 8119-8125.
- (120) Cho, Y.; Ahn, D.; Park, J. B.; Pak, S.; Lee, S.; Jun, B. O.; Hong, J.; Lee, S. Y.; Jang, J. E.; Hong, J.; Morris, S. M.; Sohn, J. I.; Cha, S. N.; Kim, J. M. *Adv. Elec. Mater.* **2016**, *2*, 1600225.
- (121) Liu, Q.; Richard, C.; Capsal, J. F. *Eur. Polym. J.* **2017**, *91*, 46-60.
- (122) Chae, I.; Ahmed, S.; Atitallah, H.B.; Luo, J.; Wang, Q.; Ounaies, Z.; Kim, S. H. *Macromolecules* **2017**, *50*, 2838-2844.
- (123) Garrett, J.T.; Roland, C. M.; Petchsuk, A.; Chung, T.C. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 1190-1192.
- (124) Buckley, G. S.; Roland, C. M.; Casalini, R.; Petchsuk, A.; Chung, T. C. *Chem. Mat.* **2002**, *14*, 2590-2593.
- (125) Roland, C. M.; Garrett, J.T.; Casalini, R.; Roland, D. F.; Santangelo, P. G.; Qadri, S. B. *Chem. Mat.* **2004**, *16*, 857-861.
- (126) Ang, C.; Yu, Z. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 262903.
- (127) Lu, Y.; Claude, J.; Zhang, Q.; Wang, Q. *Macromolecules* **2006**, *39*, 6962-6968.
- (128) Wang, Z.; Zhang, Z.; Chung, T. C. *Macromolecules* **2006**, *39*, 4268-4271.
- (129) Lu, Y.; Claude, J. Neese, B.; Zhang, Q.; Wang, Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8120-8121.
- (130) Claude, J.; Lu, Y.; Li, K.; Wang, Q. *Chem Mat.* **2008**, *20*, 2078-2080.
- (131) Li, H.; Tan, K.; Hao, Z.; He, G. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2011**, *105*, 357-364.
- (132) Li, H.; Tan, K.; Hao, Z.; He, G. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *122*, 3007-3015.
- (133) Capsal, J. F.; Galineau, J.; Le, M. Q.; Domingues Dos Santos, F.; Cottinet, P. J. *J. Polym. Sci B Polym. Phys.* **2015**, *53*, 1368-1379.
- (134) Bobnar, V.; Vodopivec, B.; Levstik, A.; Kosec, M.; Hilczer, B.; Zhang, Q. M. *Macromolecules* **2003**, *36*, 4436-4442.
- (135) Bao, H. M.; Song, J. F.; Zhang, J.; Shen, Q. D.; Yang, C. Z. *Macromolecules* **2007**, *40*, 2371-2379.
- (136) Klein, R. J.; Runt, J.; Zhang, Q. M. *Macromolecules* **2003**, *36*, 7220-7226.
- (137) Klein, R. J.; Xia, F.; Zhang, Q. M.; Bauer, F. *J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 094105.
- (138) Chen, Y.; Chen, X.; Zhou, D.; Shen, Q. D.; Hu, W. *Polymer*, **2016**, *84*, 319-327.
- (139) Zhang, S.; Klein, R. J.; Ren, K.; Chu, B.; Zhang, X. I.; Runt, J. *J. Mater. Sci.* **2006**, *41*, 271-280.
- (140) Yang, L.; Li, X.; Allahyarov, E.; Taylor, P. L.; Zhang, Q. M.; Zhu, L. *Polymer* **2013**, *54*, 1709-1728.
- (141) Gadinski, M. R.; Li, Q.; Zhang, G.; Zhang, X.; Wang, Q. *Macromolecules* **2015**, *48*, 2731-2739.

- (142) Smith, O. L.; Kim, Y.; Kathaperumal, M.; Gadinski, M.R.; Pan, M. J.; Wang, Q.; Perry, J. W. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6, 9584-9589.
- (143) Huang, C.; Klein, R.; Xia, F.; Li, H.; Zhang, Q. M.; Bauer, F.; Cheng, Z. Y. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*. **2004**, 11, 299-311.
- (144) Zhang, S.; Chu, B.; Neese, B.; Ren, K.; Zhou, X.; Zhang, Q. M. *J. Appl. Phys.* **2006**, 99, 044107.
- (145) Capsal, J.; Dantras, E.; Lacabanne, C. *J. Non-cryst. Solids* **2013**, 363, 20-25.
- (146) Yin, X.; Liu, Q.; Galineau, J.; Cottinet, P. J.; Guyomar, D.; Capsal J. F. *Eur. Polym J.* **2016**, 76, 88-98.
- (147) Neese, B.; Chu, B.; Lu, S. G.; Wang, Y.; Furman, E.; Zhang, Q. M. *Science* **2008**, 321, 821-823.
- (148) Casar, G.; Li, X.; Koruza, J.; Zhang, Q.; Bobnar, V. *J. Mater. Sci.* **2013**, 48, 7920-7926.
- (149) Moya, X.; Kar-Narayan, S.; Mathur, N. D. *Natur. Mater.* **2014**, 13, 439-450.
- (150) Chen, X.; Han, X.; Shen, Q. D. *Adv. Electr. Mater.* **2017**, 1600460.
- (151) Kang, B.; Lee, W. H.; Cho, K. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, 5, 2302-2315.
- (152) Gusarova, E. Manuscrit de thèse. Université Grenoble Alpes. **2015**.
- (153) Naber, R. C. G.; Asadi, K.; Blom, P. W. M.; de Leeuw, D. M.; de Boer, B. *Adv. Mater.* **2010**, 22, 933-945.
- (154) Ghoneim, M.; Hussain, M. *Electronics* **2015**, 4, 424.
- (155) Khan, M. A.; Bhansali, U. S.; Alshareef, H. N. *Adv. Mater.* **2012**, 24, 2165-2170.
- (156) Zhang, S.; Liang, Z.; Wang, Q.; Zhang, Q. M. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2006**, 889.
- (157) Zirkl, M.; Sawatdee, A.; Helbig, U.; Krause, M.; Scheipl, G.; Kraker, E.; Ersman, P. A.; Nilsson, D.; Platt, D.; Bodö, P.; Bauer, S.; Domann, G.; Stadlober, B. *Adv. Mater.* **2011**, 23, 2069-2074.
- (158) Wagle, S.; Decharat, A.; Bodö, P.; Melandsø, F. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, 103, 262902.
- (159) Pabst, O.; Holzer, S.; Beckert, E.; Perelaer, J.; Schubert, U. S.; Eberhardt, R.; Tunnemann, A. *Org. Electron.* **2014**, 15, 3306-3315.
- (160) Hübner, A. C.; Bellmann, M.; Schmidt, G.C.; Zimmermann, S.; Gerlach, A.; Haentjes, C. *Org. Electron.* **2012**, 13, 2290-2295.
- (161) Li, J.; Liu, D.; Miao, Q.; Yan, F. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 15998-16004.
- (162) Li, J.; Sun, S.; Yan, F. *Adv. Mater.* **2012**, 24, 88-93.
- (163) Wu, S.; Shao, M.; Burlingame, Q.; Chen, X.; Lin, M.; Xiao, K.; Zhang, Q. M. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, 102, 013301.
- (164) Chen, Y.; Wang, X.; Wang, P.; Huang, H.; Wu, G.; Tian, B.; Hong, Z.; Wang, Y.; Sun, S.; Shen, H.; Wang, J.; Hu, W.; Sun, J.; Meng, X.; Chu, J. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, 8, 32083-32088.
- (165) Choi, S. T.; Kwon, J. O.; Bauer, F. *Sens. Actuators A-Phys.* **2013**, 203, 282-290.
- (166) Engel, L.; Kruk, S.; Shklovsky, J.; Shacham-Diamand, Y.; Krylov, S. J. *Micromech. Microeng.* **2014**, 24, 125027.

(167) Xia, F.; Tadigadapa, S.; Zhang, Q. M. *Sens. Actuators A* **2006**, *125*, 346-352.

(168) Lu, S. G.; Chen, X.; Levard, T.; Dilio, P. J.; Gorny L. J.; Rahn, C. D.; Zhang, Q. M. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 11361.

(169) Choi, S. T.; Kwon, J.O.; Bauer, F. *Sens. Actuators A*. **2013**, *203*, 282-290.

Chapitre II

Mise en forme et phase défective dans les copolymères poly(VDF-co-TrFE)

Article

François Bargain, Pierre Panine, Fabrice Domingues Dos Santos, Sylvie Tencé-Girault. From solvent-cast to annealed and poled poly(VDF-co-TrFE) copolymer : new insights on the defective ferroelectric phase. *Polymer* **2016**, 105, 144-156.

Chapitre II : Mise en forme et phase défective dans les copolymères poly(VDF-co-TrFE)

Résumé	79
Introduction	80
I. Experimental section	83
I.1. Materials and films preparation	83
I.2. Techniques	83
I.2.1. Time resolved SAXS/WAXS experiments during a thermal cycle	83
I.2.2. SAXS and WAXS data treatment	84
I.2.3. Differential Scanning Calorimetry (DSC)	86
I.2.4. Dynamic Mechanical Analysis (DMA)	86
I.2.5. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)	86
II. Results	87
II.1. Solvent-cast sample	87
II.1.1. Quick description and analysis of crystalline phases	87
II.1.2. Analysis of the structural transformations occurring during the first cycle	89
II.2. Annealed samples	94
II.2.1. Transformations from DFE and FE phases into PE phase	94
II.2.2. Continuous structural transition of DFE phase with temperature	96
II.2.3. Morphological evolution (SAXS)	98
II.2.4. DFE phase: conformations (FTIR) and mobility (DMA)	100
II.3. Poled sample	102
III. Discussion	104
III.1. From solvent-cast to annealed and poled film : a model	104
III.2. Conformational defects in crystalline structures	106
III.3. Structural transition in PVDF copolymers and Polyamide 11	107
Conclusion	108
References	109

Résumé

Ce **chapitre II** se présente sous la forme d'une publication en langue anglaise. Cet article s'intéresse au copolymère poly(VDF-co-TrFE) de rapport molaire VDF/TrFE 72/28 et plus particulièrement à sa structure semi-cristalline que nous avons étudiée par diffraction des rayons X. Les expériences SAXS-WAXS simultanées qui y sont présentées ont été réalisées en collaboration avec Pierre Panine (Xenocs, Grenoble).

Dans une première partie, nous nous sommes intéressés à l'évolution de la structure semi-cristalline du copolymère poly(VDF-co-TrFE), présentant un rapport molaire VDF/TrFE 72/28, lors d'une mise en forme classiquement rencontrée pour ce type de matériaux : évaporation du solvant puis recuit et enfin évaporation. Lors de l'évaporation du solvant, le film de polymère cristallise uniquement en phase ferroélectrique (FE). Des expériences SAXS-WAXS simultanées corrélées à de la DSC nous ont permis de mettre en évidence une cristallisation dans la phase paraélectrique (PE) après la transition de Curie lors du premier chauffage du film. Après l'étape de recuit, la cristallinité est plus importante. Au cours du refroidissement, en dessous de la température de Curie, une seconde phase cristalline, la phase défective ferroélectrique (DFE) apparaît et coexiste avec la phase FE. Nous interprétons cette phase comme une phase ferroélectrique comportant une certaine proportion de conformations *gauche* qui sont à l'origine de la plus grande distance inter-chaîne de cette phase par rapport à la phase FE. L'étape de polarisation entraîne la transition de la phase DFE vers la phase FE par la transformation de conformations *gauche* en conformations *trans*.

Dans une deuxième partie, nous avons investigué plus précisément le comportement thermique de la phase DFE. La corrélation des expériences SAXS-WAXS, DSC, DMA et FTIR nous a permis de prouver l'existence d'une transition de symétrie continue et réversible entre la phase DFE orthorhombique pseudo-hexagonale et la phase PE hexagonale sur un domaine en température bien défini. Cette transition se produit avant la transition de Cuire (FE-PE) au chauffage.

Un modèle structural d'évolution des lamelles cristallines lors des différentes étapes de mise en forme est finalement présenté. Après l'évaporation du solvant, une étape de recuit en-dessous de la température de fusion suivie d'une étape de polarisation à température ambiante, permettent d'obtenir un film très majoritairement cristallisé dans la phase FE ayant une cristallinité relativement importante (40 %). Ces avancées dans la compréhension de la structure nous donnent des clés pour l'amélioration des propriétés des films électro-actifs poly(VDF-co-TrFE).

Introduction

Poly(vinylidene fluoride) semi-crystalline polymer (PVDF) has been widely investigated for fifty years due to its various polymorphism (α , β , γ and δ phases), its ferroelectric and piezoelectric properties and its structural transformations.¹⁻⁴ The ferroelectricity and the piezoelectricity are associated with the polar β phase, mainly obtained from the α -phase by mechanical stretching ;⁵ hence, the interest for copolymers of vinylidene fluoride and trifluoroethylene poly(VDF-co-TrFE) for which a polar phase, similar to the β phase of PVDF, has been obtained for some VDF/TrFE ratios without particular shaping process.^{6,7}

In the 80s, Tashiro *et al.* established a temperature-versus-VDF phase diagram for these copolymers. They highlighted the existence of three main crystalline phases.^{7,8} Around 70 mol % VDF, a crystalline phase similar to the polar orthorhombic β phase of PVDF, named LT (Low Temperature), was observed at room temperature. Upon heating, this phase undergoes a Curie transition to the paraelectric phase, named HT (High Temperature) which is characterized by the packing of conformationally disordered chains in hexagonal structure^{9,10} For higher amounts of VDF, a phase similar to the non-polar α -phase of PVDF was observed at room temperature. For lower amounts of VDF, another form was identified after heating in the HT phase and cooling back, named CL (Cooled phase). These three crystalline phases (LT, HT and CL) and their transitions have been studied by many research groups^{6,11-15} using various compositions (from 50 to 80 mol % VDF), processes (hot pressing, solvent casting, spin-coating...) and post-treatments (thermal, mechanical or electrical). Numerous designations were actually used for these crystalline phases: the ferroelectric phase with *all-trans* conformations was named LT,⁷ but also F,¹⁶⁻¹⁷ $F_{\beta 1}$ ¹⁸ or FE;¹⁹ at high temperature, the paraelectric phase is designated as HT,⁷ $P^{16,17}$ or PE¹⁹ and the intermediate phase was named CL,⁷ LTD (Low Temperature Disordered)¹⁷ or $F_{\beta 2}$.¹⁸ This later phase, CL, mainly studied by Tashiro *et al.*, was obtained after cooling from the paraelectric phase and defined as «a kind of superlattice consisting of the domains of long trans chains linked together with the boundaries of disordered trans-gauche bonds».²⁰ This phase coexists with the ferroelectric phase for ~ 60 mol % VDF containing copolymers but has never been reported for copolymers containing ~ 70 mol % VDF.^{21,22}

Nowadays, the growth of organic electronics raises interesting challenges for the development of high potential industrial applications for poly(VDF-co-TrFE) copolymers. Indeed, organic electronics, able to provide lighter and more flexible devices, is going to supplant traditional silicon electronics in some industrial areas.²³ A large library of polymers exhibiting conductive or

insulating properties is already available to manufacture electrodes, OLEDs, OFETs, memories or capacitors.^{24,25} Currently, poly(VDF-co-TrFE) copolymers are used to develop sensors,²⁶ speakers²⁷ or ferroelectric memories.²⁸ Moreover, using ink-jet technology, poly(VDF-co-TrFE) thin films can be directly printed on flexible substrates,²⁹ making easier and faster the manufacturing of large and controlled areas.³⁰

Improving existing applications in organic electronics and developing new ones requires a complete understanding of the structural changes occurring during the typical processing steps. Usually, a thermal treatment between Curie transition (T_c) and melting (T_m) is done to improve the film properties, followed by a poling step which sets the final ferroelectric and piezoelectric properties. In this manuscript, we are interested in studying the evolution of the morphology and structure of isotropic solvent-cast film during the first thermal treatment above the Curie transition followed by a poling step at room temperature. Thin and isotropic film were obtained from evaporated poly(VDF-co-TrFE) solutions on glass substrate. A composition around 70 mol % VDF, known to provide the best piezoelectric properties,³¹ was chosen.

Poly(VDF-co-TrFE) (73/27 mol%) stretched films were already studied after heating²² and annealing³² above the Curie transition. An irreversible evolution of morphology was observed²² and an invasion of *gauche* conformational defects in the long *trans* ferroelectric sequences was shown, coupled with an increase of the domain size of the ferroelectric crystallites.³² We investigated if these results are transposable to isotropic solvent-cast films or if the five times pre-stretching influences this behavior.

Time resolved SAXS-WAXS (Small and Wide Angle X-rays Scattering) experiments were performed during thermal cycles on isotropic solvent-cast samples to follow structural evolutions occurring at and above the Curie transition. During the first cycle, an irreversible structural evolution takes place. After cooling back, a Defective Ferroelectric phase (DFE) appears in addition to the Ferroelectric phase (FE) and a major reorganization of the lamellae stacking is observed. The origin, the nature and the thermal behavior of this DFE phase are studied and understood thanks to SAXS-WAXS investigations on well defined annealed films.

This DFE phase, identified in the 72 mol % VDF, is probably the same as the CL or LTD phase already observed in the copolymers with VDF amount around 55 to 65 mol %. However, in this study, thanks to the isotropy of solvent-cast films and advanced WAXS treatment, we propose another explanation for the origin and the thermal evolution of this defective phase.

A model for morphological and structural evolution of poly(VDF-co-TrFE) film is thus proposed, explaining the structural transformation of a solvent-cast film after thermal treatment in the paraelectric phase and subsequent poling at room temperature.

Finally, the influence of conformational defects on crystalline structure of the PVDF-based copolymers is discussed. An analogy between the behavior of the DFE phase upon heating and the defective α phase of Polyamide 11 during the Brill transition³³ is also discussed.

I. Experimental section

I.1. Materials and films preparation

Poly(VDF-co-TrFE) 72/28 mol% polymer powder was provided by Piezotech. Films were obtained according to a method used by Piezotech. Polymer powder was dissolved in methylethylketone at 10 wt % concentration by using a reflux set-up at 80 °C for one night. The solution was spread homogeneously on glass substrate and let 1h at room temperature to evaporate. The obtained film was dried in oven at 80 °C at atmospheric pressure for 1h to remove all the solvent. Thermo gravimetric (TGA) and Nuclear Magnetic Resonance (NMR) analysis were performed and no residual solvent was detected. The solvent cast film (20 μm thickness) was named VDF72-SC.

Consecutive Annealing: This procedure of annealing has the property to separate the Curie transition endotherm in two or more endothermic peaks, each of them being linked to ferroelectric crystals having different amount of *trans* sequences.³⁴ A first annealing is performed on VDF72-SC between T_c and T_m at 135 °C to improve and stabilize the crystallinity. This annealed film was named VDF72-A135. Then, on the same film, consecutive annealings were performed below the Curie temperature. Each annealing was performed for 2h at a temperature 3-5 °C below the onset of Curie transition. After each annealing, the Curie endotherm moves to higher temperature. Starting from VDF-A135 sample, six successive annealings of 2h at 87, 92, 97, 100, 102 and 103 °C were performed. The film annealed in this way was named VDF72-CA103.

Poling: A poling step at room temperature (RT) was performed on sample annealed at 135 °C to get VDF72-PO sample. The poling consisted in applying a cyclic electric field while increasing the absolute value of the field until 150 V/ μm . A remnant polarization of 63 mC/m² and a coercive field of 56 V/ μm were obtained for VDF72-PO sample.

I.2. Techniques

I.2.1. Time resolved SAXS/WAXS experiments during a thermal cycle

The objective of this experiment is to follow the structural and morphological evolutions of polymer film through the Curie transition domain at 1 °C/min using Small Angle X-ray Scattering (SAXS) and Wide Angle X-ray Scattering (WAXS).

Simultaneous Small and Wide Angle X-rays Scattering experiments were performed on Xenocs Xeuss 2.0 (SAXS-WAXS system) in transmission mode using Cu K α radiation (0.154 nm) from an X-ray microsource (GeniX3D) operating at 30 W. Scattered patterns were collected using the combination of two detectors Pilatus3 (Dectris) operating simultaneously in SAXS and WAXS position. The distance between the sample and the WAXS detector is fixed allowing a 2θ range between 15 and 45°. For SAXS detector, the position is adjustable from 360 mm to 2500 mm.

The sample (thickness of 20 μm) was placed on a Linkam hot stage (HFSX350) and submitted to a temperature cycle between 25 °C and 130 °C at 1 °C/min then left at 130 °C for 10 min. SAXS and WAXS patterns were recorded simultaneously each minute. The temperature being continuously varied, every spectrum is the result of scattering collected over 1 °C temperature range. With such a thin sample and at a such rate of one X-ray pattern per minute, compromises are necessary to achieve the experiment at this pace. The distance between sample and SAXS detector is reduced to 1000 mm, so q_{min} is limited to 0.1 nm⁻¹. Relatively to the SAXS diffusion observed, the Lorentz correction and the invariant cannot be accurately extracted.

At room temperature, a complementary WAXS set-up was used.³⁵ WAXS patterns were collected during 3000 s with a curve position sensitive detector (CPS120 Inel) allowing to explore a broad 2θ range from 3° to 90°.

I.2.2. SAXS and WAXS data treatment

The reduction of 2D datasets, from the Pilatus3 detectors, to 1D was achieved by radially averaging the raw data detector counts using Foxtrot data reduction software. All SAXS and WAXS intensities were corrected for the flat field and for the Ewald sphere solid angle

The long period L_p was evaluated from the SAXS peak position q_{max} with $L_p = 2\pi/q_{\text{max}}$, and the SAXS intensity was quantified by the intensity at maximum, $I_{\text{max}} = I(q = q_{\text{max}})$, extracted from each spectrum at each temperature.

The usual way to analyze WAXS data of semi-crystalline polymers is to decompose spectrum into crystalline and amorphous contributions. Ideally, a wide 2θ range is required. As represented in **Figure II-1**, the 2θ range accessible on the simultaneous WAXS detector of Xeuss is limited and does not enable for direct estimation of the base line and subsequent estimate of the amorphous contribution and width of the main Bragg peak around 20°. To overcome this limitation, we used a complementary set-up with a wider 2θ range. The corresponding WAXS pattern, at RT, is reported in the insert of **Figure II-1**. We evaluated on this spectrum the full amorphous shape modeled with the sum of broad peaks using Fityk 0.9.8 software.³⁶ We re-used this amorphous shape to analyze spectra

acquired on Xeuss at room temperature. Then for all spectra acquired at different temperatures, this amorphous shape (measured at room temperature) was incremented step by step for each temperature. At each step, the amorphous intensity was adjusted and only small variations of positions and widths of broad peaks were authorized. This procedure enables a good quantification of main narrow Bragg peaks, positions and widths, as well as a correct estimate of the crystallinity.

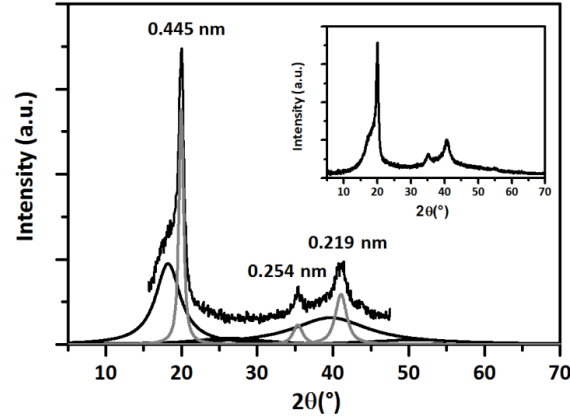


Figure II-1: WAXS profile for VDF72-SC recorded on the Xeuss set-up, with crystalline (gray peaks) and amorphous (black line) decomposition. The amorphous shape was extracted from the wide 2θ range spectrum shown in the insert. d_{hkl} (nm) are reported for the three Bragg peaks.

The $2\theta_{hkl}$ of each narrow peak gives the inter-planar distance d_{hkl} using the Bragg law:

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = \lambda \quad (1)$$

The full width at half maximum (FWHM) $\Delta 2\theta_{hkl}$ of the measured diffraction peak can have two different origins. If the peak is associated with only one (hkl) family of planes, its width $\Delta 2\theta_{hkl}$ gives the extension of crystal domains, D_{hkl} , perpendicular to (hkl) planes, using the Scherrer formula:³⁷

$$D_{hkl} = \frac{0.9 \times \lambda}{\Delta 2\theta_{hkl} \times \cos \theta_{hkl}} \quad (2)$$

If the diffraction peak is the juxtaposition of two Bragg peaks corresponding to two (hkl) and (h'k'l') families of crystallographic planes, the width ($\Delta 2\theta_{hkl+h'k'l'}$) of the mixed peak is the sum of the intrinsic width of each peak and of the angular separation ($2\theta_{hkl} - 2\theta_{h'k'l'}$):

$$\Delta 2\theta_{hkl+h'k'l'} = \frac{1}{2} (\Delta 2\theta_{hkl} + \Delta 2\theta_{h'k'l'}) + 2 \left[\text{Arcsin} \frac{\lambda}{2d_{hkl}} - \text{Arcsin} \frac{\lambda}{2d_{h'k'l'}} \right] \quad (3)$$

In this case, the Scherrer equation should not be used to evaluate the size of crystal domains.

The degree of crystallinity χ_c is calculated, for $2\theta \in [10^\circ - 50^\circ]$, using the equation:

$$\chi_c = \frac{A_c}{A_c + A_a} \times 100 \% \quad (4)$$

in which A_c and A_a are respectively the total integrated intensity of crystalline peaks and of amorphous shape (**Figure II-1**). Crystallinity values are measured with a relative accuracy of 15 %. The limited angular range and related base line definition, which affect essentially the quantification of the amorphous contribution, explains this accuracy.

I.2.3. Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Disks of polymer films were cut using a 3 mm cylindrical shape punch and superimposed in the DSC aluminum pan to reach 7-8 mg. DSC measurements were performed using a Q1000 series TA Instruments at a rate of 1 °C/min under nitrogen flow. A heating ramp from 25 °C to 130 °C was followed by a cooling ramp to 25 °C with 10 min left at 130 °C.

I.2.4. Dynamic Mechanical Analysis (DMA)

Samples for DMA experiments were cut from 20 μm thickness films by using a rectangular shape punch. DMA tests were performed using a Q800 TA Instruments Dynamic Mechanical Analyzer. Storage moduli of polymer samples were measured in film tension configuration following a heating ramp at 1 °C/min from -100°C to $+140^\circ\text{C}$. A sinusoidal tensile deformation of 0.2 % was applied at 1 Hz frequency.

I.2.5. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

FTIR experiments were recorded between 30 °C and 135 °C (3 or 5 °C steps) in the wave number region $600\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ using a Bruker TENSOR 37 spectrometer fitted with a Specac Golden Gate ATR cell, resolution 4 cm^{-1} . A baseline recorded at each temperature is subtracted from the corresponding spectrum using OPUS software. Each spectrum is normalized at 896 cm^{-1} in order to follow the evolution of the 1285 cm^{-1} crystalline band (sequences of more than four *trans* conformations >TTTT)¹³ with temperature.

II. Results

II.1. Solvent-cast sample

II.1.1. Quick description and analysis of crystalline phases

In **Figure II-2** are reported SAXS and WAXS data obtained during the temperature cycle on VDF72-SC sample, using two different representations: color images of the evolution of SAXS and WAXS spectra with temperature using color scale for intensity and specific spectra for the key temperatures (**Figure II-2a-d**). SAXS and WAXS spectra evolve during heating and cooling cycle. Differences are observed between the initial spectra (**Figure II-2a**) and the final spectra (**Figure II-2d**) at 30 °C. The changes occurring during the first cycle are irreversible for the morphology (SAXS) as well as for the crystalline structure (WAXS).

At 30 °C, the SAXS pattern of the solvent-cast poly(VDF-co-TrFE) (**Figure II-2a**) shows a broad correlation peak characteristic of the crystalline and amorphous lamellae periodic organization. This so-called long period, L_p , is estimated around 15 nm. At the same temperature, the WAXS spectrum is similar to the spectrum already published for β ferroelectric phase of PVDF and for poly(VDF-co-TrFE) copolymers.⁸ This spectrum (**Figure II-2a**) characterizes the polar Ferroelectric phase of the VDF72-SC sample, named hereafter FE. Its diffraction pattern can be described by three main crystalline peaks located at $2\theta = 19.95^\circ$, 35.29° and 41.10° and associated to inter-planar distances $d = 0.445$ nm, 0.254 nm and 0.219 nm respectively (**Figure II-1**). These peaks can be indexed in the orthorhombic cell using parameters close to: $a = 0.905$ nm, $b = 0.512$ nm and $c = 0.255$ nm (chain axis).³⁸ The first one, with the highest intensity (blue peak in **Figure II-2a**), corresponds to the juxtaposition of diffraction from (200) and (110) planes characterized by inter-planar distances of 0.452 nm and 0.445 nm respectively. Each of these two diffraction lines being intrinsically broad, since they are spaced by only 0.3° they cannot be resolved, so the associated line, located at $d_{FE} = 0.445$ nm, is broad (full width $\Delta 2\theta_{FE} = 0.7^\circ$). Similarly, the second one at $2\theta = 35.3^\circ$ ($d = 0.254$ nm) is the juxtaposition of diffraction from (001), (310) and (020) planes ; the last one at $2\theta = 41.1^\circ$ ($d = 0.219$ nm) is the juxtaposition of diffraction from (111), (201), (400) and (220) planes. The first Bragg peak at $2\theta = 19.9^\circ$ ($d_{FE} = 0.445$ nm) is characteristic of the inter-chains order, perpendicular to the chain axis, while the two other peaks are, among other, characteristic of the order along the chains (intra-chain order).

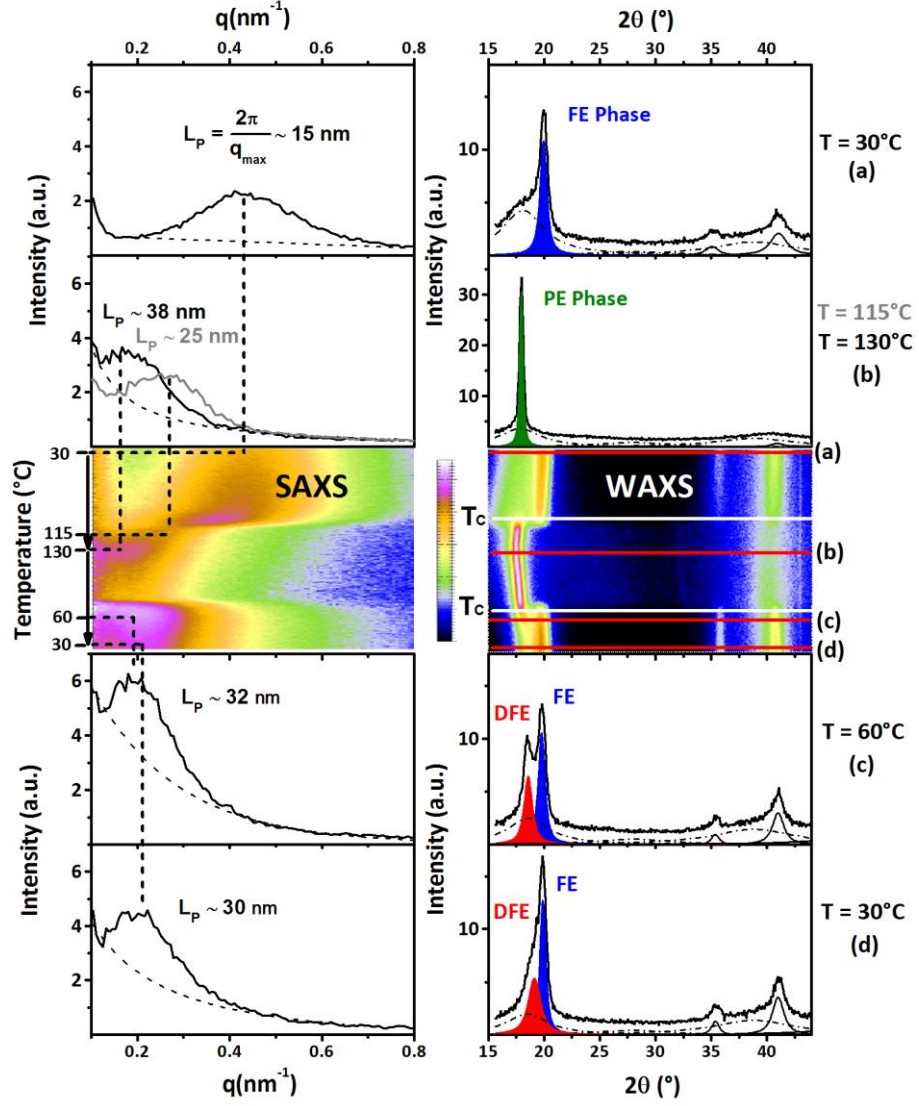


Figure II-2: Results of simultaneous SAXS-WAXS experiments during heating and cooling (30 °C to 130 °C) on VDF72-SC sample. In the central part: 2D color representation of SAXS (left) and WAXS (right) experiments. The ordinate axis is the temperature and the abscissa axis is q (SAXS) or 2θ (WAXS). Intensity is coded with color from the black to the pink (highest intensity). Above and below, SAXS and WAXS spectra during heating (a) initial 30 °C, (b) 115 °C and 130 °C, and cooling (c) 60 °C and (d) final 30 °C. On the SAXS spectra, the dashed line show the diffusion under the peak. On the WAXS spectra, the decomposition into amorphous (dashed line) and crystalline peaks is shown. Main Bragg peaks are highlighted in color: blue (FE), green (PE) and red (DFE).

Upon heating, a discontinuity is observed on color images (**Figure II-2**) at Curie transition (T_c) near 100 °C. The SAXS broad peak is shifted towards small q values resulting a long period around 25 nm at 115 °C and finally 38 nm at 130 °C. At the same time, the WAXS spectrum at 130 °C is characteristic of the Paraelectric (PE) phase of poly(VDF-co-TrFE). The symmetry associated to the PE phase is hexagonal. Peak indexation is expressed in the centered orthorhombic cell, with $a = b\sqrt{3} = 0.986$ nm, $b = 0.569$ nm and $c = 0.230$ nm.³⁸ Only one peak is observed at $d_{PE} = 0.493$ nm (green peak

in **Figure II-2b**) corresponding to the diffraction of the (200) and (110) planes: in hexagonal symmetry $d_{200} = d_{110}$ due to $a = b\sqrt{3}$. The corresponding Bragg peak is narrow (full width $\Delta 2\theta_{PE} = 0.3^\circ$). A mean size of crystalline domains of 25 nm can be calculated using Scherrer equation (See **Experimental Section**). In the 2θ range between 35° and 45° , no significant peak, which would be characteristic of an intra-chain order, is detected. The conformational disorder along the chains is characteristic of the PE phase.⁹

Upon cooling, the correlation peak observable in the SAXS pattern (**Figure II-2c-d**) never returns to its initial position (corresponding to $L_p \sim 15$ nm). The L_p remains at a high value around 30 nm even at room temperature. In WAXS spectra, at 60°C , two Bragg peaks are observed, associated with inter-planar distances of 0.445 nm and 0.477 nm (respectively blue and red peaks in **Figure II-2c**). While the peak observed at 0.445 nm corresponds to the FE phase, the other one was not seen during the first heating step. Similarly to FE phase peak, this new peak at 0.477 nm can be indexed as (200) and (110) diffraction lines using an orthorhombic cell. The corresponding phase is named Defective Ferroelectric (DFE) phase thereafter. The origin of this name will be explained later. This peak seems evolving continuously with temperature and appears as a shoulder of FE phase peak at room temperature. In order to interpret and understand these irreversible evolutions of crystalline structure and of morphology, a quantitative analysis was conducted and is exposed in next paragraphs.

II.1.2. Analysis of the structural transformations occurring during the first cycle

Physical parameters extracted from WAXS (inter-planar distances associated with Bragg peaks, angular widths ($\Delta 2\theta$) of Bragg peaks, area peak ratios for FE and DFE phases and crystallinity) and from SAXS ($I_{\max}$, L_p) spectra are reported in **Figure II-3** along with DSC thermogram during the first heating-cooling cycle on solvent-cast sample (VDF72-SC). The areas peaks ratios ($A_{FE}/(A_{DFE}+A_{FE})$ and $A_{DFE}/(A_{DFE}+A_{FE})$) reported **Figure II-3c** are calculated for FE and DFE phases using the integrated intensity (A_{FE} and A_{DFE}) of each peak around 0.4 nm (blue and red in **Figure II-2**).

First heating

Starting from room temperature, the inter-planar distance (**Figure II-3a**) and the width (**Figure II-3b**) of the peak associated to the FE phase (blue circles) remain almost constant (0.445 nm and 0.7° respectively) until 112°C . Simultaneously, at 94°C , a second peak (green triangles) appears with an inter-planar distance around 0.480 nm and with a width ($\Delta 2\theta$) around 1° . Upon heating, the distance (green triangles) shifts toward 0.490 nm whereas the peak width dramatically decreases

down to 0.3°. Between 94 °C and 112 °C, the intensity of this second peak (green triangles) in **Figure II-3c** increases while the intensity of FE peak (blue circles) decreases to zero. At this temperature, $T = 112$ °C, the WAXS spectrum is characteristic of the PE phase (only one diffraction peak with d_{PE} around 0.490 nm) and it remains almost the same until 130 °C. The temperature range [94 °C, 112 °C] at which the intensity of the FE peak decreases at the benefit of the PE peak, is associated to the temperature range of the Curie transition (dark gray domain between 94 °C and 112 °C in **Figure II-3**).

The crystallinity (**Figure II-3d**) measured according to the **equation (4)** decreases slowly from 25 % at 50 °C to 15 % at 105 °C. This decrease is associated to the progressive disappearance of Bragg peaks located between $2\theta = 35^\circ$ and 45° . In the PE phase, for temperatures higher than 102 °C, a significant increase of crystallinity is measured. These evolutions are well correlated with DSC results. Indeed, an endothermic peak around 100 °C is observed during heating (the first endothermic peak observed around 80 °C is not considered here because it is only a consequence of the evaporation step performed at 80 °C), partially overlapped by an exothermic peak (**Figure II-3e**). While the endothermic peak is associated with the Curie transition and the decrease of crystallinity, the exothermic peak is correlated with the increase of crystallinity measured between 102 °C and 122 °C (light gray domain). We interpret this behavior as a crystallization appearing in the PE phase, thanks to the high chains mobility at this temperature. This small exotherm was already observed on DSC experiments for solvent-cast poly(VDF-co-TrFE) samples but never coupled with WAXS measurements.^{39,40}

One of the new contributions of our work resides in the crystallinity calculation thanks to the isotropy of our samples and the WAXS spectra decomposition. These accurate analysis lead to a better understanding of the structural evolution, especially the crystallization event at temperature higher than 100 °C.

The long period (**Figure II.-f**) around 15 nm at room temperature remains constant until 90 °C. For higher temperature, it increases slowly during Curie transition (94-112 °C) then quickly to reach 27 nm at 120 °C and finally 38 nm at 130 °C. The main increase is associated with the crystallinity raise. The intensity at the peak maximum I_{max} (**Figure II-3g**) increases slightly from room temperature to 105 °C, then decreases quickly until 112 °C, remains constant until 120 °C and increases again until 130 °C.

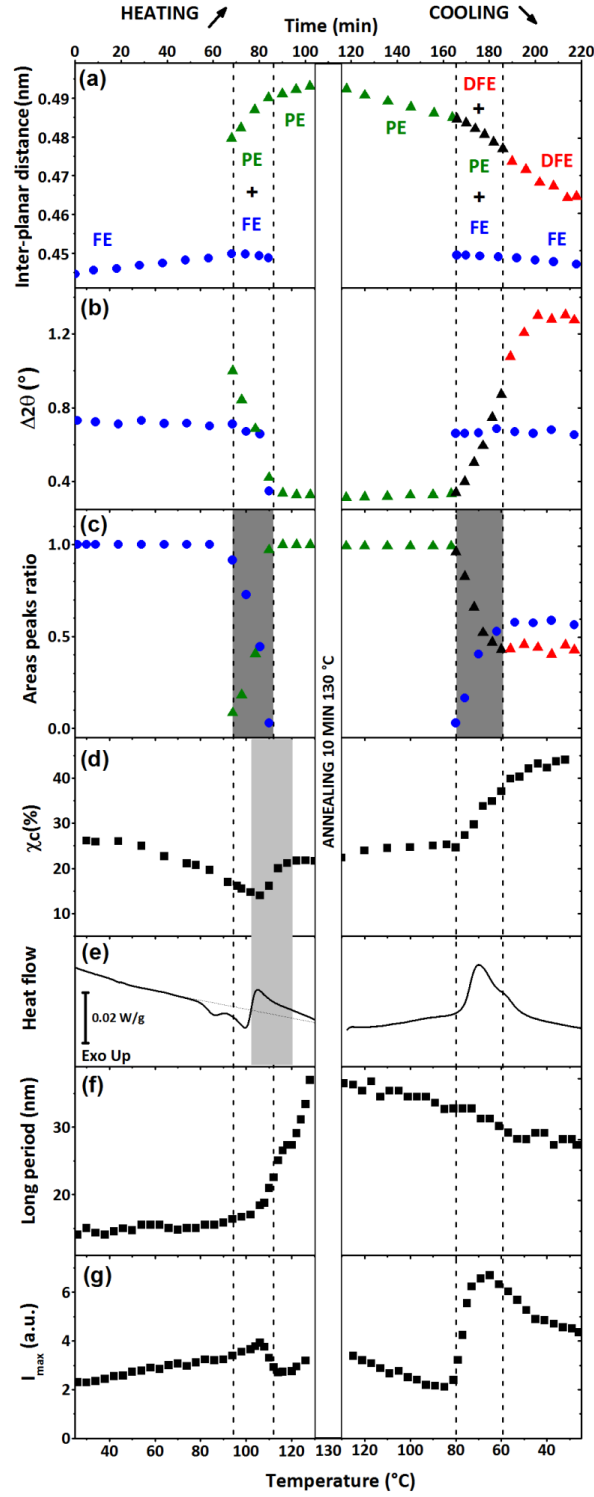


Figure II-3: Parameters from SAXS-WAXS experiments are plotted versus time (or temperature) during heating and cooling ramps. From WAXS: (a) inter-planar distances, (b) Bragg peak widths $\Delta 2\theta$, (c) areas peaks ratio for FE phase (●), and for DFE and PE phases (▲, ▲, ▲) (d) crystallinity χ_c , (e) DSC thermogram. From SAXS: (f) long period L_p and (g) the intensity at maximum I_{max} . Regions highlighted in dark gray correspond to Curie transition upon heating and upon cooling, in light gray to the exotherm and the crystallization during heating in the PE phase.

First cooling

Starting from 130 °C, the width (**Figure II-3b**) and the relative intensity (**Figure II-3c**) of the PE peak remain constant while the inter-planar distance (**Figure II-3a**) decreases from 0.494 nm to 0.485 nm at 80 °C (green triangles). At this temperature, the peak characteristic of the FE phase appears with a width of 0.66°, it is associated to a distance $d_{FE} = 0.449$ nm (blue circles). Between 80 °C and 60 °C, intensities of both peaks (associated to $d_{FE} \sim 0.449$ nm and $d \sim 0.480$ nm) evolve in opposite ways. This is the signature of the Curie transition at cooling (dark gray domain between 80 °C and 60 °C in **Figure II-3**) which occurs at lower temperature than during the heating sweep. The temperature hysteresis is a well-known property of the 1st order Curie transition.⁶ The relative intensities of both Bragg peaks are stabilized below 60 °C. On **Figure II-3c**, a plateau is reached and the area peaks ratio of the Bragg peak associated to an inter-planar distance of 0.475 nm is non zero (0.45). We associate this remaining peak to the phase named DFE (red triangles). When the temperature decreases, the inter-planar distance associated to this DFE phase shifts gradually to reach $d_{DFE} = 0.464$ nm at room temperature; it corresponds to the shoulder of the FE phase peak visible in **Figure II-2d**. At the same time, the width of the DFE diffraction peak ($\Delta 2\theta_{DFE}$) increases significantly from 0.33° at 80 °C to 0.8° at 60 °C and finally 1.3 ° around 40 °C while the inter-planar distance and the width of the characteristic Bragg peak of the FE phase do not change from 80 °C to room temperature.

These evolutions and the order of magnitude (peak positions, widths and integrated intensities) recorded for the FE, DFE and PE phases are quite similar to the evolutions already reported for the VDF 65 mol %.⁴¹ One of the new contributions of our work can be found in the interpretation of the widths of different peaks detailed in the next **Section II.2**. The crystallinity (**Figure II-3d**), steady at 25 % from 130 °C to 80 °C, increases and reaches around 45 % at 50 °C. This increase of crystallinity, between 80 and 50 °C, is explained by the reappearance of crystalline order along chain axis in the FE and DFE phases: Bragg peaks associated to inter-planar distances 0.254 nm and 0.219 nm in **Figure II-2c**. This is well correlated with the exotherm observed during cooling in the DSC graph (**Figure II-3e**). This exothermic peak corresponds to the signature of the Curie transition at cooling.

The SAXS evolution reported in **Figure II-3f-g** shows that while the long period evolves only slightly from 39 nm at 130 °C to 30 nm at room temperature without any significant change at the Curie transition, the intensity presents significant evolution at T_C . A factor three increase of the correlation peak intensity I_{max} is observed between 80 °C and 70 °C, followed by a slow decay. The

intensity measured at $q_{\max}$ is estimated to arise from two contributions: the diffraction due to the correlated material (crystalline and amorphous lamellae organization) and additional scattering due to disorder (dashed line in **Figure II-2c**). Besides, the intensity due to the correlated material has two contributions: number of scatterer (crystalline fraction) and electron density contrast (relative density of crystalline moieties and amorphous lamellae). Upon heating and cooling, the densities of crystalline and amorphous phases as well as associated inter-planar distances are changing. The relative change of electron density of the amorphous and of the crystal are not necessarily following a similar thermal expansion rule, thereby inducing electron density contrast changes and increase/decrease of $I_{\max}$ irrespectively of the crystallinity. These variations are progressive during the temperature ramp. We suspect that the maximum of intensity at Curie transition is rather associated with disorder at Curie transition due to the coexistence of several phases: three crystalline and one amorphous phases.

SAXS-WAXS interpretation of the first heating-cooling on VDF72-SC sample is depicted in the following scheme in **Figure II-4**.

Figure II-4a: The initial crystallization had occurred during the solvent evaporation process. FE phase crystallizes with all-*trans* conformations. The conformational defects incompatible with a crystallization from solution in the FE phase are expelled in the amorphous phase at the interface with the crystalline lamellae. The crystallinity and long period values are respectively 25 % and 15 nm.

Figure II-4b: At Curie transition, the FE phase transits to the PE phase in which conformational disorder exists along chains,⁹ *gauche* conformation exists in the PE crystal along with *trans* ones. Parts of chains, containing some chemical *gauche* conformational defects, which have been expelled in the amorphous phase during the initial solvent crystallization, can be now incorporated in the PE phase. PE crystals contain now two kinds of *gauche* conformations. The crystallinity and the thickness of PE crystalline lamellae increase as well as the long period.

Figure II-4c: During cooling, these thick PE lamellae convert, below the Curie transition, partly into FE crystals and partly into DFE crystals. The FE phase is still constituted of chains with all-*trans* conformations. We assume that the DFE crystals are mainly originate from PE crystals formed at the border of the lamellae. These DFE crystals can incorporate conformational *gauche* defects in their cell leading to higher cell parameters and higher inter-planar distances ($d_{\text{DFE}} = 0.464$ nm at room temperature). They are located at the interface with amorphous phase. The crystallinity and long period values are respectively 45 % and 30 nm.

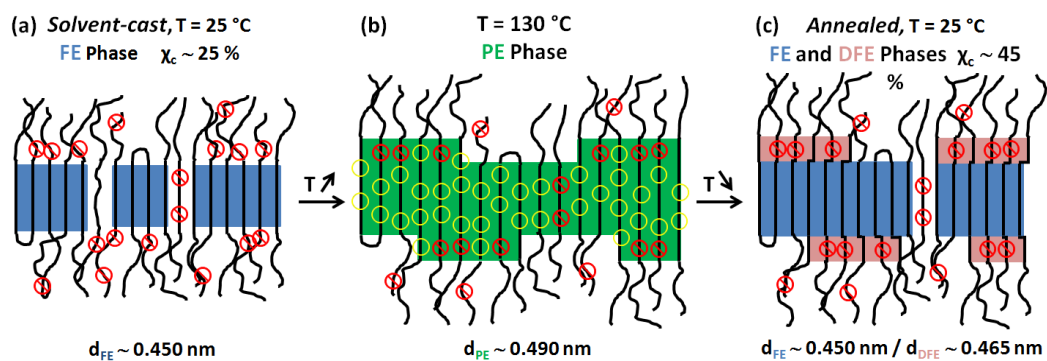


Figure II-4: Schematic representation (not to scale) of crystalline phases in a crystalline lamella. (a): As-cast at 25°C, all-trans FE phase (in blue), (b): at 130°C, PE phase (in green) and (c): after annealing appearance of DFE phase (in pink). $\odot$: for irreversible gauche conformations (chemical defects), $\circ$: for reversible gauche conformations appearing at temperature higher than T_c .

As both FE and DFE phases exist after any annealing above T_c , we were interested in their respective thermal behavior, in particular in the neighborhood of the Curie temperature range. In agreement with our observations and with previous publication from Tashiro²⁰ we assume that FE and DFE crystals have different amount of *trans* sequences. The cumulative annealing, well described by Kim *et al.*³⁴ is known to separate the Curie endotherm in two or more endothermic peaks, each of them being associated with crystals having different amounts of *trans* sequences. Quite naturally, we performed this specific annealing to our sample with the aim to separate the structural transformations of FE and DFE phases. This is the topic of the next section.

II.2. Annealed samples

II.2.1. Transformations from DFE and FE phases into PE phase

In the procedure of consecutive annealing (see **Experimental Section**), the first annealing at 135 °C is done to perfect the crystallinity, while others, below T_c , modify the Curie endotherm. We compare in **Figure II-5** the thermal evolution upon heating of a sample after annealing at 135 °C, VDF72-A135, with a sample after consecutive annealing VDF72-CA103. These two samples have the same crystallinity.

The DSC thermograms during heating of both samples are different as expected. While a large endothermic peak (85 °C to 115 °C) is observed for VDF72-A135 sample (**Figure II-5a**), two endothermic peaks (70-95 °C and 100-115 °C) are obtained for VDF72-CA103 sample (**Figure II-5a'**).

Let us describe at first general trends. The behavior of the FE phase is almost the same as for solvent-cast sample. This phase evolves mainly at high temperature above 100 °C and its Bragg peak intensity decreases to zero for temperatures higher than 120 °C. The FE phase undergoes a discontinuous transition (d_{FE}) to the PE phase. The evolution of the DFE phase is totally different. Indeed, the width of the DFE phase Bragg peak ($\Delta 2\theta$) exhibits a maximum around 70-80 °C while its 2θ position evolves continuously, showing a continuous increase of the inter-planar distance d_{DFE} from 0.455 nm to 0.485 nm near 100 °C.

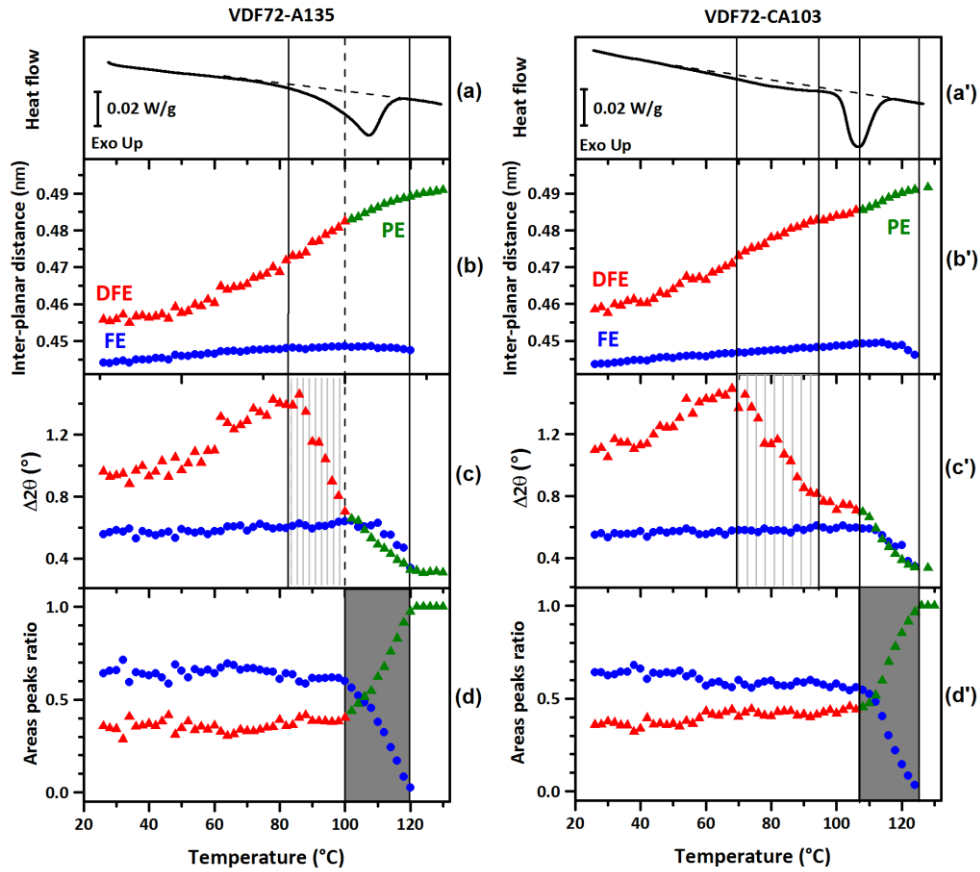


Figure II-5: Results from DSC and WAXS experiments along the heating ramp, on the left side: (a) to (d) VDF72-A135, on the right (a') to (d') VDF72-CA103. (a) and (a'): DSC thermograms. (b) and (b'): inter-planar distances, (c) and (c'): peak widths $\Delta 2\theta$ and (d) and (d'): areas peaks ratios for FE phase (●), DFE phase (▲) and PE phase (▲). On (d) and (d') graphs, Curie transitions are highlighted in dark gray. Hatched vertical lines domain in (c) and (c') highlights the thinning of Bragg Peak associated to the structural transition of the DFE phase.

Dwelling on the evolution of DFE Bragg peak width in **Figure II-5**, we distinctly observe a plateau between 97 °C and 107 °C for VDF72-CA103 sample (**Figure II-5c'**) which is never seen for the annealed sample VDF72-A135 (**Figure II-5c**). We can unambiguously relate this plateau to the separation of both endothermic peaks in this sample (**Figure II-5a'**) which was prepared via consecutive annealing procedure. At higher temperature (> 100 °C for VDF72-A135 and > 107 °C for

VDF72-CA103), the width decrease of the main peak is linked to the discontinuous Curie transition with narrow PE Bragg peak appearing progressively. Indeed, the Bragg peak is narrow (width $\Delta 2\theta_{PE} \sim 0.3^\circ$) in the PE phase indicating that crystal domains are large with a size around 24.5 nm.

In both samples, the thinning down of DFE Bragg peak from 1.5° to 0.6° is thus associated to the DFE phase structural transformation (hatched vertical lines domains in **Figure II-5c-c'**). This one is partially superimposed with the discontinuous Curie transition of FE phase in VDF72-A135, whereas it occurs before Curie transition for VDF72-CA103 sample. Surprisingly, even if the temperature onset of the transformation is not the same for both samples ($\sim 82^\circ\text{C}$ for VDF72-A135 and $\sim 68^\circ\text{C}$ for VDF72-CA103), corresponding inter-planar distances and widths of the Bragg peaks are the same ($d_{DFE} \sim 0.473\text{ nm}$ and $\Delta 2\theta_{DFE} \sim 1.5^\circ$). This is an indication that this structural transition seems to appear for well defined DFE lattice parameters. A detailed analysis of this transition is shown in the next section.

During cooling, the structural evolution, not shown here, is nearly the same than the one already observed during cooling for solvent-cast sample in **Figure II-3**. We can conclude that the isotherm above the Curie transition (10 min at 130°C) during the cycle erases the effects of cumulative annealing performed below Curie transition.

II.2.2. Continuous structural transition of DFE phase with temperature

The onset of the abrupt DFE Bragg peak thinning is at the same temperature than the onset of the endothermic signal for both annealing samples. For each onset temperature, d_{DFE} and the width $\Delta 2\theta_{DFE}$ are the same ($d_{DFE} \sim 0.473\text{ nm}$ and $\Delta 2\theta_{DFE} \sim 1.5^\circ$). $\Delta 2\theta_{DFE}$ is plotted versus d_{DFE} in **Figure II-6** for each sample between room temperature and T_c (heating and cooling).

The full width at half maximum (FWHM) of the DFE Bragg peak, $\Delta 2\theta_{DFE}$, can be expressed, according to expression (3) and in approximation of small angle (θ_{110} and θ_{200}), as:

$$\Delta 2\theta_{DFE} \approx \frac{1}{2} (\Delta 2\theta_{110} + \Delta 2\theta_{200}) + \lambda \left[\frac{1}{d_{110}} - \frac{1}{d_{200}} \right] \quad (5)$$

in which $\Delta 2\theta_{110}$ and $\Delta 2\theta_{200}$ are related to crystal sizes perpendicular to family of planes (110) and (200) respectively. The measured inter-planar distance d_{DFE} is somewhere between d_{110} and d_{200} (weighted average).

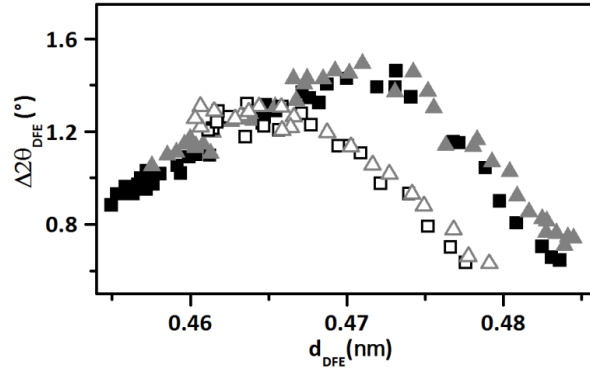


Figure II-6: Width $\Delta 2\theta_{DFE}$ versus d_{DFE} at heating (■, ▲) and at cooling (□, △) for VDF72-A135 (■, □) and VDF72-CA103 (▲, △). For heating, data were extracted from (b), (b'), (c) and (c') graphs presented on **Figure II-5** for $T < T_c$

Curves $\Delta 2\theta_{DFE} = f(d_{DFE})$ reported in **Figure II-6** show a correlation between $\Delta 2\theta_{DFE}$ and d_{DFE} . This correlation indicates that $\Delta 2\theta_{DFE}$ is rather dependant on the separation of the Bragg peaks d_{200} and d_{110} (2nd term of **eq. (5)**) than on the crystals sizes (1st term of **eq. (5)**). This way to interpret the Bragg peak width evolution is a specificity of our work, never used in the past. Besides, these curves are superimposed at heating and at cooling for both samples, irrespectively of the temperature. This is a strong indication that the same structural transition appears in both samples, whatever the thermal treatment and whatever the temperature. The structural evolution shows two distinct domains. During the first one, $\Delta 2\theta_{DFE}$ and d_{DFE} increase whereas in the second one, $\Delta 2\theta_{DFE}$ decreases while d_{DFE} increases.

Considering an orthorhombic structure with cell parameters a and b , d_{110} and d_{200} can be written as:

$$d_{110} = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2}}} = \frac{a}{\sqrt{1 + \left(\frac{a}{b}\right)^2}} \quad d_{200} = \frac{a}{2} \quad (6)$$

Combining expressions (5) and (6), $\Delta 2\theta_{DFE}$ can be expressed with lattice parameters (a and b) dependence:

$$\Delta 2\theta_{DFE} \approx \frac{1}{2}(\Delta 2\theta_{110} + \Delta 2\theta_{200}) + \frac{\lambda}{a} \left[\sqrt{1 + \left(\frac{a}{b}\right)^2} - 2 \right] \quad (7)$$

$$\text{with } \frac{a}{b} \sim 1.77 > \sqrt{3} \text{ at RT.}$$

During the heating ramp, d_{DFE} increases with temperature, so d_{110} and d_{200} increase too. This behavior is related to the expansion of the cell parameters (a and b). As the term λ/a decreases

continuously during heating, the change in the $\Delta 2\theta_{\text{DFE}}$ variation (increase followed by decrease in **Figure II-6**) is associated with the evolution of the $[\sqrt{1 + (\frac{a}{b})^2} - 2]$ term. In **Figure II-6**, the first domain where $\Delta 2\theta_{\text{DFE}}$ and d_{DFE} increase is therefore associated with a predominant expansion of a parameter (the ratio a/b increases). The second domain, where $\Delta 2\theta_{\text{DFE}}$ decreases while d_{DFE} increases, is associated with a predominant expansion of b parameter (the ratio a/b decreases).

During this later domain, the orthorhombic cell transforms into an hexagonal cell when the a/b ratio decreases progressively to reach $\sqrt{3}$ ($[\sqrt{1 + (\frac{a}{b})^2} - 2] = 0$). At the end of this drop (100 °C for VDF72-A135 and 95 °C for VDF72-CA103), the crystalline cell is hexagonal and the Bragg peak width ($\Delta 2\theta_{\text{DFE}} \sim 0.6^\circ$) is linked to the DFE crystal extension which is estimated at around 13 nm. This domain of temperature corresponds to the structural transition of the DFE phase, from orthorhombic to hexagonal symmetry, associated with the endothermic peak observed in DSC just before the Curie transition.

For higher temperature (> 100 °C for VDF72-A135 and > 95 °C for VDF72-CA103), the Curie transition is observed for VDF72-A135 (**Figure II-5c**), while a "plateau" is reached for VDF72-CA103 (**Figure II-5c'**). Above the Curie transition, only PE crystals subsists in larger domains (~ 24.5 nm). During cooling, the structural DFE transformation from hexagonal to orthorhombic symmetry occurs in and below temperature range of Curie transition. The PE phase disappears while FE and DFE phases re-appear.

In conclusion, during heating, cell parameters of DFE phase are continuously increasing. At a precise expansion, for $d_{\text{DFE}} \sim 0.473$ nm ($a \sim 0.946$ nm), a structural transformation occurs from orthorhombic to hexagonal symmetry, associated with an endothermic peak in DSC. This structural transition is a continuous transition extending over a range of 20 °C, juxtaposed with Curie transition for the annealed sample VDF72-A135 and occurring before Curie transition for the cumulative annealing sample VDF72-CA103.

II.2.3. Morphological evolution (SAXS)

Independently of thermal treatment, SAXS spectra exhibit a broad peak observed at q_{max} around 0.2 nm^{-1} related to long period of semi-crystalline organization. Typical SAXS spectra acquired on annealed sample (VDF72-A135) are reported in **Figure II-7** for various temperatures during heating (**Figure II-7a**) and cooling (**Figure II-7b**). Two main observations can be made: the broad diffraction peak is localized at very small q values (close to beam stop, so it is uneasy to determine

$q_{\max}$) and is superimposed with diffuse scattering signal (as already explained in **Section II.1.2**). While the broad peak is due to the lamellae stacking, the diffuse scattering is attributed to the disorder which may originate from the coexistence of various non correlated domains: FE, DFE, PE and amorphous. The intensity measured at the correlation peak maximum $I_{\max}$ is the sum of these contributions. Evolution of $I_{\max}$ with temperature is reported **Figure II-7c**. The intensity is maximum in the vicinity of Curie transition, at heating and at cooling, for which disorder is expected to be the highest, due to the coexistence of crystalline phases (FE, DFE and PE) together with the amorphous phase.

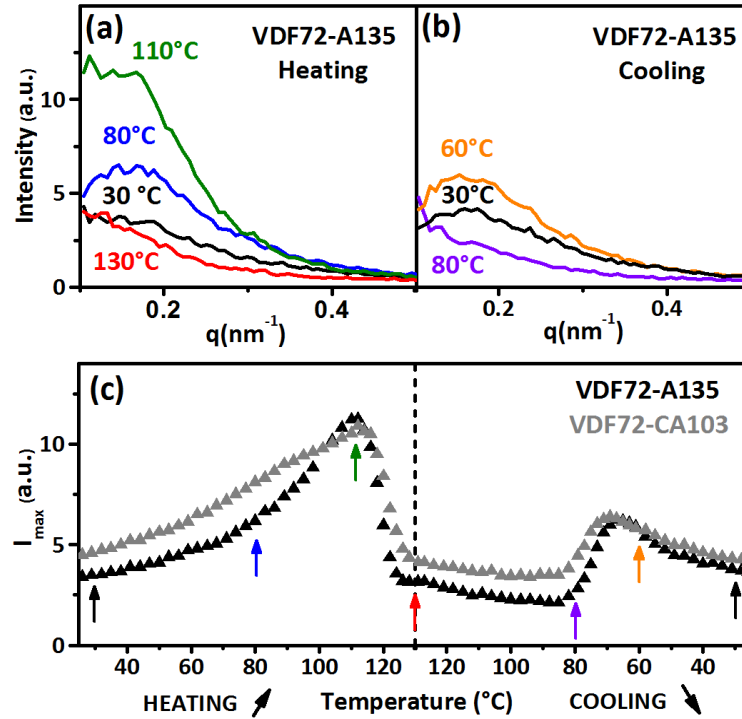


Figure II-7: SAXS spectra on annealing sample VDF72-A135, during heating (a) at 30 °C, 80 °C, 110 °C and 130 °C; and cooling (b) 80 °C, 60 °C and 30 °C. (c): Temperature evolution of $I_{\max}$ during heating on left and cooling on right for VDF72-A135 ($\blacktriangle$) and VDF72-CA103 ($\blacktriangle$). Colored arrows in (c) are related to spectra in (a) and (b).

Outside Curie transition, the intensity is mainly due to the crystalline and amorphous contrast in lamellar organization, so to the density difference between each phases. Below Curie transition, interfaces between FE, DFE and amorphous phases contribute to the signal. For a crystalline phase, the evolution of the density is inversely proportional to the evolution of the volume cell. The volume of the FE crystal cell is 0.118 nm^3 at room temperature while the volume of the PE crystal cell is 0.129 nm^3 at $107 \text{ }^\circ\text{C}$; the respective densities are around 1.95 and 1.79.³⁸ The density of the FE crystal phase is nearly constant between RT and T_c .¹⁶ In our study, we have measured the

temperature evolution of the inter-planar distances d_{FE} , d_{DFE} and d_{PE} . We observe that d_{FE} is nearly constant between RT and T_C , as the density of the ferroelectric phase.¹⁶ In the same way, we can correlate the higher inter-planar distances of the PE crystals to the higher volume cell. So, our hypothesis is that the cell volume of the DFE phase evolves in the same way than the inter-planar distance d_{DFE} (**Figure II-5b-b'**). While the inter-planar distance of the DFE phase increases, its cell volume increases to reach continuously the cell volume of the PE crystal, then the density of the DFE phase decreases. So, upon heating, the densities of DFE and amorphous phases change while the density of the FE phase remains constant leading to an increase of the contrast between crystalline and amorphous lamellae. This increase of intensity appears at lower temperature for VDF72-CA103 sample ($\blacktriangle$ in **Figure II-7c**) due to the lower temperature of the DFE phase structural transformation in this sample (hatched domain in **Figure II-5c'**). Above the Curie transition, only one electron density contrast subsists, between PE and amorphous phases, leading to a decrease of scattering intensity. At cooling, the behavior of both samples is the same ; the annealing effect is erased.

This previous discussion on the correlation between electronic densities, disorder and scattering intensity at small angles is not frequently reported but interesting through.

During heating and cooling, the main variation of long period occurs during Curie transition range. L_p in the paraelectric phase is higher than in the ferroelectric phase of about 15 to 20 %.

II.2.4. DFE phase: conformations (FTIR) and mobility (DMA)

Thanks to cumulative annealing procedure, we distinctly identify two different behaviors: a continuous structural transformation of the DFE phase and a discontinuous Curie transition of the FE phase.

The thermal evolution of the absorbance of the >TTTT crystalline band measured by FTIR is reported in **Figure II-8a**. For VDF72-CA103, two regimes are clearly observed and analogies with the two separated transitions of DFE and FE phases in this sample (**Figure II-5a'-c'**) can be made. The first regime corresponds to a continuous decreasing of *trans* conformations which can be associated with the DFE phase structural transition at temperature higher than 70 °C. The second one corresponds to a quick decreasing of *trans* conformations related to Curie transition of the FE phase. We can conclude that the DFE phase is a defective crystalline structure able to incorporate *gauche* conformations by changing cell parameters and cell symmetry. This is not the case of the FE phase which is not able to incorporate defects (*gauche* conformations) and which transits discontinuously at Curie temperature. For the VDF72-A135 film, the decrease of the *trans* conformations signal is

continuous with only a slope modification as for the DSC observed in **Figure II-5a**. The transitions of the DFE and FE phases are overlapped.

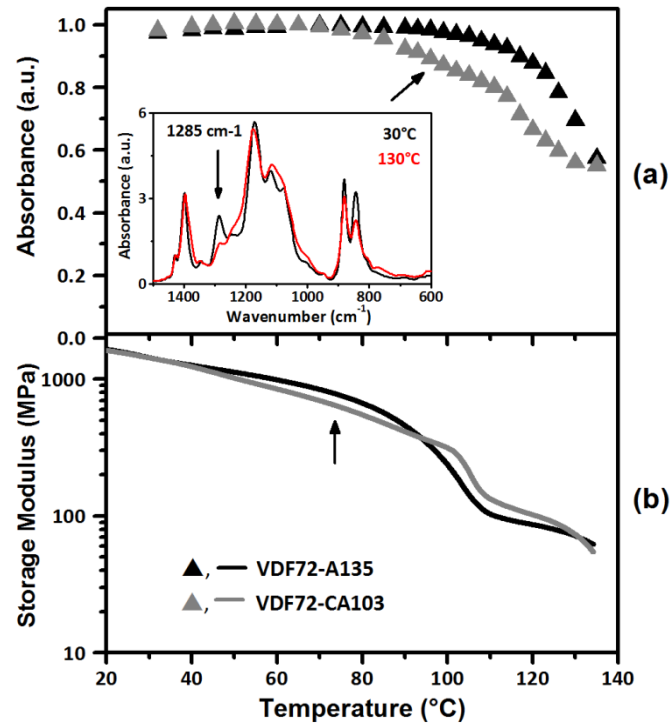


Figure II-8: Conformation and mobility for both annealed samples: VDF72-A135 (black symbols) and VDF72-CA103 (gray symbols). Evolution of (a) absorbance for the 1285 cm⁻¹ (>TTTT) crystalline band and (b) storage modulus during heating. The insert in (a) FTIR spectra of VDF72-A135 at 30 °C (black) and 130 °C (red). Decreasing of absorbance and of storage modulus at a lower temperature for VDF72-CA103 is linked with structural transformation of DFE phase at a lower temperature in this sample.

In **Figure II-8b**, the storage modulus measured by DMA experiment is reported. For both samples, a slow decrease of the storage modulus is observed following by a fall at the Curie transition ($T > 100$ °C). The first decrease of the storage modulus appears earlier in the cumulative annealed sample VDF72-CA103 than in the VDF72-A135 sample. As the decrease of the storage modulus seems continuous from room temperature until the Curie transition, it is rather related with the continuous expansion of the DFE crystalline cell (evolution of d_{DFE} on **Figure II-5b-b'**) than to the DFE structural transition (decrease of $\Delta 2\theta_{DFE}$ on **Figure II-5c-c'**). At higher temperature, above the Curie transition, the storage modulus reaches a plateau in the PE phase. In this phase, most of all-*trans* sequences disappear and there is no more intra-chain order. The mobility is high and the modulus is low at around 80 MPa.

II.3. Poled sample

In ferroelectric materials, a poling step is used to set ferroelectric (remnant polarization, coercive field) and piezoelectric (electromechanical coefficients) parameters. We applied an electric field at room temperature on sample containing both FE and DFE crystalline phases and characterized the structure obtained with WAXS experiment and DSC heating ramp. In **Figure II-9**, the WAXS spectrum for poled sample (VDF72-PO) is compared to initial sample (VDF72). After the poling step, a significant decrease of DFE phase amount is observed (**Figure II-9a-b**). This process step performed at room temperature induces the transformation of the DFE phase into the FE phase by removing *gauche* conformations. Similarly, Tashiro *et al.*⁸ have already reported that the LT phase can be obtained from the CL phase by stretching at room temperature or by poling. A small increase of crystallinity is measured. A significant thinning of Bragg peaks is also observed which is linked to the growth of average crystal size due to the reduction of defects. However, after heating in PE phase and cooling down, DFE phase appears again together with FE phase (**Figure II-9c**). The poling effect is erased by a post-thermal treatment above T_c .

DSC experiments during heating are reported in **Figure II-9d**. For initial VDF72 sample, two endotherms are observed: characteristic endotherms of Curie transition around 112 °C and melting at 150 °C. We assume that the enthalpy related to Curie transition is mainly proportional to the FE phase content whereas the DFE phase has only a small enthalpic contribution. After poling (VDF72-PO), the enthalpy of the Curie endotherm increases (from 17 to 25 J/g). It can be correlated with the increase of FE phase amount to the detriment of DFE, observed by WAXS (**Figure II-9b**). Moreover, the Curie endotherm is slightly shifted to higher temperature due to the increase of ferroelectric domains size, also observed in WAXS experiment (thinning of Bragg peaks). However, after heating in PE phase and cooling back, the Curie endotherm is similar to that observed before polarization. The FE phase amount decreases to the benefit of the DFE phase. Furthermore, the melting endotherm is not affected (enthalpy and temperature) by the different treatments, meaning that the poling step at room temperature does not change the crystallinity of PE phase but only the FE/DFE phases ratio. All these results concerning the evolution of the Curie and melting endotherms after poling and thermal treatment confirm the previous publications, as well as the reduction of defects in crystallites.^{42,43}

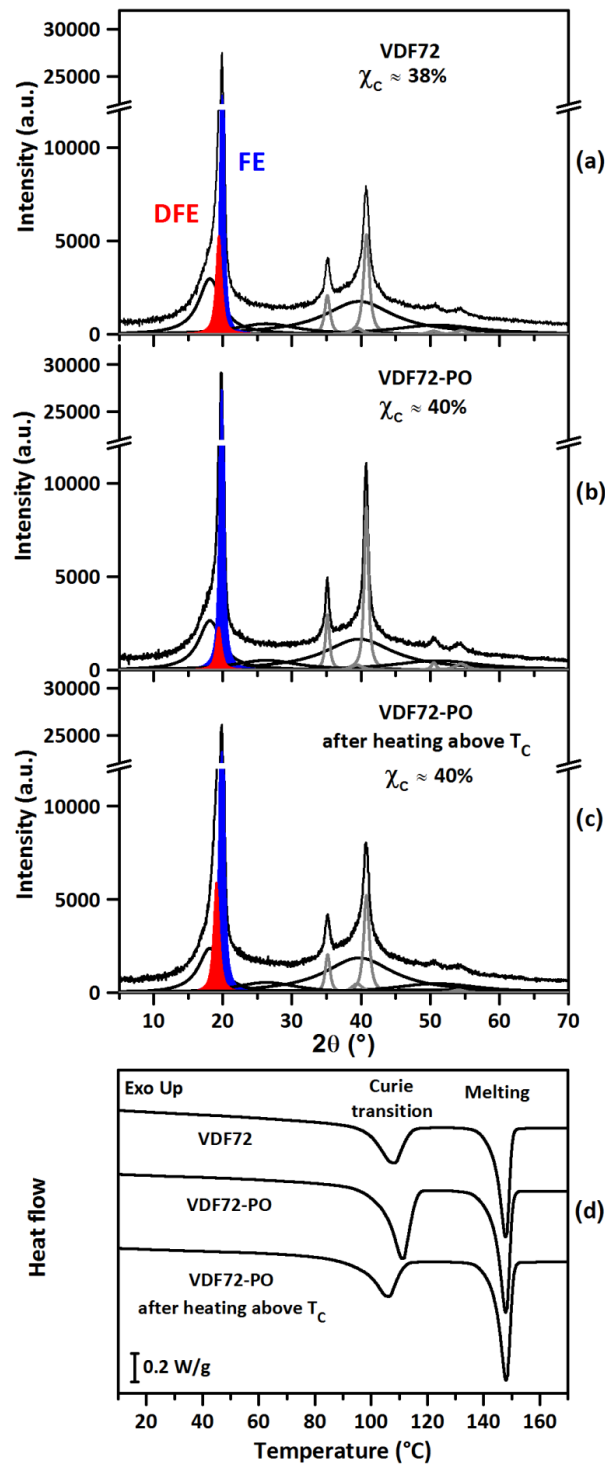


Figure II-9: WAXS spectra at room temperature (a) initial sample VDF72 with a significant proportion of DFE phase (red peak), (b) poled sample VDF72-PO with a very low DFE Bragg peak and (c) sample VDF72-PO after 5 minutes above T_c and cooling, DFE Bragg peak reappears with a significant intensity. (d) DSC thermograms recorded at 10 °C/min on samples VDF72, VDF72-PO and VDF72-PO after 5 min above T_c .

III. Discussion

III.1. From solvent-cast to annealed and poled film : a model

A schematic representation of poly(VDF-co-TrFE) crystalline lamella evolution during the thermal treatment and the poling step is shown in **Figure II-10**.

Solvent-cast poly(VDF-co-TrFE) 72/28 mol % film crystallizes in FE phase during solvent evaporation. The crystallinity is low (25 %) and the long period is around 15 nm. In FE phase, chains are in all-*trans* conformation. The *gauche* conformations due to chemical "defects" (head-to-head defects, different distribution of TrFE groups along the chains, ...) are rejected out of crystals among other at crystal/amorphous interface. The crystals size is limited by defects (blue crystals in **Figure II-10**).

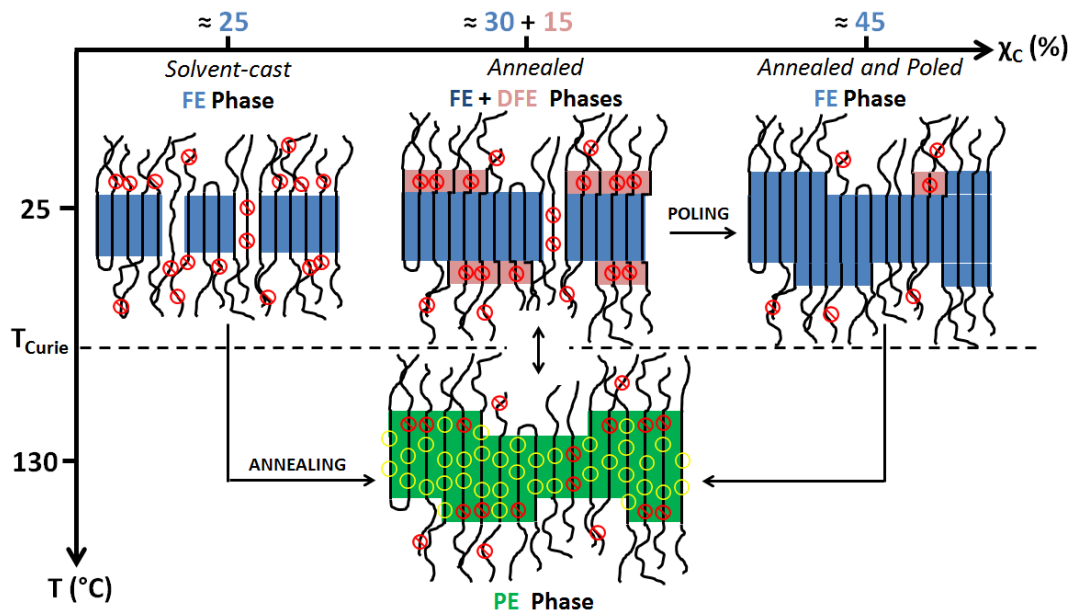


Figure II-10: Schematic representation (not to scale) of crystal phase evolution in a crystalline lamella of poly(VDF-co-TrFE) 72/28 mol % film from as-cast to annealed and poled. As-cast film at 25 °C, with all-*trans* FE phase (blue) ($\chi_c \sim 25$ %). At 130 °C, PE phase (green) with *trans* and *gauche* conformations inside. At 25 °C after annealing, DFE phase (pink) and FE phase ($\chi_c \sim 30$ % + 15 %). After poling, only FE phase ($\chi_c \sim 45$ %). $\circ$: for irreversible *gauche* conformations (chemical defects), $\circ$: for reversible *gauche* conformations appearing at temperature higher than T_c .

At Curie transition, the crystalline PE phase replaces the FE phase with intra-chain order disappearance. *Trans* and *gauche* conformations are both allowed in the PE crystal. At crystal/amorphous interface, segments of chains containing structural *gauche* conformations (red

crosses), no longer "defects" in PE phase, can now crystallize (green crystals in **Figure II-10**), leading to an increase of thickness and extension of crystalline lamellae. Above Curie transition, the conformational disorder along the chains causes high mobility as well as melting of small crystals and reorganization of amorphous and crystalline lamellae. This reorganization leads to a significant increase of long period which reaches 38 nm in the PE phase, whereas the average crystal lateral extension is 24.5 nm.

Upon cooling back, PE crystals are stable until 80 °C, then one part of crystals changes abruptly into FE crystals (all-*trans* conformations) while the other part evolves continuously by switching progressively *gauche* conformations in *trans* conformations. These later crystals, DFE phase, adapt their cell symmetry and parameters to the relative ratio of *gauche* and *trans* conformations. We think that these DFE crystals are localized at edge of crystalline lamellae with a lateral extension smaller than FE crystals (red crystals in **Figure II-10**).

We assume that the *gauche* conformations in DFE crystals at room temperature are mainly due to "chemical" defects in polymer chains whereas the *gauche* conformations appearing at heating during the structural transition of DFE crystals and during the Curie transition of FE crystals are "thermal" *gauche* conformations which can be considered as reversible with temperature. The crystallinity is high, around 40-45 %, composed of two thirds of FE phase and one third of DFE phase.

A poling step performed at room temperature induces an orientation of dipolar moments allowing local modifications of conformations and leading to the transformation of DFE crystals into FE crystals. A slight increase of crystallinity and size of crystals is observed. Most of chains included in crystals are in all-*trans* conformation. This poling step helps limiting *gauche* chemical conformations and leads to increase the amount of FE phase at room temperature: crystallinity around 45 %. However, this order is instable. Heating above the Curie temperature converts FE crystals into PE crystals which transform again upon cooling back to coexistence of FE and DFE crystalline phases.

Our model, with incorporation of conformational defects in crystals is compatible with the formation of "single crystalline films" obtained by Ohigashi *et al.*⁴⁴ Indeed, their films have been prepared by drawing a solvent-cast film five times, followed by annealing (crystallization) at 138 °C and then poling at room temperature. One condition to obtain the 100 % crystal ratio is that during annealing, both ends of the film have to be clamped at a constant length and its surfaces uncontacted to any solid material. In our case, film is unoriented and film surfaces are not free from any constraint during annealing. That can explain our limited crystallinity (45 %) compared to the one obtained by Ohigashi (100 %).

III.2. Conformational defects in crystalline structures

The influence of conformational defects on the properties of semi-crystalline polymers is not well described in literature whereas controlling the defects amount in polymers can be an interesting strategy to obtain specific properties.⁴⁵

For instance, Lovinger *et al.*⁴⁶ studied the role of these defects on PVDF structure. They prepared PVDF samples with various amounts of head-to-head and tail-to-tail defects and studied the "defected PVDF" crystalline structures obtained. They showed that the crystalline structure evolves with increasing the amount of defects from the α phase (no defects) to a mixture of α and β , then to β and finally to paraelectric-like phase. This later phase consist of conformationally disordered chains. For an intermediate amount of defects (~13 %), a Curie transition is observed while for an higher amount (~17 %) a continuous evolution of paraelectric cell parameters is observed without Curie transition.

In poly(VDF-co-TrFE) copolymers studied in this article, both DFE and FE phases were identified to evolve differently with increasing the temperature. While the FE phase undergoes a classical discontinuous Curie transition, the DFE phase continuously evolves over a wide temperature range and displays a continuous structural transition. The DFE phase contains chains with conformational defects (head-to-head defects, different distribution of TrFE groups along the chains...), but thanks to the poling experiment (**Section 2.3**) we conclude that the DFE phase is not a paraelectric-like phase, but a polarizable defective ferroelectric phase.

The DFE phase can be seen as an "intermediate" phase between the FE and the PE phase due to its intermediate amount of *gauche* conformations. This phase is probably the same than the CL,⁷ LTD¹⁷ or F _{β 2}¹⁸ phases already observed. Here, we explain furthermore how this phase is created and how it is linked with *gauche* conformational defects.

According to our model, a PE crystalline lamella has a core which comes from the transition of FE crystals whereas its borders are crystallized just above T_c, with chains containing conformational chemical defects, initially located in the amorphous phase at the interface with the as-cast FE crystalline lamella. During cooling, at the Curie transition, the PE core is transformed into FE crystals, while the PE borders of lamella are transformed into DFE crystals because the conformational chemical defects inside this phase are irreversible with temperature. Due to these defects, cell parameters of the DFE phase are higher than cell parameters of the FE phase. Due to these higher cell parameters, thermal motion and conformational changes can be easier. This is the

same idea than the chemical pinning and related expansion of the inter-chain distance proposed by Zhu and co-workers,⁴⁷ with chemical defects instead of termonomers (CFE or CTFE). This is also perhaps the reason explaining why during heating, an expansion of the DFE cell dimensions is observed. We associate this expansion to a progressive incorporation of *gauche* conformations instead of *trans* conformations. Beyond a critical amount of *gauche* conformations and/or a critical expansion of crystalline cell ($d_{DFE'} \sim 0.473$ nm or $a \sim 0.946$ nm), the structural transformation from orthorhombic to hexagonal occurs.

III.3. Structural transition in PVDF copolymers and Polyamide 11

PVDF copolymers and Polyamide 11 are known to have both piezoelectric and ferroelectric properties,^{48,49} making relevant their comparison. Here we think interesting to make a parallel with the Brill transition which concerns only the α' phase of Polyamide 11,³³ not the solution casting α phase. The α' phase obtained after cooling from the melt is considered as a "defective" phase. The Brill transition is a transition from a triclinic to a pseudo-hexagonal phase. Below the Brill transition, H-bonded sheets form the triclinic structure and above the transition, a random distribution of the H-bonds around the chains is considered in the pseudo-hexagonal phase.³³ In poly(VDF-co-TrFE) copolymers, the continuous transition only relates the DFE phase, not the FE phase, and the PE phase is characterized by a random distribution of *trans* and *gauche* conformations. In these two ferroelectric polymers, PA11 and poly(VDF-co-TrFE), the conformational disorder appears progressively during the transformation because defective crystalline structures (α' and DFE) can adapt progressively their cell parameters to the disorder.

Conclusion

The solvent-cast sample preparation used in this study is close to the industrial process used for electroactive polymers in organic electronics. All our conclusions are thus possibly transferrable. The industrial solvent-based process leads to a moderate ferroelectric FE phase amount. This study explains how a short annealing above the Curie transition induces a reorganization of crystalline domains and the crystallization of conformational chemical defects in defective DFE phase. A subsequent poling step at room temperature can transform the DFE phase into FE phase, leading to a significant increase of the ferroelectric FE phase amount

The crystalline phase named DFE, for Defective Ferroelectric phase, studied here is probably the same phase as the CL, the LTD or the $F_{\beta 2}$ phases already described in the literature. In this study, owing to the isotropy of our films and to an accurate decomposition of the WAXS spectra during thermal ramps, supported by the simultaneously collected SAXS patterns, we propose a model to explain the increase of ferroelectric crystals amount in poly(VDF-co-TrFE) 72/28 mol % films. The three main points of this model are: (1) the origin of the DFE phase is the crystallization of chain segments containing chemical defects in the PE phase during a first heating above the Curie transition, (2) after cooling down, these "new crystallized regions" at the edge of PE crystals evolve in a defective ferroelectric phase, DFE, (3) this DFE phase can be transform to the FE phase after poling.

We propose a model for the thermal evolution of the DFE phase into the PE phase. If it is already known, for copolymers with VDF amount ~ 55 to 65 mol %, that the inter-planar distance of the defective phase evolves continuously upon heating until the inter-planar distance of the PE phase in a wide temperature range from ~ 40 °C to ~ 100 °C, this work clearly identifies a structural transition from the orthorhombic symmetry of the DFE phase to the hexagonal symmetry of the PE phase, in a narrower temperature range ($\Delta T \sim 20$ °C) at a temperature, tunable by annealing, lower than the Curie transition of the FE phase.

These models and the better understanding of structural and morphological thermal evolutions bring new keys to improve properties of electroactive films.

References

- (1) Lovinger, A. J. Poly(vinylideneFluoride) in Developments in Crystalline Polymers-1 ; Edited by Basset D.C. Applied Science Publishers LTD ; **1982**.
- (2) Lovinger, A. J. *Science* **1983**, *220*, 1115-1121.
- (3) Kepler, R. G.; Anderson, R. A. *Adv. Phys.* **1992**, *41*, 1-57.
- (4) Lando, J. B.; Doll, W. W.; *J. Macromol. Sci., Part B: Phys.* **1968**, *2*, 205-218.
- (5) Matsushige, K.; Nagata, K.; Imada, S.; Takemura, T. *Polymer* **1980**, *21*, 1391-1397.
- (6) Lovinger, A.J.; Furukawa, T.; Davis, G.T.; Broadhurst, M.J. *Polymer* **1983**, *24*, 1225-1232
- (7) Tashiro, K.; Kobayashi, M. *Phase Transitions* **1989**, *18*, 213-246.
- (8) Tashiro, K.; Takano, K.; Kobayshi, M.; Chatani, Y.; Tadokoro, H. *Ferroelectrics* **1984**, *57*, 297-326.
- (9) Tashiro, K.; Takano, K.; Kobayashi, M.; Chatani, Y. *Polymer* **1981**, *22*, 1312-1314.
- (10) Legrand, J. F.; Schuele, P. J.; Schmidt, V.H. *Polymer* **1985**, *26*, 1683-1688.
- (11) Legrand, J. F. *Ferroelectrics* **1989**, *91*, 303-317.
- (12) Li, G. R.; Kagami, N.; Ohigashi, H. *J. Appl. Phys.* **1992**, *72*, 1056-1061.
- (13) Kobayashi, M.; Tashiro, K.; Tadokoro, H. *Macromolecules* **1975**, *8*, 158-171.
- (14) Kim, K. J.; Reynolds, N. M.; Hsu, S. L. *Macromolecules* **1989**, *22*, 4395-4401.
- (15) Ngoma, J. B.; Cavaille, J. Y.; Paletto, J.; Perez, J. *Polymer* **1991**, *32*, 1044-1048.
- (16) Bourgaux-Leonard, C.; Legrand, J. F.; Renault, A.; Delzenne, P. *Polymer* **1991**, *32*, 597-604.
- (17) Bellet-Almaric, E.; Legrand, J.F.; Stock-Schweyer, M.; Meurer, B. *Polymer* **1994**, *35*, 34-46.
- (18) Gregorio, R. J.; Botta, M. M. *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* **1998**, *36*, 403-414.
- (19) Su, R.; Tseng, J. K.; Lu, M. S.; Lin, M.; Fu, Q.; Zhu, L. *Polymer* **2012**, *53*, 728-739.
- (20) Tashiro, K.; Crystal Structure and Phase Transition of PVDF and Related Copolymers. In *Ferroelectric Polymers*, Edited by Hari Singh Nalwa, Marcel Dekker, Inc; **1995**, 63-181
- (21) Tashiro, K.; Kariyo, S.; Nishimori, A.; Fujii, T.; Saragai, S.; Nakomoto, S.; Kawaguchi, T.; Maatsumoto, A.; Rangsiman, O. *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* **2002**, *40*, 495-506.
- (22) Hirose, R.; Yoshioka, T.; Yamamoto, H.; Raghunatha, K.; Tahara, D.; Hamada, K.; Tashiro, K. *J. Appl. Crystallogr.* **2014**, *47*, 922-930.
- (23) White Paper OE-A Roadmap for Organic and Printed Electronics, 6th edition.; Organic Electronics Association (OE-A). **2015**.
- (24) Loo, Y. H.; McCulloch, I. *MRS Bull.* **2008**, *33*, 653-662.
- (25) Katz, H. E.; Huang, J. *Ann. Rev. Mat. Res.* **2009**, *39*, 71-92.
- (26) Zirkel, M.; Sawatdee, A.; Helbig, U.; Krause, M.; Scheipl, G.; Kraker, E.; Ersman, P. A.; Nilsson, D.; Platt, D.; Bodö, P.; Bauer, S.; Domann, G.; Stadlober, B. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2069-2074.

- (27) Hübler, A. C.; Bellmann, M.; Schmidt, G.C.; Zimmermann, S.; Gerlach, A.; Haentjes, C. *Org. Electron.* **2012**, *13*, 2290-2295.
- (28) Naber, R. C. G.; Asadi, K.; Blom, P. W. M.; de Leeuw, D. M.; de Boer, B. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 933-945.
- (29) Zhang, S.; Liang, Z.; Wang, Q.; Zhang, Q. M. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2006**, *889*.
- (30) Parashkov, R.; Becker, E.; Riedl, T.; Johannes, H. H.; Kowalsky, W. *Proc. IEEE.* **2005**, *93*, 1321-1329.
- (31) Koga, K.; Ohigashi, H. *J. Appl. Phys.* **1986**, *59*, 2142-2150.
- (32) Tanaka, R.; Tashiro, K.; Kobayashi, M. *Polymer* **1999**, *40*, 3855-3865.
- (33) Pepin, J.; Miri, V.; Lefebvre, J.M. *Macromolecules* **2016**, *49*, 564-573.
- (34) Kim, K. J.; Kim, G. B.; Vanlencia, C. L.; Rabolt, J. F. *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* **1994**, *32*, 2435-2444.
- (35) Oikonomou, E. K.; Tencé-Girault, S.; Gérard, P.; Norvez, S. *Polymer* **2015**, *76*, 89-97.
- (36) Wojdyr, M. *J. Appl. Cryst.* **2010**, *43*, 1126-1128.
- (37) Klug, H. P.; Alexander, L. E. *In X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, 2nd ed.; Wiley-Interscience: New York, **1974**.
- (38) Bellet-Almaric, E.; Legrand, J. F. *Eur. Phys. J. B.* **1998**, *3*, 225-236.
- (39) Alves, N.; Plepis, A. M. G.; Giacometti, G.; Oliveira, O. N. *Ferroelectr. Lett.* **1998**, *23*, 99-105.
- (40) Oliveira, F.; Letierrier, Y.; Manson, J.; Sereda, O.; Neels, A.; Dommann, A.; Damjanovic, D. *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* **2014**, *52*, 496-506.
- (41) Tashiro, K.; Tanaka, R. *Polymer* **2006**, *47*, 5433-5444.
- (42) Koga, K.; Ohigashi, H. *J. Appl. Phys.* **1987**, *59*, 2142-2150.
- (43) Kim, K. J. ; Kim, G. B. *Polymer* **1997**, *38*, 4881-4889.
- (44) Ohigashi, H.; Omote, K.; Gomyo, T. *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *66*, 3281-3283.
- (45) Zhang, Q. M.; Barthi, V.; Zhao, X. *Science* **1998**, *280*, 2101-2104.
- (46) Lovinger, A. J.; Davis, D. D.; Cais, R. E.; Kometani, J. M. *Polymer* **1987**, *28*, 617-626.
- (47) Yang, L.; Li, X.; Allahyarov, E.; Taylor, P. L.; Zhang, Q. M.; Zhu, L. *Polymer* **2013**, *54*, 1709-1728.
- (48) Katz, D.; Gelfandbein, V. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **1982**, *15*, L115-117.
- (49) Zhang, Z.; Litt, M. H.; Zhu, L. *Macromolecules* **2016**, *49*, 3070-3082.

Chapitre III

Impact de la teneur en TrFE sur les copolymères poly(VDF-co-TrFE)

Chapitre III : Impact de la teneur en TrFE sur les copolymères poly(VDF-co-TrFE)

Introduction	113
I. Matériel et méthodes	114
I.1. Préparation des échantillons	114
I.2. Techniques expérimentales	115
I.2.1. WAXS	115
I.2.2. DSC	115
I.2.3. DMA	115
I.2.4. Spectroscopie diélectrique	115
I.2.5. Cycle de polarisation D-E	116
II. Influence de la mise en forme sur la structure cristalline	117
II.1. Cristallisation par voie solvant	117
II.2. Influence du recuit	119
II.3. Influence de la polarisation	124
III. Lien structure cristalline - propriétés d'usage	127
III.1. Propriétés mécaniques	127
III.2. Propriétés diélectriques	130
III.3. Propriétés électro-actives	131
Conclusion	133
Références	135

Introduction

Dans le **Chapitre II**, nous avons étudié une unique composition (72/28 % mol) de copolymère poly(VDF-co-TrFE). Les principales conclusions sont qu'avant recuit, seule la phase FE est présente dans un film de copolymère obtenu après évaporation du solvant avec une faible cristallinité ($\chi_c = 25$ %). Après une étape de recuit entre T_c et T_f , nous avons montré d'une part que les phases FE et DFE coexistent à température ambiante et d'autre part que les phases FE et DFE présentent deux évolutions thermiques différentes vers la phase PE. La phase DFE transite continument sur une large gamme en température alors que la phase FE transite discontinument à T_c . De plus, une transition DFE-FE est observée sous champ électrique lors de l'étape de polarisation. Un film recuit et polarisé comporte donc très majoritairement de la phase FE avec une cristallinité de l'ordre de 45 %. Ce sont les ingrédients-clés à l'origine des propriétés électro-actives de ce matériau (ferroélectricité, piézoélectricité et pyroélectricité).

Nous complétons cette étude en nous intéressant dans ce **Chapitre III** à l'influence de la composition molaire en VDF et TrFE (entre 80/20 et 50/50) sur l'organisation cristalline des films de copolymères, c'est-à-dire les proportions des phases FE et DFE ainsi que la cristallinité globale. Cette étude est réalisée en utilisant les techniques de DSC et de diffraction des rayons X sur des films mis en forme par évaporation solvant, puis recuits et enfin polarisés. Les conclusions de cette étude seront ainsi transférables au domaine de l'électronique organique imprimée. De plus, les évolutions des propriétés mécaniques, diélectriques et électro-actives en fonction de la composition seront aussi discutées et corrélées avec les modifications structurales des films de copolymères. Nous allons notamment nous apercevoir que ces propriétés peuvent-être modulées en fonction de la composition choisie afin de répondre au cahier des charges de telle ou telle application.

I. Matériel et méthodes

I.1. Préparation des échantillons

Les copolymères poly(VDF-co-TrFE) sont connus pour présenter des propriétés électro-actives pour des rapports molaires VDF/TrFE compris entre 80/20 et 50/50.¹ Nous avons décidé d'étudier six compositions différentes qui balayent cette gamme : 80/20, 75/25, 70/30, 65/35, 55/45 et 50/50. Les compositions exactes sont reportées dans le **Tableau II-1**. Les poudres de polymères correspondantes sont fournies par Piezotech-Arkema. Dans la suite de ce chapitre, nous allons considérer que les polymères synthétisés sont de composition homogène comme déjà discuté dans la **Section III.1 du Chapitre I**.

Tableau III-1 : Composition molaire des échantillons de copolymère poly(VDF-co-TrFE) (données Piezotech).

Nom échantillon	mol % VDF	mol % TrFE	Solvent-cast (SC)	Recuit (R)	Polarisation (Pol)
Copo20	80	20	x	x	x
Copo25	75	25	x	x	
Copo30	70	30	x	x	x
Copo35	65	35	x	x	
Copo45	55	45	x (Copo43)	x	x
Copo50	50	50	x	x	

Des films de copolymère d'une épaisseur moyenne de l'ordre de 25 μm sont obtenus par enduction d'une solution de copolymère sur une paque de verre suivi d'une évaporation du solvant et d'une étape de séchage (**Annexe I**). Ces échantillons sont notés CopoXX-SC. Afin de déterminer la température de recuit, la T_f de chaque échantillon est évaluée par analyse de son thermogramme DSC lors d'un premier chauffage jusque dans le fondu. Chaque échantillon subit ensuite une étape de recuit de quelques minutes (5-10 min) au pied de son pic de fusion, à savoir 10-15 °C en-dessous de T_f . Pratiquement, la température de recuit est comprise entre 135 et 140 °C en fonction de la composition. Les échantillons recuits sont nommés CopoXX-R.

Les échantillons de films recuits et polarisés sont fournis directement par Piezotech-Arkema car l'application d'un fort champ électrique (jusqu'à 150 V/ μm) nécessite la préparation de films fins (10-20 μm) très propres et sans défauts afin d'éviter les claquages. Piezotech dispose des installations nécessaires pour la réalisation de ces films. La méthode de polarisation utilisée est décrite en détails dans l'**Annexe II**. Les films subissant cette étape de polarisation sont mis en forme

et recuits en suivant un protocole équivalent au nôtre (solvant et température de recuit), nous permettant ainsi de les inclure dans notre étude. Ils sont notés CopoXX-Pol.

I.2. Techniques expérimentales

I.2.1. WAXS

Les expériences WAXS à 25 °C sur les films de copolymères ont été réalisées sur le montage de diffraction des rayons X du Cerdato (Arkema, Serquigny). La présentation du montage, des conditions d'enregistrement et du traitement des spectres est détaillée dans l'**Annexe III**.

I.2.2. DSC

La préparation des échantillons et l'appareillage sont similaires à ceux décrits dans le **Chapitre II**. Deux types d'expériences sont réalisées à 10 °C/min : un chauffage entre -100 et 200 °C pour visualiser les endothermes de Curie et de fusion (T_C , T_f , ΔH_C et ΔH_f) et un chauffage de -100 °C à $T = T_f - 10$, suivi d'un refroidissement vers -100 °C pour mesurer ΔT_C sans avoir fondu l'échantillon.

I.2.3. DMA

Les évolutions du module de conservation E' et du facteur de perte $\tan \delta$ lors d'un chauffage à 3 °C/min entre -100 et 140 °C sont enregistrées sur une DMA Q800 de TA Instruments en mode « tension film ». Les échantillons de films de copolymères d'une épaisseur de l'ordre de 25 μm et d'une largeur de 5 mm sont soumis à une déformation maximale de 0.2 % à $f = 1$ Hz.

I.2.4. Spectroscopie diélectrique

Un appareil de spectroscopie diélectrique Alpha-Analyser (Novocontrol), équipé d'un système de chauffage-refroidissement Quatro Cryosystem (Novocontrol) est utilisé pour mesurer l'évolution de la constante diélectrique ϵ' (partie réelle de la permittivité diélectrique complexe) lors d'un cycle chauffage-refroidissement à $f = 1$ kHz. Le film recuit de polymère de l'ordre de 25 μm est placé entre deux électrodes métalliques de 10 et 20 mm de diamètre. La mesure de la capacité du film permet de remonter à ϵ' , connaissant l'épaisseur et la surface du film. L'échantillon est tout d'abord chauffé à haute température dans la phase PE sans être fondu pour améliorer le contact entre le film et les électrodes. Cette étape est nécessaire car différentes expériences ont montré que les valeurs de ϵ' obtenus lors d'un premier chauffage étaient toujours inférieures à celles mesurées

lors d'un second chauffage. Ainsi, seuls le refroidissement jusqu'à -50 °C suivi du second chauffage à 3 °C/min sont enregistrés et analysés au cours de l'expérience.

I.2.5. Cycle de polarisation D-E

Les cycles de polarisation ont été réalisés par Piezotech selon le protocole défini en **Annexe II**.

II. Influence de la mise en forme sur la structure cristalline

Dans cette première partie, nous nous intéressons aux structures cristallines de chaque composition de copolymère après la mise en forme d'un film par voie solvant suivi des étapes de recuit et de polarisation. Nous allons nous baser sur les résultats et les conclusions du **Chapitre II**, notamment ceux concernant la phase DFE, pour interpréter les résultats obtenus sur toute la gamme de copolymères.

II.1. Cristallisation par voie solvant

Les spectres WAXS des films de copolymères obtenus après évaporation du solvant sans post-traitement sont représentés sur la **Figure III-1**. Pour chaque spectre, nous retrouvons les trois pics fins cristallins vers 20, 35 et 40°, ainsi que les deux bosses larges amorphes vers 18 et 40°, caractéristiques des copolymères poly(VDF-co-TrFE). Tous les spectres présentent des bosses amorphes intenses, signe d'une faible cristallinité. Deux types de spectres distincts sont observés en fonction de la composition du copolymère. Pour les films de faible composition en TrFE (Copo20-SC, Copo25-SC et Copo30-SC), le pic cristallin principal vers 20° est symétrique et se décompose en un unique pic bleu caractéristique de la phase tout-*trans* FE. La distance inter-réticulaire caractéristique de ce pic augmente de 4.39 à 4.45 Å lorsque la teneur en TrFE augmente de 20 à 30 % mol. Cela correspond à une augmentation des paramètres de maille a et b de la maille orthorhombique FE que nous interprétons comme une incorporation progressive des unités TrFE dans celle-ci. Pour les films de plus forte composition en TrFE (Copo35-SC, Copo45-SC et Copo50-SC), le pic cristallin est dissymétrique et se décompose en deux pics : un pic bleu caractéristique de la phase FE et un pic rouge correspondant à une distance inter-réticulaire plus grande. Par analogie avec l'étude du **Chapitre II**, nous associons ce pic à une phase à défauts noté DFE'. Pour des teneurs en TrFE supérieures à 35 % mol, la mise en forme en voie solvant permet la cristallisation de la phase DFE' comportant des conformations *gauche* en plus de la cristallisation de la phase ordonnée tout-*trans* FE. La distance inter-réticulaire caractéristique de la phase FE continue d'augmenter avec le taux de TrFE entre 4.47 (Copo35-SC) et 4.59 Å (Copo50-SC). Par contre, celle de la phase DFE' évolue très peu : 4.66 à 4.69 Å. Enfin, une évolution significative des pics cristallins secondaires (pics noirs sur la **Figure III-1**) est aussi observée sur toute la gamme de compositions. L'augmentation du taux de TrFE entraîne une diminution progressive de l'intensité de ces pics. Nous savons que ces pics résultent majoritairement de la diffraction des plans caractéristiques de l'ordre intra-chaîne. Ce comportement peut donc être relié d'une part à l'accroissement du nombre d'unités TrFE dans la phase FE qui

impacte l'ordre le long des chaînes de polymères et d'autre part à la présence de conformations *gauche* dans la phase DFE' qui détruisent aussi l'ordre intra-chaîne.

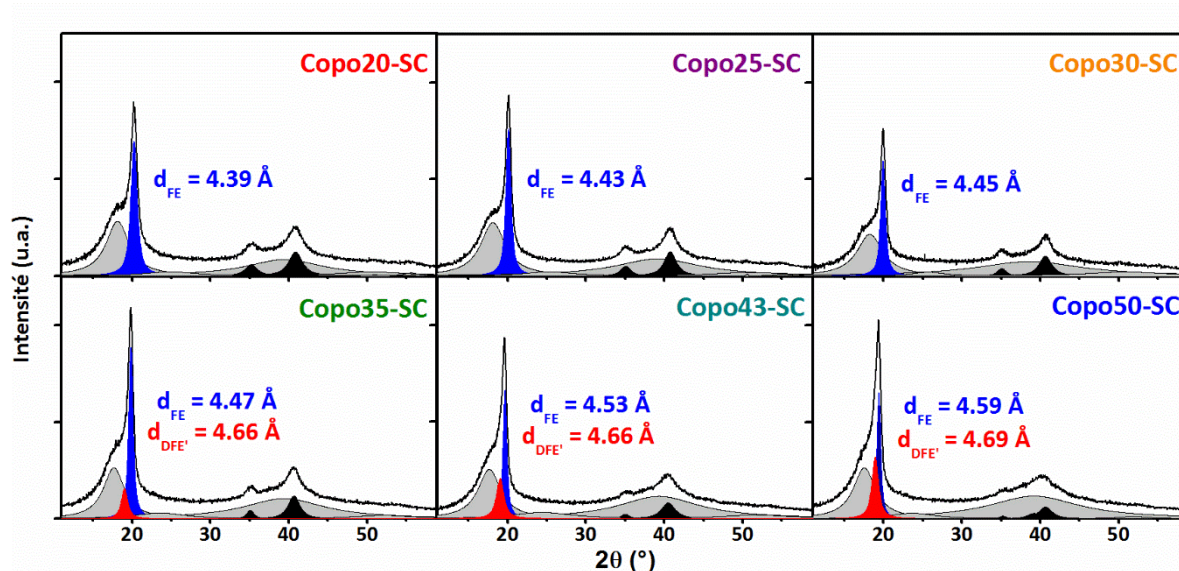


Figure III-1 : Spectres WAXS (25 °C) de films de copolymères poly(VDF-co-TrFE) de différentes compositions obtenus après évaporation du solvant (SC). Les spectres sont décomposés en pics larges amorphes (gris) et pics fins cristallins (bleu, rouge et noir).

Pour chaque composition, les proportions des phases FE et DFE' (**Figure III-2**) sont calculées à partir des rapports des aires des pics bleu et rouge (**Figure III-1**). Comme décrit précédemment, aucune phase DFE' n'est observée pour un faible taux en TrFE, puis la proportion de la phase FE décroît au profit de la phase DFE' lorsque le taux de TrFE augmente entre 35 et 50 % mol. Pour un ratio molaire VDF/TrFE de 50/50, les proportions de phases FE et DFE' sont équivalentes. Un indice de cristallinité WAXS peut être calculé par le rapport de la somme des aires des pics cristallins sur la somme des aires de l'ensemble des pics (**Annexe III**). Une diminution de la cristallinité de 31 à 23 % est observée lorsque le taux de TrFE augmente. Cependant, cette évolution de la cristallinité globale de l'échantillon ne signifie pas forcément une diminution du nombre de cristaux. En effet, le rapport des aires du ou des pics cristallins à $2\theta = 20^\circ$ sur l'aire totale du spectre WAXS est constant autour de 18-20 %. Cela signifie que la diminution de cristallinité globale mesurée est principalement due à la diminution de l'ordre intra-chaîne, engendrée par les unités TrFE, qui se répercute sur l'intensité des pics cristallins secondaires à $2\theta = 35^\circ$ et 40° , et non à un nombre moins importants de cristaux formés.

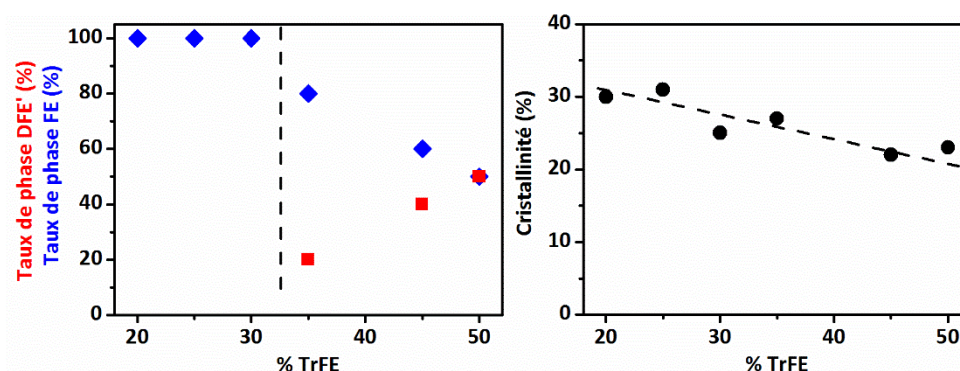


Figure III-2 : Evolution des proportions des phases FE (bleu) et DFE' (rouge) ainsi que de la cristallinité WAXS à 25 °C en fonction du taux de TrFE pour les films de copolymères poly(VDF-co-TrFE) SC.

En conclusion, nous venons de voir que le nombre et la proportion de phases cristallisées après évaporation du solvant dépendent directement de la composition du copolymère. Une phase à défauts, notée ici DFE', peut cristalliser après évaporation du solvant pour de fortes teneurs en TrFE. La cristallinité globale du film diminue quand la teneur en TrFE augmente.

II.2. Influence du recuit

Dans le cas du copolymère 72/28 mol %, il a été montré dans le **Chapitre II** que le premier chauffage du film SC au-delà de T_c induisait une cristallisation dans la phase PE. Celle-ci était observable par un exotherme en DSC et une augmentation de cristallinité en WAXS. Il est intéressant d'étendre cette étude à toutes les compositions en enregistrant les thermogrammes DSC des films SC lors du premier chauffage (**Figure III-3**). Tout d'abord, un très léger endotherme, situé vers 50-60 °C et repérable par une flèche grise, est présent sur chaque thermogramme. Celui-ci est directement associé à l'étape de séchage de quelques heures, nécessaire pour enlever les dernières traces de solvant, réalisée au-dessus de la température ambiante et de la température vitreuse. Cet endotherme est relié à l'histoire thermique du film et n'est plus visible après l'étape de recuit. Chaque échantillon présente à plus haute température un second endotherme beaucoup plus marqué (flèche noire) caractéristique de la transition de Curie. Il se situe vers 120 °C dans le film Copo20-SC puis se décale vers les basses températures lorsque le taux de TrFE augmente pour atteindre 50 °C dans le film Copo50-SC. Pour tous les thermogrammes, cet endotherme est directement suivi d'un exotherme qui s'étale entre T_c et T_f . Par analogie avec les observations du **Chapitre II**, nous pouvons considérer que cet exotherme correspond à l'apparition de nouveaux cristaux qui cristallisent directement en phase PE grâce à l'augmentation de mobilité moléculaire à T_c (transition ordre-désordre). Des chaînes comportant des conformations *gauche* irréversibles avec la température peuvent notamment cristalliser à ce moment-là. Il est difficile de mesurer les enthalpies

de Curie et de cristallisation dans ce cas-là. Ces deux phénomènes se superposent et les vraies enthalpies doivent être plus grandes que celles visibles sur la **Figure III-3**. Enfin, il est important de noter que cette cristallisation s'étale sur une gamme de température $\Delta T_{\text{exo}} = T_f - T_c$ qui dépend de la composition. Par exemple, pour 20 % mol de TrFE, $\Delta T_{\text{exo}} = 20$ °C alors que pour 50 % mol de TrFE, $\Delta T_{\text{exo}} = 100$ °C. Cela signifie que pour maximiser la cristallinité d'un film de copolymère, recuire au-dessus de T_c ne suffit pas, il est nécessaire de recuire juste en-dessous de T_f (zone jaune). Il s'agit d'une première conclusion importante pour la mise en forme de ces films au niveau industriel.

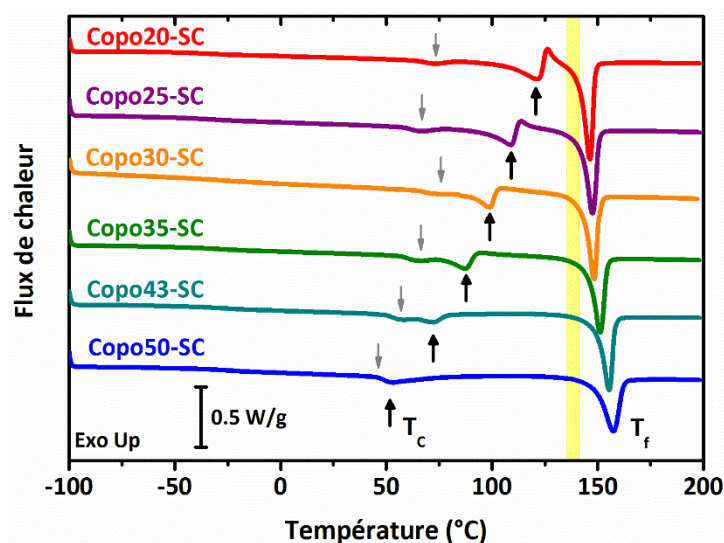


Figure III-3 : Thermogrammes DSC (1^{er} chauffage à 10 °C/min) d'échantillons de copolymères de différentes compositions obtenus par évaporation du solvant. Les endothermes signalés par les flèches grises sont dus à l'histoire thermique de la mise en forme des films (étape de séchage) alors que les endothermes signalés par les flèches noires correspondent à la transition de Curie ; la zone jaune correspond à la zone dans laquelle un recuit sera réalisé.

Les spectres WAXS enregistrés à 25 °C sur des films de copolymères recuits dans la zone jaune de la **Figure III-3** sont tracés sur la **Figure III-4**. Après recuit, les phases FE et DFE (pics bleu et rouge) coexistent quelle que soit la composition. Pour les échantillons à haut taux en TrFE, il est impossible de distinguer la phase DFE', déjà présente dans l'échantillon non recuit, de la phase DFE, créée lors du recuit. Par soucis de simplification, le pic rouge sera simplement noté DFE dans les échantillons recuits. Les distances inter-réticulaires associées aux pics des phases FE et DFE/DFE' augmentent avec le taux de TrFE : 4.41 à 4.62 Å et 4.56 à 4.70 Å, respectivement. De plus, les positions des pics FE sont légèrement supérieures à celles observées dans les échantillons non recuits. On peut définir la différence Δd (% TrFE) = $d_{\text{DFE}} - d_{\text{FE}}$, qui est de l'ordre de 0.10 à 0.15 Å. Cet écart est pratiquement constant quelle que soit la composition. En considérant que le taux de TrFE est équivalent dans les phases FE et DFE/DFE', cette observation peut simplement s'expliquer par la

proportion de conformations *gauche* irréversibles présentes dans les phases DFE/DFE' mais absentes dans la phase FE. Enfin, comme pour les films SC, une évolution significative de l'intensité et de la largeur des pics cristallins secondaires peut être soulignée. Pour un faible taux en TrFE, les pics sont fins et intenses, ce qui reflète un ordre intra-chaîne bien défini. Pour les taux les plus élevés en TrFE, les pics sont larges et peu intenses dû à la limitation spatiale de l'ordre intra-chaîne.

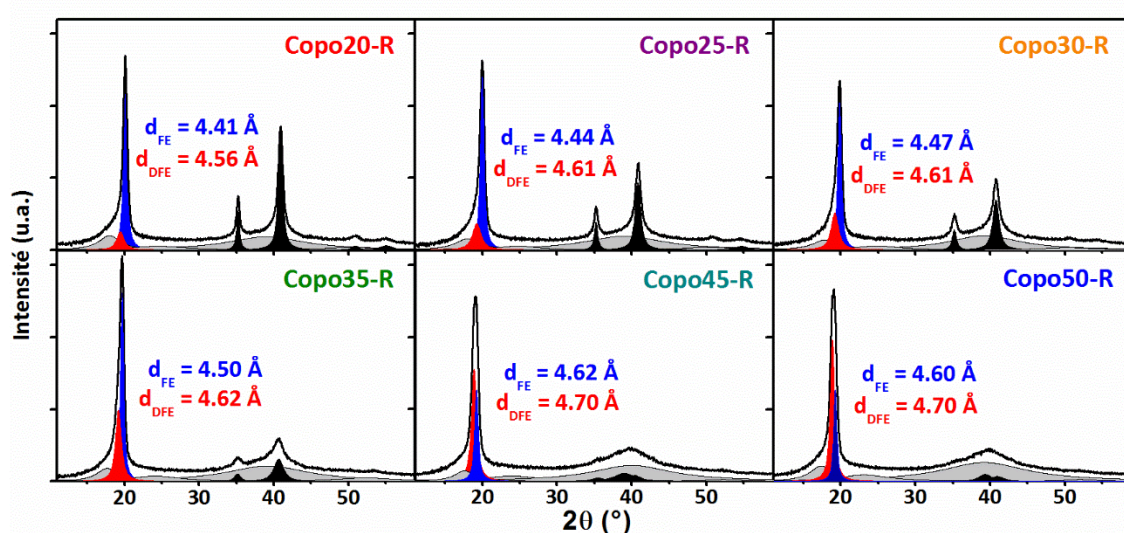


Figure III-4 : Spectres WAXS à 25 °C de films recuits de copolymères poly(VDF-co-TrFE) de différentes compositions. Les spectres sont décomposés en pics larges amorphes (gris) et pics fins cristallins (bleu, rouge et noir).

L'évolution des proportions des phases FE et DFE en fonction du taux de comonomère est représentée sur la **Figure III-5**. Le ratio FE/DFE chute de 80/20 à 30/70 lorsque le taux de TrFE augmente de 20 à 50 % mol. Dans l'échantillon Copo50-R, il y a autant d'unités VDF que d'unités TrFE le long de la chaîne. L'encombrement stérique des unités TrFE agit défavorablement sur la formation de séquences *tous-trans* caractéristiques de la phase FE. La proportion de conformations *gauche* irréversibles devient conséquente et explique le fort taux de phase DFE observé. De plus, contrairement à ce qui est reporté dans la littérature,² ces résultats montrent que la phase DFE est aussi présente en faible proportion dans les copolymères recuits à faible taux en TrFE, type 80/20 et 75/35.

La dernière information que l'on peut déduire des résultats WAXS des films recuits est l'évolution de la cristallinité en fonction de la composition. Tout d'abord, il faut souligner que l'étape de recuit permet bien d'augmenter la cristallinité, essentiellement par la cristallisation de la phase DFE. Comme pour les films non recuits, on observe une chute de la cristallinité globale de 45 à 30 % lorsque le taux molaire de TrFE augmente de 20 à 50 %. Cependant, si on prend seulement en

compte les pics cristallins vers $2\theta = 20^\circ$, on obtient un taux de cristallinité constant autour de 28-30 %. Cela signifie que la diminution de la cristallinité globale s'explique par la diminution de l'ordre intra-chaîne et non par une diminution du nombre de cristaux présents.

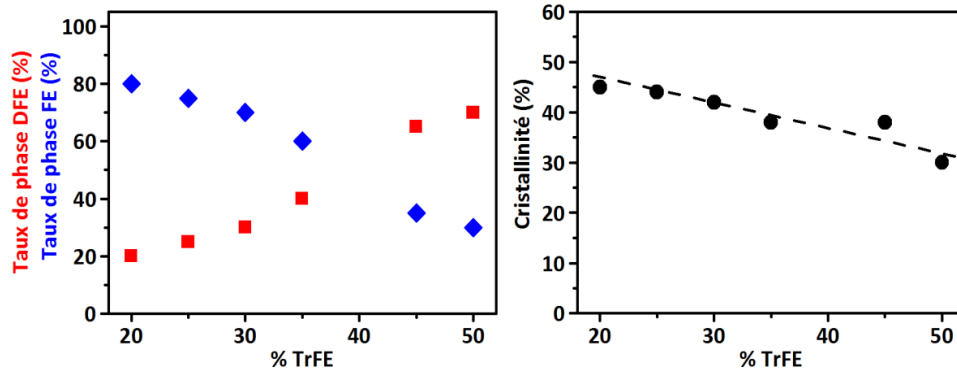


Figure III-5 : Evolution des proportions de phases FE (bleu) et DFE (rouge) ainsi que de la cristallinité WAXS à 25 °C en fonction du taux de TrFE pour les films recuits de copolymères poly(VDF-co-TrFE).

L'étude du comportement thermique de ces films de copolymères recuits, présentée sur la **Figure III-6**, permet d'obtenir des informations complémentaires notamment sur les phases FE et DFE. En effet, la transition de la phase DFE vers la phase PE n'est quasiment pas visible en DSC contrairement à la transition de Curie enthalpique du 1^{er} ordre (FE-PE).

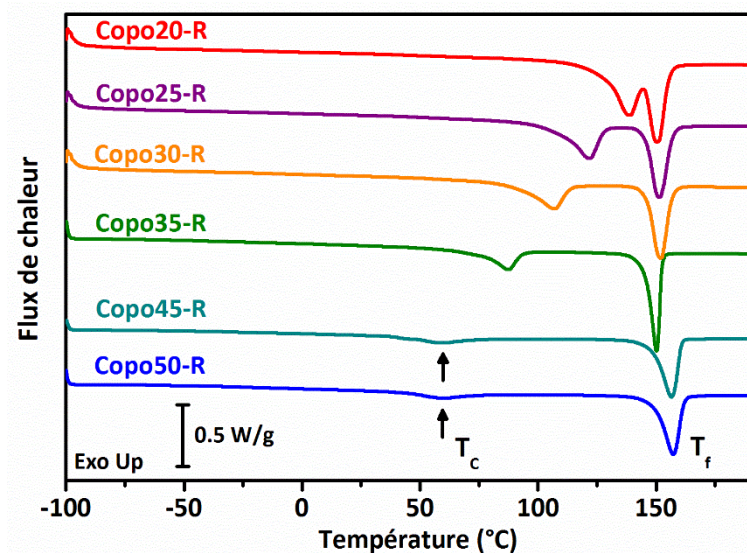


Figure III-6 : Thermogrammes DSC (1^{er} chauffage à 10 °C/min) d'échantillons recuits de copolymères de différentes compositions. Les flèches noires indiquent la présence de faibles endothermes de Curie pour les échantillons Copo45-R et Copo50-R.

Deux comportements distincts selon le taux de comonomère peuvent être notés. Pour les échantillons comprenant entre 20 et 35 % mol de TrFE, le chauffage présente un endotherme de

Curie entre la phase FE et la phase PE et un endotherme de fusion entre la phase PE et le fondu. Comme observé la première fois par Yagi *et al.*,³ T_C diminue fortement (de 135 à 60 °C) alors que T_f évolue très peu (de 150 à 160 °C) lorsque le taux de TrFE augmente. Dans l'échantillon Copo20-R, T_C et T_f sont mêmes très proches au point de former un double pic endothermique. Au contraire, pour les échantillons Copo45-R et Copo50-R, un très faible endotherme de Curie est observé à une même température proche de 50-60 °C pour les deux compositions.

Pour mieux se rendre compte de l'évolution de la transition de Curie et de la fusion avec le taux de TrFE, les enthalpies correspondantes (ΔH_C , ΔH_f) sont mesurées et représentées sur la **Figure III-7**. Tout d'abord, ΔH_f évolue peu avec le taux de TrFE. Or, nous savons que l'énergie nécessaire pour fondre les cristaux PE est indépendante de la composition du copolymère car les paramètres de maille de la phase PE évoluent très peu avec le taux de TrFE.⁴ Nous pouvons donc en déduire que la quantité de cristaux PE d'un film recuit est très peu impactée par le rapport VDF/TrFE. Au contraire, ΔH_C chute fortement avec le taux de TrFE. Il ne faut pas oublier que cette transition concerne seulement la phase FE donc la diminution de la proportion de phase FE représentée sur la **Figure III-5** se corrèle bien avec la diminution de ΔH_C . De plus, un autre facteur est à prendre en compte ici ; l'augmentation des paramètres de maille de la phase FE ainsi que la chute de T_C appuient l'idée que l'énergie nécessaire pour désorganiser les séquences tout-*trans* diminue avec l'augmentation du taux de comonomère. Ainsi, dans les échantillons Copo45-R et Copo50-R, le fait que la phase FE soit minoritaire et que l'énergie nécessaire à apporter pour transiter vers la phase PE soit moindre permet de justifier les très faibles ΔH_C mesurées.

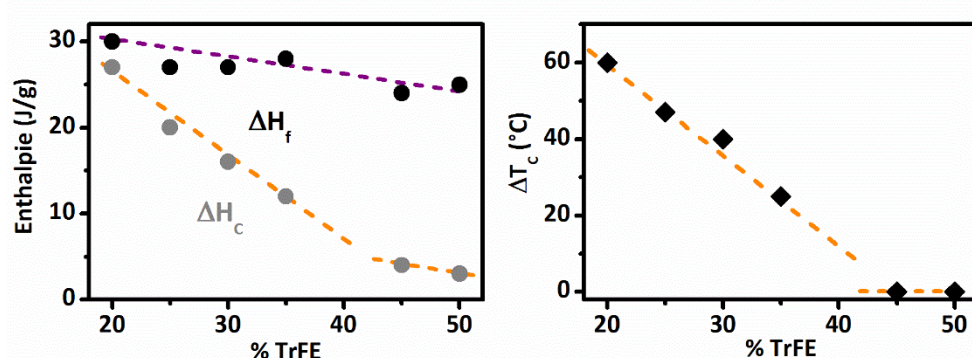


Figure III-7 : Evolution de ΔH_C et ΔH_f (extraits de la **Figure III-6**), et de ΔT_C (cycle chauffage-refroidissement) en fonction du taux molaire de TrFE dans les échantillons recuits de copolymères.

L'évolution de l'hystérésis de la transition de Curie entre le chauffage et le refroidissement (ΔT_C) est également tracée sur la **Figure III-7**. L'existence de ΔT_C est l'un des arguments qui permet de justifier la nature 1^{er} ordre de la transition de Curie. Pour 20 % mol de TrFE, cette hystérésis est de

l'ordre de 60 °C. Elle diminue linéairement avec le taux de TrFE jusqu'à disparaître pour les compositions les plus fortes en TrFE. Cette diminution peut aussi s'expliquer avec l'un des arguments avancés pour la diminution de ΔH_C , à savoir la chute de la barrière énergétique pour transiter de la phase FE vers la phase PE à T_C . Par contre, la disparition de l'hystérésis en température pour les fortes teneurs en TrFE relève un doute sur la signification de cette transition pour ces compositions.

En conclusion, les échantillons recuits de copolymères poly(VDF-co-TrFE) présentent une coexistence de phases FE, DFE et DFE' dont les proportions varient avec la composition. De plus, la diminution de T_C , ΔT_C et ΔH_C est liée à la chute de la taille des domaines d'interaction dipôles-dipôles dans les cristaux FE en raison du nombre croissant d'unités TrFE le long des chaînes de polymères.

II.3. Influence de la polarisation

Comme il a déjà été mentionné dans la **Section II.3** du **Chapitre I**, l'étape de polarisation sert à induire les propriétés électro-actives dans un film de copolymère par la formation de larges domaines cristallins où les dipôles sont alignés et en interaction. Au niveau structural, le principal changement observé est la transformation de la phase DFE en phase FE sous champ électrique. Dans notre étude, nous nous sommes donc intéressés à l'influence de la polarisation sur le rapport des phases FE/DFE à température ambiante ainsi que sur la transition de Curie (T_C et ΔH_C) pour trois compositions.

Tout d'abord, les spectres WAXS à 25 °C des échantillons Copo20-Pol, Copo30-Pol et Copo45-Pol sont représentés sur la **Figure III-8**. Une diminution de la proportion de la phase DFE au profit de la phase FE est bien observée dans tous les films recuits et polarisés par rapport aux films seulement recuits. Plus aucune phase DFE n'est présente dans le film Copo20-Pol. Une faible proportion (~10 %) subsiste dans l'échantillon Copo30-Pol alors que le film Copo45-Pol comporte encore près de 40 % de phase DFE. En bref, dans les films à faible taux en TrFE, la quasi-totalité de la phase DFE transite en phase FE lors de l'étape de polarisation alors qu'à plus fort taux en TrFE, la proportion résiduelle de phase DFE reste encore conséquente. Deux explications sont envisageables : soit le champ électrique appliqué n'est pas assez grand pour basculer toutes les conformations *gauche* en conformations *trans*, soit certaines conformations *trans* induites sous champ électrique rebasculent en conformations *gauche* lorsque le champ électrique est coupé. Pour le copolymère Copo45-Pol, la fraction de phase DFE qui subsiste après polarisation est la même que la fraction de phase DFE' obtenue directement en voie solvant. Nous pouvons donc considérer que la phase à défauts DFE' qui cristallise lors de l'évaporation du solvant est non polarisable et subsiste après polarisation alors que

la phase DFE qui apparaît au cours du recuit au-dessus de T_c est, elle, polarisable comme observé pour les faibles teneurs en TrFE dans ce chapitre et dans le **Chapitre II**.

Enfin, il est aussi important de remarquer que l'intensité des pics secondaires est plus importante après polarisation, notamment pour le film Copo45-Pol. Cela traduit d'une part un accroissement de la proportion de phase FE et d'autre part une augmentation de l'ordre intra-chaîne via un agrandissement des domaines où les dipôles sont alignés et en interaction.

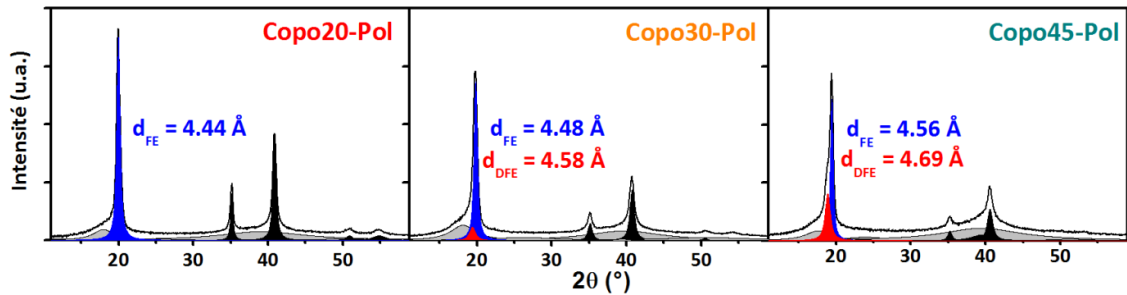


Figure III-8 : Spectres WAXS à 25 °C de films recuits et polarisés de copolymères poly(VDF-co-TrFE) comportant 20, 30 et 45 % mol de TrFE. Les spectres sont décomposés en pics larges amorphes (gris) et pics fins cristallins (bleu, rouge et noir).

L'impact du champ électrique sur la transition de Curie peut être étudié en analysant les thermogrammes DSC des films recuits et polarisés représentés sur la **Figure III-9**.

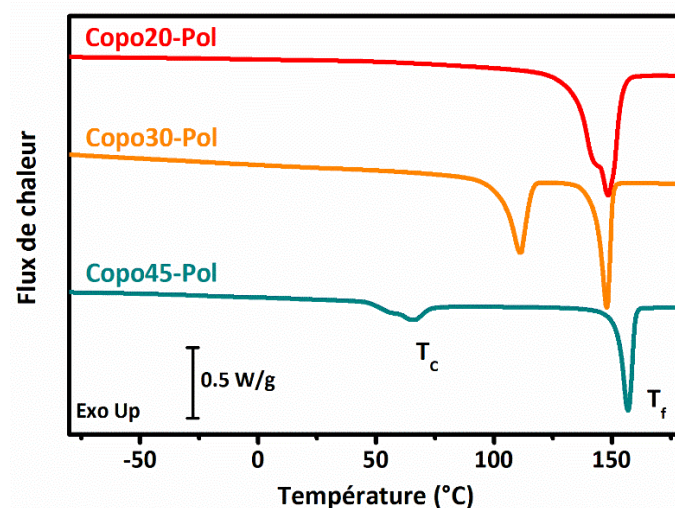


Figure III-9 : Thermogrammes DSC (1^{er} chauffage à 10 °C/min) d'échantillons recuits et polarisés de copolymères comportant 20, 30 et 45 % mol de TrFE.

Pour les trois compositions, T_c et ΔH_c ont augmenté par rapport aux films seulement recuits. Pour le film Copo20-Pol, le pic de Curie est même quasiment confondu avec le pic de fusion. Cette légère augmentation de T_c peut s'expliquer par une augmentation de la longueur de cohérence des

domaines de dipôles alignés tout-*trans* dans les cristaux FE. L'augmentation de ΔH_c peut, quant à elle, s'expliquer par la plus grande proportion de phase FE. En effet, une certaine proportion de phase DFE qui n'a pas de signature en DSC s'est transformée en phase FE qui, elle, est visible par DSC. Par contre, l'endotherme de fusion n'est pas impactée par la polarisation car ni la quantité, ni la taille des cristaux PE ne sont modifiées sous champ électrique.

En définitive, les conclusions tirées dans le **Chapitre II** peuvent s'appliquer aux copolymères à bas taux en TrFE (entre 20 et 30 % mol) à savoir une cristallisation de phase FE en voie solvant, une cristallisation supplémentaire de cristaux PE lors du recuit dont une partie transite en phase DFE au refroidissement et une quasi-disparition de la phase DFE au profit de la phase FE lors de l'étape de polarisation. Par contre, pour les copolymères à plus haut taux en TrFE (entre 35 et 50 % mol), l'évolution cristalline pendant la mise en forme est différente, à savoir qu'une proportion de phase à défauts, DFE', cristallise déjà lors de l'évaporation du solvant. Au cours du recuit, comme pour les faibles teneurs en TrFE, une phase DFE est formée, avec des paramètres de maille similaires à la phase DFE'. Lors de l'étape de polarisation, seule la phase DFE est polarisable et se transforme en phase FE. Il subsiste donc une proportion de phase DFE' qui coexiste avec la phase FE dans les films recuits et polarisés. L'influence de ces phases cristallines et de leurs transitions associées sur les propriétés mécaniques, diélectriques et électro-actives des films de copolymères poly(VDF-co-TrFE) va être décrite dans la seconde partie de ce chapitre.

III. Lien structure cristalline - propriétés d'usage

Une parfaite connaissance des propriétés mécaniques, diélectriques et électro-actives des films de copolymères poly(VDF-co-TrFE) s'avère nécessaire pour leur développement dans le domaine de l'électronique organique imprimée. Cependant, peu de données sur des films obtenus par voie solvant sont disponibles dans la littérature. Dans cette partie, notre objectif est de corréler les évolutions de grandeurs macroscopiques pertinentes pour les applications (module mécanique, constante diélectrique, polarisation rémanente) aux évolutions structurales précédemment observées afin de comprendre le lien entre la structure cristalline et les propriétés applicatives.

III.1. Propriétés mécaniques

Une méthode simple et efficace de sonder les propriétés mécaniques d'un film fin de polymère est de faire de la DMA. Le suivi de l'évolution du module mécanique de conservation E' avec la température dans les polymères semi-cristallins permet notamment de visualiser des transitions comme la transition vitreuse ou la fusion. Dans notre cas, la présence des transitions de phase FE-PE et DFE-PE complexifie l'interprétation des évolutions mécaniques enregistrées dans les films recuits de copolymères poly(VDF-co-TrFE) et rapportées sur la **Figure III-10** (E' et $\tan \delta$).

A très basse température, autour de $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$, les mouvements moléculaires dans la phase cristalline comme dans la phase amorphe sont très ralentis. La valeur du module mécanique à cette température est donc indépendante de la cristallinité et de la mise en forme et ne dépend que de la composition chimique des chaînes de polymère. E' évolue avec la teneur en comonomère, de 6 GPa pour le film avec 20 % mol de TrFE à 1.5 GPa pour celui comportant 50 % mol de TrFE. Cette diminution de module peut être attribuée au taux croissant de TrFE le long des chaînes. Lorsque la température augmente, un plateau de module suivi d'une première chute de E' vers $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ sont observés pour tous les échantillons. Il s'agit de la transition vitreuse qui correspond à l'augmentation de la mobilité des segments de chaîne dans la phase amorphe. La T_g se visualise aussi par un pic dans l'évolution du signal de $\tan \delta$. L'intensité de ce pic est constante avec le taux de TrFE, signe que la quantité de phase amorphe dans les différents films de copolymères recuits évolue très peu avec la composition. Par contre, le très léger décalage de la T_g vers les hautes températures (-25 vers $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) pour les films Copo45-R et Copo50-R peut être relié à l'augmentation de la densité de la phase amorphe (plus grande proportion d'unités TrFE légèrement plus encombrées que les unités VDF) qui ralentit l'apparition de la mobilité des chaînes amorphes.

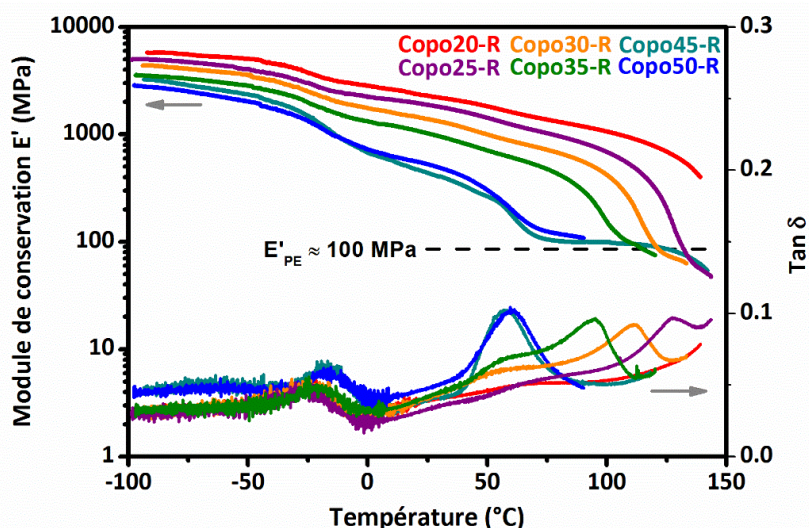


Figure III-10 : Evolution thermique du module de conservation E' et du facteur de perte $\tan \delta$ (chauffage à 3 °C/min à 1 Hz) pour des films recuits de copolymères de différentes compositions.

Après la T_g , l'évolution du module dépend très fortement de la composition. Cependant, pour tous les échantillons, un deuxième plateau de E' est atteint. La légère diminution du module au plateau avec la température s'explique par l'expansion thermique des phases FE et DFE. Pour les compositions intermédiaires (25, 30 et 35 % mol TrFE), une seconde chute de module se produit dans une gamme étroite de températures dépendante de la composition. Cette perte brutale de résistance mécanique du film de copolymère s'explique simplement par la transition de Curie. La phase FE, dense et ordonnée, transite vers la phase PE, moins dense et plus désordonnée. Un pic étroit de relaxation cristalline, correspondant au basculement concerté de conformations *trans* en conformations gauche dans les cristaux FE, est aussi visible sur la courbe de $\tan \delta$ à T_C . L'accroissement de mobilité des chaînes entre les cristaux et la phase amorphe doit aussi jouer dans le ramollissement du film de polymère. Les valeurs de T_C mesurées en DMA et en DSC sont comparables.

Après T_C , un troisième plateau de module est atteint vers 100 MPa, seule la phase PE est alors présente. Enfin, une dernière chute non représentée sur la **Figure III-10** correspond à la fusion des cristaux PE vers 150 °C. Pour le film Copo20-R, un unique début de chute est visible vers 130-140 °C car T_C et T_f sont très proches dans cet échantillon recuit.

Pour les hautes teneurs en TrFE (45 et 50 % mol), la chute de E' vers 50 °C ainsi que le pic de $\tan \delta$ associé sont larges. Cette évolution du comportement est associée au fait que les phases DFE et DFE' sont maintenant majoritaires dans ces échantillons recuits. Dans le **Chapitre II**, nous avons bien montré que la transition de symétrie de la phase DFE orthorhombique vers la phase PE hexagonale

se produisait sur une large gamme de températures et correspondait à un basculement progressif de conformations *trans* en conformations *gauche*. Le large pic de relaxation est donc majoritairement associé à cette transition de phase continue DFE-PE. Il est intéressant de noter qu'un pic moins intense mais situé à la même position est déjà présent sur les courbes de $\tan \delta$ des films Copo35-R et Copo30-R qui contiennent une plus faible proportion de phase DFE.

Un module au plateau de 100 MPa est atteint vers 70-80 °C et reste stable jusqu'à la chute finale de E' à T_f . Cette valeur constante de module au plateau quelque soit la composition est un résultat remarquable car c'est une preuve de plus que la quantité de phase PE n'évolue pas avec le taux de TrFE. Il ne dépend pas non plus du rapport de phases FE/DFE dans le film de copolymère. Cette observation se corrèle bien avec l'absence d'évolution de l'intensité du pic de $\tan \delta$ à T_g (quantité de phase amorphe constante) et avec la faible évolution de ΔH_f en DSC.

En définitive, les propriétés mécaniques de ces matériaux en température sont principalement dépendantes de deux paramètres : la composition molaire en VDF/TrFE et le rapport FE/DFE. Or, dans la première partie, nous avons vu qu'à composition donnée la mise en forme impacte fortement le rapport de phases FE/DFE/DFE'. Une évolution des courbes DMA avec les étapes de recuit et de polarisation est donc attendue. Et en effet, c'est ce qu'on peut visualiser sur la **Figure III-11** pour l'échantillon Copo30-R. La cristallisation dans la phase PE lors du 1^{er} chauffage d'un film SC se caractérise par une augmentation du module entre 100 et 130 °C (flèche noire). L'effet de la polarisation se traduit par un module au plateau plus grand (proportion de phase FE plus importante) et une chute de module à plus haute température (T_c décalée vers les hautes températures) pour le film Copo30-Pol par rapport au film Copo30-R.

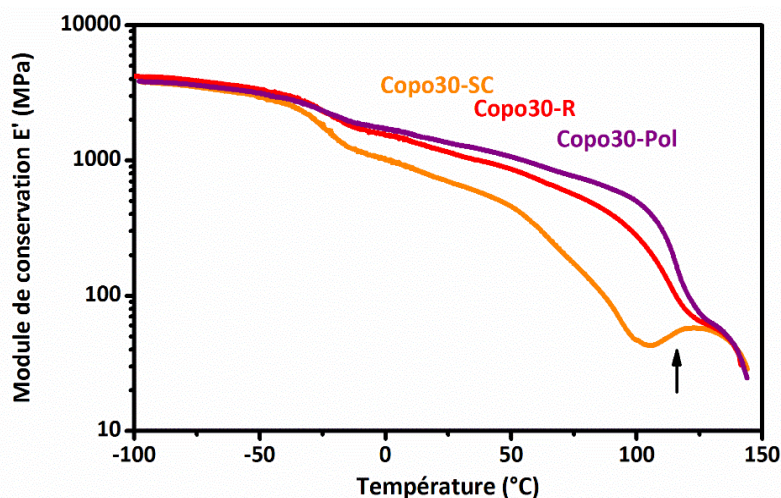


Figure III-11 : Evolution thermique du module de conservation E' (chauffage à 3 °C/min à 1 Hz) pour différents échantillons de films Copo30 à différentes étapes de mise en forme.

III.2. Propriétés diélectriques

De manière générale, les matériaux ferroélectriques sont connus pour présenter des propriétés diélectriques remarquables. En effet, comme déjà décrit dans la **Section III.3** du **Chapitre I**, la transition de Curie dans les polymères se caractérise par un maximum de constante diélectrique ϵ' indépendant de la fréquence. Par conséquent, la spectroscopie diélectrique est une bonne technique pour visualiser les évolutions de T_c avec la composition du copolymère. Les évolutions de ϵ' lors d'un chauffage pour les films recuits de copolymères sont tracées sur la **Figure III-12**. Trois points importants sont à noter. Le premier point est qu'à -50 °C, en-dessous de T_g , tous les films ont une constante diélectrique équivalente autour de 5. La deuxième constatation est que la valeur de ϵ' à 25 °C augmente avec la teneur en TrFE. Enfin le troisième point est que le maximum de constante diélectrique s'élargit et se décale vers les basses températures lorsque le taux de TrFE augmente.

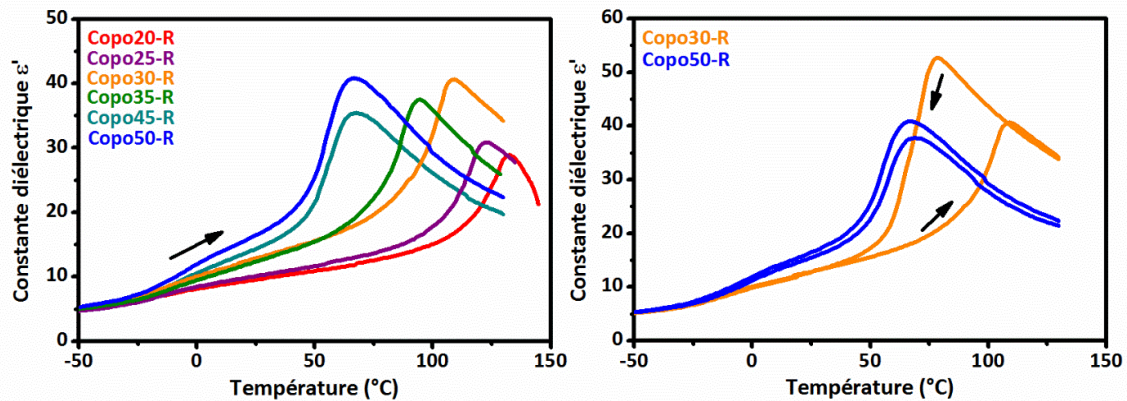


Figure III-12 : Evolution thermique de la constante diélectrique ϵ' (chauffage à 3°C/min) pour des films recuits de copolymères de différentes compositions.

A basse température, il y a peu de mobilité dipolaire que ce soit dans la phase amorphe ou dans la phase cristalline, ce qui explique la similitude entre tous les échantillons. Après T_g , la réponse diélectrique provient d'une part des mouvements dipolaires dans la phase amorphe mais aussi de ceux dans la partie cristalline. Les différences de ϵ' au voisinage de l'ambiante en fonction de la composition peuvent donc provenir des changements au niveau des cristaux ou de la phase amorphe. Les mouvements des dipôles dans la phase FE tout-*trans* ($d_{110} \sim d_{200} \sim 4.4\text{-}4.5 \text{ \AA}$) sont plus limités que ceux des phases DFE/DFE' sous champ électrique en raison de la présence de conformations *gauche* dans ces dernières qui conduisent à des distances inter-planaires plus grandes ($d_{110} \sim d_{200} \sim 4.6\text{-}4.7 \text{ \AA}$). Par conséquent, l'évolution du rapport de phases FE/DFE/DFE' avec la composition peut expliquer une partie des variations de ϵ' observées car les films recuits contenant une majorité de phases DFE/DFE' sont ceux qui ont le plus grand ϵ' . Les changements de mobilité et

de densité de la phase amorphe avec la composition peuvent aussi impacter la réponse diélectrique de la phase amorphe. Enfin, le décalage du maximum de ϵ' vers les basses températures suit la même tendance que l'évolution de l'endotherme de Curie en DSC et de la chute de E' en DMA, alors que l'élargissement du pic caractérise la prédominance de la phase DFE qui transite de manière continue sur une large gamme en températures. Après le maximum, le comportement de ϵ' est similaire pour tous les films, à savoir une décroissance caractéristique de la loi de Curie-Weiss dans la phase PE.

Le suivi de ϵ' lors d'un cycle chauffage-refroidissement peut aussi être une technique pour quantifier ΔT_C . Les mêmes conclusions que celles tirées à partir des résultats de DSC s'imposent, à savoir une disparition de l'hystérésis dans les films de copolymères à haut taux en TrFE comportant une majorité de phases DFE et DFE' (Figure III-11).

En définitive, les évolutions de ϵ' en fonction de la composition peuvent parfaitement être expliquées par les phases FE, DFE et DFE' et leurs transitions associées vers la phase PE.

III.3. Propriétés électro-actives

L'intérêt principal des copolymères poly(VDF-co-TrFE) réside dans leurs propriétés ferroélectriques, piézoélectriques et pyroélectriques. Cependant le lien entre la composition, les phases cristallines et les propriétés électro-actives des films n'a jamais été discuté dans la littérature. Dans le cadre de notre étude, seules les propriétés ferroélectriques ont été investiguées expérimentalement.

Les cycles D-E des films recuits et polarisés de copolymères sont représentés sur la Figure III-13. Deux principales conclusions peuvent être faites : la diminution de la polarisation rémanente P_r et le peu d'évolution du champ coercitif E_c , sauf pour le film Copo50-Pol, lorsque le taux de TrFE augmente. Dans ces films recuits et polarisés, P_r est dépendant de la composition, de la cristallinité mais aussi des proportions des phases FE et DFE' (phase à défauts non polarisable). En effet, vu qu'une unité TrFE possède un moment dipolaire plus faible que celui d'une unité VDF, l'augmentation du taux de TrFE dans le copolymère réduit la polarisation de la phase cristalline. D'autre part, les conformations tout-*trans* de la phase FE engendrent un ordre dipolaire à longue distance qui maximise la polarisation macroscopique de ces cristaux FE contrairement au léger désordre (conformations *gauche*) de la phase DFE qui limite l'extension des domaines d'interactions dipôle-dipôle et par conséquent la polarisation des cristaux DFE. En bref, l'unité TrFE d'une part avec son moment dipolaire réduit et d'autre part par sa capacité à engendrer des conformations *gauche*,

non polarisables, dans la phase DFE' est responsable de la chute de P_r dans les copolymères à haut taux en TrFE.

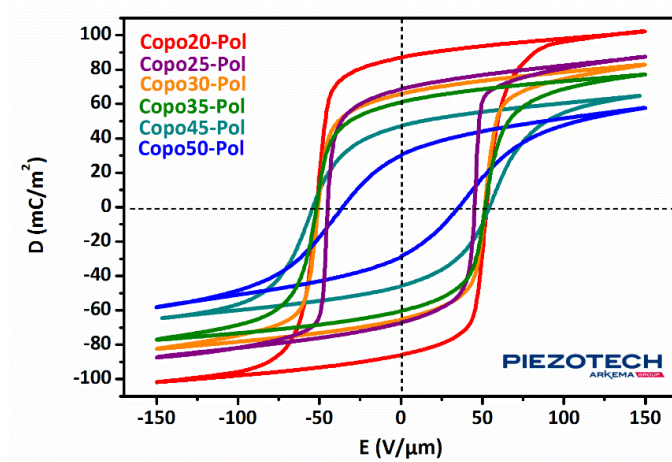


Figure III-13 : Cycles bipolaires D-E (jusqu'à 150 V/μm) des films de copolymères de différentes compositions recuits et polarisés par Piezotech.

La valeur de E_c , quant à elle, est quasi-indépendante de la composition (50-60 V/μm) sauf pour l'échantillon Copo50-Pol où celle-ci est inférieure (40 V/μm). L'origine de cette légère baisse peut s'expliquer par la proportion importante de phase DFE'.

Nous venons de montrer que l'augmentation du taux de TrFE induit la réduction des propriétés ferroélectriques caractérisées notamment par la diminution du P_r . Qu'en est-il pour les propriétés piézoélectriques et pyroélectriques ? Comme présenté dans la **Section III** du **Chapitre I**, l'évolution du coefficient piézoélectrique d_{33} est fortement corrélée à l'évolution du P_r dans les copolymères. Par conséquent, ce sont les copolymères avec un faible taux en TrFE type 80/20 ou 75/25, comportant que de la phase FE, qui vont présenter les meilleures propriétés piézoélectriques avec $d_{33} \sim -30$ pC/N. Au contraire, les propriétés pyroélectriques sont connues pour être meilleures dans les copolymères à fort taux en TrFE type 50/50 ou 55/45 avec $p_3 \sim -30$ μC/m²/K. Cette tendance n'est pas expliquée dans la littérature. La pyroélectricité est associée à l'évolution réversible de la polarisation avec la température d'un échantillon préalablement polarisé. La variation de la polarisation peut-être en partie liée à la dilatation du matériau : domaines cristallins et phase amorphe. C'est probablement la présence en quantité importante de la phase DFE' qui est à l'origine de ces meilleures propriétés pyroélectriques. En définitive, les propriétés électro-actives des copolymères dépendent fortement de la composition. Une composition à faible teneur en TrFE sera donc privilégiée pour obtenir de bonnes propriétés ferroélectriques et piézoélectriques alors que les propriétés pyroélectriques sont meilleures pour les compositions à haute teneur en TrFE.

Conclusion

Une étude structurale lors de la mise en forme de films fins a tout d'abord été menée sur une large gamme de copolymères poly(VDF-co-TrFE) (entre 80/20 et 50/50 % mol) afin d'étendre les conclusions tirées dans le **Chapitre II** pour une seule composition (72/28 % mol).

Les étapes de mise en forme du film (cristallisation en voie solvant, recuit, polarisation) influencent fortement la cristallinité et les proportions des phases FE, DFE et DFE' et cela pour toutes les compositions. Après évaporation du solvant, la phase FE est observée pour toutes les compositions. Une seconde phase à défauts, nommé DFE', cristallise dans les films avec de fortes teneurs en TrFE. L'étape de recuit favorise l'incorporation de conformations *gauche* irréversibles dans les cristaux (cristallisation de cristaux PE au premier chauffage), ce qui conduit à la création de la phase DFE. L'étape de polarisation favorise la transition de la phase DFE en phase FE par la transformation de conformations *gauche* en conformations *trans*. La phase DFE', toujours présente dans les films recuits et polarisés comportant des hautes teneurs en TrFE, ne serait pas polarisable. Les distances inter-chaîne dans les cristaux FE et DFE/DFE' augmentent avec le taux de TrFE. De plus, la proportion de phase DFE/DFE' croît avec le taux de TrFE car ce comonomère encombré favoriserait les conformations *gauche* au détriment des conformations *trans*. La présence des différentes phases FE, DFE et DFE' est résumé pour les différentes compositions et mises en forme sur la **Figure III-14**.

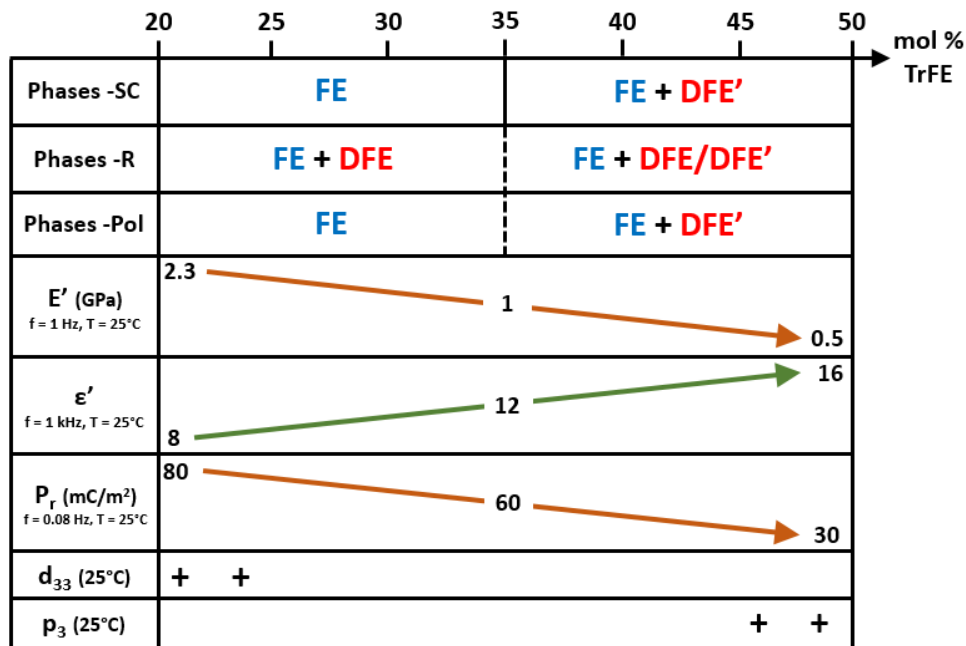


Figure III-14 : Evolutions de la structure cristalline lors de la mise en forme, et des propriétés macroscopiques (E' , ϵ' , P_r , d_{33} , p_3) à 25 °C des films recuit de copolymères poly(VDF-co-TrFE) en fonction de la teneur en TrFE.

Nous avons aussi montré dans le chapitre précédent que les mécanismes moléculaires liés aux transitions des phases FE ou DFE vers la phase PE sont différents : basculement concerté à T_C de conformations *trans* en *gauche* le long des chaînes pour la phase FE (1^{er} ordre discontinue), par opposition à une transformation progressive de conformations *trans* en *gauche* pour la phase DFE. Dans ce chapitre, nous avons ainsi étudié les propriétés mécaniques et diélectriques des copolymères et observé que celles-ci dépendaient du type de phase cristallisée et de son mode de transition.

Au niveau mécanique, l'évolution du module se fait brutalement au moment de la transition de Curie pour les films de copolymères à bas taux en TrFE (entre 20 et 35 % mol) car la phase FE est majoritaire, alors que l'évolution du module se fait progressivement sur une gamme de températures élargie pour les films à haut taux en TrFE (entre 35 et 50 % mol) car ce sont les phases DFE et DFE' qui sont majoritaires dans ce cas-là. Un comportement similaire est observé au niveau diélectrique. Le maximum de ϵ' est étroit au niveau de T_C pour les films entre 20 et 35 % mol de TrFE alors qu'il est élargi et se situe à plus basse température pour les films entre 35 et 50 % mol de TrFE. En bref, l'évolution thermique de E' et de ϵ' dans les copolymères est pilotée par les proportions des phases FE, DFE et DFE' et de leurs transitions associées (**Figure III-13**).

Enfin, les propriétés électro-actives des copolymères sont aussi intimement reliées à leur structure cristalline. Nous avons montré que les propriétés ferroélectriques, notamment P_r , sont meilleures dans les copolymères avec peu de TrFE en raison de la prédominance de la phase FE pour ces compositions. Les propriétés piézoélectriques suivent aussi cette tendance générale alors que l'évolution des propriétés pyroélectriques se fait dans le sens opposé (**Figure III-13**). La présence d'une proportion non négligeable de phase DFE', phase cristalline à défauts non polarisable, dans les copolymères avec 45 ou 50 mol % de TrFE semble être à l'origine de ces meilleures propriétés pyroélectriques.

Finalement, nous avons parfaitement réussi à expliquer et à relier l'évolution de la structure cristalline et des propriétés d'usage (mécaniques, diélectriques et électro-actives) avec le taux de TrFE et la mise en forme dans les copolymères poly(VDF-co-TrFE). La parfaite connaissance de ces relations mise en forme-structure-propriétés est nécessaire pour accompagner la conception et le développement de dispositifs électro-actifs, plus particulièrement dans le domaine de l'électronique organique imprimée, où la mise en forme par voie solvant est privilégiée.

Références

- (1) Lovinger, A. J. *Science* **1983**, 220, 1115-1121.
- (2) Tashiro, K.; Kobayashi, M. *Phase transitions* **1989**, 18, 213-246.
- (3) Yagi, T.; Tatemoto, M.; Sako, J. *Polym. J.* **1980**, 12, 209-223.
- (4) Bellet-Almaric, E.; Legrand, J. F. *Eur. Phys. J. B.* **1998**, 3, 225-236.

Chapitre IV

Impact de la teneur en CTFE sur les terpolymères poly(VDF-*ter*-TrFE-*ter*-CTFE)

Chapitre IV: Impact de la teneur en CTFE sur les terpolymères poly(VDF-*ter*-TrFE-*ter*-CTFE)

Introduction	139
I. Matériel et méthodes	140
I.1. Préparation des échantillons	140
I.2. Caractérisations expérimentales	141
I.2.1. WAXS	141
I.2.2. DSC	141
I.2.3. FTIR	141
I.2.4. DMA	141
I.2.5. Spectroscopie diélectrique	142
I.2.6. Cycles de polarisation	142
II. Comparaison des taux 0 et 9.7 % mol CTFE	143
II.1. Structure cristalline	143
II.2. Propriétés électro-actives	144
III. Influence de la composition : teneur en CTFE	146
III.1. Evolution de la structure cristalline	146
III.1.1. DSC	146
III.1.2. FTIR et WAXS à température ambiante	147
III.1.3. Evolution des distances inter-réticulaires	149
III.2. Evolution des propriétés macroscopiques	154
III.2.1. Propriétés mécaniques	154
III.2.2. Propriétés diélectriques	156
III.2.3. Cycles de polarisation	157
Conclusion	159
Références	161

Introduction

Les **Chapitres II et III** ont permis de mettre en évidence d'une part l'influence de la mise en forme et d'autre part l'influence du taux de comonomère sur les structures cristallines FE (ferroélectrique) et DFE (défective ferroélectrique), sur les transitions de phases ainsi que sur les propriétés d'usage (mécaniques, diélectriques et électro-actives) des copolymères poly(VDF-*co*-TrFE). Une cristallisation par voie solvant a été privilégiée pour favoriser la compréhension des mécanismes physico-chimiques mis en jeu dans les films de polymères pour des applications dans l'électronique organique imprimée. Dans ce **Chapitre IV**, nous allons maintenant étudier l'impact de l'ajout du termonomère encombré CTFE sur la structure semi-cristalline de films de terpolymères poly(VDF-*ter*-TrFE-*ter*-CTFE). Contrairement à tout ce qui a été rapporté jusqu'ici dans la littérature et succinctement décrit dans le **Chapitre I**, nous avons pour la première fois l'opportunité, grâce aux différents grades de poudres de terpolymères fournis par Piezotech, de suivre avec précision l'évolution des changements structuraux de films comportant entre 0 et 10 % mol de CTFE à rapport molaire VDF/TrFE fixé. L'importance de fixer ce rapport se justifie par l'étude de l'influence du comonomère TrFE, menée dans le **Chapitre III**. Sans cette précaution, il serait difficile de découpler les effets du comonomère TrFE et du termonomère CTFE sur la structure cristalline des films de terpolymères et les propriétés qui en résultent. La mise en forme en voie solvant est conservée d'une part pour l'intérêt des applications en électronique organique et d'autre part pour tirer parti des connaissances acquises lors de l'étude des copolymères. Enfin, comme déjà observé dans le chapitre précédent, l'évolution des propriétés mécaniques, diélectriques et électro-actives s'avère être complémentaire de l'évolution structurale pour une meilleure compréhension de ces matériaux.

Dans une première partie, nous allons décrire succinctement les compositions des terpolymères étudiés ainsi que les différentes étapes de mise en forme des films correspondants et les différentes méthodes de caractérisation. Dans un deuxième temps, les différences de structure et de comportement électro-actif entre un film recuit de copolymère et un film recuit de terpolymère à haute teneur en CTFE seront brièvement décrites. Une étude détaillée de l'évolution de la structure (WAXS, DSC, FTIR), des propriétés mécaniques (DMA), diélectriques (spectroscopie diélectrique) et électro-actives (cycles D-E) des films de terpolymères en fonction du taux de CTFE sera ensuite présentée.

I. Matériel et méthodes

I.1. Préparation des échantillons

Les terpolymères poly(VDF-*ter*-TrFE-*ter*-CTFE) sont connus pour présenter des propriétés électro-actives différentes de celles des copolymères poly(VDF-*co*-TrFE), à savoir un comportement ferroélectrique relaxeur associé à une forte électrostriction, pour un taux de CTFE autour de 7-10 % mol. Nous avons donc décidé d'étudier 8 compositions différentes qui balayent toute la gamme de terpolymères entre 0 et 9.7 % mol de CTFE. Dans la limite du possible, nous avons sélectionné des compositions avec un rapport molaire VDF/TrFE proche de 70/30 afin que les différences structurales entre les échantillons soient représentatives de l'évolution du taux de termonomère et non de l'évolution du rapport VDF/TrFE. Les compositions moyennes des poudres de polymères fournis par Piezotech-Arkema, déduite des mesures RMN, sont reportées dans le **Tableau IV-1**. Aucune étude de la microstructure de ces polymères n'a été menée pour valider leur homogénéité. Cependant, comme discuté dans la **Section IV.1** du **Chapitre I**, l'incorporation du termonomère lors de la synthèse de ces polymères à haute température et haute pression est peu contrôlée. Il faut donc considérer que la teneur molaire en CTFE présentée ici est une teneur moyenne et qu'une certaine inhomogénéité de composition existe.

Tableau IV-1 : Composition molaire des échantillons poly(VDF-*ter*-TrFE-*ter*-CTFE) (données Piezotech).

Nom échantillon	% mol VDF	% mol TrFE	% mol CTFE	Ratio VDF/TrFE
Terpo0	72	28	0	72/28
Terpo2.2	69	28.8	2.2	71/29
Terpo3.5	68.3	28.2	3.5	71/29
Terpo4.4	61	34.6	4.4	65/35
Terpo6.1	63.1	30.8	6.1	67/33
Terpo7	62	31	7	67/33
Terpo8.5	60.6	30.9	8.5	66/34
Terpo9.7	60	30.3	9.7	66/34

Des films de terpolymères d'une épaisseur moyenne de 20 à 30 μm sont obtenus par une méthode d'évaporation de solvant-casting (**Annexe I**). La T_f de chaque échantillon est évaluée par analyse de son thermogramme DSC lors d'un premier chauffage. Chaque échantillon subit alors une étape de recuit d'une durée moyenne d'une heure au pied de son pic de fusion, à savoir 10-15 $^{\circ}\text{C}$ en-

dessous de T_f . Pratiquement, la température de recuit décroît de 130-135 à 95-100 °C entre les échantillons Terpo0 et Terpo9.7. Les échantillons recuits sont nommés TerpoXX-R. Comme nous allons le voir, la durée du recuit semble avoir un très faible impact sur la structure finale des films de terpolymères.

I.2. Caractérisations expérimentales

I.2.1. WAXS

Les expériences WAXS à différentes températures (25 °C, -30 °C et 100 °C) ont été réalisées sur les films de copolymères en se servant du montage de diffraction des rayons X du Cerdatto (Arkema, Serquigny). La présentation du montage, des conditions d'enregistrement et du traitement des spectres est détaillée dans l'**Annexe III**.

I.2.2. DSC

La préparation des échantillons et l'appareillage sont similaires à ceux décrits dans le **Chapitre II**. Deux types d'expériences sont réalisées à 10 °C/min : un chauffage entre -100 et 200 °C pour visualiser les endothermes de Curie et de fusion (T_C , T_f , ΔH_C et ΔH_f) ou un chauffage de -100 °C à $T = T_f - 10$, suivi d'un refroidissement vers -100 °C, puis d'un second chauffage jusqu'à 200 °C pour mesurer ΔT_C sans avoir fondu l'échantillon.

I.2.3. FTIR

Les spectres infra-rouge sont enregistrés à 30 °C sur les films de terpolymères recuits dans la gamme de nombre d'onde 600-1500 cm^{-1} grâce à un spectromètre Bruker Tensor 37 équipé d'une cellule ATR Specac (résolution de 4 cm^{-1} et 32 scans). Une ligne de base, enregistrée à 30 °C, est soustraite sur chaque spectre en utilisant le logiciel OPUS. Chaque spectre est normalisé à 896 cm^{-1} afin de suivre l'évolution des bandes cristallines à 1285 cm^{-1} et 840 cm^{-1} (séquences de plus de trois ou quatre conformations *trans* : >TTT et >TTTT) avec la teneur en CTFE des films de terpolymères.

I.2.4. DMA

Les évolutions du module de conservation E' et du facteur de perte $\tan \delta$ lors d'un chauffage à 3 °C/min entre -100 et 140 °C sont enregistrées sur une DMA Q800 de TA Instruments en mode « tension film ». Les échantillons de films de terpolymères d'une épaisseur de 20 à 30 μm et d'une largeur de 5 mm sont soumis à une déformation maximale de 0.2 % à $f = 1$ Hz.

I.2.5. Spectroscopie diélectrique

Les conditions d'enregistrement (appareillage, méthodes) sont similaires à celles décrites dans le **Chapitre III**. Un refroidissement jusqu'à -50 °C suivi d'un chauffage à 3 °C/min sont enregistrés.

I.2.6. Cycles de polarisation

Les cycles de polarisation ont été réalisés par Piezotech selon le protocole défini en **Annexe II**.

II. Comparaison des taux 0 et 9.7 % mol CTFE

Dans un premier temps, nous allons décrire brièvement les différences de structure (DSC, WAXS, FTIR) et de comportement électro-actif (spectroscopie diélectrique et cycle D-E) qui existent entre un copolymère poly(VDF-*co*-TrFE) et un terpolymère poly(VDF-*ter*-TrFE-*ter*-CTFE) à haut taux en CTFE. La compréhension de ces cas extrêmes (ferroélectrique vs ferroélectrique relaxeur) va nous servir de base pour l'étude plus détaillée des compositions intermédiaires en CTFE dans une deuxième partie.

II.1. Structure cristalline

La **Figure IV-1** présente les thermogrammes DSC des échantillons Terpo0-R et Terpo9.7-R. Le cas du copolymère a déjà été longuement décrit dans les **Chapitres II et III**, notamment l'existence de ΔT_c . Les flèches noires montrent la réversibilité de cette transition (T_c et T_c') tant que le film n'est pas fondu (endotherme étroit en pointillés). Dans le cas du terpolymère, aucun endotherme de Curie n'est observé au chauffage ni au refroidissement. De plus, l'endotherme de fusion est plus large et se situe à plus basse température que dans le cas du copolymère.

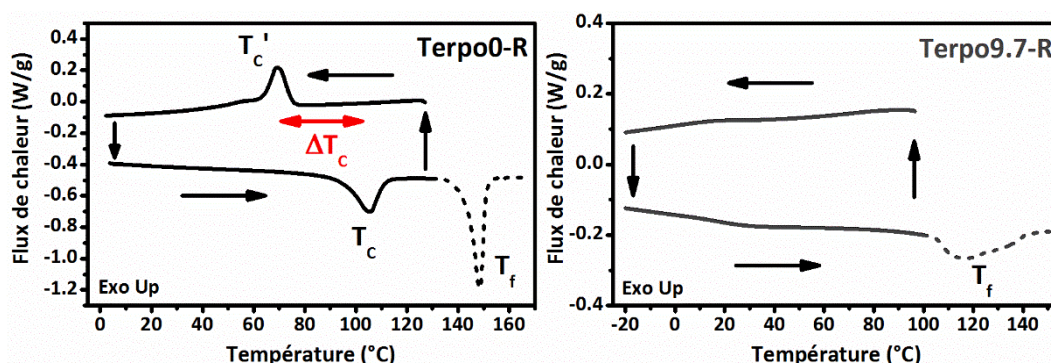


Figure IV-1 : Thermogrammes DSC (10 °C/min) au chauffage et au refroidissement des échantillons Terpo0-R et Terpo9.7-R. Les traits pleins caractérisent un cycle sans avoir fondu l'échantillon alors que les traits en pointillés représentent la fusion des échantillons.

La DSC permet de différencier facilement le terpolymère du copolymère mais cette technique nous donne peu d'informations sur les différences de structure cristalline à 25 °C contrairement aux techniques WAXS et FTIR. En effet, le spectre WAXS du terpolymère à 25 °C comporte deux différences principales par rapport à celui du copolymère : un décalage du pic cristallin principal vers les petits 2θ et une disparition des pics secondaires (**Figure IV-2**). En considérant que la symétrie orthorhombique de la maille cristalline reste la même, le décalage du pic

localisé vers 20° (plans de diffraction (110) et (200)) correspond à une augmentation de la distance inter-réticulaire et donc de la distance inter-chaîne alors que la disparition des pics vers 35 et 40° caractérise une perte d'ordre intra-chaîne dans le film de terpolymère. Une première explication à ces observations est l'incorporation d'unités encombrés CTFE dans les cristaux qui augmentent le volume occupé par une chaîne. La comparaison des spectres FTIR des deux échantillons sur la **Figure IV-2** permet d'avancer une deuxième explication. La forte diminution des bandes à 840 et 1285 cm⁻¹, caractéristiques des séquences tout-*trans*, signifie qu'un certain nombre de conformations *gauche* sont présentes dans la phase cristalline du terpolymère. Finalement, l'incorporation d'unités CTFE mais aussi l'apparition de conformations *gauche* dans les cristaux de l'échantillon Terpo9.7-R participent à l'augmentation de la distance inter-chaîne ainsi qu'à la disparition de l'ordre intra-chaîne. La phase cristalline du terpolymère est la phase RFE, décrite par Zhu *et al* dans la littérature.¹

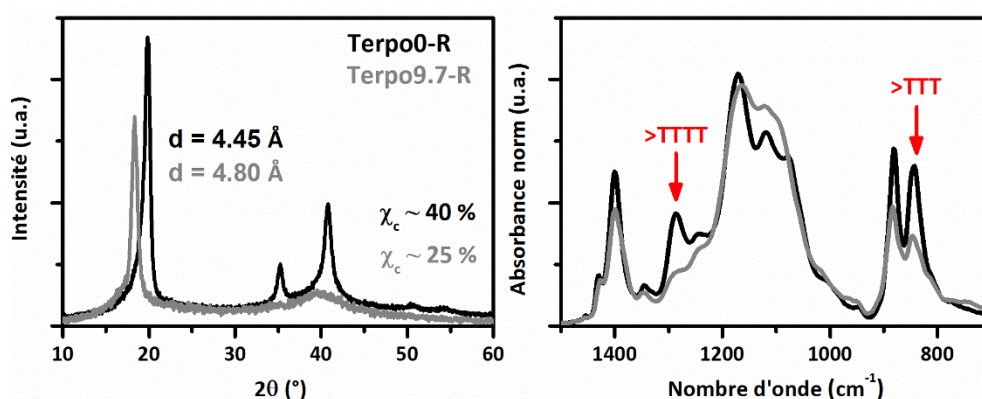


Figure IV-2 : Spectres WAXS et FTIR à 25 °C des échantillons de films recuits Terpo0-R et Terpo9.7-R.

II.2. Propriétés électro-actives

Le comportement diélectrique se révèle être aussi très différent entre le copolymère et le terpolymère. Les évolutions de ϵ' à différentes fréquences lors d'un cycle chauffage-refroidissement ([-50 °C ; 130 °C] pour Terpo0-R et [-50 °C ; 95 °C] pour Terpo9.7-R) sans fusion sont représentées sur la **Figure IV-3**. Dans le cas du copolymère, la transition de Curie se manifeste par un maximum étroit au chauffage et au refroidissement avec un ΔT_c similaire à celui observé en DSC. De plus, les positions en température des deux maxima restent fixes quel que soit la fréquence considérée, signe d'un comportement ferroélectrique. Dans le cas du terpolymère, ϵ' présente un maximum large, à plus basse température et sans hystérésis entre le chauffage et le refroidissement. De plus, la position de ce maximum se décale vers les hautes températures et son intensité diminue lorsqu'on augmente la fréquence du champ électrique. Ce comportement est caractéristique d'un matériau ferroélectrique

relaxeur.² Pour les deux échantillons, à haute température, après le maximum de ϵ' , la présence de la phase PE se manifeste par la chute progressive de ϵ' .

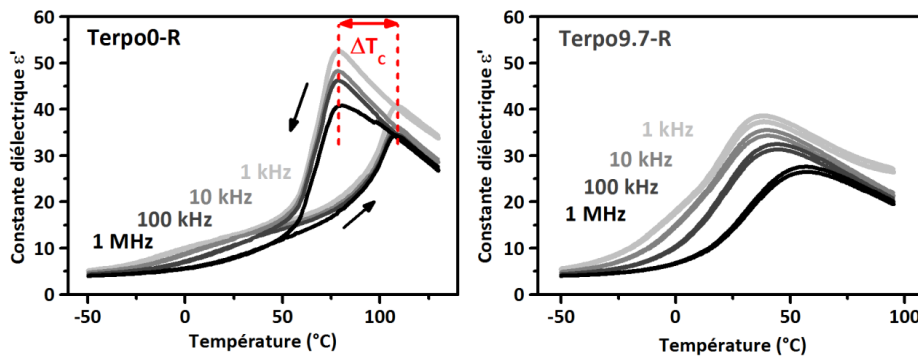


Figure IV-3 : Evolution de ϵ' à différentes fréquences (1 kHz, 10 kHz, 100 kHz et 1 MHz) lors d'un cycle chauffage-refroidissement (3°C/min) pour les échantillons Terpo0-R et Terpo9.7-R.

Enfin, les cycles d'hystérésis D-E fournis par Piezotech soulignent bien les différences de polarisation sous champ électrique entre les deux matériaux étudiés (**Figure IV-4**). Un cycle large ($P_r = 65 \text{ mC/m}^2$, $E_c = 50 \text{ V/}\mu\text{m}$ et $P_s = 85 \text{ mC/m}^2$) caractéristique d'un comportement ferroélectrique est observé pour le copolymère alors qu'un cycle étroit ($P_r = 5 \text{ mC/m}^2$, $E_c = 10 \text{ V/}\mu\text{m}$ et $P_s = 35 \text{ mC/m}^2$) caractéristique d'un comportement ferroélectrique relaxeur est observé pour le terpolymère.

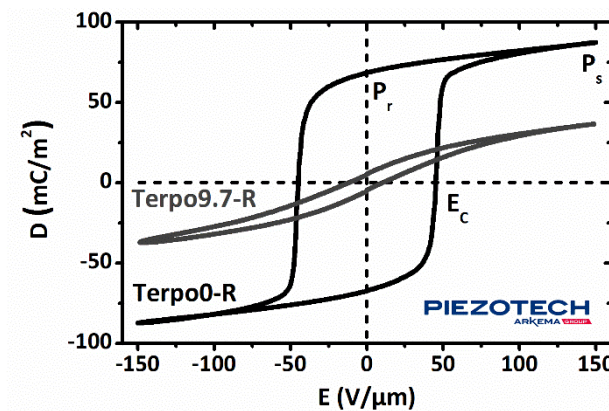


Figure IV-4 : Cycles D-E à 25 °C pour les échantillons Terpo0-R et Terpo9.7-R (données Arkema).

Cette comparaison préliminaire nous a permis d'appréhender les changements structuraux ainsi que les différences de comportement électro-actif entre un copolymère poly(VDF-*co*-TrFE) ferroélectrique et un terpolymère poly(VDF-*ter*-TrFE-*ter*-CTFE) ferroélectrique relaxeur. Dans la suite, nous allons nous intéresser aux compositions intermédiaires afin de comprendre comment s'opère la transition entre ces deux comportements : basculement à une composition précise ou coexistence dans une certaine gamme de compositions ?

III. Influence de la composition : teneur en CTFE

Dans un premier temps, nous allons étudier l'évolution de la structure des films de terpolymères par DSC, FTIR et WAXS. Dans un second temps, l'étude des propriétés mécaniques et diélectriques nous permettra de compléter les informations structurales sur l'évolution des phases cristallines en température. Enfin, toutes ces conclusions nous permettront d'expliquer l'évolution du comportement ferroélectrique de ces matériaux.

III.1. Evolution de la structure cristalline

III.1.1. DSC

Les thermogrammes DSC enregistrés lors du premier chauffage des films de terpolymères recuits sont représentés sur la **Figure IV-5**. L'endotherme caractéristique de la transition de Curie s'élargit en se décalant vers les basses températures jusqu'à disparaître pour des teneurs en CTFE voisines de 5 % mol. L'endotherme caractéristique de la fusion a un comportement en deux temps. Tout d'abord, il s'élargit en se décalant vers les basses températures pour des teneurs en CTFE comprises entre 0 et 6 % mol puis il n'évolue quasiment plus entre 6 et 10 % mol de termonomère.

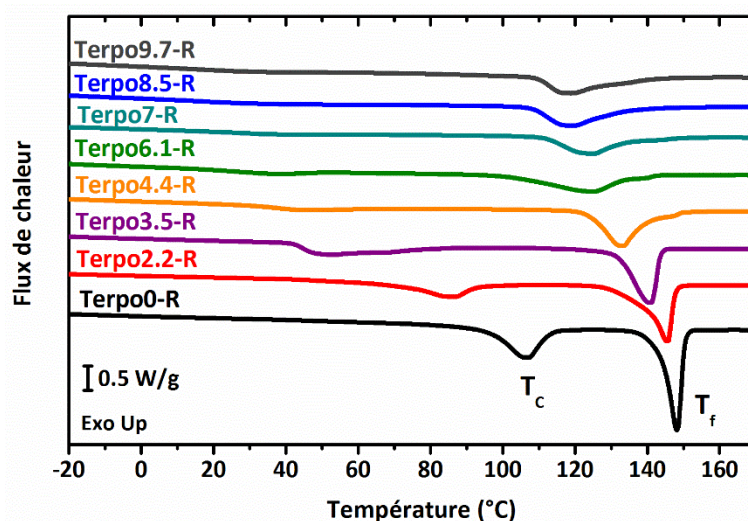


Figure IV-5 : Thermogrammes DSC (1^{er} chauffage à 10 °C/min) des films recuits de terpolymères.

L'évolution des enthalpies correspondantes (ΔH_c et ΔH_f) est corrélée à l'évolution de T_c et T_f (**Figure IV-6**). ΔH_c et ΔH_f décroissent linéairement entre 0 et 5 % mol de CTFE. Au-delà, il n'y a plus de transition de Curie alors que ΔH_f se stabilise autour de 15-17 J/g. Dans les copolymères poly(VDF-co-TrFE), nous avons montré que ΔH_c pouvait être relié au taux de phase FE alors que ΔH_f caractérisait le

taux de phase PE. Ces résultats suggèrent donc une disparition progressive de la phase FE au profit de la phase RFE décrite précédemment qui elle n'a pas de signature en DSC. En ce qui concerne l'évolution du taux de phase PE, il est difficile de tirer des conclusions juste à partir des résultats DSC car l'incorporation de CTFE dans la phase PE est à l'origine de la légère diminution de T_f mais qu'en est-il du ΔH_f^0 ? La chute de ΔH_f peut soit refléter la diminution du taux de phase PE, soit la diminution de ΔH_f^0 si l'on considère que la phase PE est modifiée par l'incorporation de CTFE. Il s'agit probablement d'une combinaison de ces deux effets. La comparaison de la cristallinité WAXS de la phase PE à haute température entre un échantillon de copolymère et un échantillon de terpolymère sera faite plus loin dans ce chapitre.

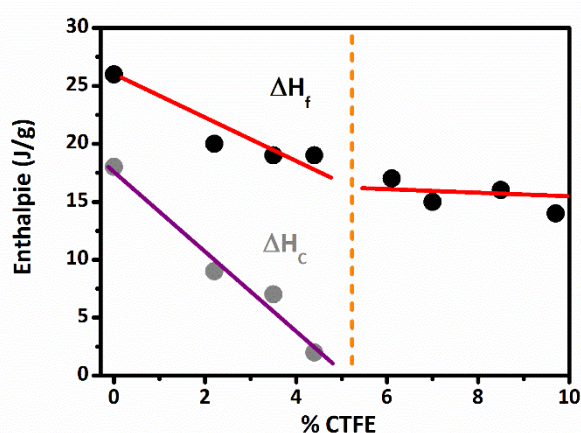


Figure IV-6 : Evolution des enthalpies mesurées par DSC (ΔH_c et ΔH_f) en fonction du taux molaire de CTFE

III.1.2. FTIR et WAXS à température ambiante

Les résultats obtenus par FTIR présentés sur la Figure IV-7 peuvent être mis en perspective avec les conclusions tirées des expériences DSC. En effet, les intensités des bandes IR caractéristiques des enchaînements de conformations *trans* évoluent aussi en deux temps lorsque le taux de CTFE augmente. Elles diminuent pour des teneurs comprises entre 0 et 6 % mol de CTFE puis se stabilisent au-delà de 6 % mol de termonomère. La phase FE tout-*trans* disparaît au profit d'une phase comportant une certaine proportion de conformations *gauche*.

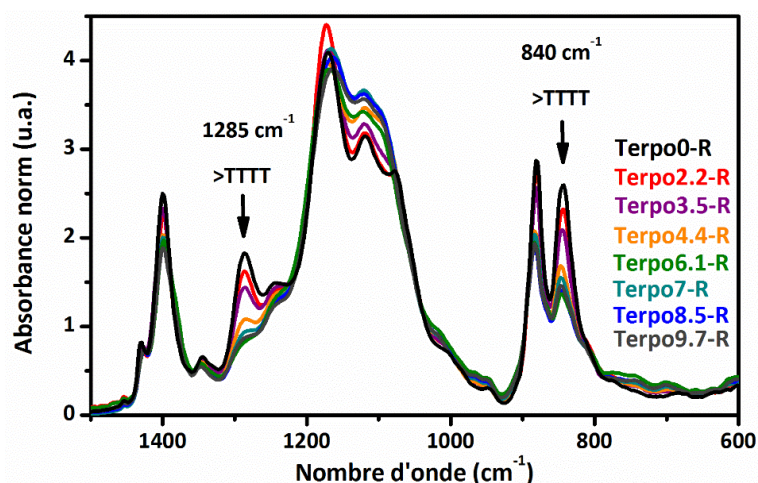


Figure IV-7 : Spectres FTIR des films recuits de terpolymères à 30 °C.

Les expériences de DSC et FTIR sont en faveur d'une disparition progressive de la phase FE pour des teneurs en CTFE comprises entre 0 et 5-6 % mol suivi d'une très faible évolution d'une structure cristalline comportant des conformations *gauche*, probablement la phase RFE, au-delà de 6 % mol. L'étude WAXS à 25 °C des films recuits de terpolymères va nous permettre de confirmer ou de démentir ces premières observations. Les spectres WAXS, enregistrés dans la gamme angulaire [10°, 60°], pour les compositions intermédiaires (2.2, 3.5 et 4.4 % mol CTFE) sont visibles sur la **Figure IV-8**. La décomposition en pics larges amorphes et pics fins cristallins nous permet d'une part de déterminer le rapport des différents pics cristallins, notamment pour le pic double vers $2\theta \sim 20^\circ$, et d'autre part d'estimer une cristallinité globale. Pour les trois échantillons, le pic cristallin principal est large et dissymétrique. Comme pour les échantillons de copolymère du **Chapitre III** avec les phases FE et DFE, il s'avère nécessaire de décomposer ce pic en deux pics cristallins distincts (vert et mauve). Les distances inter-réticulaires associées à ces pics augmentent avec le taux de CTFE : 4.62 à 4.73 Å pour le premier et 4.49 à 4.64 Å pour le second pic avec une évolution de leur rapport respectif de 50/50 à 80/20. De plus, les deux autres pics, plutôt caractéristiques de l'ordre intra-chaîne (35 et 40°), sont encore présents dans les films Terpo2.2-R et Terpo3.5-R alors qu'un seul pic élargi subsiste dans le film Terpo4.4-R. Cette évolution est la signature d'une perte progressive de l'ordre intra-chaîne, comme déjà observé avec la disparition des enchaînements de conformations *trans* en FTIR. Enfin, la cristallinité de l'ordre de 40 % dans l'échantillon Terpo0-R chute pour les compositions intermédiaires autour de 30 % avec une faible évolution entre 2.2 et 4.4 % mol de CTFE (de 31 à 27 %).

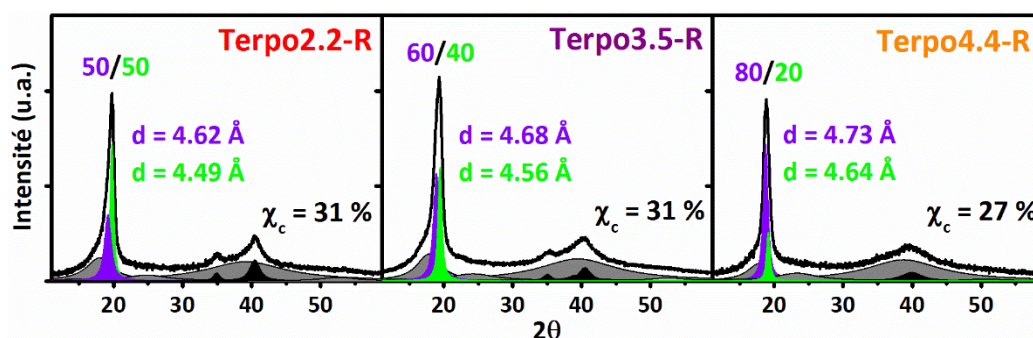


Figure IV-8 : Spectres WAXS à 25 °C des échantillons de films recuits Terpo2.2-R, Terpo3.5-R et Terpo4.4-R décomposés en pics cristallins (mauve, vert et noir) et amorphes (gris).

Les spectres WAXS des films Terpo6.1-R, Terpo7-R et Terpo8.5-R, enregistrés dans les mêmes conditions que précédemment et visibles sur la **Figure IV-9**, sont tous les trois assez similaires. Le pic à 20° est plus étroit et symétrique que ceux observés sur la **Figure IV-8** donc nous pouvons le décomposer en un seul pic cristallin (mauve). La distance inter-réticulaire associée à ce pic évolue très peu entre 6.1 et 8.5 % mol de CTFE (4.77 à 4.80 Å) tout comme la cristallinité qui passe seulement de 27 à 23 %. Un pic cristallin assez large est observé vers 40°. Nous retrouvons des spectres similaires au film Terpo9.7-R décrit précédemment, ainsi que les traits caractéristiques de la phase RFE.

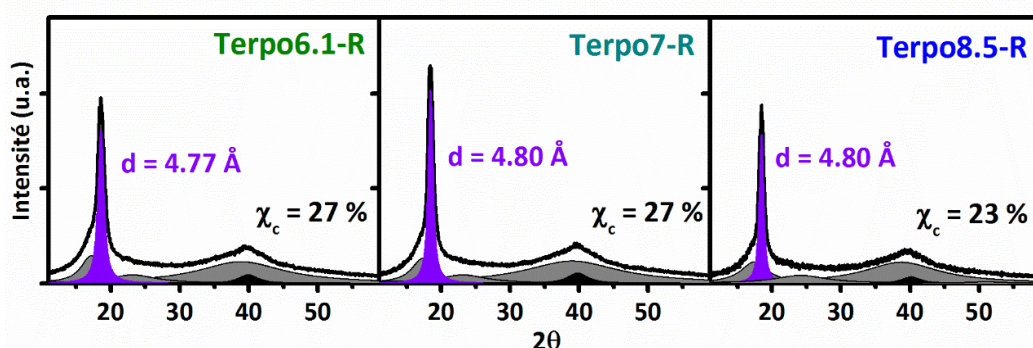


Figure IV-9 : Spectres WAXS à 25 °C des échantillons de films recuits Terpo6.1-R, Terpo7-R et Terpo8.5-R, décomposés en pics cristallins (mauve et noir) et amorphes (gris).

III.1.3. Evolution des distances inter-réticulaires

L'évolution des distances inter-réticulaires déduites des positions des pics cristallins vers $2\theta \sim 20^\circ$ en fonction du taux de CTFE est présentée sur la **Figure IV-10**. Les rapports d'intensités intégrées des pics sont précisés lorsque les spectres WAXS des films de terpolymères nécessitent une décomposition en deux pics cristallins. Le copolymère poly(VDF-*co*-TrFE) comporte deux pics cristallins caractéristiques des phases FE et DFE. Lorsque le taux de CTFE augmente, deux pics cristallins sont toujours observés avec une augmentation continue des distances inter-réticulaires. La

fraction de phase cristalline, associée au pic mauve (grande distance inter-réticulaire) augmente avec le taux de CTFE. Elle passe de 0.3 à 0.8 pour des teneurs comprises entre 0 et 4.4 % mol de CTFE. Au-delà de cette composition, seule cette phase est présente avec sa distance inter-réticulaire qui n'évolue quasiment plus entre 6 et 10 % mol de termonomère.

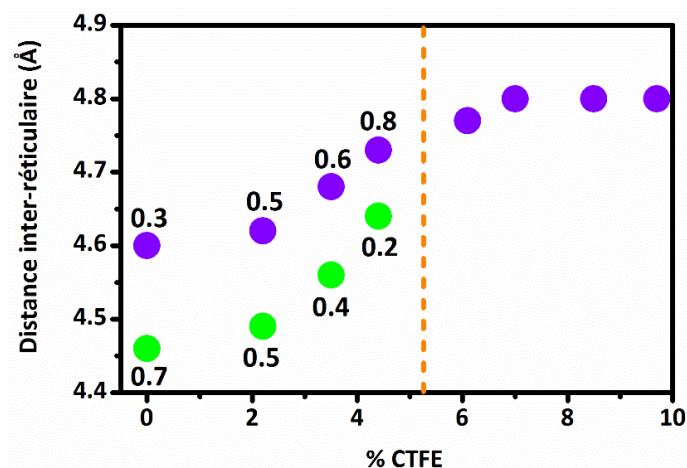


Figure IV-10 : Evolution des distances inter-réticulaires associées aux pics vers $2\theta \sim 20^\circ$ avec le taux molaire de CTFE. Les valeurs reportées au niveau des points correspondent aux rapports d'intensités intégrées des pics.

L'incorporation de CTFE dans la maille cristalline permet d'expliquer l'augmentation de la distance inter-réticulaire et donc l'augmentation de la distance inter-chaîne (paramètres de maille a et b) dans les cristaux, mais cela n'explique pas la présence de deux phases cristallines dans les films avec une composition intermédiaire en CTFE (2.2, 3.5 et 4.4 % mol CTFE).

Les augmentations des distances inter-réticulaires associés aux deux phases cristallines (mauve et verte) sont du même ordre de grandeur. Cela signifie bien qu'elles incorporent un taux de CTFE équivalent et que la différence entre ces phases ne correspond pas à une différence de composition. Par contre, il est envisageable de faire un parallèle avec les copolymères et l'existence des phases FE et DFE. Celles-ci ont la même composition en VDF/TrFE mais alors que la phase FE présente des enchaînements tout-*trans*, la phase DFE comporte un certain nombre de conformations *gauche* responsable de l'écart de distance inter-chaîne. Une manière de discriminer ces phases a été d'étudier leur transition thermique respective vers la phase PE : transition discontinue de la phase FE à T_c et transition continue de la phase DFE. Dans le cas des terpolymères, seuls les spectres WAXS des terpolymères à 25 °C sont présentés donc nous ne pouvons rien présager des comportements thermiques des deux phases cristallines. Une étude similaire à celle menée dans le **Chapitre II** doit être réalisée pour conclure sur ce point. Celle-ci est présentée dans le **Chapitre V**.

Cependant, il est possible d'obtenir plus d'informations sur ces films de terpolymères avec une teneur intermédiaire en CTFE en s'intéressant aux différences observées par WAXS et DSC entre un film juste évaporé et un film recuit. Dans le cas des copolymères, nous avons observé l'apparition ou l'augmentation de l'intensité du pic de la phase déficiente après l'étape de recuit. Peut-on voir la même tendance dans le cas des terpolymères avec le pic mauve associé à la plus grande distance inter-réticulaire ? La **Figure IV-11** montre les spectres WAXS et les thermogrammes DSC d'un film non recuit et de deux films recuits (5 min et 3 h) pour trois teneurs différentes en CTFE : 2.2, 3.5 et 4.4 mol %. Les décompositions des spectres WAXS ne sont pas affichées sur cette figure mais il faut savoir que les échantillons avant recuit comportent tous deux phases cristallines (équivalentes aux pics vert et mauve de la **Figure IV-8**) avec les rapport d'intensités intégrées (pics vert/mauve) suivants : 80/20, 70/30 et 60/40 pour les teneurs 2.2, 3.5 et 4.4 % mol de CTFE, respectivement.

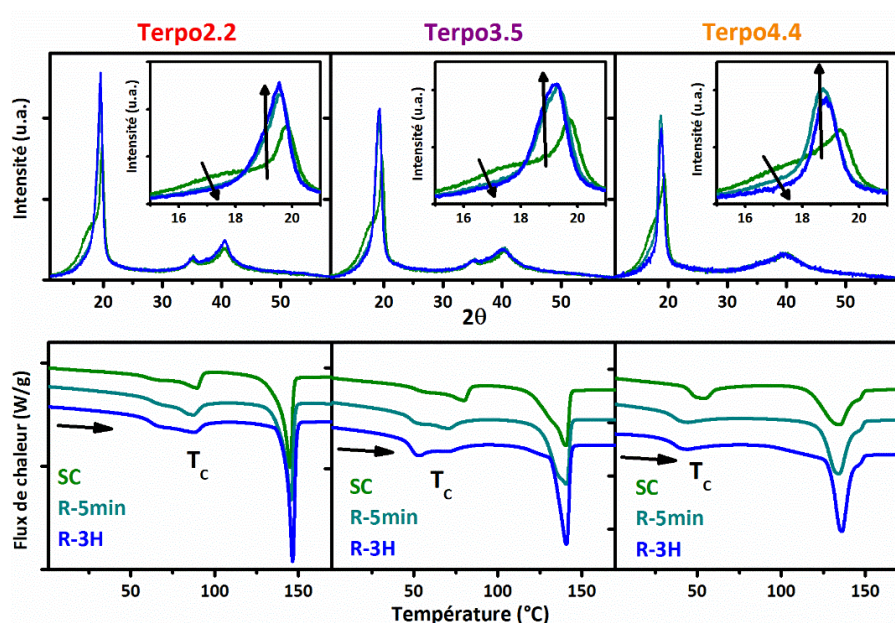


Figure IV-11 : Evolution des spectres WAXS à 25 °C et des thermogrammes DSC (1^{er} chauffage) en fonction du temps de recuit (0 min, 5 min et 3h) pour trois terpolymères de teneurs différentes en CTFE.

Pour toutes les compositions, l'étape de recuit induit une augmentation de la cristallinité du film (diminution de l'intensité du pic amorphe et augmentation de l'intensité du pic cristallin vers $2\theta \sim 20^\circ$ représentés par des flèches sur la **Figure IV-11**). Un faible exotherme de cristallisation entre T_c et T_f est aussi observable en DSC lors du premier chauffage de l'échantillon non recuit. Cette cristallisation a lieu durant l'étape de recuit et favorise l'accroissement du pic cristallin mauve (grande distance inter-réticulaire) par rapport au pic cristallin vert (petite distance inter-réticulaire) (**Figure IV-8**). Le rapport des intensités intégrées des pics vert/mauve des films recuits sont 50/50, 40/60 et 20/80 pour les teneurs 2.2, 3.5 et 4.4 % mol de CTFE, respectivement. Toutes ces évolutions

sont similaires à celles observées dans l'étude des copolymères (**Chapitre III**) avec l'apparition ou l'augmentation d'intensité du pic associé à la phase déficiente à 25 °C après l'étape de recuit. Dans le cas des terpolymères avec une composition intermédiaire entre 2.2 et 4.4 % mol de termonomère, l'étape de recuit permettrait de cristalliser des morceaux de chaîne comportant des défauts *gauche* et des unités CTFE qui n'auraient pas pu cristalliser lors de la mise en forme en voie solvant. Une étude en température plus détaillée sera menée dans le **Chapitre V** pour confirmer ces hypothèses. Enfin, il est aussi important de noter que le temps de recuit, entre 5 min et 3 h, ne semble avoir qu'une très faible influence sur la structure du film de polymère à température ambiante.

Pour conclure sur les films avec une composition molaire intermédiaire en CTFE (2-5 %), et par analogie avec le copolymère, les deux pics cristallins pourraient être associés l'un à une phase tout-*trans* comportant des unités CTFE, l'autre à une phase comportant des conformations *gauche* et des unités CTFE. La première phase de type FE transiterait à T_C alors que la deuxième phase transiterait de manière continue vers la phase PE (comme la DFE dans les copolymères). Le modification du rapport entre ces deux phases au profit de la seconde au fur et à mesure de l'ajout de CTFE permettrait notamment d'expliquer la disparition de la transition de Curie observée en DSC.

Pour les hautes compositions en CTFE (6-10 % mol), la phase cristalline présente est la phase RFE. Si on prolonge le raisonnement tenu pour les compositions intermédiaires (2-5 % mol) et par analogie avec la phase DFE, cette phase cristalline comporte des conformations *gauche* et des unités CTFE et transiterait continuellement vers la phase PE. Dans la littérature, aucune étude structurale détaillée n'a encore été menée pour confirmer cette hypothèse. Trois spectres WAXS enregistrés à différentes températures sur le film Terpo9.7-R montrent bien une modification de la position et de la largeur du pic cristallin avec la température (**Figure IV-12**). A -30 °C, $d = 4.74 \text{ \AA}$ et $\Delta 2\theta = 0.9^\circ$ puis la distance inter-réticulaire augmente alors que la largeur diminue avec la température pour atteindre respectivement $4.98 \text{ \AA}$ et 0.4° à 100 °C. De même, la cristallinité WAXS chute de 29 à 18 % lorsque la température augmente de -30 à 100 °C.

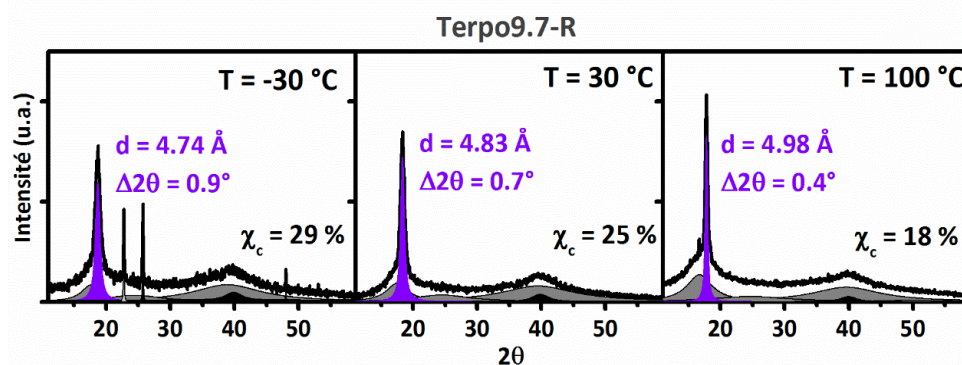


Figure IV-12 : Spectres WAXS du film recuit Terpo9.7-R, décomposés en pics fins cristallins (mauve et noir) et pics larges amorphes (gris), à différentes températures (-30, 30 et 100 °C). Les 3 pics parasites vers 23, 26 et 48° pour $T = -30$ °C correspondent aux pics cristallins de la glace formée sur l'échantillon.

En définitive, cette étude structurale montre l'existence de deux régimes distincts :

- **$6 < \% \text{ mol CTFE} < 10$** : présence d'une unique phase cristalline de nature similaire à la phase RFE observée dans la littérature et caractérisée par l'incorporation d'unités CTFE ainsi que par la présence de conformations *gauche* à 25 °C. Notre pré-étude en température montre une évolution continue de certains paramètres (position et largeur de pic, cristallinité) entre -30 °C et 100 °C.
- **$0 < \% \text{ mol CTFE} < 6$** : coexistence de deux phases cristallines. La phase cristalline avec la plus petite distance inter-chaîne (raie verte) semble correspondre à une phase tout-*trans* de type FE incorporant des unités CTFE. La seconde phase cristalline (raie mauve) a des paramètres de maille plus grands qui s'expliqueraient par une maille expansée en raison de l'incorporation d'unités CTFE et la présence de conformations *gauche*. Elle se rapproche d'une phase type DFE/RFE. La disparition de la première phase au profit de la seconde avec le taux de CTFE peut être reliée à la disparition de la transition de Curie (T_C , ΔH_C) observée en DSC. La coexistence d'une transition discontinue type FE-PE (T_C) avec une transition continue type DFE-PE reste aussi à démontrer dans ces compositions intermédiaires.

Pour valider les différentes hypothèses avancées ci-dessus, une étude SAXS-WAXS simultanée similaire à celle réalisée sur un échantillon de copolymère 72/28 % mol dans le **Chapitre II** semble indispensable. L'étude d'un film de terpolymère à haut taux en CTFE doit permettre de caractériser la phase RFE et son évolution vers la phase PE. L'étude d'un film de terpolymère à taux intermédiaire en CTFE doit permettre de caractériser la coexistence d'une phase type FE et d'une

phase type RFE en les discriminant par leur transition respective vers la phase PE. Cette étude détaillée fait l'objet du **Chapitre V**.

III.2. Evolution des propriétés macroscopiques

III.2.1. Propriétés mécaniques

L'étude mécanique de la gamme de copolymères présentée dans le **Chapitre III** a montré que la DMA pouvait être un outil intéressant pour caractériser les polymères comportant des transitions de phase. Par exemple, la transition de Curie se caractérise par une chute brutale de E' et un maximum de $\tan \delta$ en raison de la différence de mobilité des chaînes entre la phase FE et la phase PE. Aucune étude DMA n'a encore été réalisée sur des films de terpolymères.

Les spectres DMA des films de terpolymères poly(VDF-*ter*-TrFE-*ter*-CTFE) sont représentés sur la **Figure IV-13**. L'allure de E' change drastiquement entre les échantillons Terpo0-R et Terpo9.7-R. Pour le premier film, le comportement attendu du copolymère est observé, à savoir une unique chute de E' à T_C vers 110 °C suivie d'un plateau caractéristique de la phase PE. Dans le cas du film de terpolymère à 9.7 % mol de CTFE, une chute continue de E' entre -30 et 40 °C est observée suivi d'un plateau de module au-delà. L'existence d'un plateau à haute température est une preuve de plus de l'existence de la phase PE dans les films de terpolymère. La différence de module entre les 2 échantillons à 25 °C est de l'ordre d'un facteur dix : 1.5 GPa (Terpo0-R) contre 150 MPa (Terpo9.7-R).

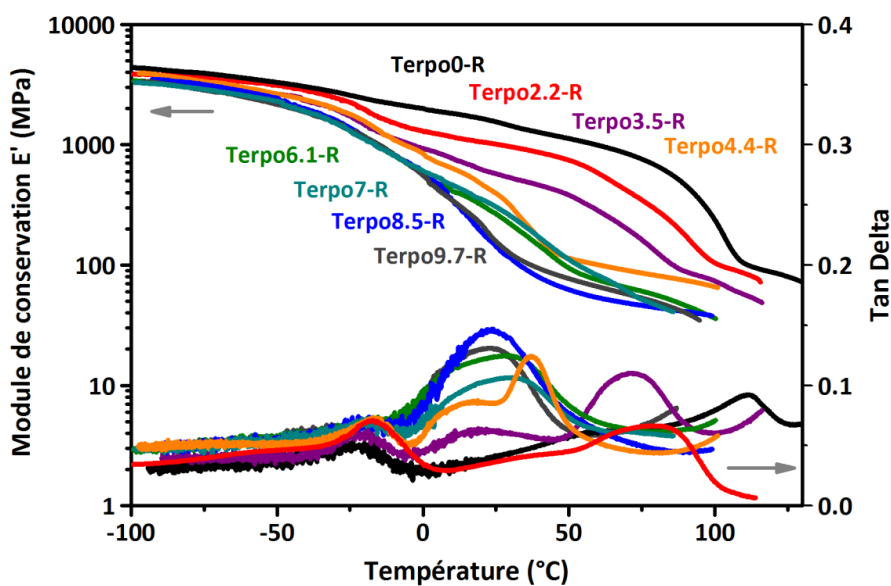


Figure IV-13 : Evolution thermique du module de conservation de E' et du facteur de perte $\tan \delta$ lors d'un chauffage à 3 °C/min ($f=1$ Hz) des films recuits de terpolymères.

Les comportements des modules de conservation pour les compositions intermédiaires se situent entre ces deux comportements extrêmes. Pour les films Terpo2.2-R et Terpo3.5-R, la chute de E' se produit sur un domaine de température plus large à plus basse température. Cette observation peut se relier au décalage vers les basses températures et à l'élargissement de l'endotherme de Curie observés en DSC. La chute du module de l'échantillon Terpo4.4-R se déroule quant à elle en deux étapes : une chute modérée entre 0 et 25 °C suivie d'une chute brusque entre 25 et 50 °C. Les allures des courbes des échantillons Terpo6.1-R, Terpo7-R et Terpo8.5-R se rapprochent de celle du film Terpo9.7-R. Pour toutes les compositions, le plateau de module après la chute de E' , situé entre 100 et 50 MPa, est le signe de l'existence d'une phase PE à haute température avant la fusion des cristaux. Enfin, la valeur de E' à 25 °C décroît continument avec le taux de CTFE : 1 GPa pour 2.2 % mol, 400 MPa pour 4.4 % mol et 300 MPa pour 7 % mol de CTFE.

L'évolution thermique de $\tan \delta$ permet de visualiser les pics de relaxation associés aux différentes transitions. Tous les échantillons présentent un maximum autour de -20 °C caractéristique de la transition vitreuse. Pour les films Terpo0-R et Terpo2.2-R, un seul pic caractéristique de la transition de Curie est présent respectivement à 110 °C et 80 °C. Pour les films Terpo6.1-R, Terpo7-R, Terpo8.5-R et Terpo9.7-R, un seul pic large et intense s'étale entre 0 et 50 °C. Ce pic de relaxation semble caractériser les films comportant une phase RFE. Il se situe dans la même gamme de températures que le maximum de ϵ'' en spectroscopie diélectrique observée sur la **Figure IV-3**. Pour les films Terpo3.5-R et Terpo4.4-R, la coexistence à la fois d'un pic caractéristique de la transition de Curie FE-PE et d'un pic caractéristique de la phase RFE se corrèle bien avec les données structurales obtenues par WAXS, à savoir la coexistence de deux phases cristallines qui évolueraient différemment en température.

En définitive, les expériences de DMA permettent de confirmer l'évolution structurale des films de terpolymères avec le taux de CTFE. En effet, les proportions des phases FE, DFE ou RFE au sein du film de polymère impactent directement les propriétés mécaniques car celles-ci sont liées à la nature des phases et aux transitions thermiques entre celles-ci. D'un point de vue applicatif, l'évolution très importante des propriétés mécaniques avec le taux de CTFE, notamment E' à température ambiante, doit être prise en compte dans la conception de dispositifs électro-actifs. Alors que le copolymère 70/30 % mol présente un module mécanique supérieur à 1 GPa, celui des terpolymères à taux intermédiaire en CTFE se situe entre 1 GPa et 500 MPa et celui des terpolymères à haut taux en CTFE est inférieur à 500 MPa.

III.2.2. Propriétés diélectriques

Contrairement aux copolymères où l'étude des propriétés diélectriques ne revêt pas un caractère primordial, les terpolymères à haut taux en CTFE se caractérisent par un comportement diélectrique particulier déjà discuté dans la **Section IV.3** du **Chapitre I** : maximum de ϵ' large au voisinage de l'ambiante et décalage de celui-ci vers les hautes températures à hautes fréquences. L'évolution des propriétés diélectriques des compositions intermédiaires peut donc permettre d'appuyer les conclusions tirées à partir des expériences de WAXS, DSC et DMA en ce qui concerne les phases cristallines en présence.

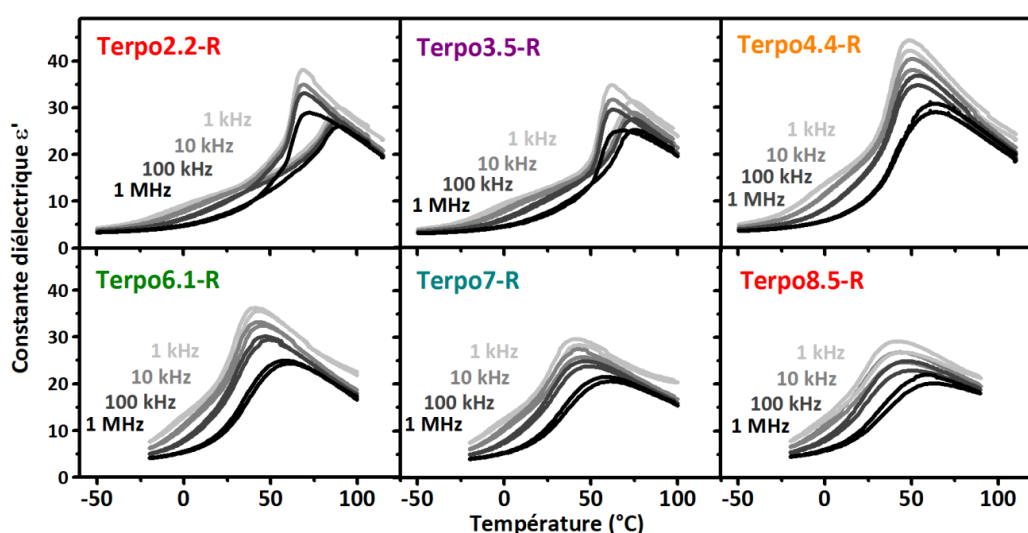


Figure IV-14 : Evolution de la constante diélectrique ϵ' à différentes fréquences (1 kHz, 10 kHz, 100 kHz et 1 MHz) lors d'un cycle chauffage-refroidissement (3°C/min) sans fusion pour les échantillons de terpolymères.

La **Figure IV-14** regroupe les évolutions de ϵ' lors d'un cycle chauffage-refroidissement à différentes fréquences pour différentes teneurs en CTFE. Les spectres des échantillons Terpo2.2-R et Terpo3.5-R sont les seuls à présenter une hystérésis en température entre le chauffage et le refroidissement. Par ailleurs, un décalage vers les basses températures et un élargissement du maximum de ϵ' sont observés lorsque le taux de termonomère augmente. Pour chaque composition et chaque fréquence, la ou les températures correspondant aux maximum de ϵ' sont reportées sur la **Figure IV-15**. Tout d'abord, entre 0 et 4.4 % mol CTFE, la diminution progressive de l'hystérésis est principalement due à la diminution de la température du maximum de ϵ' au chauffage (de 115 °C à 60 °C) plus importante qu'au refroidissement (de 80 °C à 60 °C). Cette diminution de T_c peut s'expliquer par l'augmentation des paramètres de maille de la phase FE quantifié par WAXS dans les films Terpos2.2-R, Terpo3.5-R et Terpo4.4-R. Nous avons déjà observé ce phénomène de diminution de T_c lorsque le taux de TrFE augmente dans les copolymères poly(VDF-*co*-TrFE). A 4.4 % mol de

CTFE, un léger décalage en fréquence du maximum de ϵ' commence à être observé. Les compositions supérieures suivent un même comportement diélectrique avec une dispersion en fréquence de l'ordre de 20 °C. La zone de température de ce maximum centrée autour de 50 °C évolue très peu entre 6.1 et 9.7 % mol de termonomère. Cette saturation des propriétés diélectriques au-delà de 6 % en CTFE se retrouve aussi au niveau des propriétés mécaniques et de la structure cristalline (DSC et WAXS).

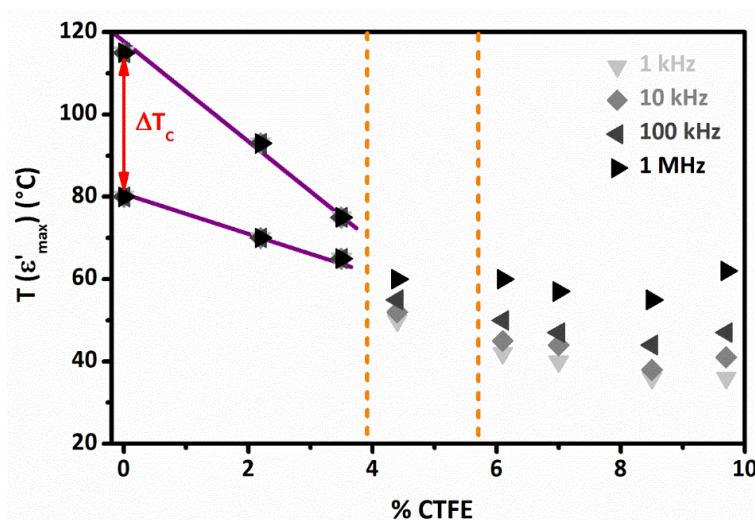


Figure IV-15 : Evolution de la température associée au maximum de ϵ' au chauffage et au refroidissement en fonction de la composition molaire en CTFE pour différentes fréquences (1 kHz, 10 kHz, 100 kHz et 1 MHz). Les données sont extraites des **Figures IV-3 et IV-14**.

Les expériences menées en spectroscopie diélectrique permettent donc de bien mettre en évidence la disparition progressive de la transition de Curie associée à un comportement ferroélectrique et l'apparition d'un pic large proche de 50 °C dont la position dépend de la fréquence et associé à un comportement ferroélectrique relaxeur. Une fois de plus, l'échantillon Terpo4.4-R semble être intermédiaire entre ces deux comportements avec une absence d'hystérésis mais un faible décalage en fréquence.

III.2.3. Cycles de polarisation

L'étude des cycles de polarisation est complémentaire de l'étude diélectrique. Ils permettent d'identifier le caractère ferroélectrique ou relaxeur ferroélectrique du film de polymère. Les cycles D-E des compositions 0, 3.5, 4.4 et 9.7 % sont tracés sur la **Figure IV-16**. Comme discuté précédemment, l'échantillon Terpo0-R présente un caractère ferroélectrique ($P_r = 70$ mC/m² et $E_c = 50$ V/μm). Le cycle D-E correspondant au film avec 3.5 % mol de CTFE présente un caractère ferroélectrique mais avec une diminution du P_r ($P_r = 50$ mC/m² et $E_c = 50$ V/μm). Le changement est

brutal avec le film Terpo4.4-R qui présente une chute importante de P_r et E_c ($P_r = 10 \text{ mC/m}^2$ et $E_c = 10 \text{ V/}\mu\text{m}$). Peu d'évolutions sont ensuite observées jusqu'à 9.7 % mol de CTFE ($P_r = 5 \text{ mC/m}^2$ et $E_c = 10 \text{ V/}\mu\text{m}$). La polarisation rémanente continue de diminuer alors que le champ coercitif reste stable.

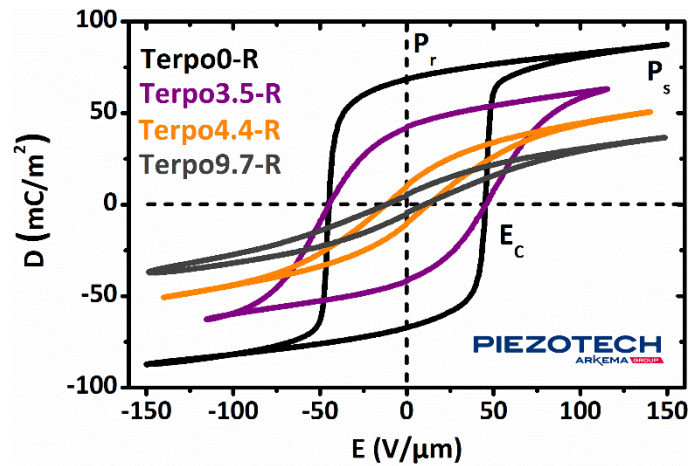


Figure IV-16 : Cycles D-E à 25 °C. pour les échantillons Terpo0-R, Terpo3.5-R, Terpo4.4-R et Terpo9.7-R (données Piezotech).

Les tendances observées confirment les observations faites en spectroscopie diélectrique, à savoir un caractère ferroélectrique relaxeur pour les polymères à haut taux en CTFE et un comportement ferroélectrique amoindrie pour les polymères avec peu de CTFE (diminution du P_r). L'échantillon Terpo4.4-R présente majoritairement un caractère ferroélectrique relaxeur avec un faible E_c mais avec une valeur de P_r deux fois plus importante que l'échantillon Terpo9.7-R. Il est difficile de relier ces observations avec les phases cristallines car nous n'avons pas effectué d'expériences WAXS sur les films recuits et polarisés des terpolymères. Cependant, nous savons que pour le copolymère, on a seulement de la phase FE après polarisation car la seconde phase cristalline, la phase DFE, transite vers la phase FE lors de l'application d'un champ électrique. Pour le terpolymère à haut taux en CTFE dans lequel seul la phase RFE est observée, nous savons que celle-ci ne présente pas de polarisation rémanente même après une étape de polarisation. Peu de changements structuraux sont donc attendus après polarisation pour le terpolymère avec 4.4 % mol de CTFE qui contient de la phase FE et de la phase RFE. Par contre, pour les polymères Terpo2.2 et Terpo3.5, il est difficile de savoir si la deuxième phase cristalline, dont la distance inter-réticulaire est comprise entre 4.6 et 4.7 Å, a le comportement d'une phase DFE ou d'une phase RFE, c'est-à-dire si elle est polarisable (apparition d'une polarisation rémanente) ou non.

Conclusion

Des films recuits de terpolymères poly(VDF-*ter*-TrFE-*ter*-CTFE) comprenant entre 0 et 9.7 % mol de CTFE ont été investigués afin d'étudier précisément le passage du comportement ferroélectrique au comportement ferroélectrique relaxeur. Une étude structurale (DSC, FTIR, WAXS) a permis de mettre en évidence les phases cristallines en présence en fonction du taux de CTFE. Ces travaux ont été complétés par une étude des propriétés mécaniques, diélectriques et électro-actives des films de terpolymères.

Tout d'abord, la disparition progressive de la transition de Curie a pu être observée entre 0 et 6 % mol de CTFE. La diminution de T_C et ΔT_C (DSC et spectroscopie diélectrique) se corrèle bien aux diminutions de ΔH_C (DSC), du taux de phase FE (WAXS) et du nombre de séquences *trans* (FTIR). D'autre part, la distance inter-chaîne de la phase FE augmente avec le taux de CTFE, cela signifie que la phase FE incorpore des unités CTFE tout en conservant une configuration tout-*trans* et une transition discontinue vers la phase PE à T_C . En parallèle, une seconde phase cristalline (DFE ou RFE) coexiste avec la phase FE pour toutes les compositions jusqu'à 6 % mol CTFE. L'augmentation de la distance inter-chaîne de cette phase cristalline avec le taux de CTFE prouve l'incorporation d'unités CTFE dans sa maille cristalline. Au-delà de 6 % mol de CTFE, seule la seconde phase cristalline est présente dans les films de terpolymères. Il s'agit de la phase RFE déjà décrite dans la littérature. Sa structure cristalline contient un certain nombre de conformations *gauche* à température ambiante et évolue très peu pour des teneurs en CTFE comprises entre 6 et 10 % mol. Dans les compositions intermédiaires (de 2.2 à 4.4 % mol de termonomère), il est difficile de savoir si la seconde phase cristalline correspond à de la phase DFE (transition vers la phase FE lors de l'étape de polarisation) ou de la phase RFE (très faible polarisation rémanente à champ nul).

Les propriétés mécaniques des films recuits de terpolymères sont fortement influencées par les phases cristallines en présence. En effet, pour les faibles teneurs en CTFE où la phase FE est majoritaire, une chute brusque de E' est observée à T_C (transition FE-PE) comme dans le copolymère de composition 70/30. Pour les fortes teneurs en CTFE (au-delà de 6 % mol) où seule la phase RFE est présente, le comportement mécanique est caractérisé une chute plus douce de E' ainsi que par un pic large et intense de relaxation en $\tan \delta$ entre 0 et 50 °. Les compositions intermédiaires présentent une évolution en deux temps, caractéristique d'un mélange de phases FE et DFE/RFE.

Les propriétés diélectriques suivent la même tendance, à savoir un pic étroit de ϵ' à T_C (transition FE-PE), dont la position n'évolue pas avec la fréquence (comportement ferroélectrique),

pour les faibles teneurs en CTFE ; un pic large à plus basse température, dont la position se décale vers les hautes températures lorsque la fréquence augmente (comportement ferroélectrique relaxeur), pour les forts taux de CTFE.

Enfin, les cycles de polarisation de ces matériaux évoluent fortement avec la composition, notamment entre 2.2 et 4.4 % mol en CTFE où le passage d'un comportement ferroélectrique à un comportement ferroélectrique relaxeur peut être associé à l'inversion du rapport des phases FE/RFE.

Les évolutions des phases cristallines et des propriétés macroscopiques avec la teneur en CTFE sont récapitulées sur la **Figure IV-16**.

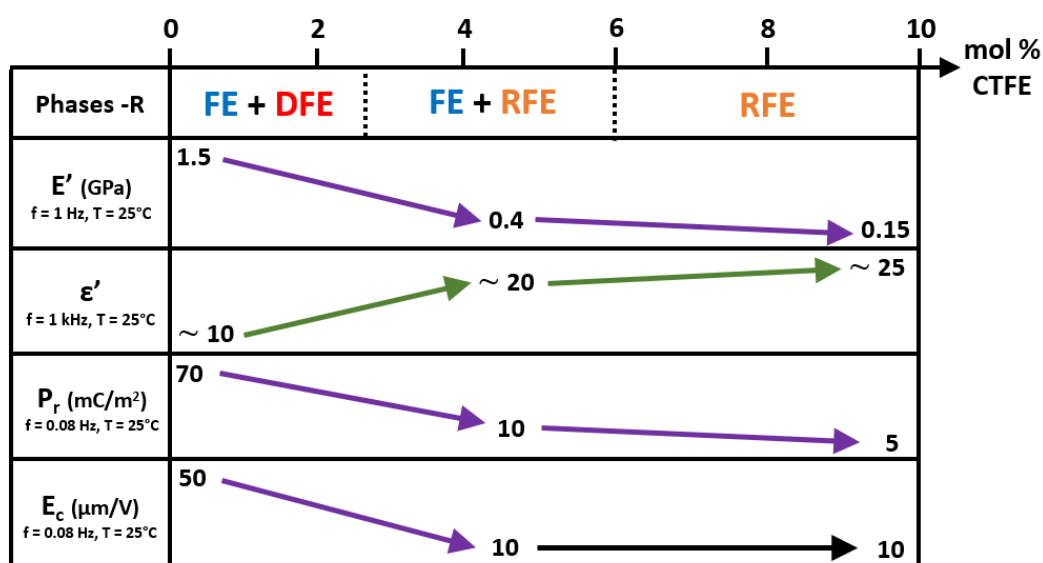


Figure IV-16 : Evolutions de la structure et des propriétés d'usage (E' , ϵ' , P_r , E_c) des films recuits de terpolymères poly(VDF-ter-TrFE-ter-CTFE) à 25 °C en fonction de la teneur en CTFE.

En définitive, il subsiste des questions d'une part sur la nature de la transition structurale entre les phases RFE et PE et son lien avec les changements observés en DMA et en spectroscopie diélectrique dans les terpolymères à haut taux en CTFE et d'autre part sur les phases cristallines en présence dans les compositions intermédiaires en CTFE. Une étude SAXS-WAXS simultanés, couplée à des expériences de DSC, DMA et spectroscopie diélectrique, sur des films de terpolymères comprenant 4.4 et 9.7 % mol CTFE va être présentée dans le **Chapitre V** afin de lever le voile sur ces dernières interrogations concernant ces matériaux électro-actifs.

Références

- (1) Yang, L.; Tyburski, B. A.; Domingues Dos Santos, F.; Endoh, M. K.; Koga, T.; Huang, D.; Wang, Y.; Zhu, L. *Macromolecules* **2014**, *47*, 8119-8125.
- (2) Zhang, Q. M.; Barthi, V.; Zhao, X. *Science* **1998**, *280*, 2101-2104.

Chapitre V

Transitions structurales dans les terpolymères poly(VDF-*ter*-TrFE-*ter*-CTFE)

Chapitre V: Transitions structurales dans les terpolymères poly(VDF-*ter*-TrFE-*ter*-CTFE)

Résumé	165
Introduction	166
I. Material and methods	167
I.1. Sample preparation	167
I.2. Experimental section	168
I.2.1. Simultaneous SAXS-WAXS	168
I.2.2. Differential Scanning Calorimetry (DSC)	170
I.2.3. Dynamic Mechanical Analysis (DMA)	170
I.2.4. Dielectric spectroscopy	170
I.2.5. D-E loop	171
II. Results and discussion	172
II.1. Brief overview of copolymer sample	172
II.2. Terpolymer with high amount of CTFE	173
II.2.1. Description of simultaneous SAXS-WAXS experiments	173
II.2.2. Analysis of key-parameters during the second heating	175
II.2.3. Mechanical and dielectric analysis	177
II.2.4. D-E loop measurements	179
II.2.5. A model for continuous RFE-PE transition	180
II.2.6. Semi-crystalline organization	182
II.3. Terpolymer with intermediate amount of CTFE	184
II.3.1. Description of simultaneous SAXS-WAXS experiments	184
II.3.2. Coexistence of FE and RFE behaviors	186
II.3.3. Mechanical and dielectric characterizations	188
II.3.4. D-E loop measurements	189
Conclusion	191
References	192

Résumé

Ce **Chapitre V** est rédigé en langue anglaise car il constitue une première version d'un projet d'article. Cette étude sur les terpolymères poly(VDF-*ter*-TrFE-*ter*-CTFE) a été réalisée en collaboration avec Pierre Panine (Xenocs, Grenoble) pour les expériences de SAXS-WAXS simultanées et Damien Thuau (LCPO, Bordeaux) pour les expériences de cycles de polarisation en température.

Dans une première partie, nous nous sommes intéressés à l'étude de la transition structurale entre la phase ferroélectrique relaxeur (RFE) et la phase paraélectrique (PE) dans les films recuits de terpolymères poly(VDF-*ter*-TrFE-*ter*-CTFE) avec une haute teneur en CTFE (9.7 % mol). L'évolution de certaines grandeurs (position et largeur du pic de Bragg, invariant), extraites des expériences SAXS-WAXS simultanées, montre pour la première fois que la transition RFE-PE est une transition continue avec un changement de symétrie orthorhombique-hexagonale entre 0 et 50 °C. Un pic intense de relaxation mécanique et un maximum de constante diélectrique sont visualisés autour de l'ambiante, respectivement par DMA et spectroscopie diélectrique. D'un point de vue structural, cette transition s'interprète comme l'incorporation progressive de conformations *gauche* dans les séquences VDF-TrFE de la phase RFE. En-dessous de 0 °C et au-dessus de 50 °C, l'évolution des phases RFE et PE correspond à l'expansion thermique des mailles cristallines respectives. Cette transition structurale présente de nombreuses similitudes avec la transition continue DFE-PE étudiée dans le **Chapitre II**.

Dans une seconde partie, l'évolution structurale des terpolymères poly(VDF-*ter*-TrFE-*ter*-CTFE) avec une composition intermédiaire en CTFE (4.4 % mol) a été investiguée. Pour cette composition, le terpolymère présente la coexistence d'une phase FE et d'une phase RFE. Une fois de plus, en réalisant des expériences de SAXS-WAXS simultanées en température, nous prouvons la coexistence de deux types de transitions thermiques dans cet échantillon : transition de Curie FE-PE et transition RFE-PE. Les domaines en température de ces transitions se corrélient bien avec les observations faites par DMA et spectroscopie diélectrique. Ces matériaux présentent des valeurs de module mécanique et de constante diélectrique intermédiaires entre les copolymères et les terpolymères à haute teneur en CTFE.

Introduction

Poly(VDF-*ter*-TrFE-*ter*-CTFE) terpolymers have been developed for fifteen years but few studies have reported detailed analysis of their semi-crystalline organization.¹ Indeed, the majority of works concerns dielectric and electro-mechanical characterizations because these polymer materials exhibit high dielectric constant and high deformation under electric field (electrostriction) at room temperature. The incorporation of 6-10 mol % of bulky CTFE units in VDF-TrFE chains leads to the crystallization of the relaxor ferroelectric (RFE) phase. This crystalline structure presents more similarities with PE phase (intra-chain disorder) than with FE phase (all-*trans* conformations), due to its high inter-chain distance ($d_{\text{RFE}} \sim 4.8 \text{ \AA}$) and due to the absence of intra-chain order at room temperature. Recently, Zhu *et al*² explained the RFE behavior in CTFE-based terpolymers by the expansion of the inter-chain distance and the physical pinning induced by CTFE units. Both effects favor an almost free rotation of the dipoles which promotes the relaxor ferroelectric behavior characterized by low P_r and E_c . Until now, only D-E loops experiments showed a switch from RFE to PE behavior around 40-50 °C but no structural proof has evidenced the existence of a structural phase transition. Only a continuous evolution of the WAXS position of the Bragg RFE peak, corresponding to continuous evolution of inter-chain distance, has been observed. However, we showed in **Chapter II** that the evolution of peak's width of the Bragg peak can be a signature of a symmetry change like for the orthorhombic DFE to hexagonal PE phase transition. So, in this **Chapter V**, simultaneous SAXS-WAXS experiments are first performed on evaporated terpolymer films (9.7 mol % CTFE) to investigate the molecular mechanism and the temperature range of the RFE-PE transition as well as the semi-crystalline organization of this material. Complementary mechanical, dielectric and polarization characterizations are also done to confirm structural conclusions.

In the prolongation of **Chapter IV**, terpolymer films with intermediate content of CTFE (4.4 mol %) are also studied. The goal of this investigation is to prove the coexistence of FE and RFE phases at room temperature by monitoring FE-PE and RFE-PE thermal phase transitions. The correlation of SAXS-WAXS, DSC, DMA, dielectric spectroscopy and D-E loop techniques allow to better understand the behavior of terpolymers with intermediate composition which might be interesting due to the combination of relaxor ferroelectric properties and higher mechanical modulus compared to terpolymers with high CTFE composition.

The solvent-casting method is once more used in order to extent our conclusions to organic electronics applications.

I. Material and methods

I.1. Sample preparation

Poly(VDF-*co*-TrFE) 70/30 mol % copolymer (Terpo0) and poly(VDF-*ter*-TrFE-*ter*-CTFE) 61/34.6/4.4 mol % and 60/30.3/9.7 mol % terpolymers (Terpo4.4 and Terpo9.7) powders were provided by Piezotech. Polymer powders were dissolved in methylethylketone at 10 wt % concentration by using a reflux set-up at 80 °C overnight to get homogeneous polymer solution. Then, two different protocols were used depending on the characterization method targeted.

Solvent-casting method. The solution was spread homogeneously on glass substrate and let 1h at room temperature to evaporate. A drying step in an oven at atmospheric pressure was performed overnight at 60 °C for copolymer film and at 30 °C for terpolymer films. The solvent-cast films (20 μ m thickness) were named Terpo0-SC, Terpo4.4-SC and Terpo9.7-SC. These samples were used to perform simultaneous SAXS-WAXS experiments. These three copolymers are characterized by three different thermal evolutions (**Figure V-1**).

A 1h annealing step under the melting temperature (T_m) was done at 110 °C on Terpo4.4-SC and at 95 °C on Terpo9.7-SC films. This treatment corresponds exactly to that one undergone by solvent-cast samples during SAXS-WAXS experiments. Corresponding Terpo4.4-R and Terpo9.7-R samples were used for DSC, DMA and dielectric spectroscopy experiments.

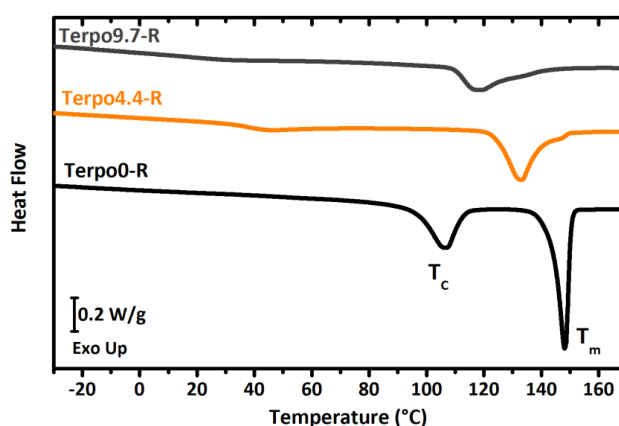


Figure V-1: DSC thermograms (heating at 10 °C/min) of Terpo0-R, Terpo4.4-R and Terpo9.7-R samples.

Spin-coating method. For electrical characterization (D-E loops), metal-insulator-metal (MIM) capacitors were formed on glass substrate. Glass substrates were cleaned by ultrasonic bath of acetone and isopropanol of 15 min each and subsequently air dried. 80 nm thin layer of aluminum

(Al) was deposited by thermal evaporation at low pressure (1×10^{-7} mbar) on the substrate through shadow mask to pattern the bottom electrode. Then, polymer solutions containing 4.4 or 9.7 mol % of CTFE were spin coated at a rotation speed of 2000 rpm for 60 s and subsequently annealed at 110 °C and 95 °C for 1 h respectively in order to evaporate the solvent and increase crystallinity. Finally, another 80 nm thin layer of Al was deposited on 2 µm polymer layer by thermal evaporation through shadow mask to form the top electrode. Resulting samples are named Terpo4.4-R' and Terpo9.7-R'.

I.2. Experimental section

I.2.1. Simultaneous SAXS-WAXS

Simultaneous Small and Wide Angle X-rays Scattering experiments were performed on the Xenocs Nano-inXider SW system in transmission mode using Cu K α radiation ($\lambda = 1.54$ Å) from an X-ray microsource (GeniX3D) operating at 50 kV-0.6 mA (30 W). Scattered patterns were collected using the combination of two detectors Pilatus3 (Dectris) operating simultaneously in SAXS and WAXS positions. The distance between the sample and the two detectors (SAXS and WAXS) are fixed allowing a continuous q range between 0.01 Å^{-1} and 4.2 Å^{-1} (2θ range between 0.15° to 62°). The scattering vector q is defined as $q = 4\pi \frac{\sin\theta}{\lambda}$ and 2θ is the Bragg angle.

Terpo0-SC/Terpo4.4-SC/Terpo9.7-SC sample with a thickness of 20 µm was placed on a Linkam hot stage (HFSX350) and submitted to thermal ramps at 1 °C/min: (i) first heating from -10 °C/-30 °C/-30 °C to 130 °C/110 °C/95 °C then left at 130 °C/110 °C/95 °C for 10 min, (ii) cooling -10 °C/-30 °C/-30 °C and (iii) second heating to 130 °C/110 °C/95 °C. SAXS and WAXS patterns were recorded simultaneously each minute. The temperature being continuously varied, every spectrum is the result of scattering collected over 1 °C temperature range.

The reduction of 2D datasets from the Pilatus3 detectors to 1D was achieved by radially averaging the raw data detector counts using Foxtrot data reduction software. All SAXS and WAXS intensities were corrected for the flat field, for the Ewald sphere solid angle, and normalized.

The periodic crystalline/amorphous organization of semi-crystalline polymers was determined from the Lorentz-corrected SAXS intensity profiles $q^2 I(q)$. The position of the maximum of the $q^2 I(q)$ plot, $q_{\max}$, allows the determination of the period of the lamellar organization, called long period, L_P :

$$L_P = \frac{2\pi}{q_{\max}} = L_c + L_a$$

L_c and L_a are respectively the thickness of the crystalline and amorphous lamellae.

The integral of the corrected intensity is called the « Invariant », Q , defined as :

$$Q = \int_0^\infty q^2 I(q) dq$$

Q is named « Invariant », because its value is related to the mean square fluctuation of electron density, irrespective of special features of the structure.³ For semi-crystalline polymers organized in two lamellar phases, amorphous and crystalline, corresponding to densities, ρ_a and ρ_c the invariant can be written as:⁴

$$Q \propto (\rho_c - \rho_a)^2 \chi_c^v (1 - \chi_c^v)$$

with χ_c^v , the volume fraction of crystalline phase. The integral intensity of the diffusion or the invariant depends on the contrast $(\rho_c - \rho_a)^2$ and on the crystallinity, but does not depend on the characteristic dimensions of the system.

The long period, L_P , and the crystalline thickness, L_c , can be deduced from the correlation function plot:⁵

$$\gamma(r) = \frac{1}{Q} \int_0^\infty q^2 I(q) \cos(q \cdot r) dq$$

The mass crystallinity is deduced from WAXS measurements. WAXS patterns were fitted using the Fityk0.9.8 software⁶ in a wide 2θ range between 10 and 60°. With this software, we decompose WAXS spectrum into crystalline and amorphous contributions. The crystalline peaks are associated with sharp peaks while amorphous signal is fitted by broad peaks. A mass index of crystallinity χ_c^m of films was calculated using the following equation:

$$\chi_c^m = \frac{A_c}{A_c + A_a} \times 100\%$$

in which A_c and A_a are the areas under fitted crystalline peaks and amorphous halos, respectively.

If the Bragg peak is associated with only one (hkl) family of planes, its corrected full width at half maximum (FWHM) $\Delta 2\theta_{hkl}$ gives the extension of crystal domains, D_{hkl} , perpendicular to (hkl) planes, using the Scherrer formula:⁷

$$D_{hkl} = \frac{0.9 \times \lambda}{\Delta 2\theta_{hkl}^C \times \cos \theta_{hkl}}$$

With the corrected full width $\Delta 2\theta_{hkl}^C = \sqrt{\Delta 2\theta_{hkl}^2 - \Delta 2\theta_{res}^2}$ where $\Delta 2\theta_{hkl}$ is the measured with and $\Delta 2\theta_{res} = 0.27^\circ$ is the estimated instrumental width of the set-up measured on LaB₆ sample.

I.2.2. Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Disks of polymer films were cut using a 3 mm cylindrical shape punch and superimposed in the DSC aluminum pan to reach 7-8 mg. DSC measurements were performed using a Q1000 series TA Instruments during a heating ramp from -100 °C to 100 °C at a rate of 1 °C/min under helium flow.

I.2.3. Dynamic Mechanical Analysis (DMA)

Samples for DMA experiments were cut from 20 µm thickness films by using a rectangular shape punch. DMA tests were performed using a Q800 TA Instruments Dynamic Mechanical Analyzer. Storage moduli, E' , and loss factor, $\tan \delta = E''/E'$, of Terpo4.4-R (Terpo9.7-R) film were measured in film tension configuration following a heating ramp at 1 °C/min from -100 °C to +110 °C (95 °C). A sinusoidal tensile deformation of 0.2 % was applied at 1 Hz frequency.

I.2.4. Dielectric spectroscopy

Dielectric measurements were achieved on an Alpha-Analyser (Novocontrol) spectrometer. Annealed polymer films (Terpo4.4-R and Terpo9.7-R) were placed between two circular titanium electrodes (1 cm diameter). A sinusoidal tension (1 V amplitude) was applied in a frequency range between 10² and 10⁶ Hz (10², 10³, 10⁴, 10⁵ and 10⁶ Hz) to determine the complex relative permittivity ϵ (ϵ' , ϵ'' and $\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$). At the same time, temperature ramps at 1 °C/min were applied using a Quatro Cryosystem (Novocontrol). A first heating until 110 °C (95 °C) temperature was performed to ensure a good thermal contact between the electrodes and Terpo4.4-R (Terpo9.7-R) film. Data were recorded during the cooling back to -50 °C and upon the second heating up to 110 °C (95 °C).

I.2.5. D-E loop

For the measurement of the electric displacement versus electric field (D-E loop), a TF Analyzer 2000 (aixACCT System) was used. The electric displacements were measured on MIM capacitors (Terpo4.4-R' and Terpo9.7-R') as integrated current versus electric field, which was swept as a triangular voltage waveform up to 150 V/ μm at a frequency of 10 Hz between the bottom and the grounded top electrode.

II. Results and discussion

II.1. Brief overview of copolymer sample

In this **Chapter V**, simultaneous SAXS-WAXS experiments are performed using the Nano-inXider set-up. Experimental settings are quite different compared to the Xeuss set-up used in **Chapter II**. The broad angular range accessible with the Nano-inXider gives us the opportunity to determine easily amorphous profiles and to get the invariant at each temperature. So, experiments are not performed only on poly(VDF-*ter*-TrFE-*ter*-CTFE) terpolymer films (Terpo4.4-SC and Terpo9.7-SC) but also on poly(VDF-co-TrFE) copolymer film (Terpo0-SC) in order to get comparable results.

SAXS and WAXS data obtained during a temperature cycle on Terpo0-SC sample are reported on **Figure V-2**. We are not going into details here because results are exactly similar to those already published⁸ and reported in **Chapter II**, i.e. the irreversibility of first heating and the coexistence of Ferroelectric (FE) and Defective Ferroelectric (DFE) phases below T_C after cooling from the Paraelectric (PE) phase.

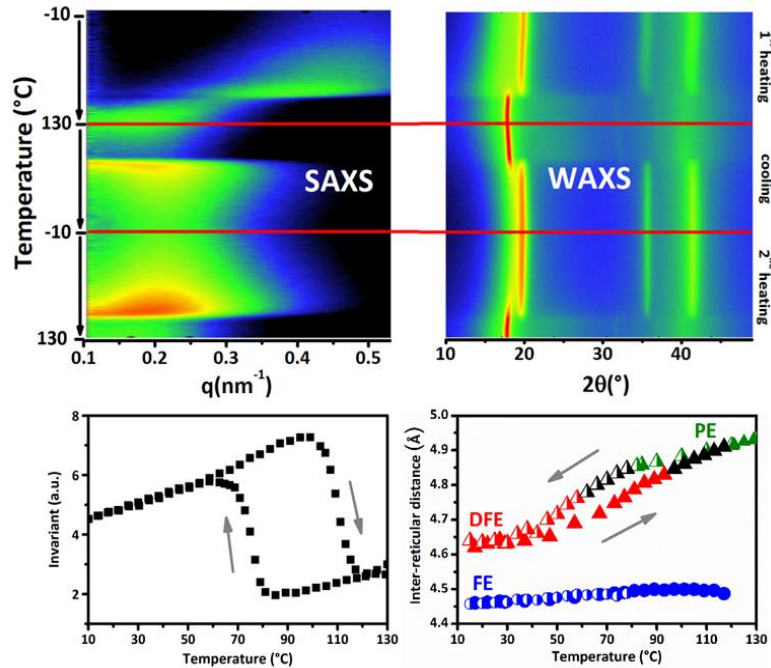


Figure V-2: Results of simultaneous SAXS-WAXS experiments during 1st heating, cooling and 2nd heating (-10 °C to 130 °C) on Terpo0-SC sample. In the upper part: 2D color representation of SAXS (left) and WAXS (right) experiments. The ordinate axis is the temperature and the abscissa axis is q (SAXS) or 2θ (WAXS). Intensity is coded with color from the black to the red (highest intensity). In the lower part: evolution of invariant (left) and of the interplanar distances of main Bragg peaks (right) during cooling and 2nd heating.

Evolutions of inter-planar distances associated to FE and DFE phases, presented in **Figure V-2**, show the existence of thermal hysteresis between the cooling and the second heating for both discontinuous FE-PE transition (T_c) and continuous DFE-PE transition. Besides, sharp changes of invariant are observed at T_c at heating and at cooling. The invariant is proportional to the square difference of electronic densities between electronic and amorphous phases. Below T_c , the electronic contrast is high due to the difference of densities between crystalline (FE, DFE) and amorphous phases. Above the Curie transition temperature range, the density of PE phase is lower resulting in a lower electronic contrast and a lower value of invariant. Outside T_c , the evolution of invariant is mostly related to the variation of amorphous phase density (thermal expansion). These results prove that the invariant is a sensitive tool to discriminate the Curie transition and its thermal hysteresis in these electroactive copolymers.

II.2. Terpolymer with high amount of CTFE

SAXS-WAXS experiments are correlated with DSC, DMA and dielectric spectroscopy to investigate the RFE-PE phase transition and the semi-crystalline structure in terpolymers with high CTFE content.

II.2.1. Description of simultaneous SAXS-WAXS experiments

SAXS and WAXS data acquired during temperature ramps on Terpo9.7-SC sample are represented in **Figure V-3**. To follow crystalline changes occurring during temperature cycles, specific SAXS and WAXS spectra recorded at 0 °C (**Figure V-3a**) during the first heating and at 0, 30 and 90 °C (**Figure V-3b-d**) during the second heating are also shown. Two observations can be made on color images: irreversibility of first heating-cooling cycle and reversibility of cooling-second heating cycle without any thermal hysteresis for the morphology (SAXS) as well as for the crystalline structure (WAXS).

At 0 °C, the SAXS pattern of the solvent-cast poly(VDF-*ter*-TrFE-*ter*-CTFE) film shows a broad correlation peak, corresponding to a long period (L_p) of 18 nm (**Figure V-3a**). For comparison, this value is slightly higher than the one observed in the copolymer study (**Figure V-2**) where $L_p = 13$ nm before the first heating. At the same temperature, the WAXS spectrum is mainly characterized by an asymmetrical crystalline peak around $2\theta = 19^\circ$. This peak can be fitted using three different contributions. The shoulder on the left side of the peak corresponds to the amorphous contribution (grey peak) whereas two other contributions come from RFE and FE crystalline phases (orange and blue peaks), with corresponding inter-reticular distances $d_{FE} = 0.457$ nm and $d_{RFE} = 0.476$ nm. The

crystallinity index (see **Section I.2.1** for the calculation) is quite low around 20 %, and the FE/RFE ratio is around 20/80.

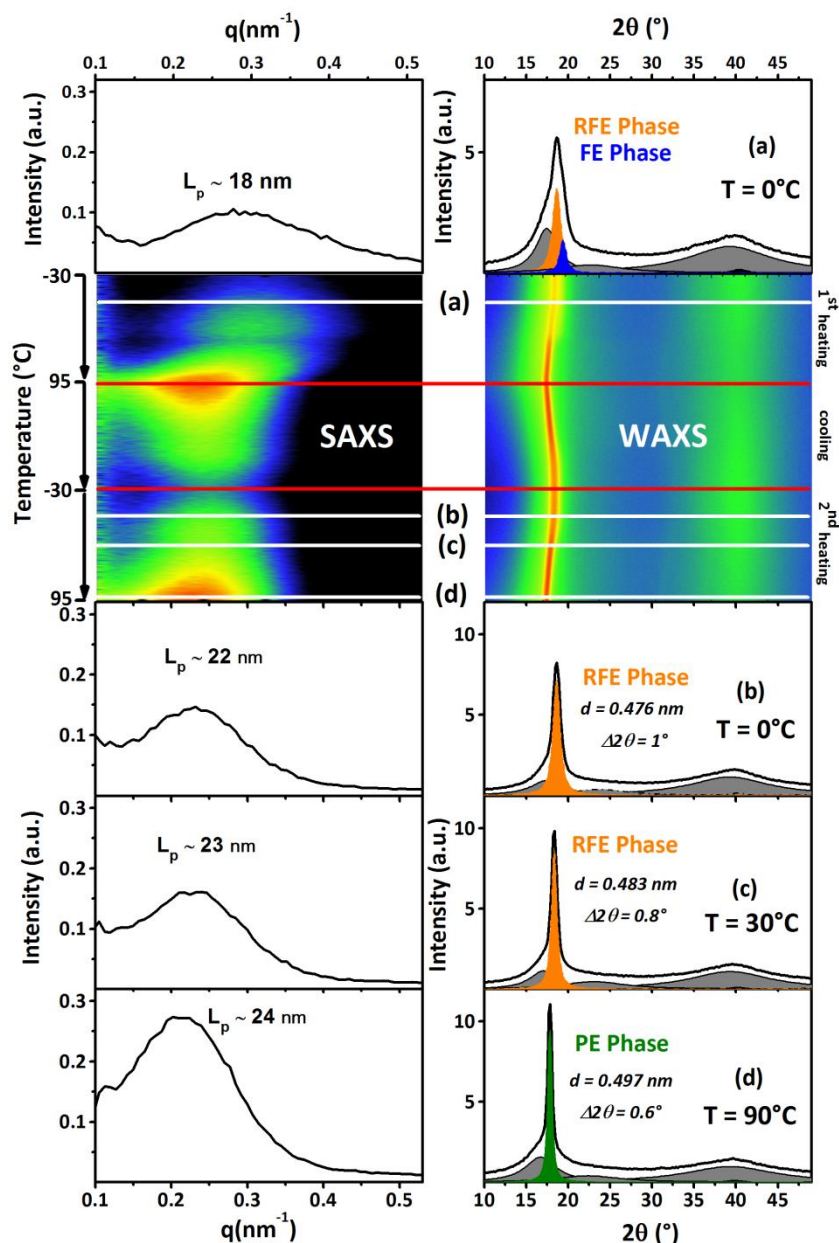


Figure V-3: Results of simultaneous SAXS-WAXS experiments during first heating, cooling and second heating (-30 °C to 95 °C) on Terpo9.7-SC sample. In the central part: 2D color representation of SAXS (left) and WAXS (right) experiments. The ordinate axis is the temperature and the abscissa axis is q (SAXS) or 2θ (WAXS). Intensity is coded with color from the black (lowest intensity) to the red (highest intensity). Above and below, SAXS and WAXS spectra during 1st heating (a) 0 °C and 2nd heating (b) 0 °C, (c) 30 °C and (d) 90 °C. On the WAXS spectra, the decomposition into amorphous (grey) and crystalline FE (blue), RFE (orange) and PE (green) Bragg peaks is shown. On the SAXS spectra, L_p values are calculated on Lorentz-corrected spectra not shown here.

The study of changes occurring during the first heating is not the focused topic of this chapter, only main conclusions are presented here. When the temperature increases, the position of the crystalline peak characteristic of the RFE phase shifts continuously towards low 2θ whereas a discontinuous evolution of the FE phase (Curie transition) is observed around 40 °C. At high temperature (90 °C), only the PE phase is present ($d_{PE} = 0.497$ nm and $\Delta 2\theta_{PE} = 0.6^\circ$) and an increase of crystallinity is observed, similar to that one observed in copolymer and terpolymer samples (**Chapters II, III and IV**). A shift of L_p also occurs in the PE phase during the first heating.

As the evolutions during cooling and second heating are similar, only changes on WAXS and SAXS spectra during the later will be described. At $T = 0$ °C, the WAXS spectrum presents now a symmetrical crystalline peak around $2\theta = 19$ °C (**Figure V-3b**). It can be fitted by only one broad peak, characteristic of the RFE phase (orange peak). No FE phase is observed in the terpolymer film after the annealing step. The inter-reticular distance of the RFE phase, $d_{RFE} = 0.476$ nm, is unchanged compared to that one before the thermal cycle. Moreover, the peak is broad and its width ($\Delta 2\theta_{RFE} = 1^\circ$) can be interpreted by the juxtaposition of two diffraction lines coming from (200) and (110) planes, considering the same orthorhombic (pseudo-hexagonal) symmetry for the RFE phase than for the FE phase. The crystallinity index is higher around 27 % as expected due to the crystallization of PE phase after T_C . At $T = 30$ °C (**Figure V-3c**), the position of the peak is shifted to lower 2θ ($d_{RFE} = 0.483$ nm) while its width is slightly reduced ($\Delta 2\theta_{RFE} = 0.8^\circ$). At $T = 90$ °C (**Figure V-3d**), the WAXS spectrum should correspond to the PE phase with high inter-reticular distance ($d_{PE} = 0.497$ nm) and low peak width ($\Delta 2\theta_{RFE} = 0.6^\circ$). The thinning down of the width of the Bragg peak could be linked to the hexagonal symmetry of this PE phase. In this symmetry ($a = b\sqrt{3}$), diffraction lines corresponding to (200) and (100) planes are superimposed resulting to a lower width of Bragg peak than in the orthorhombic (pseudo-hexagonal) phase. In order to explain this transition, the monitoring of the inter-reticular distance and the width of the Bragg peak are reported in the next section.

Concerning the SAXS evolution during the second heating, the correlation peak at $T = 0$ °C corresponds to L_p value of 23 nm. A tiny evolution of this parameter is observed when the temperature increases ($L_p = 24$ nm at $T = 90$ °C) whereas the intensity of the peak is doubled. Monitoring this evolution using invariant calculation may help to study the RFE-PE phase transition.

II.2.2. Analysis of key-parameters during the second heating

Physical parameters extracted from WAXS (inter-planar distance and angular width $\Delta 2\theta$ associated with Bragg peak around $2\theta = 19^\circ$) and from SAXS (invariant) are reported in **Figure V-4** along with DSC thermogram during the second heating.

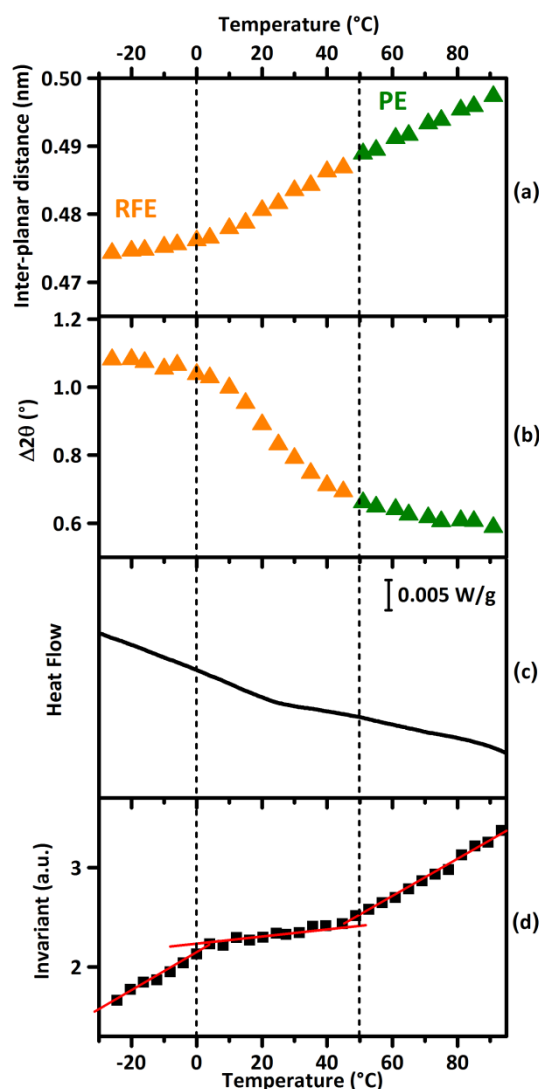


Figure V-4: Parameters from SAXS-WAXS experiments on Terpo9.7-SC sample (**Figure V-3**) are plotted versus temperature during second heating ramp. From WAXS: (a) inter-planar distance and (b) Bragg peak width $\Delta 2\theta$ for RFE and PE phases. (c) DSC thermogram. From SAXS: (d) invariant.

In **Figure V-4a**, the inter-planar distance increases continuously between -30 and 95 °C with three different regimes. At low temperature, below 0 °C, and at high temperature, above 50 °C, a linear increase of inter-planar distance with temperature is observed. Between these temperatures, the evolution is slightly nonlinear and might be interpreted thereafter as the temperature range of the RFE-PE transition. It should correspond to an expansion of the crystal lattice due to the conversion of some *trans* conformations in *gauche* conformations, as ever observed by FTIR experiments in CTFE-based terpolymers.²

In **Figure V-4b**, evolution of $\Delta 2\theta$ can also be divided in three regimes. The angular width is constant around 1.1° between -30 and 0 °C, then sharply decreases to 0.65° at 50 °C, to finally reach a plateau at 0.6° at higher temperatures. This change of width between 0 and 50 °C can be explained

by a change of symmetry. At low temperature, the RFE phase is orthorhombic and (200) and (110) diffraction lines are juxtaposed (pseudo-hexagonal symmetry), leading to a broad crystalline peak. At high temperature, the PE phase is hexagonal and (200) and (110) diffraction lines are strictly superimposed, leading to a narrower crystalline peak. The decrease of angular width should correspond to the continuous gathering of both diffraction lines, as observed for the continuous DFE-PE phase transition in poly(VDF-*co*-TrFE) copolymers.⁸ Moreover, the crystalline thickness perpendicular to polymer chains can be calculated by taking into account the angular width of the Bragg peak characteristic of the PE phase in the Scherrer formula (**Section I.2.1**). A value of 15 nm ($\Delta 2\theta = 0.6^\circ$) is obtained in this terpolymer film, compared to 22 nm value ($\Delta 2\theta = 0.45^\circ$) obtained in the PE phase of copolymer film. This decrease of correlation length perpendicular to polymer chains might be related to the introduction of CTFE units which can act as defects during the crystallization.

In Figure **V-4c**, no endothermic peak is observed in the studied temperature range. However, a slope change around 20 °C might be associated to some behavior change in the polymer film.

Finally, the evolution of invariant with temperature is presented in **Figure V-3d**. At each temperature, invariant value, deduced from integrated intensity of SAXS spectrum, is mainly proportionnal to the difference of electronics densities (electronic contrast) between crystalline and amorphous phases in the sample if we consider no change of volume crystallinity with temperature. In our case, only two phases are present (amorphous phase and RFE or PE phase). Each phase undergoes a thermal expansion of its cell parameters with a constant coefficient. Consequently, the associated electronic density decreases also linearly. Below 0 °C and above 50 °C, we interpret the invariant evolution as the density of the amorphous phase evolving quicker than that one of the crystalline phase (RFE phase below 0 °C or PE phase above 50 °C). A plateau of invariant is remarked between 0 and 50 °C, indicating that densities of both amorphous and crystalline phases evolve in the same way. We associate this particular regime to the RFE-PE transition. The temperature range fits well with WAXS conclusions. The evolution of invariant is then a complementary proof of the existence of a phase transition.

II.2.3. Mechanical and dielectric analysis

Both mechanical and dielectric evolutions of Terpo9.7-R sample are represented in **Figure V-5**. Starting from -50 °C, the storage modulus E' first decreases around -20 °C due to the glass transition T_g . Between 0 and 50 °C, E' is still decreasing (**Figure V-5a**) while a broad relaxation peak is observed in $\tan \delta$ signal (**Figure V-5a'**). In poly(VDF-*co*-TrFE) copolymers with low TrFE content, the discontinuous FE-PE Curie transition, consisting in concerted switching of *trans* in *gauche*

conformations along polymer chains, is characterized by a sharp decrease of E' modulus and a maximum of $\tan \delta$. An analogy can be made with the behavior observed in terpolymer sample where *trans* conformations are progressively transformed in *gauche* conformations. So, the decrease of E' can be explained by the decrease of crystalline phase density coupled to the increase of inter-chain disorder. The associated relaxation peak reflects the high crystalline mobility during the RFE-PE phase transition in [0 °C; 50 °C] temperature range. Above 50 °C, a decreasing modulus plateau is observed. This kind of plateau has been already noticed in **Chapters III and IV** and was attributed to the PE phase. The melting of the PE phase occurring around 120 °C is not represented here.

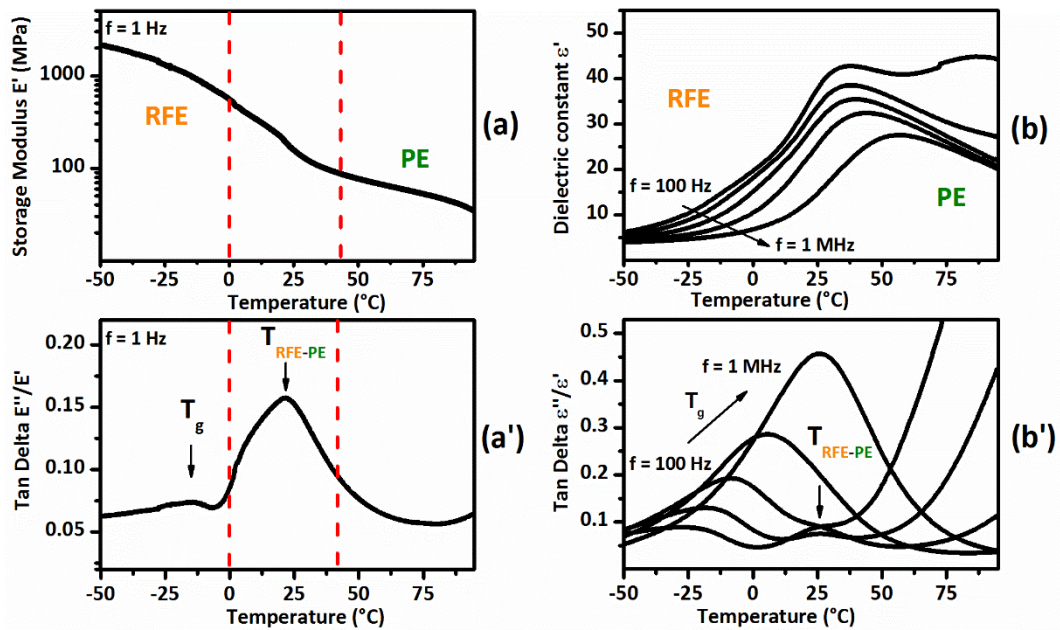


Figure V-5 : From DMA (1 °C/ min heating at $f = 1$ Hz) and dielectric spectroscopy (1 °C/min heating at $f = 100$ Hz to 1 MHz) measurements: thermal evolutions of (a) storage modulus E' , (a') $\tan \delta (E''/E')$, (b) dielectric constant ϵ' and (b') $\tan \delta (\epsilon''/\epsilon')$ on Terpo9.7-R sample. The temperature domain between dashed red lines corresponds to the RFE-PE phase transition, deduced from SAXS-WAXS experiments.

The dielectric behavior of Terpo9.7-R sample is characterized by a broad maximum of ϵ' (**Figure V-5b**). At low frequency ($f = 100$ Hz), the temperature of this maximum is 35 °C. An increase of ϵ' is observed at higher temperatures and is associated to some ionic conductivity at low frequency in the terpolymer film due to some residual impurities. The increase of solicitation frequency shifts the ϵ' maximum from 35 °C ($f = 100$ Hz) to 60 °C ($f = 1$ MHz). It corresponds to the relaxor ferroelectric behavior. Besides, as the maximum of ϵ' represents FE-PE Curie transition in copolymers, the maximum of ϵ' in this terpolymer film should characterize the RFE-PE transition. The evolution of $\tan \delta$ signal (ϵ''/ϵ') gives also some information on dielectric behavior. Here, two small peaks are observed at low frequency: one broad peak associated to glass transition at low temperature (-20 °C) and one peak associated to RFE-PE transition at 25 °C. The increase of

frequency leads to the shift of the glass transition relaxation to higher temperatures but also to enhancement of this peak. At high frequency, the relaxation peak related to RFE-PE transition is no longer discernible. This behavior was described by Capsal *et al.*⁹ They claimed that from a certain frequency, the dielectric behavior of the terpolymer is driven by the glass transition relaxation. In this study, we prove for the first time that in this thermal range, a structural transition from the RFE phase to the PE phase takes place.

Mechanical and dielectric data confirm the temperature range of the RFE-PE transition determined by SAXS-WAXS experiments. A continuous decrease of E' and a broad maximum of ϵ'' associated with relaxation peaks are macroscopic proofs of this structural transition.

II.2.4. D-E loop measurements

Another way to study this electro-active material is to perform D-E loop measurements. The shape of the hysteresis loop allows determining the type of behavior: ferroelectric, relaxor ferroelectric or paraelectric.

Bipolar D-E loops performed on Terpo9.7-R film, at six different temperatures (from 0 to 50 °C), are shown in **Figure V-6**. At $T = 0$ °C, the hysteresis loop is slightly open with remnant polarization $P_r = 12$ mC/m² and coercive field $E_c = 13$ V/μm. When the temperature increases, the cycle shrinks to reach $P_r = 2-3$ mC/m² and $E_c = 5$ V/μm at 20 °C, which is characteristic of a relaxor ferroelectric behavior. For CTFE-based terpolymers, a Single Hysteresis Loop (SHL) behavior is observed in the literature. In our case, the shape of the D-E loop looks more like a Double Hysteresis Loop (DHL) behavior, as ever noticed for CFE-based terpolymers.¹⁰

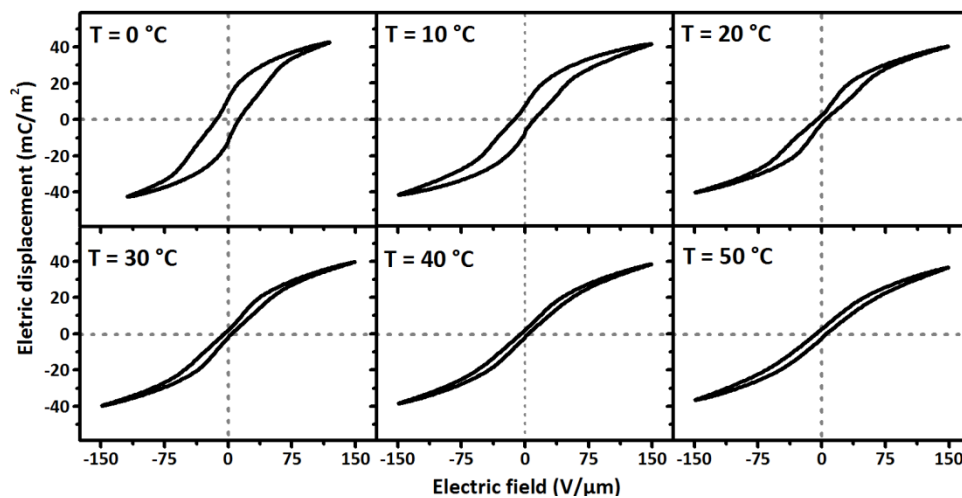


Figure V-6: Bipolar D-E loops (up to 150 V/μm at $f = 10$ Hz) from 0 to 50 °C on Terpo9.7-R' sample.

At higher temperatures ($T = 40\text{--}50\text{ }^{\circ}\text{C}$), a residual hysteresis can be observed. It corresponds to a paraelectric behavior. Following the evolution of D-E loops confirm our previous conclusions: evolution from a RFE material to a PE material between 0 and $50\text{ }^{\circ}\text{C}$.

II.2.5. A model for continuous RFE-PE transition

Simultaneous SAXS-WAXS data correlated with DSC, DMA, dielectric spectroscopy and D-E loop experiments allow us to build a microscopic model for the thermal evolution of crystalline phase between $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ in terpolymer film with high CTFE content (**Figure V-7**).

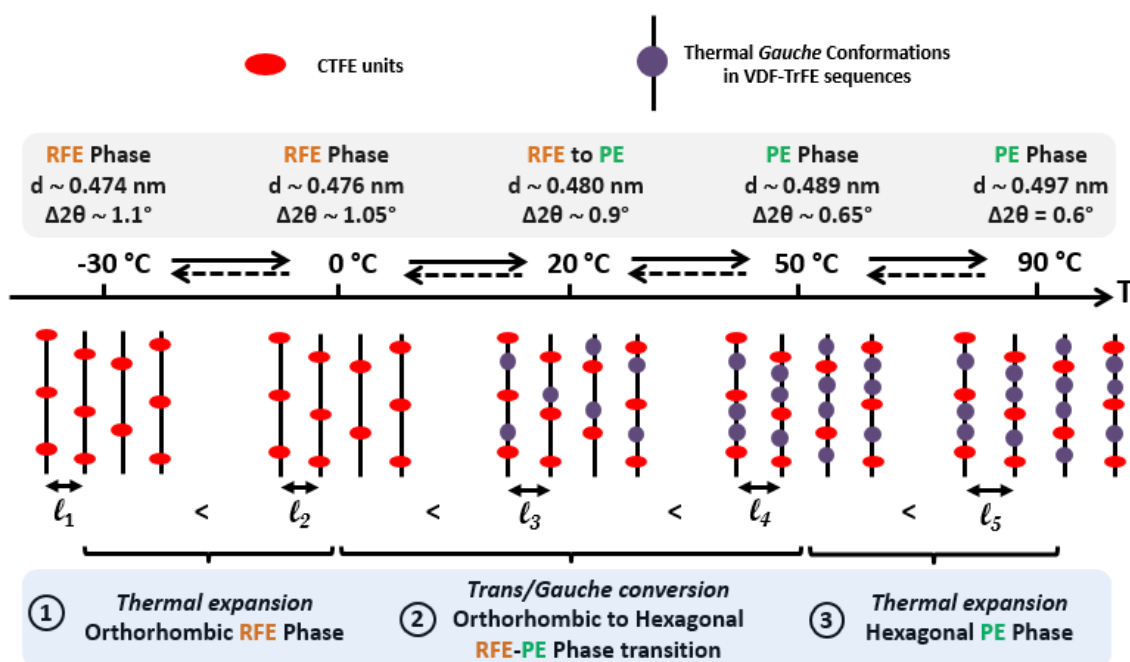


Figure V-7: Schematic representation of the evolution of crystalline phase between $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ in poly(VDF-*ter*-TrFE-*ter*-CTFE) annealed film with 9.7 mol % CTFE termonomer. For each temperature, the crystalline phase and its associated inter-reticular distance (d) and peak width ($\Delta 2\theta$), obtained from WAXS experiments, are indicated at the top. Red ellipses represent CTFE units which promote chemical gauche conformations in polymer chains. Purple points represent thermal gauche conformations appearing in *trans* VDF-TrFE sequences.

At low temperature ($T = -30\text{ }^{\circ}\text{C}$), the crystalline RFE phase consists in polymer chains including CTFE units (red ellipses). Between these units, VDF-TrFE sequences are mainly composed of *trans* conformations with some *gauche* conformations promoted by these bulkier termonomer units. Consequently, the inter-chain distance l_1 which can be evaluated by the inter-reticular distance measured by WAXS (peak around $2\theta \sim 19^{\circ}$), is higher ($d \sim 0.474\text{ nm}$) than in poly(VDF-*co*-TrFE) sample with same VDF-TrFE content ($d \sim 0.450\text{ nm}$). The orthorhombic pseudo-hexagonal symmetry of the RFE phase leads also to a broad angular width ($\Delta 2\theta = 1.1^{\circ}$) for the WAXS Bragg peak, due to the juxtaposition of (200)/(110) diffraction lines (*cf* Chapter II).

The first regime between -30 °C and 0 °C corresponds to thermal expansion of the RFE phase with only small variations of inter-reticular distance and angular width of WAXS Bragg peak ($d \sim 0.476$ nm and $\Delta 2\theta = 1.05^\circ$ at 0 °C). The electro-active behavior seems to be intermediate between a ferroelectric and relaxor ferroelectric behavior.

The second regime between 0 and 50 °C is characterized by a non-linear increase of inter-reticular distance as well as a decrease of angular width ($d \sim 0.489$ nm and $\Delta 2\theta = 0.65^\circ$ at 50 °C). Inside crystals, the inter-chain distance continuously increases due to the conversion of some *trans* conformations, located in VDF-TrFE sequences, in *gauche* conformations (purple dots). The continuous decrease of angular width can be explained by a progressive change of symmetry from orthorhombic to hexagonal. At $T = 50$ °C, the PE phase is observed with hexagonal symmetry (reduced angular width due to superposition of (200) and (110) diffraction lines) and paraelectric behavior (no hysteresis in D-E loop) This temperature range [0 °C, 50 °C] can be assigned to the continuous RFE-PE transition associated to relaxor ferroelectric behavior. No enthalpic signature (DSC), a decrease of mechanical modulus (DMA) and a maximum of dielectric constant (dielectric spectroscopy) are its main macroscopic manifestations.

The third regime between 50 and 90 °C corresponds to thermal expansion of PE phase. The increase of inter-chain distance is important ($d \sim 0.489$ nm at 50 °C and $d \sim 0.497$ nm at 90 °C) compared to that one in the first regime (thermal expansion of RFE phase). It might be related to lower dipoles interaction in the PE phase due to the intra-chain disorder arising from dynamical *trans-gauche* switching. No change of angular width is noticed in this regime ($\Delta 2\theta = 0.6^\circ$ at 90 °C).

For the first time, a strong model based on structural, mechanical and dielectric techniques highlights the temperature range of a structural transition in CTFE-based terpolymers. Ambient temperature, corresponding to the temperature of use of this material, is located in the middle of this transition where the crystalline mobility and lattice parameters changes are important due to *trans/gauche* conversion. The relaxor ferroelectric behavior is associated to motion of dipoles in small VDF-TrFE sequences under electric field. This is a huge difference with poly(VDF-*co*-TrFE) copolymers where desired properties (ferroelectricity and piezoelectricity) are used at 20 °C far from the FE-PE Curie transition. In terpolymers, targeted properties (high dielectric constant and electrostriction) are totally related to this continuous RFE-PE transition.

II.2.6. Semi-crystalline organization

In the previous section, we presented a model based on structural evolutions at polymer chains level in crystalline lamellae. The semi-crystalline structure, consisting in a periodic organization of crystalline lamellae, of terpolymer films was not considered. However, SAXS experiments allow going back to characteristic distances as long period L_p and lamellae thickness L_c .

The normalized correlation function, $\gamma(r)$, drawn in **Figure V-8**, characterizes the spatial distribution of crystalline lamellae in Terpo9.7-R sample. Correlation functions are represented for different temperatures. The maximum value of the function is obtained for $r = 0$ nm. It corresponds to the center of a crystalline lamella. The curve decreases to reach first a minimum with a negative value and then a broad maximum. This later maximum represents the first spatial correlation with the nearest crystalline lamella. The associated position gives directly the Long Period L_p , also deduced from maximum position on $q^2 I(q)$ curve. This one evolves slightly from 22 to 24 nm between -30 and 90 °C. The broadness of the maximum means that we are far from the ideal model of ordered parallel crystalline lamellae with intercalated amorphous phase. L_p value is a mean distance over the entire sample.

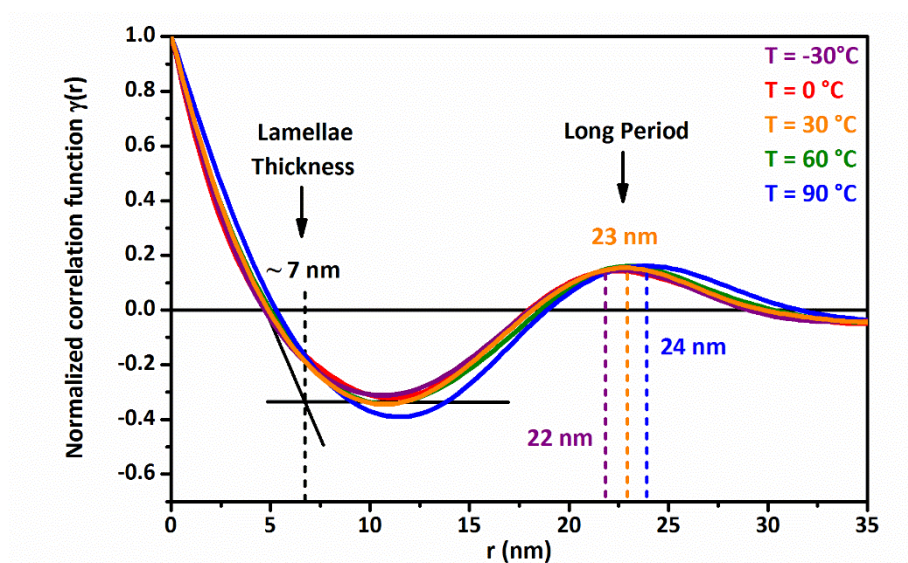


Figure V-8: Normalized correlation function $\gamma(r)$ for Terpo9.7-R sample.

The interest of the correlation function is that it is also possible to determine the shortest characteristic distance: thickness of amorphous layer or crystalline layer. In our case, we know that the crystallinity is under 50 %, so we can measure directly the thickness of crystalline lamellae along polymer chains. In **Figure V-8**, this typical length corresponds to the abscissa of the intersection point between the horizontal dashed line crossing the minimum value of the correlation function and the

dashed line fitting the first slope decrease. A mean value of 7 nm is obtained, due to the measurement uncertainty, no evolution over temperature range can be really quantified.

If we consider that all amorphous and crystalline phases participate in the lamellar organization, a volume crystallinity, $\chi_c^V = \frac{L_c}{L_p}$, can be calculated around 30 %. This volume crystallinity has the same magnitude than the mass crystallinity measured by WAXS a low temperature (31 %).

A model for the semi-crystalline organization of annealed terpolymer film can be built based on previous data. This model is represented in **Figure V-9**.

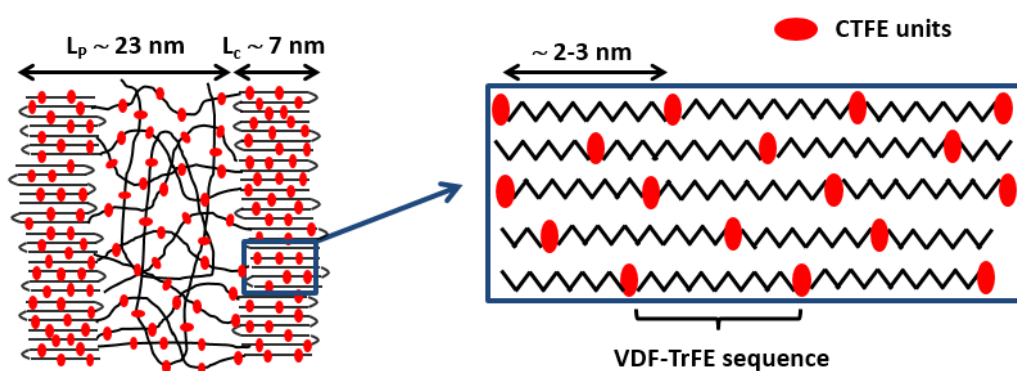


Figure V-9: Schematic representation of the semi-crystalline organization in poly(VDF-*ter*-TrFE-*ter*-CTFE) annealed film with 9.7 mol % CTFE. On the left: lamellar organization with characteristic distances (long period and crystalline lamella thickness) values. On the right: zoom in crystalline lamella with VDF-TrFE sequences surrounded by CTFE units (red ellipses).

On the left side of the scheme, a lamellar organization is drawn. The typical distance between two successive lamellae is 23 nm (L_p) whereas the thickness of one lamella is 7 nm (L_c). CTFE units (red ellipses) are present in both crystalline and amorphous phases. On the right part of **Figure V-9**, a zoom inside crystalline lamella reveals the microstructure of crystallized polymer chains. Considering a homogeneous distribution of CTFE units along VDF-TrFE sequences in terpolymer chains, a molar composition of 9.7 % CTFE corresponds to mean sequences of ten units (VDF and TrFE) between two CTFE units in crystals. Considering that c (lattice parameter along polymer chains), varies from 0.256 nm (in FE orthorhombic phase) to 0.230 nm (hexagonal PE phase),¹¹ the mean length of VDF-TrFE sequences is around 2-3 nm. Consequently, each crystallized part of polymer chain includes three or four CTFE units.

In conclusion, different techniques (SAXS-WAXS, DSC, DMA, dielectric spectroscopy, D-E loop) were used to investigate the thermal behavior of electroactive crystalline phase as well as the

semi-crystalline organization of terpolymer with 9.7 mol % CTFE. A continuous structural transition from the orthorhombic pseudo-hexagonal RFE phase to the hexagonal PE phase was found to occur in a well-defined temperature range [0 °C; 50 °C]. The associated semi-crystalline organization was also described.

These clarifications allow us to understand the behavior of terpolymer samples with intermediate content of CTFE where RFE and FE phases are suspected to coexist. This study will be the object of the second part of this chapter.

II.3. Terpolymer with intermediate amount of CTFE

II.3.1. Description of simultaneous SAXS-WAXS experiments

SAXS and WAXS data acquired during temperature ramps on Terpo4.4-SC sample are represented in **Figure V-10**. To follow crystalline changes occurring during temperature cycles, specific SAXS and WAXS spectra recorded at 20 °C (**Figure V-10a**) during the first heating and at 20, 50 and 90 °C (**Figure V-10b-d**) during the second heating are also shown. Two observations can be made on color images: irreversibility of first heating-cooling cycle and reversibility of cooling-second heating cycle without any thermal hysteresis. Indeed, the changes occurring during the first heating-cooling cycle are irreversible for the morphology (SAXS) as well as for the crystalline structure (WAXS).

At 20 °C, the SAXS pattern of the solvent-cast poly(VDF-*ter*-TrFE-*ter*-CTFE) film shows a broad correlation peak, corresponding to a long period (L_p) of 15 nm (**Figure V-10a**). At the same temperature, the WAXS spectrum is mainly characterized by an asymmetrical crystalline peak around $2\theta = 19^\circ$. This peak can be fitted using three different contributions. The shoulder on the left side of the peak corresponds to the amorphous contribution (grey peak) whereas two other contributions come from FE and RFE crystalline phases (blue and orange peaks), with corresponding inter-reticular distances $d_{FE} = 0.457$ nm and $d_{RFE} = 0.476$ nm. The FE/RFE ratio between both phases is 40/60. The crystallinity index value is 25 %.

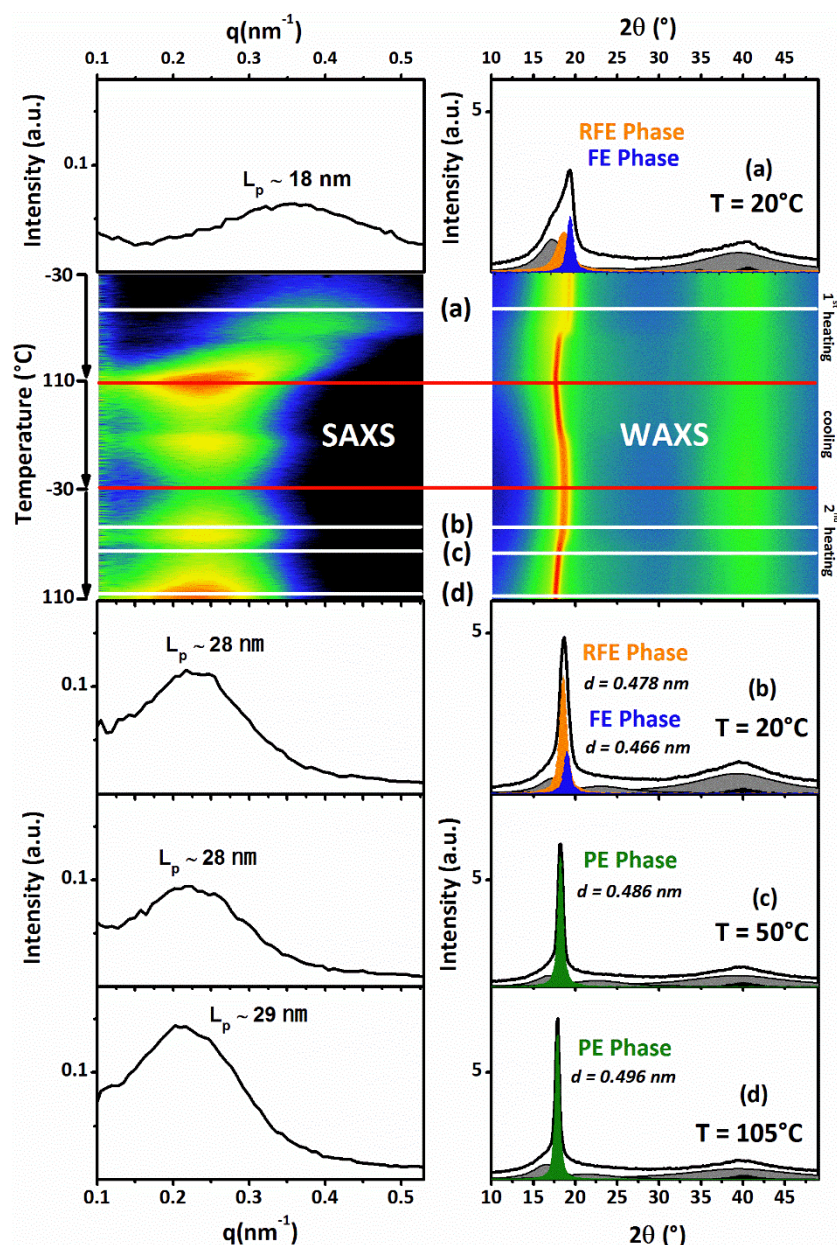


Figure V-10: Results of simultaneous SAXS-WAXS experiments during 1st heating, cooling and 2nd heating (-30 °C to 110 °C) on Terpo4.4-SC sample. In the central part: 2D color representation of SAXS (left) and WAXS (right) experiments. The ordinate axis is the temperature and the abscissa axis is q (SAXS) or 2θ (WAXS). Intensity is coded with color from the black to the red (highest intensity). Above and below, SAXS and WAXS spectra during 1st heating (a) 20 °C and 2nd heating (b) 20 °C, (c) 50 °C and (d) 105 °C. On the WAXS spectra, the decomposition into amorphous (grey) and crystalline FE (blue), RFE (orange) and PE (green) peaks is shown. On the SAXS spectra, L_p values are calculated on Lorentz-corrected spectra not shown here.

As for terpolymer sample with 9.7 mol % CTFE described in the first part, the study of changes occurring during the first heating is not the topic of this chapter so only main conclusions are presented. When the temperature increases, the position of the crystalline peak characteristic of the RFE phase shifts continuously towards low 2θ whereas a discontinuous evolution of the FE phase

(Curie transition) is observed around 40 °C. At high temperature, only the PE phase is present and an increase of crystallinity is observed, similar to that one observed in Terpo0-SC and Terpo9.7-SC samples (**Figures V-2 and V-3**).

As the evolutions during cooling and second heating are similar, only changes on WAXS and SAXS spectra during the later will be described. At $T = 20\text{ °C}$, the WAXS spectrum still presents an asymmetrical crystalline peak around $2\theta = 19\text{ °C}$ (**Figure V-10b**) with FE and RFE contributions (blue and orange peaks). The inter-reticular distance of the RFE phase, $d_{\text{RFE}} = 0.476\text{ nm}$, is unchanged compared to that one before the thermal cycle whereas that one of the FE phase is higher ($d_{\text{FE}} = 0.466\text{ nm}$). This increase of inter-reticular distance might be interpreted as a crystalline reorganization during the annealing step with the incorporation of more CTFE units in the FE phase while keeping polymer chains with all-*trans* conformations. The ratio of FE/RFE phases is now 30/70. The crystallinity index is higher after the annealing step, around 30 %. The crystallization of supplementary PE crystals after T_c explains this behavior. At $T = 50\text{ °C}$ (**Figure V-10c**), only one crystalline peak, characteristic of the PE phase, remains ($d_{\text{PE}} = 0.486\text{ nm}$). The position of this peak is shifted to higher inter-reticular distance when the temperature increases ($d_{\text{PE}} = 0.496\text{ nm}$ at 105 °C). Positions and relative proportions of crystalline peaks need to be followed to clarify the structural transitions occurring in this sample.

The SAXS evolution during the second heating is also interesting. The position of the correlation peak slightly evolves between 20 and 105 °C (from 24 to 25 nm) whereas the evolution of the peak intensity has three different regimes. The intensity increases continuously from -30 °C to $30\text{--}40\text{ °C}$ (**Figure V-10b**) then sharply decreases (**Figure V-10c**) and finally increases again to 105 °C (**Figure V-10d**). Monitoring thermal evolution of invariant may give some clues on structural transitions in that intermediate sample because we showed that discontinuous FE-PE transition and continuous RFE-PE transitions present different signatures in the invariant behavior (**Figures V-2 and V-4**).

II.3.2. Coexistence of FE and RFE behaviors

Physical parameters extracted from WAXS (inter-planar distances associated with Bragg peaks around $2\theta = 19^\circ$ and peaks area ratios) and from SAXS (invariant) are reported in **Figure V-11** along with DSC thermogram during the second heating.

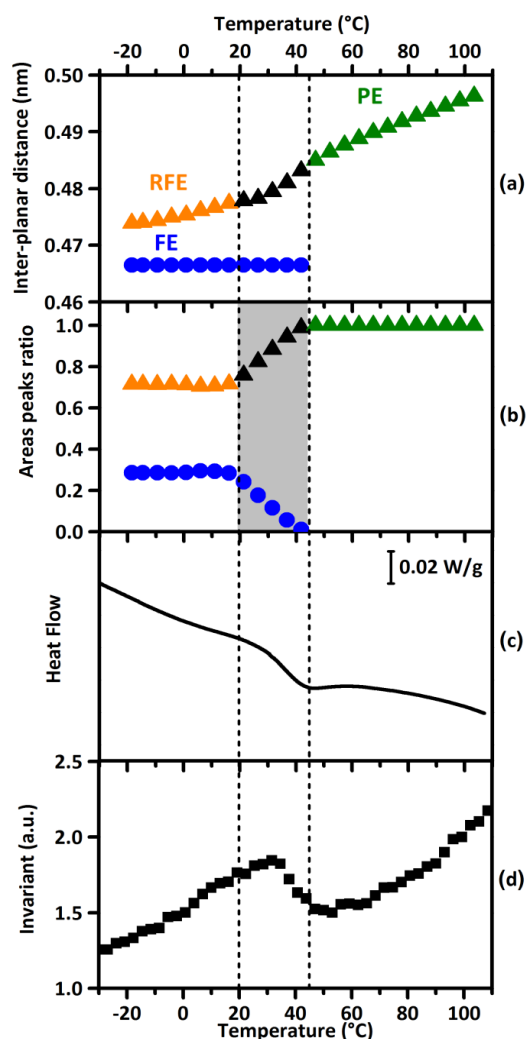


Figure V-11: Parameters from SAXS-WAXS experiments on Terpo4.4-SC (**Figure V-10**) are plotted versus temperature during 2nd heating ramp. From WAXS: (a) inter-planar distances, (b) areas peaks ratio for FE (blue), RFE (orange) and PE (green) phases, (c) DSC thermogram. From SAXS: (d) invariant. The temperature domain between dashed lines corresponds to the Curie transition.

In **Figure V-11a**, inter-reticular distances of both FE (blue) and RFE (orange) peaks evolve in different ways. The one corresponding to FE phase does not evolve until the disappearance of the corresponding peak at 45 °C. The other one corresponding to RFE phase evolves continuously with temperature. If we correlate these evolutions with the evolution of integrated intensities (areas of Bragg peaks) represented in **Figure V-11b**, a decrease of the proportion of FE phase is observed between 20 and 45 °C while the proportion of the second phase increases. This evolution of one phase to the detriment of another was first noticed in **Chapter II** and was assigned to the Curie transition. So, we can also consider that this evolution is representative of a Curie transition but in this sample, no thermal hysteresis between FE and PE phases is noticeable. After 45 °C, only PE phase is present in the sample with 4.4 mol % CTfE.

A endothermic peak centered at 40 °C can also be noticed on the DSC thermogram drawn in **Figure V-10c**. We can easily relate this peak to the Curie transition occurring in the same temperature range.

Furthermore, the evolution of invariant is characterized by a drop between 30 and 50 °C whereas the invariant increases at lower and upper temperatures (**Figure V-11d**). This unique behavior can relatively be well explained if we consider separately both transitions: FE-PE (Curie) transition and RFE-PE transition. The Curie transition is characterized by a sharp decrease of invariant (**Figure V-1**) where the signature of the RFE-PE transition is a plateau (**Figure V-4**). The shape of invariant signal of Terpo4.4-R film may be seen as a superposition of both behaviors.

Finally, all these data allow us to conclude on the coexistence of FE and RFE phases in poly(VDF-*ter*-TrFE-*ter*-CTFE) annealed films with 4.4 mol % CTFE. DMA and dielectric spectroscopy were also used to link mechanical and dielectric evolutions to FE-PE and RFE-PE structural transitions.

II.3.3. Mechanical and dielectric characterizations

Both mechanical and dielectric evolutions of Terpo4.4-R sample are represented in **Figure V-12**.

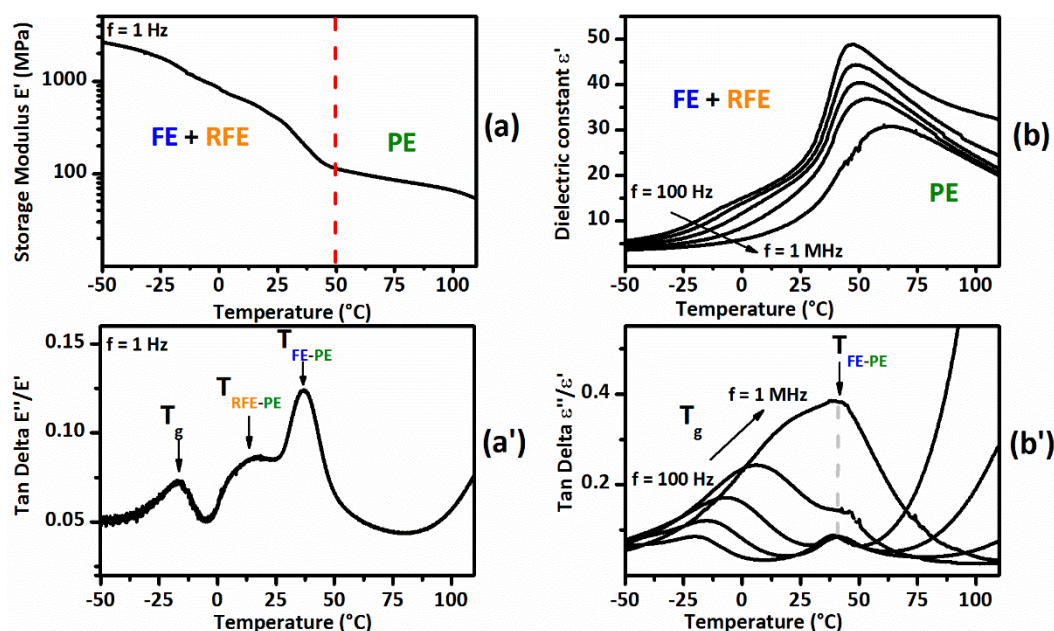


Figure V-12: From DMA (1°C/ min heating at $f = 1$ Hz) and dielectric spectroscopy (1 °C/min heating at $f = 100$ Hz to 1 MHz) measurements: thermal evolutions of (a) storage modulus E' , (a') $\tan \delta$ (E''/E'), (b) dielectric constant ϵ' and (b') $\tan \delta$ (ϵ''/ϵ') on Terpo4.4-R sample. The dashed red line represents the frontier between coexistence of RFE and FE phases, and PE phase, deduced from SAXS-WAXS experiments.

Starting from -50 °C, the storage modulus E' first decreases around -20 °C due to the glass transition (T_g). Between 0 and 50 °C, E' seems to evolve in two steps: a smooth decrease from 0 to 30 °C followed by a sharper decrease around 40 °C (**Figure V-12a**). This particular behavior is well correlated with $\tan \delta$ signal (**Figure V-12a'**). Indeed, three relaxation peaks can be identified: a relaxation peak characteristic of the glass transition and two overlapped peaks at 20 and 40 °C. By analogy with behaviors observed in copolymer (**Chapter III**) and Terpo9.7-R (**Figure V-5a'**) samples, the first peak can be associated to the continuous RFE-PE transition (progressive conversion of *trans* in *gauche* conformations in small VDF-TrFE sequences) whereas the second one can be associated to the Curie (FE-PE) transition (concerted switching of *trans* in *gauche* conformations over large VDF-TrFE sequences). These relaxation peaks reflect the high crystalline mobility during these structural transitions. After 50 °C, similarly to what was observed in **Figure V-5a**, a decreasing modulus plateau is attributed to the behavior of PE phase. The melting of this phase occurring around 130 °C is not represented here.

The dielectric behavior of Terpo4.4-R sample is characterized by a broad maximum of ϵ' located at 50 °C (**Figure V-12b**). There is no thermal hysteresis between heating and cooling. A slight evolution of this maximum is observed at high frequency ($f = 1$ MHz). The shape of the ϵ' signal seems to be intermediate between that one of copolymer with low TrFE content (sharp evolution at discontinuous Curie transition and frequency-independent) and that one of terpolymer with high CTFE content (broad evolution at continuous RFE-PE transition and frequency dependent). The evolution of $\tan \delta$ signal (ϵ''/ϵ') shows two relaxation peaks: one broad peak associated to glass transition at low temperature and one peak associated to FE-PE transition at 50 °C (**Figure V-12b'**). The relaxation peak associated to the RFE-PE transition was weak in terpolymer sample with 9.7 mol % CTFE. Here, it is not even discernible. The increase of frequency leads to the shift of the glass transition relaxation to higher temperatures but also to enhancement of this peak. At high frequency, the relaxation peak related to FE-PE transition is still observable. Contrary to mechanical response, it is difficult to separate contributions of FE-PE and RFE-PE phase transitions in the dielectric response of terpolymer films with intermediate composition, probably because the solicitation frequency is not the same (1 Hz in DMA and > 100 Hz in dielectric spectroscopy). The Curie transition seems to have a predominant signature in that case.

II.3.4. D-E loop measurements

Bipolar D-E loops performed on Terpo4.4-R' film, at six different temperatures (from 0 to 50 °C), are shown in **Figure V-13**.

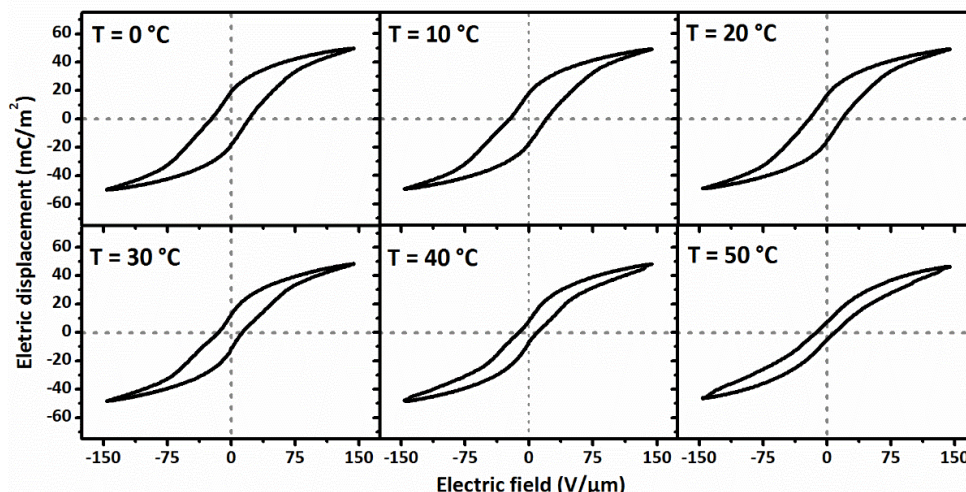


Figure V-13: Bipolar D-E loops (up to 150 V/μm at $f = 10$ Hz) from 0 to 50 °C on Terpo4.4-R' sample.

At $T = 0$ °C, the hysteresis loop is slightly open with remnant polarization $P_r = 18$ mC/m² and coercive field $E_c = 20$ V/μm. These values are higher than those observed in Terpo9.7-R' sample (**Figure V-6**) due to the proportion of FE phase present in terpolymer film with intermediate amount of CTFE termonomer. The D-E loop does not evolve between 0 and 20 °C, and then shrinks between 20 and 50 °C. These drops of P_r and E_c may be associated to the Curie transition. A relaxor ferroelectric behavior seems to be observed at 40 and 50 °C. We can conclude that the relaxor ferroelectric behavior of the RFE phase is hidden by the ferroelectric behavior of the FE phase in this sample below 20 °C. The temperature range of depolarization and appearance of relaxor ferroelectric behavior [20 °C; 50 °C] corresponds well with the temperature range of Curie transition previously determined. The paraelectric behavior is not observed in these experiments and should appear at higher temperatures. Following the evolution of D-E loops confirms our previous conclusions: mix of FE and RFE behaviors.

In conclusion, SAXS-WAXS, DSC, DMA, dielectric spectroscopy and D-E loop experiments were used to investigate the crystalline structure of terpolymer film with 4.4 mol % CTFE. All these data support conclusions drawn in **Chapter IV**, i.e. the crystallization of both FE and RFE phases when the amount of CTFE is intermediate (3-6 mol %).

Conclusion

Structural characterizations of poly(VDF-*ter*-TrFE-*ter*-CTFE) terpolymer films with high (9.7 mol %) and intermediate (4.4 mol %) amount of CTFE monomer were achieved to investigate structural transitions occurring in these electroactive polymers. Processing methods (solvent-casting and spin-coating) were chosen to obtain transferable conclusions to printed organic electronics field.

For the first time, the existence of a structural transition between the RFE phase at low temperature and the PE phase at high temperature has been shown in annealed terpolymer film with 9.7 mol % CTFE. More precisely, this transition is a continuous and reversible transition (cell parameters) between an orthorhombic pseudo-hexagonal symmetry and a hexagonal symmetry, consisting in the progressive conversion of *trans* in *gauche* conformations along polymer chains. The semi-crystalline structure can be modeled by a lamellar organization with parallel crystalline lamellae intercalated by amorphous phase. The Long Period (L_p) and the lamellae thickness (L_c) are estimated constant around 23 and 7 nm in all the temperature range studied. Inside crystals, small VDF-TrFE sequences of 2-3 nm length are separated by bulky CTFE units. Finally, this continuous RFE-PE transition presents many structural similarities with the continuous DFE-PE transition occurring in poly(VDF-*co*-TrFE) copolymer. However, their behavior under electric field is totally different. The DFE phase transits to the FE phase whereas the RFE phase does not. High inter-chain distance and low cooperativeness between VDF-TrFE nano-domains, induced by CTFE units, lead to the reversible relaxor ferroelectric behavior of the RFE phase (pinning effect).

Besides, the coexistence of FE and RFE phases was proven in annealed terpolymer films with 4.4 mol % CTFE by studying thermal transition of each phase to PE phase. The continuous RFE-PE transition takes place between 0 and 50 °C whereas the discontinuous FE-PE transition occurs in [20 °C; 50 °C] temperature range. Thermal evolutions of macroscopic properties, as mechanical modulus or dielectric constant, support the model of two different types of crystals in this terpolymer sample with intermediate amount of CTFE. These materials might be interesting for specific applications because they combine a moderate mechanical modulus, $E' \sim 500$ MPa at $f = 1$ Hz, with a high dielectric constant, $\epsilon' \sim 20$ at $f = 1$ kHz. More generally, it can also be noted that annealed polymer films contain higher proportion of defective RFE phase than as-cast polymer films. This behavior was also observed in copolymers (**Chapter III**) with an increase of DFE phase ratio after the annealing step. A small proportion of FE phase is still observed in solvent-cast samples even for terpolymer films with high CTFE content.

References

- (1) Soulestin, T.; Ladmiral, V.; Domingues Dos Santos, F.; Améduri, B. *Progr. Polym. Sci.* **2017** DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2017.04.004
- (2) Yang, L. Tyburski, B. A.; Domingues Dos Santos, F.; Endoh, M. K.; Koga, T.; Huang, D.; Wang, Y.; Zhu, L. *Macromolecules* **2014**, *47*, 8119-8125.
- (3) Glatter, O.;Kratky O. "Small Angle X-ray Scattering" Academic Press **1982**
- (4) Balta-Calleja F.J. and Vonk C.G. "X-ray Scattering of synthetic Polymers" Polymer Science Library 8, Elsevier 1989
- (5) Strobl, G. R.; Schneider, M. J.; Voigt-Martin, I. G. *J. Pol. Sci: Pol. Phys.* **1980**, *18*, 1434-1359.
- (6) Wojdyr, M. *J. Appl. Cryst.* **2010**, *43*, 1126.
- (7) Klug, H. P.; Alexander, L. E. *In X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, 2nd ed.; Wiley-Interscience: New York, **1974**.
- (8) Bargain, F.; Panine, P.; Domingues Dos Santos, F.; Tencé-Girault, S. *Polymer* **2016**, *105*, 144-156.
- (9) Capsal, J.; Dantras, E.; Lacabanne, C. *J. non-crystalline solids.* **2013**, *363*, 20-25.
- (10) Yang, L.; Li, X.; Allahyarov, E.; Taylor, P. L.; Zhang, Q. M.; Zhu, L. *Polymer* **2013**, *54*, 1709-1728.
- (11) Bellet-Amalric, E.; Legrand, J. F. *The European Physical Journal B.* **1998**, *3*, 225-236.

Chapitre VI

Organisation semi-cristalline des terpolymères poly(VDF-*ter*-TrFE-*ter*-1234ze)

Article

François Bargain, Thibaut Soulestin, Fabrice Domingues Dos Santos, Vincent Ladmiraal, Bruno Ameduri, Sylvie Tencé-Girault. Semicrystalline organization of VDF- and TrFE- based electroactive terpolymers: impact of the trans-1,3,3,3-Tetrafluoropropene termonomer. *Macromolecules* **2017**, 50 (8), 3313-3322.

Chapitre VI : Organisation semi-cristalline des terpolymères poly(VDF-*ter*-TrFE-*ter*-1234ze)

Résumé	195
Introduction	196
I. Experimental section	199
I.1. Material and polymerization	199
I.2. Preparation of polymer films	200
I.3. Characterization	201
I.3.1. Differential Scanning Calorimetry (DSC)	201
I.3.2. Dielectric spectroscopy	201
I.3.3. Fourier-Transform Infrared (FTIR)	201
I.3.4. X-ray Scattering	202
I.3.5. D-E loop (electric displacement <i>versus</i> electric field)	204
I.3.6. Piezoelectric coefficient	204
II. Results and discussion	205
II.1. Thermal analysis	205
II.2. Dielectric analysis	207
II.3. Spectroscopic analysis	208
II.4. WAXS measurements	208
II.5. SAXS measurements	211
II.6. Model for the crystalline lamellae evolution	212
II.7. Ferroelectric and piezoelectric behaviors	214
Conclusion	216
References	217

Résumé

Ce **Chapitre VI** se présente sous la forme d'une publication en langue anglaise. L'étude qui y est présentée est le fruit d'une collaboration avec Thibaut Soulestin, Vincent Ladmiral et Bruno Améduri du groupe « Ingénierie et Architectures macromoléculaire » (IAM) de l'ENSCM à Montpellier, et Piezotech-Arkema. Les terpolymères poly(VDF-*ter*-TrFE-*ter*-1234ze) ont été synthétisés à Montpellier. Les caractérisations électro-actives (cycles de polarisation et coefficients piézoélectriques) ont été réalisées par Thibaut Soulestin chez Piezotech.

L'organisation semi-cristalline de films de terpolymères poly(VDF-*ter*-TrFE-*ter*-1234ze), obtenus par voie solvant et comportant entre 0 et 6 % mol de 1234ze, est étudiée. L'objectif de cette étude est de savoir si en remplaçant le termonomère CTFE par l'unité 1,3,3,3-tétrafluoropropène (1234ze) encore plus encombrée, on retrouve la structure et les propriétés des terpolymères fluorés à base de CTFE. Pour 0 % mol de 1234ze, les copolymères poly(VDF-*co*-TrFE) présentent une transition de Curie entre la phase ferroélectrique (FE) et la phase paraélectrique (PE) à la température de Curie ($T_C \sim 95$ °C). Des expériences de DSC, FTIR et spectroscopie diélectrique ont montré la persistance de la transition de Curie ($T_C \sim 75$ °C) lorsque le taux de termonomère augmente. Des mesures WAXS ont confirmé le maintien de la phase FE comme phase principale à température ambiante, mais ont aussi montré l'apparition d'une phase secondaire ZFE (phase FE élargie comprenant des unités 1234ze). La cristallinité WAXS mesurée sur des films recuits est divisée par 2 quand la teneur en 1234ze augmente de 0 à 6% mol. De plus, les expériences SAXS et WAXS ont mis en évidence une diminution de la l'épaisseur des lamelles cristallines et une modification significative de la distribution de densité électronique lorsque le taux de 1234ze augmente. Un nouveau modèle d'arrangement des lamelles cristallines est proposé avec la localisation de la phase ZFE à l'interface entre les lames cristallines de phase FE et la phase amorphe. Le comportement de ces terpolymères poly(VDF-*ter*-TrFE-*ter*-1234ze) est toujours ferroélectrique et piézoélectrique, avec un amoindrissement de la polarisation rémanente et du coefficient piézoélectrique transverse par rapport au copolymère poly(VDF-*co*-TrFE). Cette évolution peut se relier d'une part à la persistance de la phase FE ainsi qu'à la diminution de la cristallinité dans les films polarisés de terpolymères. La phase ZFE présente en très faible quantité ne semble pas être active sous champ électrique.

En définitive, nous avons réussi à expliquer pourquoi les propriétés électro-actives de ces nouveaux terpolymères se rapprochent de celles des copolymères ferroélectriques. Ce travail permet de confirmer que l'incorporation du termonomère dans le cristal est une condition indispensable dans l'obtention de propriétés ferroélectriques relaxeurs associées à une forte électrostriction.

Introduction

Over the last decade, electroactive polymers (EAPs) have attracted the attention of many researchers and companies as these materials are very promising for the emerging printed electronics technologies.¹ EAPs are the subject of intensive developments to produce low-cost, large-area, high-performance and flexible organic electronic devices. Thin and flexible polymer films can be incorporated into a wide range of electronic devices for applications such as printed memories,² sensors³ or actuators.⁴

Among this wide range of materials, semi-crystalline poly(vinylidene fluoride) (PVDF) and VDF-based copolymers have been thoroughly examined. Ferroelectric and piezoelectric properties of PVDF were discovered in the 70s.⁵⁻⁷ This unusual behavior for a polymeric material is closely related to its chemical nature (strong C-F dipoles along polymer chains) and its crystalline structure. PVDF presents a polymorphism (α , β , γ and δ phases)⁸ but only the β phase with polymer chains packed in all-*trans* conformations provides a macroscopic polarization by the microscopic alignment of dipoles. However, PVDF, when processed by solvent-casting or from the melt, usually crystallizes in the non-polar α phase.⁹ The ferroelectric β phase may be obtained by blending PVDF with miscible polar polymers,^{10,11} or by stretching the polymer film.¹² The latter process implies a post-treatment step that has reduced the applications of piezoelectric PVDF films. In the 80s, the radical copolymerization of VDF with trifluoroethylene (TrFE), with suitable TrFE molar ratio ranging from 20 to 50 %, yielded statistical copolymers able to directly crystallize into the polar Ferroelectric (FE) phase at low temperature regardless of the film processing.^{13,14} This FE phase is similar to the β phase of PVDF, with polymer chains packed in all-*trans* conformations, but has higher lattice constants due the co-crystallization of VDF with larger TrFE unit.¹⁵ Interestingly, upon heating, this FE phase transforms into the Paraelectric (PE) phase at the Curie temperature (T_c). The PE phase does not exhibit any macroscopic polarization due to the conformational disorder (mix of *trans* and *gauche* conformations) along polymer chains.¹³ The T_c strongly depends on the TrFE content.^{16,17} The Curie transition has been widely studied due to the large structural and electro-mechanical changes that occur in a narrow temperature range.^{18,19} Furthermore, an intermediate phase between FE and PE ones has also been highlighted. This intermediate phase is able to adapt its cell parameters to incorporate more or fewer *gauche* conformational defects.^{17,20}

In some ferroelectric ceramics, the introduction of structural disorder, especially by partial substitution of chemical elements, can promote the disappearance of long-range dipoles order and thus induce polar nano-regions. These later are responsible for relaxor ferroelectric (RFE) behavior

endowed with large electrostriction.²¹ By analogy, in the late 90s, some studies on poly(VDF-*co*-TrFE) copolymers were carried out to achieve polymer materials with RFE properties. Two main strategies were examined to disturb the regular crystalline structure of the FE phase: (i) electron irradiation and (ii) addition of a bulky termonomer. The first approach was successfully developed by Zhang *et al.*²² RFE and electrostrictive properties were obtained and tuned according to the irradiation dose. However, this strategy suffers from difficulties due to the rather coarse and indiscriminate effects of e-beam irradiation, which is known to create uncontrolled cross-links and chain scissions.²³ The second approach was developed in the 2000s when some research groups introduced a bulky termonomer (up to 12 mol %), mostly 1,1-chlorofluoroethylene (CFE) or chlorotrifluoroethylene (CTFE), into a poly(VDF-*co*-TrFE) polymer chain to achieve RFE and electrostrictive properties similar to those of irradiated copolymers.²⁴⁻²⁸ The FE phase was not observed at low temperature for both poly(VDF-*ter*-TrFE-*ter*-CTFE) and poly(VDF-*ter*-TrFE-*ter*-CFE) annealed terpolymers films. A new crystalline phase displaying higher lattice parameters than those of the FE phase of poly(VDF-*co*-TrFE) copolymer was observed instead and named “RFE phase” in reference to the new RFE properties. This larger crystal lattice was obtained by the disruption of long VDF-TrFE *trans* sequences caused by bulky termonomer units incorporated inside the crystals. These polar all-*trans* nano-domains are responsible for the RFE properties.^{29,30} The expansion of the interchain distance and the physical pinning, induced by CFE or CTFE groups, were studied by Zhu *et al.*^{31,32} Both effects favor an almost free rotation of the dipoles between two termonomer units, resulting in low remnant polarization (P_r) and coercive field (E_c). RFE properties in terpolymers are thus governed by the dipole moment, μ , and the size of the termonomer: CFE ($\mu = 1.8$ D, substituents: one F atom ($r_F = 1.47$ Å) and one Cl atom ($r_{Cl} = 1.75$ Å)) or CTFE ($\mu = 0.64$ D, substituents: three F and one Cl atoms). Besides, the microstructure, *i.e.* the distribution of termonomer units along the polymer chain (homogeneous or heterogeneous), and the processing (annealing time and temperature, stretching...) also have significant effects on the final electroactive properties.³³⁻³⁶

Recently, 3,3,3-trifluoropropene ($\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_3)$, TFP) and *trans*-1,3,3,3-tetrafluoropropene ($\text{CHF}=\text{CH}(\text{CF}_3)$, 1234ze) were terpolymerized with VDF and TrFE to yield new electroactive poly(VDF-*ter*-TrFE-*ter*-TFP)³⁷ and poly(VDF-*ter*-TrFE-*ter*-1234ze)³⁸ terpolymers, respectively. TFP was shown to preferentially homopolymerize leading to materials with pronounced heterogeneous polymer chain compositions and with ferroelectric and piezoelectric properties similar to those of poly(VDF-*co*-TrFE) copolymers (even at 9 mol % TFP content). In contrast, poly(VDF-*ter*-TrFE-*ter*-1234ze) terpolymers display polymer chains of almost constant composition.³⁸ RFE properties were thus expected to be similar to those achieved by CFE- or CTFE-containing terpolymer films due to the characteristics of 1234ze termonomer ($\mu = 1.44$ D, substituents: 1 F atom and one CF_3 group ($r_{\text{CF}_3} = 2$

Å)).³⁹ But surprisingly, this material still exhibited a Curie transition and FE properties. However, the observed P_r was lower than that of poly(VDF-*co*-TrFE) copolymer film with the same VDF/TrFE ratio.

Valuable questions on the morphology and the crystalline structure of poly(VDF-*ter*-TrFE-*ter*-1234ze) terpolymer films were raised by this preliminary study. The goal of the present work is to investigate the evolution of the crystalline structure and of the morphology upon increasing 1234ze content from 0 to 6 mol % and to examine how this crystalline organization influences the ferroelectric and piezoelectric properties. DSC, dielectric spectroscopy, FTIR, WAXS, and SAXS measurements were performed to monitor the evolution of the FE phase and the Curie transition with increasing 1234ze contents, while D-E loops and piezoelectric coefficient measurements were achieved to visualize the impact of this crystalline organization on the ferroelectric and piezoelectric behaviors. A morphological and structural model was finally built to explain the changes of the macroscopic properties upon 1234ze content increase.

I. Experimental section

I.1. Material and polymerization

All reagents were used as received unless stated otherwise. 1,1-Difluoroethylene (vinylidene fluoride, VDF) and trifluoroethylene (TrFE) were kindly supplied by Arkema (Pierre-Bénite, France). *Trans*-1,3,3,3-tetrafluoropropene ($\text{CHF}=\text{CH}(\text{CF}_3)$, 1234ze) was kindly supplied by Inventec (St Priest, France). Di(*tert*-butylcyclohexyl) peroxydicarbonate (Perkadox 16®, DTBCPC) was a gift from AkzoNobel (Chalons-sur-Marne, France). ReagentPlus grade (purity > 99%) dimethyl carbonate (DMC) and laboratory reagent grade pentane (purity > 95%) were purchased from Sigma Aldrich while ACS grade (purity > 99%) butan-2-one (methylethyl ketone, MEK) from Alfa Aesar. Deuterated acetone used for NMR spectroscopy was supplied by Euriso-top (Grenoble, France) (purity > 99.8%).

A typical terpolymerization experiment requires a 100 mL Hastelloy pressure reactor equipped with inlet and outlet valves, a rupture disk, a manometer and a pressure sensor connected to a computer allowing the monitoring of the reactor pressure *versus* time. The autoclave was pressurized with 30 bars of nitrogen for two hours to detect potential leaks. Then, the reactor was put under vacuum and pressurized three times with nitrogen to remove remaining oxygen. The reactor was then put under vacuum again, and 60 mL of a degassed solution of DTBCPC (184 mg, 0.462 mmol) in degassed DMC was introduced using a funnel. Then, the reactor was cooled to -80 °C. 1234ze (4.5 g, 39 mmol), TrFE (15.5 g, 189 mmol), and finally VDF (23.0 g, 359 mmol) were transferred into the reactor by double weighing. The reactor was then progressively heated to 20 °C and then up to 48 °C and maintained at that temperature for 13 h. The pressure and temperature inside the vessel were monitored continuously during the polymerization. After the reaction, the autoclave was placed in an ice bath for 30 min and degassed. The monomer conversion was estimated to be above 95 % as no weight loss was observed during the “degassing-step” after the reaction. The viscous clear solution was filtered on a filter paper and then diluted with 200 mL of acetone. The resulting solution was added dropwise to 4 L of vigorously stirred cold pentane. The precipitated white solid (33.5 g) was filtered off and dried at 80 °C under vacuum for 14 h. The reaction afforded a poly(VDF₆₉-*ter*-TrFE₂₈-*ter*-1234ze₃) terpolymer in 78 wt % yield (after precipitation).

¹H NMR (400 MHz) in deuterated acetone: δ (ppm): 0.88 (s, $(\text{CH}_3)_3$ from DTBCPC); 1.00-2.20 (m, cyclohexyl group from DTBCPC); 2.25-3.36 (m, CH_2 of VDF normal and reverse additions); 3.36-3.68 (m, $\text{CH}(\text{CF}_3)$ of 1234ze), 3.71-3.83 (m, $\text{CH}_3\text{-O-C(O)-}$ of DMC), 4.30-4.75 (m, CH-O-C(O) from

DTBCPC and C(O)-O-CH₂-CF₂); 5.05-6.05 (m, CHF in TrFE and 1234ze units). ¹⁹F NMR (376 MHz) in deuterated acetone: δ (ppm): -59.0 to -72.0 (m, CF₃ of 1234ze); -91.0 to -132.0 (m, CF₂ of VDF and TrFE); -191.0 to -221.0 (CFH of TrFE and 1234ze).

The synthesis and the chemical characterization of these terpolymers have already been reported.³⁸ The influence of 1234ze monomer amount on the semi-crystalline structure and the properties was studied on co- and terpolymers with a constant VDF/TrFE ratio (ca. 70/30 mol %). The molar percentages, x, y and z of the three-selected poly(VDF_x-*ter*-TrFE_y-*ter*-1234ze_z) terpolymers, are reported in **Table VI-1**. The molar masses of the terpolymers are relatively low, ca. 100 kg/mol.

Table VI-1: Chemical compositions of poly(VDF_x-*ter*-TrFE_y-*ter*-1234ze_z) terpolymers

Sample	x (mol % VDF)	y (mol % TrFE)	z (mol % 1234ze)	VDF/TrFE ratio
P0	69	31	0	69/31
P3	69	28	3	71/29
P6	69	25	6	73/27

I.2. Preparation of polymer films

Polymer films with thicknesses of about 20 μ m were obtained according to the following procedure: 10 wt % solutions were prepared by dissolving the polymer powders in MEK using a reflux set-up at 80 °C overnight. The solutions were cast homogeneously on a glass substrate and left 1 h at room temperature for solvent evaporation. The resulting films were dried at 80 °C under atmospheric pressure for 4 h to remove solvent traces.

Annealed samples: Films were annealed for 1 h at a temperature close to the onset of the melting endotherm (ca. 10 °C below the melting temperature, T_m) beforehand determined by DSC experiments.

Annealed and poled samples: The poling process was performed at room temperature on 1 cm² surfaces of annealed polymer films. The applied voltage had a bipolar sinusoidal waveform with a frequency of 0.06 Hz. The poling cycles were first applied to 25 V/ μ m followed by 25 V/ μ m steps until reaching 150 V/ μ m.

Due to low molar masses, films were brittle and only small surface areas (1 cm²) could be poled. Consequently, only WAXS and d_{33} measurements were performed on annealed and poled samples. Other characterizations were achieved on annealed but not poled samples.

I.3. Characterization

For DSC and dielectric spectroscopy measurements, the thermal ramps are performed until a predefined T_0 temperature. T_0 was fixed at 130, 100 and 90 °C for P0, P3 and P6 samples, respectively. The room temperature corresponds in this study to a non-controlled temperature ranging from 20 to 25 °C.

I.3.1. Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Disks of annealed polymer films were cut using a 3 mm cylindrical shape punch and superimposed in the DSC aluminum pan to reach 7-8 mg. DSC measurements were conducted using a Q1000 series TA Instruments and the following heating/cooling cycle was applied at a rate of 10 °C/min under helium flow: (i) heating from -100 °C to T_0 temperature ($T_c < T_0 < T_m$), (ii) isotherm for 10 minutes at T_0 , (iii) cooling to -100 °C, (iv) second heating to 200 °C.

I.3.2. Dielectric spectroscopy

Dielectric measurements were achieved on an Alpha-Analyser (Novocontrol) spectrometer. Annealed polymer films were placed between two circular titanium electrodes (1 cm diameter). A sinusoidal tension (1 V amplitude) was applied in a frequency range between 10¹ and 10⁶ Hz to determine the complex permittivity ϵ . At the same time, temperature ramps at 3 °C/min were applied using a Quatro Cryosystem (Novocontrol). A first heating until T_0 temperature ($T_c < T_0 < T_m$) was performed to ensure a good thermal contact between the electrodes and the polymer film. Data were recorded during the cooling back to 0 °C and upon the second heating up to T_0 .

I.3.3. Fourier-Transform Infrared (FTIR)

FTIR spectra were recorded on annealed polymer films at room temperature in the 600-1500 cm⁻¹ wave-number region using a Bruker TENSOR 37 spectrometer equipped with a Specac Golden Gate ATR cell, resolution 4 cm⁻¹. A base line recorded at room temperature was subtracted from the corresponding spectrum using OPUS software.

I.3.4. X-ray Scattering

The crystalline structures and morphologies were characterized by Wide-Angle X-Ray Scattering (WAXS) and Small-Angle X-Ray Scattering (SAXS). X-Ray scattering experiments were performed at room temperature in transmission mode by using Cu K $_{\alpha}$ radiation wavelength ($\lambda = 0.154$ nm) from an X-Ray generator (XRG3D Inel) operating at 40 kV and 25 mA. WAXS patterns were collected with a curve position sensitive detector (CPS120 Inel) allowing a broad 2θ range from 3° to 90° . SAXS curves were acquired with a linear detector (LPS50 Inel). The sample to detector distance was 181 cm. The q range covered with this configuration was ranging between 0.14 and 0.90 nm $^{-1}$. Standard data corrections were applied for both SAXS and WAXS measurements. They were normalized by the transmission, the thickness, the intensity of the incident beam, the acquisition duration, and finally corrected for background scattering.

Each WAXS diffraction pattern was decomposed in broad amorphous peaks and narrow crystalline peaks using Fityk 0.9.8 software⁴⁰ in the 2θ range from 10° to 60° . The $2\theta_{hkl}$ value of each narrow crystalline peak gives the inter-planar distance d_{hkl} using the Bragg law (1):

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = \lambda \quad (1)$$

The full width at half maximum (FWHM), $\Delta 2\theta_{hkl}$, of the measured diffraction peak may have two different origins. (i) If the peak is associated with only one (hkl) family of planes, its width $\Delta 2\theta_{hkl}$ gives the extension of crystal domains, D_{hkl} , perpendicular to (hkl) planes, using the Scherrer formula:⁴¹

$$D_{hkl} = \frac{0.9 \times \lambda}{\Delta 2\theta_{hkl} \times \cos \theta_{hkl}} \quad (2)$$

(ii) If the diffraction peak is the juxtaposition of two non-resolved Bragg peaks corresponding to two (hkl) and (h'k'l') families of crystallographic planes, the width ($\Delta 2\theta_{hkl+h'k'l'}$) of the mixed peak represents the sum of the intrinsic half width of each peak and of the angular separation ($2\theta_{hkl} - 2\theta_{h'k'l'}$). In this case, the Scherrer equation should not be used to evaluate the size of crystal domains.

Absolute crystallinity can be theoretically deduced from WAXS experiments, on isotropic samples, after separation of crystalline and amorphous contributions in the scattered intensity over all of reciprocal space.⁴² Simplified methods were developed in order to evaluate relative crystallinity

on a reduced angular range. This value, named «Crystallinity Index» can be used to compare samples characterized in the same conditions (set-up, 2θ range, data corrections).^{42,43} In this study, WAXS spectra are analyzed in a 2θ range: 10° - 60° . The crystallinity index, χ_c , is calculated from equation (3):

$$\chi_c (\%) = \frac{A_c}{A_c + A_a} \times 100 \quad (3)$$

in which A_c and A_a stand for the total integrated intensity of crystalline peaks and of amorphous halo, respectively.

SAXS scattering profiles were plotted versus the scattering vector q defined according to equation (4):

$$q = 4\pi \frac{\sin\theta}{\lambda} \quad (4)$$

The Lorentz corrected intensity $q^2 I(q)$ was plotted. The position of the correlation peak (maximum of the $q^2 I(q)$ curve), $q_{\max}$, allows the determination of the lamellar organization period, called long period, L_P , for semi-crystalline polymers:

$$L_P = \frac{2\pi}{q_{\max}} = L_c + L_a \quad (5)$$

where L_c and L_a are the thicknesses of the crystalline lamellae and intercalated amorphous phase, respectively. Considering all the amorphous and crystalline phases participate in the lamellar organization, *i.e.* non amorphous phase outside the lamellae stacking, relationship (6) can be written as follows:

$$L_c = \chi_c \cdot L_P \quad (6)$$

The integral of the spectrum called the « Invariant », Q , is defined as:

$$Q = \int_0^\infty q^2 I(q) dq \quad (7)$$

Q is named « Invariant » because its value is related to the mean square fluctuation of electronic density, regardless of special features of the structure.⁴⁴ For semi-crystalline polymers organized in crystalline lamellae and amorphous phase periodically arranged and corresponding to electronic densities, ρ_c and ρ_a , the invariant can be written as follows:⁴⁵

$$Q \propto \chi_c (1 - \chi_c) (\rho_c - \rho_a)^2 \quad (8)$$

where χ_c stands for the proportion of crystalline phase already defined in equation (3).

For a system with more than two phases where each phase is characterized by a relative fraction, Φ_i , and an electronic density, ρ_i , expression (8) can be extended to:⁴⁶

$$Q \propto \sum_{i,j} \Phi_i \Phi_j (\rho_i - \rho_j)^2 \quad (9)$$

I.3.5. D-E loop (electric displacement *versus* electric field)

The poling process was performed on 1 cm² surfaces of annealed polymer films at room temperature. The charging–discharging electric field cycles were first applied to 25 V/μm followed by 25 V/μm steps until reaching 150 V/μm at 0.06 Hz frequency. The electric displacement *versus* electric field hysteresis loops were obtained after removing resistive and capacitive contributions.

I.3.6. Piezoelectric coefficient

d_{33} transverse piezoelectric coefficients were measured on annealed and poled films using a Berlincourt piezometer (Channel Products). A small sinusoidal force was applied at 100 Hz frequency to determine d_{33} values.

II. Results and discussion

II.1. Thermal analysis

DSC thermograms of annealed terpolymer films containing different 1234ze amounts are represented in **Figure VI-1**. The heating thermogram of P0 copolymer film is similar to that of the high molar mass poly(VDF-*co*-TrFE) copolymers of 70/30 mol % composition already reported.²⁰ For a given semi-crystalline polymer, with a single crystalline phase, the melting temperature evolves with the mean crystal size whereas the melting enthalpy depends on the amount of crystals. In the case of poly(VDF-*co*-TrFE) copolymers, two endotherms, assigned to two transitions, are observed upon heating. The Curie transition is a transition from FE crystals to PE crystals, characterized by an insertion of gauche conformations that disrupt the all-*trans* conformations of the FE crystallized chains. The melting is a transition from PE crystals to the melt. Thus, the study of the Curie and the melting transitions provides information on the amount and size of the FE and PE crystals, respectively.

DSC thermograms of P3 and P6 films also display two endothermic peaks but with reduced Curie and melting enthalpies (ΔH_C , ΔH_m) and temperatures (T_C , T_m) compared to those of P0 film. The DSC cooling runs are also presented in **Figure VI-1**. For each sample, the Curie transition upon cooling occurs at lower temperature than that upon heating, leading to the hysteresis of the 1st order Curie transition. The experimental values are summarized in **Table VI-2**.

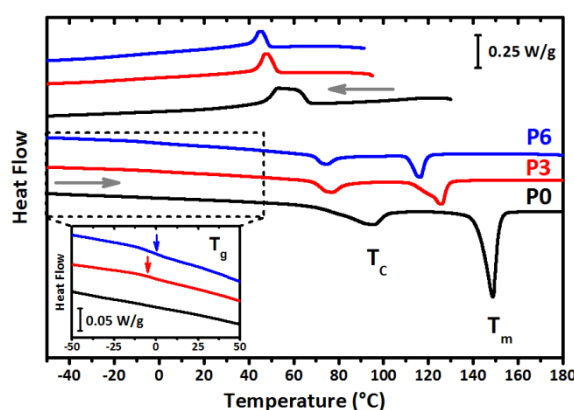


Figure VI-1: DSC traces of P0 (black line), P3 (red line) and P6 (blue line) recorded at 10 °C/min, during a cooling run (top curves) after a first heating run until T_0 , without melting (see Experimental Section), and during a second heating (bottom curves). The insert represents a zoom in the $[-50^{\circ}\text{C}, 50^{\circ}\text{C}]$ heating range to better identify the glass transition temperatures.

The data presented in **Table VI-2** (decreases of T_c , ΔH_c , T_m , and ΔH_m with increasing 1234ze content) suggest that the crystallinity and the mean sizes of FE and PE crystals decrease with the increasing incorporation of 1234ze units along the polymer chains. Furthermore, glass transition temperatures (T_g) are also reported in **Table VI-2**. The increase of T_g with 1234ze content may be explained by the pendent CF_3 groups of 1234ze units which reduce the mobility of the amorphous phase. This behavior was also observed when other monomers bearing pendent CF_3 groups, such as 3,3,3-trifluoropropene (TFP) or hexafluoropropene ($CF_2=CF(CF_3)$, HFP), were used to synthesize poly(VDF-*ter*-TrFE-*ter*-TFP) terpolymers³⁷ or poly(VDF-*co*-HFP) copolymers.⁴⁷

Table VI-2: Enthalpies and temperatures for thermal transitions^a of P0, P3 and P6 annealed samples measured by DSC during cooling (↓) and heating (↑).

Sample	ΔH_c ↓ (J/g)	T_c ↓ (°C)	T_g ↑ (°C)	ΔH_c ↑ (J/g)	T_c ↑ (°C)	ΔH_m (J/g)	T_m (°C)
P0	11	55	-25 ^b	11	95	26	148
P3	5	48	-5	5	75	10	126
P6	3	49	0	3	74	6	116

a. ΔH_c , ΔH_m , T_c , T_g , and T_m stand for the Curie enthalpy, the melting enthalpy, the Curie temperature, the glass transition temperature and the melting temperature, respectively.

b. A reference value is provided due to the difficult measurement of the T_g on the DSC thermogram.⁴⁸

The $\Delta H_m/\Delta H_c$ ratio does not evolve significantly while increasing 1234ze content. This means that decreases of the amounts of FE and PE phases are linked. This correlated behavior between FE and PE crystals is expected if it is assumed that all PE crystals come from the transition of FE crystals, as for P0 sample. The behavior observed here evidences that the introduction of 1234ze groups confirms this assumption. Besides, the temperature difference between the Curie transitions determined upon heating and upon cooling also decreases with increasing 1234ze content, and can be related to a decrease of the size of the FE crystals.

Finally, these DSC observations show that 1234ze-based terpolymers still possess a Curie transition. Both the crystal sizes and the crystallinity decreased when the 1234ze content increased. In this system, estimating the crystallinity of the FE phase from the DSC thermogram is challenging since the only ΔH_m^0 value available in the literature is the melting enthalpy of PVDF α phase.⁴⁹ To the best of our knowledge, up to now, no enthalpy value for the PVDF β phase has been reported. Only the sum of the Curie enthalpy and of the melting enthalpy might be an estimate of the heat necessary to melt the FE crystals. WAXS technique is thus more relevant to determine a crystallinity index on these polymer films as shown later in this study.

II.2. Dielectric analysis

The thermal evolution of the real part of the permittivity, the dielectric constant, ϵ' , measured by dielectric spectroscopy at 1 kHz during a cooling-heating thermal cycle, is displayed in **Figure VI-2** for P0, P3 and P6 annealed samples (black, red and blue curves, respectively). The three samples exhibit a classical ferroelectric-paraelectric phase transition behavior. Similarly to ferroelectric ceramics, the Curie transition in polymeric materials should be characterized by a divergence of the temperature-dependent dielectric constant.⁵⁰ However, no discontinuity is observed in the thermal dependence of ϵ' for ferroelectric poly(VDF-*co*-TrFE) copolymers. Only a broad peak is noted at the Curie transition upon heating and cooling. This absence of discontinuity is due to the distribution of the FE crystals size, which is also responsible for the broad endothermic peak of the Curie transition in DSC. ϵ' value is relatively low, below T_C , then increases a lot to reach a maximum at T_C , and finally decreases following the Curie-Weiss law: $\epsilon' = C/(T-T_C)$,⁵¹ where C is a material-related Curie constant, estimated around 3000-4000 in poly(VDF-*co*-TrFE) copolymers.⁵² The ϵ' curve shape upon cooling is comparable to that upon heating with higher ϵ' peak observed at lower temperature due to the thermal hysteresis of the Curie transition.

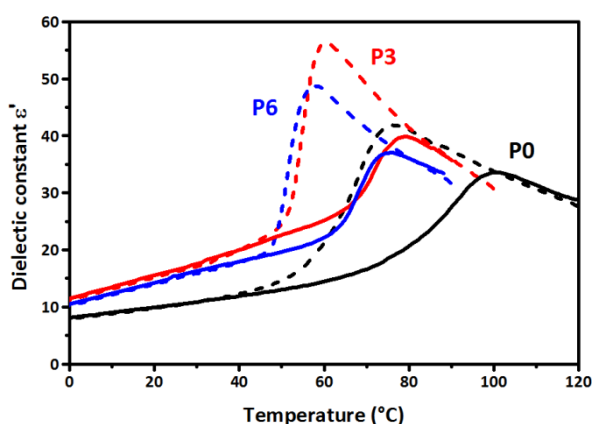


Figure VI-2: Dielectric constant ϵ' versus temperature, at 1 kHz frequency, during a cooling (dashed line)-heating (full line) thermal cycle for P0 (black line), P3 (red line) and P6 (blue line) films.

These dielectric experiments agree with the calorimetric results and confirm the existence of a first order Curie transition in poly(VDF-*ter*-TrFE-*ter*-1234ze) terpolymer films with a reduced heating-cooling temperature hysteresis (difference between ϵ' maxima on red and blue curves in **Figure VI-2**) compared to the reference poly(VDF-*co*-TrFE) copolymer sample (black curve).

II.3. Spectroscopic analysis

FTIR absorbance spectra of P0, P3 and P6 annealed terpolymer films are represented in **Figure VI-3**. Two crystalline bands located at 840 and 1285 cm^{-1} characterize the all-*trans* conformations of the FE phase. They are related to sequences of more than three *trans* conformations and to sequences of more than four *trans* conformations, respectively.^{53,54} The intensities of these bands decrease with the increasing incorporation of 1234ze units along the polymer chains. This trend can be explained by two features: (i) the loss of crystallinity which affects the whole spectrum intensity, and (ii) the decrease of the *trans* sequences length, assigned to the limitation of crystals size along the polymer chains. Both phenomena are in agreement with the DSC results (**Figure VI-1** and **Table VI-1**).

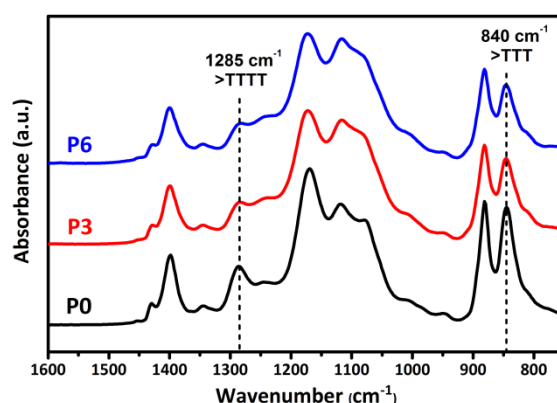


Figure VI-3: FTIR absorbance spectra at 30 °C for P0 (black line), P3 (red line) and P6 (blue line) films.

II.4. WAXS measurements

WAXS experiments were performed at room temperature to characterize the FE crystalline structure in poly(VDF-*ter*-TrFE-*ter*-1234ze) terpolymer films. They were carried out on isotropic annealed samples (**Figure VI-4a-c**) for the determination of the crystallinity index, then on annealed and poled samples (**Figure VI-4a'-c'**) for further comparisons with ferroelectric and piezoelectric properties.

As already reported in a previous study²⁰, the FE phase coexists with the Defective Ferroelectric (DFE) phase at room temperature in the P0 annealed copolymer sample (**Figure VI-4a**). The all-*trans* FE phase exhibits three crystalline reflections located at 2θ around 20°, 35° and 41° (green peaks). Considering a pseudo-hexagonal orthorhombic symmetry and lattice parameters (axis *c* parallel to the direction of polymer chains) from literature,¹⁵ the main peak at $d_{\text{FE}} = 0.451 \text{ nm}$

($2\theta \sim 20^\circ$) is interpreted as the juxtaposition of two non-resolved diffraction lines from the (200) and (110) planes and characterizes the inter-chain order. Secondary peaks corresponding to $d_{FE} = 0.255$ nm ($2\theta \sim 35^\circ$) and $d_{FE} = 0.221$ nm ($2\theta \sim 41^\circ$) are also regarded as juxtapositions of multiple non-resolved diffraction lines, (001)/(310)/(020) and (111)/(201)/(400)/(220), respectively, and are representative of intra and inter-chain orders. The DFE phase (purple peaks at $d_{DFE} = 0.462$ nm and 0.429 nm) has the same orthorhombic symmetry as the FE phase but with higher cell parameters due to the incorporation of some disorder (*gauche* conformations).²⁰ Consequently, the main peak of the P0 annealed sample is dissymmetric due to the coexistence of both phases ($d_{FE} = 0.451$ nm and $d_{DFE} = 0.462$ nm). A FE/DFE ratio of 70/30 is deduced using the ratio of the peaks areas. The positions of all Bragg peaks (green FE and purple DFE) remain constant whereas their intensities evolve in P3 and P6 annealed films (**Figure VI-4b-c**). A decrease of the FE/DFE ratio from 70/30 to 40/60 is thus observed with the incorporation of 1234ze units. A crystallinity index can also be measured in these isotropic samples using the decomposition of spectra in amorphous (grey) and crystalline peaks (green and purple). The corresponding values are reported in **Figure VI-4a-c** with a decrease from 42 to 23 % with 1234ze incorporation. These observations are consistent with the previous conclusions drawn from DSC and spectroscopic analyses: the decreases of ΔH_m , ΔH_c and of the *trans* sequences length with the incorporation of 1234ze units.

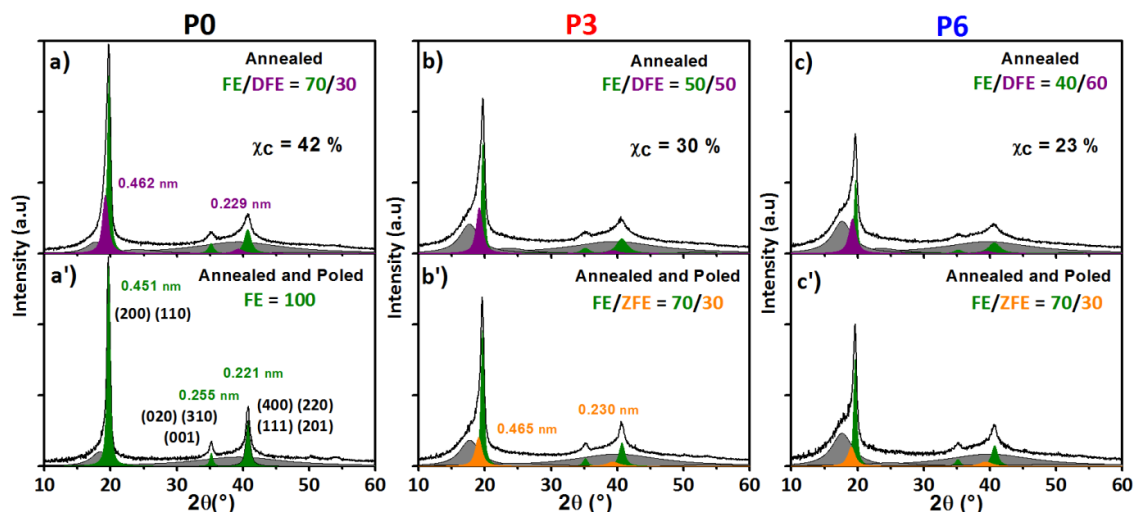


Figure VI-4: WAXS spectra recorded at room temperature on annealed films (a) P0, (b) P3 and (c) P6 and on annealed and poled films (a') P0, (b') P3 and (c') P6. Peaks of the amorphous, FE, DFE and ZFE phases are colored in grey, green, purple and orange, respectively.

After poling, two major evolutions are observed in WAXS spectra: the DFE diffraction lines disappear in the copolymer P0 film while their intensities decrease in P3 and P6 terpolymer films, and Bragg peaks at 35° and 40° become more intense and narrower (**Figure VI-4a'-c'**). The interaction between the electric field and the dipole moments causes a rotation of the dipoles around the chain

axis by 60° increments, compatible with the pseudo-hexagonal structure of the FE phase.⁵⁵ The crystalline peaks corresponding to the FE phase (in green) remain at the same 2θ values observed for annealed sample. Besides, poling treatment is known to induce the transformation of the DFE phase into the FE phase in poly(VDF-*co*-TrFE) copolymers.^{19,20} This is what was observed for copolymer P0 with 100 % FE phase after poling (**Figure VI-4a'**). However, for P3 and P6 terpolymers (**Figure VI-4b'-c'**), two Bragg peaks, at $d = 0.465$ nm and $d = 0.230$ nm, are still coexisting with the FE Bragg peaks. The presence of these additional peaks in poled terpolymer samples suggests the existence of a residual second crystalline phase. It is still reasonable to interpret this second phase as a modified «FE» phase, with an increase of the lattice parameters. However, the higher inter-chain distance is not due to *gauche* conformations as in the DFE phase but may be related to a partial incorporation of bulky 1234ze termonomer units inside the crystals. We named this phase ZFE, i.e. a phase incorporating 1234ze groups with the same symmetry as that of the FE phase. During poling, the DFE phase transits to the FE phase whereas the ZFE phase is not impacted. FE and ZFE phases coexist in P3 and P6 poled terpolymer samples with a FE/ZFE ratio of *ca.* 70/30. The other effect of the poling on the intensity and the width of the Bragg peaks at 35° and 40° arises from the orientation of crystalline planes. Indeed, Kepler *et al*⁵⁵ and Takahashi *et al*⁵⁶ studied the effects of the applied electric field on the orientation of crystalline planes in the crystalline domains. They observed an interchange of the (200) and (110) planes and a significant orientation of the (201)/(111) planes, which can be explained by the 60° rotation of dipoles. This orientation of the (201)/(111) planes evidences the thinning down of the Bragg peaks observed at 0.22 nm.

Quantitative values deduced from these WAXS experiments on annealed (χ_c) and annealed and poled films (d_{FE} , d_{ZFE}) are reported in **Table VI-3**.

Table VI-3: Results extracted from WAXS^a and SAXS^b experiments for P0, P3 and P6 films.

Sample	Annealed WAXS -SAXS				Annealed and poled WAXS	
	χ_c (%)	L_p (nm)	L_c (nm)	Invariant (a.u.)	d_{FE} (nm)	d_{ZFE} (nm)
P0	42	19	8	6	0.451	-
P3	30	19	6	10	0.451	0.465
P6	23	18	4	10	0.451	0.465

a. χ_c , d_{FE} , and d_{ZFE} , stand for the crystallinity and the characteristic inter-planar distances of the FE and ZFE phases, respectively.

b. L_p , and L_c stand for the long period and the crystalline lamellae thickness, respectively.

Considering that the contribution of the ZFE phase to the crystallinity is minor, the non-incorporation of 1234ze groups inside the FE phase, which limits the FE crystals size, might be an explanation for the decrease of the crystallinity. An evaluation of the size of the FE crystals for the three different samples is required to confirm this hypothesis. The common way to estimate the crystal size uses the Scherrer equation (**Equation (2)**) from the width of the crystalline peaks determined by WAXS. As already mentioned in **Figure VI-4a'**, each crystalline peak in the WAXS spectra corresponds to a juxtaposition of multiple diffraction lines, and the Scherrer equation cannot be used in this case because the width of a peak depends on two parameters: (i) the intrinsic widths of individual diffraction lines and (ii) the gap between diffraction lines.²⁰ The evolution of the widths of the diffraction peaks attributed to the FE phase for various amounts of 1234ze can only be compared between each other without calculating the crystal sizes. The width of the main peak at $d_{FE} \sim 0.45$ nm remained constant at 0.5° for the reference copolymer (P0) and the two terpolymers (P3 and P6) whereas the width of the secondary peak at $d_{FE} \sim 0.22$ nm increased from 1.2° for P0 to 1.4° for P6 in the annealed samples and from 0.7° to 1.1° in the annealed and poled samples. So, the mean FE crystals size perpendicular to the chains direction remains almost constant whereas the mean FE crystals size along the polymer chain direction is reduced upon incorporation of 1234ze units.

Another way to evaluate the crystalline size along polymer chains direction, L_c , is to deduce it from the determination of the long period, L_p , using SAXS, supplied below.

II.5. SAXS measurements

The Lorentz-corrected intensity profiles, obtained by SAXS, are represented in **Figure VI-5** for P0, P3 and P6 annealed films. For each sample, the long period, related to the position of the correlation peak, and the invariant (**Equation (7)**) are reported in **Table VI-3**. The long period is characteristic of the periodic arrangement of crystalline lamellae in semi-crystalline polymers. L_p is 19 nm for P0 sample and slightly decreases to 18 nm for P6 sample. The lamellar morphology is thus not significantly affected contrary to the crystallinity, measured previously by WAXS, which decreases with 1234ze incorporation. Hence, the crystalline lamellae thickness, L_c , can be evaluated (**Equation (6)**), using the crystalline ratio measured on the annealed films.

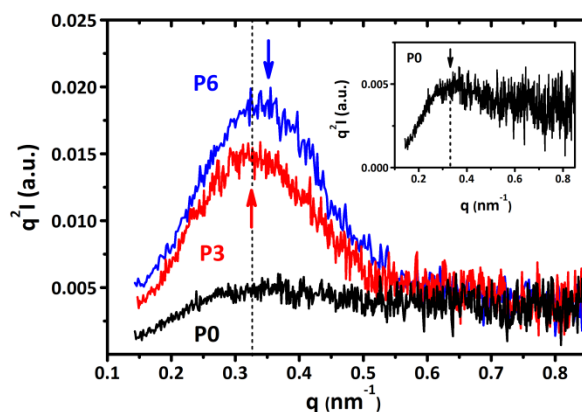


Figure VI-5: SAXS spectra (with Lorentz correction) of annealed P0, P3 and P6 films recorded at room temperature. The insert represents a zoom in the P0 curve. Colored arrows indicate the maximum peak positions.

The calculated values of L_c reported in **Table VI-3** are 8, 6 and 4 nm for P0, P3 and P6 samples, respectively. These results confirm that the regular 1234ze incorporation in polymer chains induces a significant decrease of the crystal size along the polymer chains direction. The bulky 1234ze termonomer units limit the thickness of the crystalline lamellae and are thus located at the edge of the FE crystals, at the interface between crystalline and amorphous phases. Moreover, the values of invariant (**Equation (7)**) reported in **Table IV-3** show higher values for P3 and P6 terpolymer films compared to that of P0 copolymer film. The structural origin of this unexpected behavior is explained in the next section.

Finally, it should be noted that the L_p values reported in this study are significantly lower than those previously reported, *ca.* 30 nm for annealed poly(VDF-*co*-TrFE) films.^{20,46} This typical value corresponds to high molar masses ($M_n = 300\text{-}500$ kg/mol) copolymers. However, the dependence of L_p versus the molar masses ($L_p \sim \sqrt{M}$)⁵⁷ was already proven. Consequently, the rather low molar masses of the polymers studied here (below 100 kg/mol) may explain the lower L_p values observed.

II.6. Model for the crystalline lamellae evolution

Figure VI-6 proposes a model for the organization of terpolymer chains containing 1234ze units based on the structural information obtained by DSC, dielectric spectroscopy, FTIR, WAXS, and SAXS techniques. According to DSC and WAXS analyses, the crystallinity decreases upon 1234ze incorporation (**Table VI-3**). The FE crystalline phase is still observed with no significant evolution of the lattice parameters but with a reduction of the mean size of crystals along the polymer chains (*c* axis). The coexistence of another minor phase, named ZFE, with higher lattice parameters is also

noticed. The FE/ZFE crystalline ratio is around 70/30. Furthermore, 1234ze units are not incorporated within the FE phase but are located in the ZFE and the amorphous phases.

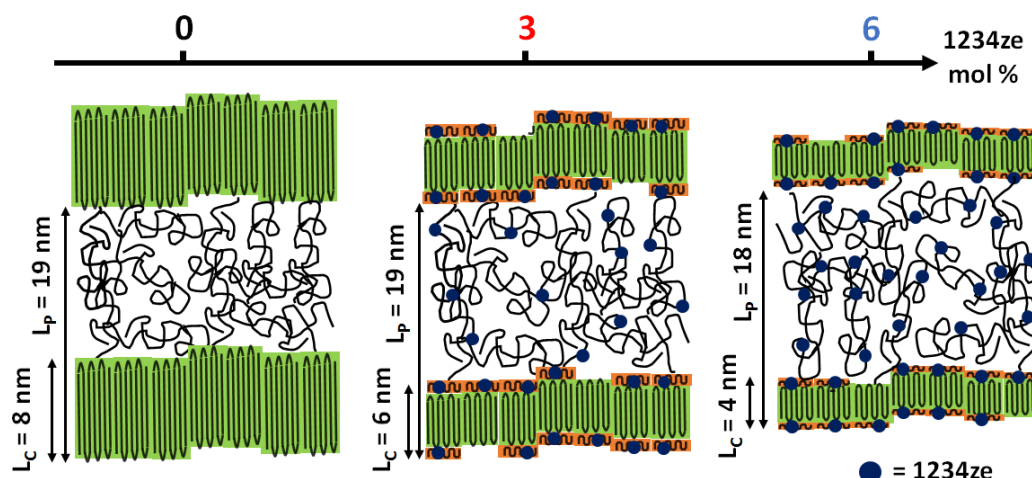


Figure VI-6: Scheme representing the evolution of crystalline lamellae with 1234ze content in annealed and poled samples. Green: FE crystals; orange: ZFE crystals. The blue points represent 1234ze termonomer units.

The model is based on the lamellae stacking commonly used for semi-crystalline polymers. For poly(VDF-*co*-TrFE) copolymer, lamellae of FE crystals (L_c thickness) are regularly intercalated by amorphous phase. According to the SAXS profiles of poly(VDF-*ter*-TrFE-*ter*-1234ze) terpolymers (**Figure VI-5** and **Table VI-3**), the invariant is significantly affected by the presence of 1234ze units contrarily to the stacking period (L_p). The invariant is related to the electronic contrast, *i.e.* the difference between electronic densities of each phase (**Equation (8)**). The density of the FE phase is unaltered after 1234ze incorporation since the lattice parameters remain unchanged. As the bulky 1234ze units are mostly located in the amorphous phase, the density of this phase increases, in accordance with the increase of the glass transition temperature. The resulting contrast, between the crystalline and the amorphous phases, should decrease in poly(VDF-*ter*-TrFE-*ter*-1234ze) terpolymers. On the contrary, an increase of the electronic contrast is observed. To explain such an unexpected invariant increase, we infer that the minor ZFE phase is located at the interface between FE crystals and amorphous phase as shown in **Figure VI-6**. In that case, considering a three phase-model (**Equation (9)**), both contrasts between FE crystals and ZFE crystals and between ZFE crystals and amorphous phase contribute to the invariant. Besides, the ZFE phase electronic density is expected to be higher than that of the FE phase, since the cell volume of the ZFE phase is only slightly higher than the one of the FE phase whereas the CF_3 groups increase the number of electrons significantly. The contribution of the CF_3 containing-ZFE phase, sufficient to explain the invariant increase, may confirm the location of the ZFE crystals at the edge of the FE crystalline lamellae.

This organization explains the observed structural data: coexistence of two crystalline phases and change of the electronic density repartition, but also decreases of crystallinity and of the crystalline lamellae thickness. If we consider a statistical distribution of termonomer groups in P6 sample where one 1234ze unit would be present every 17 monomer units along the polymer chain, and $c \sim 0.25$ nm (corresponding to the length of one monomer unit in the orthorhombic symmetry of the FE phase),¹⁵ the theoretical distance between two 1234ze units in the crystal would be ca. 4 nm. As this calculated value is twice lower than the thickness of the FE crystalline lamella in P0 sample, this coarse calculation is another evidence that 1234ze units limit the crystallization of the FE crystals in the polymer chain direction.

This crystalline model differs from that of poly(VDF-*ter*-TrFE-*ter*-CTFE) terpolymers in which the crystalline phase at low temperature is the RFE phase.³² CTFE units (6-10 mol %) are incorporated in crystals leading to higher lattice parameters ($d_{\text{RFE}} \sim 0.48$ nm) and to a moderate crystallinity ($\Delta H_m = 15$ J/g). Consequently, the Curie transition disappears (no endotherm peak in DSC traces). Such a terpolymer film exhibits RFE and electrostrictive properties but neither ferroelectricity nor piezoelectricity. For comparison, it was interesting to study the polarization behavior and the electromechanical properties of the new terpolymers presented here while taking into account the structural model developed above.

II.7. Ferroelectric and piezoelectric behaviors

Characterizing the dielectric behavior of an electroactive polymer film (ferroelectric, anti-ferroelectric or relaxor ferroelectric)⁵⁸ can be achieved by following the evolution of the electric displacement versus the electric field (bipolar D-E loop). The polymer films used in this study are brittle due to their low molar masses. Poling experiments were thus difficult to achieve on large surfaces without electrical breakdown, and hence only small poled surface areas (1 cm²) were obtained. The D-E loops of P0, P3 and P6 annealed films (see **Experimental section**) are displayed in **Figure VI-7** with a maximum electric field of 150 V/μm. After poling, these samples have been used for WAXS (**Figure VI-4**) and d_{33} (**Figure VI-7**) measurements. All D-E loops present a ferroelectric behavior characterized by a large electric displacement hysteresis. Copolymer P0 film exhibits a remnant polarization (P_r) of 50 mC/m², a saturation polarization (P_s) of 70 mC/m², and a coercive field (E_c) ca. 50 V/μm; similar to values typically observed for poly(VDF-*co*-TrFE) films (70/30 mol %).⁵² Both terpolymer films containing 3 and 6 mol % of 1234ze have lower P_r and P_s , and similar E_c compared to those of the copolymer film. However, drawing advanced conclusions on these results is difficult because of the strong dependence of polarization values (P_r and P_s) on the terpolymer film

processing conditions (annealing procedure). The P_r decrease can only be coarsely related to the decrease of crystallinity upon 1234ze incorporation.

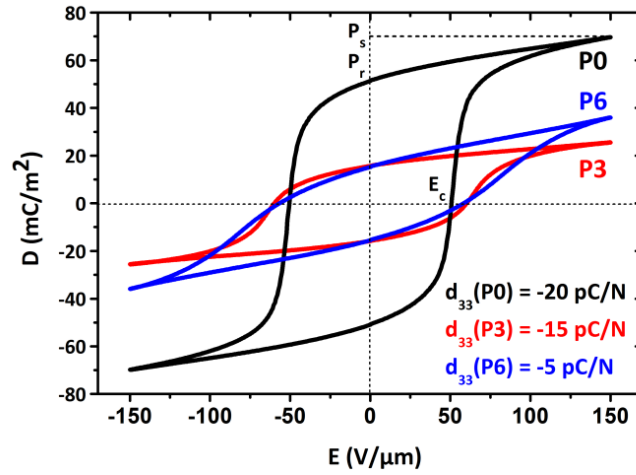


Figure VI-7: Bipolar D-E loops up to 150 V/μm for P0 (black hysteresis loop), P3 (red hysteresis loop) and P6 (blue hysteresis loop) annealed films with the corresponding transverse piezoelectric coefficients d_{33} .

Ferroelectric properties and more particularly remnant P_r values are thus reduced in poly(VDF-*ter*-TrFE-*ter*-1234ze) polymers compared to reference poly(VDF-*co*-TrFE) copolymer. Furthermore, ferroelectricity and piezoelectricity are known to be coupled. Thus, it was of interest to study the piezoelectric properties of these films. The phenomenon of piezoelectricity in poly(VDF-*co*-TrFE) copolymer is related to the electrostriction biased by the remnant polarization. Two different models have been proposed to explain the microscopic origin of this behavior: (i) the dimensional effect linked to a dimensional change of the amorphous phase⁵⁹ or (ii) the change in lattice constants linked to the crystalline phase.⁶⁰ Recently, Katsouras *et al.*⁶¹ brought together both models by proving the existence of two contributions for the negative transverse piezoelectric coefficient d_{33} : the first one related to the crystals is due to electrostriction (change in lattice parameters) while the second contribution corresponds to the « electromechanical coupling between the intermixed crystalline lamellae and amorphous regions ». d_{33} values of P0, P3 and P6 annealed and poled films are reported in **Figure VI-7**. Copolymer P0 film has the highest (in absolute value) d_{33} : -20 pC/N whereas both P3 and P6 terpolymer films present lower d_{33} values: -15 and -5 pC/N, respectively. This evolution should be related to the decrease of crystallinity and P_r , but also to changes in the second contribution of d_{33} presented by Katsouras *et al.*⁶¹ Indeed, in our case, the electromechanical coupling between crystalline and amorphous regions is significantly modified by the ZFE phase located at the interface. The dimensional change of the amorphous phase is also modified, since the T_g and the density of this phase are affected by the 1234ze incorporation.

Conclusion

Structural characterizations of three statistical copolymers poly(VDF-*ter*-TrFE-*ter*-1234ze) containing 0, 3 and 6 mol % of 1234ze were achieved to understand the influence of bulky 1234ze termonomer units on the structure, the morphology, and the ferroelectric and piezoelectric properties of the resulting terpolymers. WAXS, DSC, dielectric spectroscopy, and D-E loops showed that the ferroelectric (FE) crystalline phase and the related Curie transition were still present in the terpolymer films. 1234ze units were not included in the FE crystals, but they reduced the overall crystallinity. They were mainly located in the amorphous phase and also in small ZFE crystals. The cell parameters of the ZFE crystal were higher than those of the FE crystals. SAXS measurements evidenced that the periodic organization of the crystalline lamellae was maintained with only a small decrease of the long period. These experiments also highlighted a significant thickness decrease of the FE crystalline lamellae and were in good agreement with a location of the ZFE crystals at the interface between the FE crystal lamellae and the amorphous phase. Consequently, ferroelectric and piezoelectric properties of polymer films with 3 and 6 mol % of 1234ze were reduced. This evolution was related to the decrease of the FE phase amount, but also to the modification of the amorphous phase induced by the termonomer incorporation and to the specific location of the ZFE phase at the interface between the FE and the amorphous phases. This study contributes to the general knowledge of electroactive terpolymers based on VDF and TrFE. Indeed, depending on their size and chemical nature, termonomer units can either be incorporated within the crystalline structure to induce the RFE phase, leading to RFE properties (case of CFE and CTFE) or can be excluded from the FE crystals to limit their size, preserving FE properties (case of 1234ze).

References

- (1) White Paper OE-A Roadmap for Organic and Printed Electronics, 6th edition.; Organic Electronics Association (OE-A). **2015**.
- (2) Naber, R. C. G.; Asadi, K.; Blom, P. W. M.; de Leeuw, D. M.; de Boer, B. *Adv. Mat.* **2010**, *22*, 933-945.
- (3) Zirkl, M.; Sawatdee, A.; Helbig, U.; Krause, M.; Scheipl, G.; Kraker, E.; Ersman, P. A.; Nilsson, D.; Platt, D.; Bodö, P.; Bauer, S.; Domann, G.; Stadlober, B. *Adv. Mat.* **2011**, *23*, 2069-2074.
- (4) Hübler, A. C.; Bellmann, M.; Schmidt, G. C.; Zimmermann, S.; Gerlach, A.; Haentjes, C. *Org. Electr.* **2012**, *13*, 2290-2295.
- (5) Kawai, H. *Jap. J. Appl. Phys.* **1969**, *8*, 975.
- (6) Lovinger, A. J. *Science*. **1983**, *220*, 1115-1121.
- (7) Kepler, R. G.; Anderson, R. A. *Adv. Phys.* **1992**, *41*, 1-57.
- (8) Lovinger, A. J. "Poly(vinylidene fluoride)", in: *Development in Crystalline Polymers-1*; Basset, D. C., Ed.; Applied Science Publishers: London, **1982**.
- (9) Martins, P.; Lopes, A. C.; Lanceros-Mendez, C. *Progr. Polym. Sci.* **2013**, *39*, 683-706.
- (10) Gibon, C. M.; Norvez, S.; Tencé-Girault, S.; Goldbach, J. T. *Macromolecules* **2008**, *41*, 5744-5752.
- (11) Oikonomou, E. K.; Tencé-Girault, S.; Gérard, P.; Norvez, S. *Polymer* **2015**, *76*, 89-97.
- (12) Matsushige, K.; Nagata, K.; Imada, S.; Takemura, T. *Polymer* **1980**, *21*, 1391-1397.
- (13) Tashiro, K.; Takano, K.; Kobayashi, M.; Chatani, Y.; Tadokoro, H. *Polymer* **1981**, *22*, 1312-1314.
- (14) Lovinger, A. J.; Furukawa, T.; Davis, G. T.; Broadhurst, M. J. *Polymer* **1983**, *24*, 1225-1232.
- (15) Bellet-Almaric, E.; Legrand J. F. *Eur. Phys. J. B.* **1998**, *3*, 225-236.
- (16) Yagi, T.; Tatemoto, M.; Sako, J. *Polym. J.* **1980**, *12*, 209-223.
- (17) Tashiro, K.; Takano, K.; Kobayashi, M.; Chatani, Y.; Tadokoro, H. *Ferroelectrics* **1984**, *57*, 297-326.
- (18) Legrand, J. F. *Ferroelectrics* **1989**, *91*, 303-317.
- (19) Tashiro, K.; Crystal Structure and Phase Transition of PVDF and Related Copolymers. In *Ferroelectric Polymers*, Edited by Hari Singh Nalwa, Marcel Dekker, Inc; **1995**, 63-181
- (20) Bargain, F.; Panine, P.; Domingues Dos Santos, F.; Tencé-Girault, S. *Polymer* **2016**, *105*, 144-156.
- (21) Peláiz-Barranco, A.; Calderón-Piñar, F.; García-Zaldívar, O.; González-Abreu, Y. Relaxor behavior in ferroelectric ceramics. *Advances in ferroelectrics*. Intech Open Access Publisher: **2012**.
- (22) Zhang, Q. M.; Barthi, V.; Zhao, X. *Science* **1998**, *280*, 2101-2104.
- (23) Odajima, A.; Takase, H.; Ishibashi, T.; Yuasa, K. *Jap. J. Appl. Phys.* **1985**, *24*, 881-883.
- (24) Chung, T. C.; Petchsuk, A. *Macromolecules* **2002**, *35*, 7678-7684.
- (25) Klein, R. J.; Runt, J.; Zhang, Q. M. *Macromolecules* **2003**, *36*, 7220-7226.

- (26) Lu, Y.; Claude, J.; Neese, B.; Zhang, Q.; Wang, Q. *J. Amer. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8120-8121.
- (27) Garrett, J. T.; Roland, C. M.; Petchsuk, A.; Chung, T. C. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 1190-1192.
- (28) Roland, C. M.; Garrett, J. T.; Casalini, R.; Roland, D. F.; Santangelo, P. G.; Qadri, S. B. *Chem. Mat.* **2004**, *16*, 857-861.
- (29) Buckley, G. S.; Roland, C.M.; Casalini, R.; Petchsuk, A.; Chung, T. C. *Chem. Mat.* **2002**, *14*, 2590-2593.
- (30) Zhang, S.; Klein, R.J.; Ren, K.; Chu, B.; Zhang, X. I.; Runt, J. *J. Mater. Sci.* **2006**, *41*, 271-280.
- (31) Yang, L.; Li, X.; Allahyarov, E.; Taylor, P. L.; Zhang, Q. M.; Zhu, L. *Polymer* **2013**, *54*, 1709-1728.
- (32) Yang, L.; Tyburski, B. A.; Domingues Dos Santos, F.; Endoh, M. K.; Koga, T.; Huang, D.; Wang, Y.; Zhu, L. *Macromolecules* **2014**, *47*, 8119-8125.
- (33) Xu, H.; Shen, D.; Zhang, Q. M. *Polymer* **2007**, *48*, 2124-2129.
- (34) Bao, H. M.; Song, J. F.; Zhang, J.; Shen, Q. D.; Yang, C. Z. *Macromolecules* **2007**, *40*, 2371-2379.
- (35) Li, H.; Tan, K.; Hao, Z.; He, G. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *122*, 3007-3015.
- (36) Gadinski, M. R.; Li, Q.; Zhang, G.; Zhang, X.; Wang, Q. *Macromolecules* **2015**, *48*, 2731-2739.
- (37) Soulestin, T.; Ladmiraal, V.; Lannuzel, T.; Domingues Dos Santos, F.; Ameduri, B. *Macromolecules* **2015**, *48*, 7861-7871.
- (38) Soulestin, T.; Marcelino Dos Santos Filho, P.; Ladmiraal, V.; Totee, C.; Silly, G.; Lannuzel, T.; Domingues Dos Santos, F.; Ameduri, B. *Macromolecules* **2017**, *50*, 503-514.
- (39) Smart, B. E. *J. Fluorine Chem.* **2001**, *109* (1), 3–11.
- (40) Wojdyr, M. *J. Appl. Cryst.* **2010**, *43*, 1126-1128.
- (41) Klug, H. P.; Alexander, L. E. *In X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, 2nd ed.; Wiley-Interscience: New York, **1974**.
- (42) Spruiell, J. E.; Clarck, E. S. *Methods Exp. Phys.* **1980**, *16B*, 1-127.
- (43) Rabiej, S.; Ostrowska-Gumkowska, B.; Wlochowicz, A. *Eur. Polym.* **1997**, *33*, 1031-1039.
- (44) Glatter, O.; Kratky, O. *Small Angle X-ray Scattering*; Academic Press: New-York, **1982**.
- (45) Balta-Calleja, F. J.; Vonk C. G. *X-ray Scattering of synthetic Polymers*; Polymer Science Library 8; Elsevier: Amsterdam, **1989**.
- (46) Bourgaux-Leonard, C.; Legrand, J. F.; Renault, A.; Delzenne, P. *Polymer* **1991**, *32*, 597-604.
- (47) Ameduri, B. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 6632-6686.
- (48) Teyssède, G.; Lacabanne, C. *Polymer* **1995**, *36*, 3641-3648.
- (49) Nakagawa, K.; Ishida, K. *J. Polym. Sci. Part B Polym.* **1973**, *11*, 2153-2171.
- (50) Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, Inc., New-York, 8th edition, **2005**.
- (51) Legrand, J. F.; Lajzerowicz, J.; Berge, B.; Delzenne, P.; Macchi, F.; Bourgaux-Leonard, C.; Wicker, A.; Kruger, J. K. *Ferroelectrics* **1988**, *78*, 151-158.
- (52) Furukawa, T. *Phase transitions*. **1989**, *18*, 143-211.

- (53) Kobayashi, M.; Tashiro, K.; Tadokoro, H. *Macromolecules* **1975**, *8*, 158-171.
- (54) Kim, J. K.; Reynolds, N. M.; Hsu, S. L. *Macromolecules* **1989**, *22*, 4395-4401.
- (55) Kepler, R. G.; Anderson, R. A. *J. Appl Phys.* **1978**, *49*, 1232-1235.
- (56) Takahashi, N.; Odajima, A. *Ferroelectrics* **1981**, *32*, 49-59.
- (57) Robelin-Souffaché, E.; Rault, J. *Macromolecules* **1989**, *22*, 3581-3594.
- (58) Zhu, L.; Wang, Q. *Macromolecules* **2012**, *45*, 2937-2954.
- (59) Furukawa, T. *IEEE Trans. Electr. Insul.* **1989**, *24*, 375-394.
- (60) Bystrov, V. S.; Paramonova, E. V.; Bdikin, I. K.; Bystrova, A. V.; Pullar, R. C.; Kholkin, A. L. *J. Mol. Model.* **2013**, *19*, 3591-3602.
- (61) Katsouras, I.; Asadi, K.; Li, M.; van Driel, T. B.; Kjaer, K. S.; Zhao, D.; Lenz, T.; Gu, Y.; Blom, P. W. M.; Damjanovic, D.; Nielsen, M. M.; De Leeuw, D. M. *Nat. Mater.* **2015**, *15*, 78-84.

Chapitre VII

Discussion et perspectives

Chapitre VII: Discussion et perspectives

Introduction	223
I. Analogies entre les copolymères et les terpolymères	224
I.1. Cristallisation et mise en forme	224
I.2. Composition	225
I.3. Transitions structurales	228
II. Evolutions des terpolymères sous champ électrique	230
II.1. Analogie champ électrique/température	230
II.2. WAXS sous champ électrique	231
Conclusion	233

Introduction

Les chapitres précédents ont mis en évidence les différents liens structure cristalline-propriétés d'usage des films de copolymères fluorés électro-actifs à base de VDF. Plus particulièrement, les **Chapitres II et III** se sont intéressés aux films de copolymères poly(VDF-co-TrFE). L'influence de la mise en forme (cristallisation lors de l'évaporation du solvant, recuit et polarisation) et de la composition (évolution du rapport molaire VDF/TrFE entre 80/20 et 50/50) sur les phases cristallines FE et DFE a été étudiée. Ces matériaux présentent une large gamme de propriétés mécaniques, diélectriques et électro-actives (ferroélectricité, piézoélectricité, pyroélectricité) qui peuvent être modulées en fonction de la composition et de la mise en forme choisies. Les **Chapitres IV et V** concernent l'étude des terpolymères poly(VDF-*ter*-TrFE-*ter*-CTFE). Une évolution des phases cristallines est observée lors de l'augmentation de la teneur en termonomère CTFE. Pour des teneurs intermédiaires en CTFE (3-6 % mol), les phases FE et RFE coexistent dans le film de polymère. Pour des hautes teneurs en CTFE (6-10 % mol), seule la phase RFE est présente. La transition continue de cette phase vers la phase PE au voisinage de la température ambiante est à l'origine de l'exacerbation des propriétés diélectriques et électro-actives (constante diélectrique et déformation sous champ électrique) des terpolymères. Enfin, le **Chapitre VI** montre que le maintien des propriétés ferroélectriques et piézoélectriques dans les films de terpolymères poly(VDF-*ter*-CTFE-*ter*-1234ze) est engendré par la conservation d'une structure cristalline FE majoritaire en raison de l'expulsion des unités encombrés 1234ze à l'interface cristal/amorphe.

Bien que ces polymères présentent différentes propriétés électro-actives, des analogies de comportements peuvent quand même être mises en évidence au niveau de l'influence de la mise en forme et de la composition, ainsi qu'au niveau des transitions structurales observées dans ces matériaux. Par ailleurs, alors que l'évolution structurale sous champ électrique des copolymères est déjà reportée dans la littérature afin d'expliquer l'origine de la piézoélectricité, aucune étude structurale sous champ électrique n'a été menée sur les films de terpolymères. Ce chapitre présente donc les résultats préliminaires d'une expérience WAXS réalisée sous champ électrique qui permettent une avancée supplémentaire dans la compréhension de ces matériaux complexes.

I. Analogies entre les copolymères et les terpolymères

I.1. Cristallisation et mise en forme

Pour rappel, la mise en forme des poudres de polymère par dissolution dans un solvant puis par évaporation du solvant est celle qui a été retenue pour l'obtention de films fins de polymères dans tous nos travaux. Ce protocole se rapproche de celui qui est utilisé dans le domaine de l'électronique organique imprimée (mémoires, capteurs) et des actionneurs flexibles.

Quel que soit le matériau (copolymère ou terpolymère), l'évaporation du solvant et le séchage à basse température favorisent la cristallisation d'une phase ordonnée FE tout-*trans*. Cette phase peut-être accompagnée d'une phase à défauts (DFE' ou RFE) selon la composition du polymère. Dans les films de copolymères comprenant moins de 30 % mol de TrFE seule la phase FE est observée. Dans les films de copolymères à haute teneur en TrFE (> 40 % mol) et les films de terpolymères à haute teneur en CTFE, la phase défective cristallise majoritairement car les unités TrFE et CTFE favorisent la formation de conformations *gauche* au détriment des séquences tout-*trans*. Cette analogie ne peut se faire que parce que nous avons pris soin ici d'adapter la température et le temps de séchage en fonction de la composition du film pour que celui-ci se situe toujours en-dessous de la température de transition de phase.

L'évolution structurale lors de l'étape de recuit est similaire pour tous les polymères étudiés. Une cristallisation prend place sur tout le domaine d'existence de la phase PE lorsque le film de polymère est chauffé pour la première fois au-dessus de sa transition de phase caractéristique (FE-PE ou RFE-PE). Des chaînes de polymères comportant des conformations *gauche* irréversibles ou des unités encombrés CTFE, situés majoritairement à l'interface cristal-amorphe, peuvent cristalliser directement en phase PE car cette phase cristalline présente un désordre intra-chaîne ainsi qu'une plus grande distance inter-chaîne. Une évolution irréversible de la longue période est aussi observée à haute température juste avant la température de fusion. La cristallinité du film de polymère est plus importante après l'étape de recuit en raison de l'augmentation de la proportion de phase à défauts (DFE ou RFE). Un mélange de phase FE et de phases à défauts est toujours observé après recuit, quel que soit la composition, sauf dans les terpolymères à haute teneur en CTFE où la phase FE minoritaire avant le recuit disparaît lors de celui-ci.

Une différence majeure qui distingue ces matériaux est l'évolution des phases cristallines lors de l'étape de polarisation (application d'un champ électrique à 150 V/ μ m). Celle-ci est indispensable

pour les copolymères car elle induit les propriétés piézoélectriques et pyroélectriques. Elle permet d'une part de maximiser la polarisation rémanente par une orientation moyenne des moments dipolaires de la phase FE dans le sens du champ électrique et d'autre part de faire transiter la phase défective DFE vers la phase FE. Nous avons cependant montré que pour les films avec de hautes teneurs en TrFE, une proportion de phase défective notée DFE', subsiste après l'étape de polarisation. Aucune étape de polarisation n'est appliquée sur les films de terpolymères à haute teneur en CTFE car la phase RFE ne maintient pas sa polarisation lorsque le champ électrique est coupé (polarisation rémanente quasi-nulle). Les terpolymères comprenant une teneur intermédiaire en CTFE sont particuliers car ils présentent une coexistence de phase FE et DFE/RFE et une polarisation rémanente intermédiaire. Cependant, nous n'avons pas fait d'étude WAXS sur les films polarisés qui nous auraient permis de conclure sur l'influence de la polarisation.

I.2. Composition

Lorsque l'on s'intéresse à l'influence de la composition sur les phases cristallines et les propriétés d'usage des échantillons recuits de copolymères et de terpolymères, on peut noter des similitudes entre l'augmentation de la teneur en TrFE et l'augmentation de la teneur en CTFE pour un rapport VDF/TrFE quasi-constant.

L'évolution des distances inter-réticulaires correspondant aux phases FE (bleu), DFE (rouge) et RFE (orange) dans les copolymères et les terpolymères est représentée sur la **Figure VII-1** à partir des données des **Chapitres III, IV et V**.

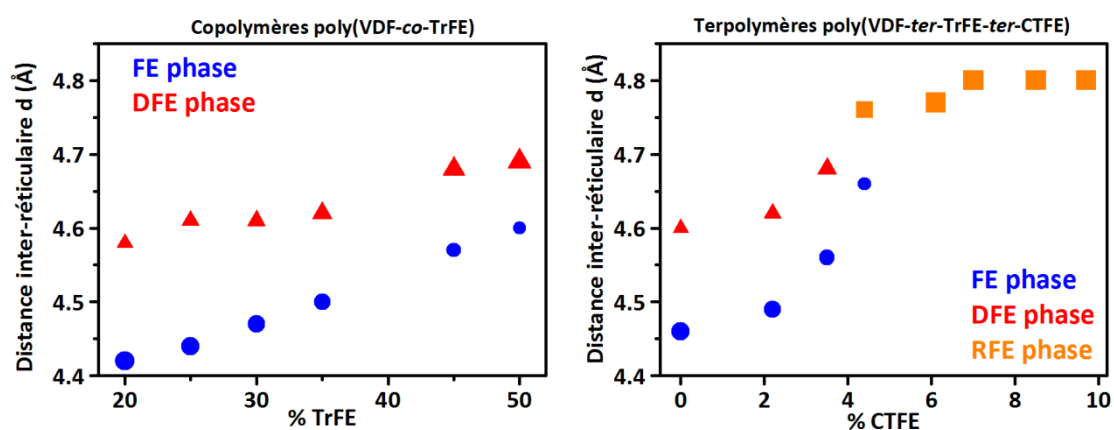


Figure VII-1 : Evolution des distances inter-réticulaires des phases FE (bleu), DFE (rouge) et RFE (orange) déterminées par WAXS dans les films recuits de copolymère (gauche) et de terpolymère (droite). La taille du symbole est proportionnel au taux de phase.

Dans tous les cas, quelles que soient les phases considérées (FE, DFE ou RFE), une augmentation de la distance inter-réticulaire WAXS à température ambiante, donc de la distance inter-chaîne, est observée avec l'augmentation des teneurs en TrFE (copolymère) et CTFE (terpolymère). Dans le cas des copolymères, la phase FE présente une évolution linéaire de sa distance inter-réticulaire avec une forte stabilité thermique (paramètres de maille) en dehors de la transition de Curie. Il existe un isomorphisme entre le VDF et le TrFE. Le comportement de la phase DFE est plus difficile à interpréter car la distance inter-réticulaire est liée à la proportion de conformations *gauche* qui elle-même dépend de la teneur en TrFE et de la température. Dans le cas des terpolymères, pour de faibles teneurs en CTFE, l'évolution de la distance inter-réticulaire associée à la phase FE est non linéaire et se produit sur une gamme étroite de teneur en termonomère. Un faible taux d'unités CTFE incorporés impacte fortement la distance inter-chaîne (évolution de 0.2 Å de la distance inter-réticulaire de la phase FE entre 0 et 4.4 % mol de termonomère CTFE à comparer à une évolution de 0.18 Å entre 20 et 50 % mol de TrFE dans les copolymères). Pour les hautes teneurs en CTFE, la distance inter-réticulaire de la phase RFE n'évolue quasiment plus. Le comportement observé dans les terpolymères est différent du comportement de co-cristallisation (isomorphisme) des copolymères. Le CTFE, par son encombrement stérique, agit plutôt comme un défaut dans la structure cristalline. Pour aller plus loin dans l'interprétation de ces données, des expériences complémentaires de RMN du solide sont nécessaires pour quantifier les compositions molaires (rapport VDF/TrFE dans les copolymères et teneur en CTFE dans les terpolymères) de la phase cristalline et de la phase amorphe dans ces matériaux.

Un diagramme de phases représentant le rapport molaire VDF/TrFE en fonction de la teneur en CTFE est reporté sur la **Figure VII-2**. Pour chaque composition de copolymère ou de terpolymère, le type de phase défective (triangle rouge pour la phase DFE ou carré orange pour la phase RFE) et la proportion relative de cette phase défective par rapport à la phase FE (taille du symbole) sont indiqués. Des zones de couleur délimitant chacune une gamme de distances inter-réticulaires sont aussi représentées (du gris clair au gris foncé). La présence de hachures signifie que la phase défective coexiste avec la phase FE.

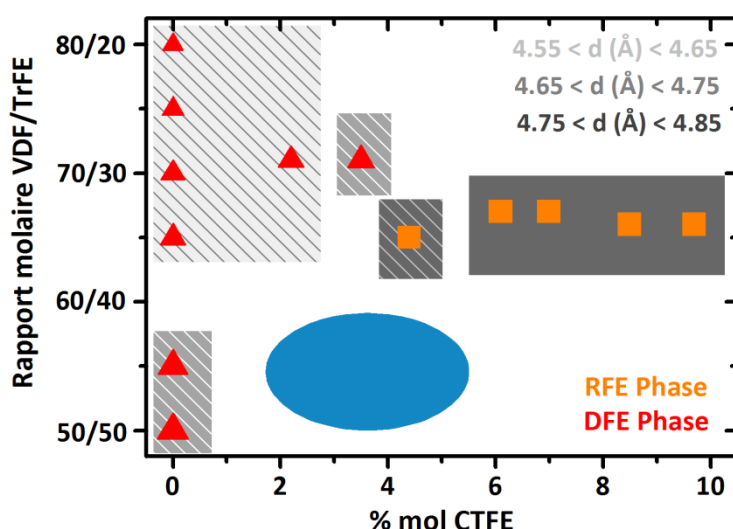


Figure VII-2 : Diagramme de phases représentant le rapport molaire VDF/TrFE en fonction de la teneur en CTFE. Pour une composition de copolymère ou de terpolymère, la phase défective (DFE ou RFE) est représentée par un symbole (triangle rouge ou carré orange) dont la taille caractérise la proportion relative de cette phase dans le film de polymère. Les zones de couleur grisées correspondent chacune à une gamme définie de distances inter-réticulaires. Les zones hachurées symbolisent la coexistence d'une phase FE avec la phase défective.

Ce diagramme montre qu'augmenter fortement le taux de TrFE ou incorporer une faible proportion de CTFE dans un copolymère à faible teneur en TrFE revient à peu près au même résultat d'un point de vue des phases cristallines. Dans notre étude, nous avons seulement considéré des terpolymères avec un taux de VDF/TrFE quasi-constant. Il pourrait être intéressant d'étudier des terpolymères avec un taux de TrFE plus important, en effet, en partant d'une distance inter-chaîne plus grande, une phase type RFE pourrait être obtenue en incorporant moins de termonomère (zone turquoise sur la **Figure VII-2**).

Le même genre de diagramme peut être tracé pour représenter l'évolution des propriétés mécaniques (module mécanique E' à 25 °C et 1 Hz) et diélectriques (constante diélectrique ϵ' à 25 °C et 1 kHz) dans les copolymères et les terpolymères (**Figure VII-3**). Cette figure permet de se rendre compte que les évolutions de E' et de ϵ' se font dans des sens opposés. Dans un copolymère 80/20 % mol, le module mécanique est important alors que la constante diélectrique est faible. Au contraire, dans un terpolymère avec 9.7 % mol CTFE, le module mécanique est faible alors que la constante diélectrique est importante. Les terpolymères avec un taux intermédiaire en CTFE sont intéressants car ils combinent un module mécanique et une constante diélectrique élevés à température ambiante.

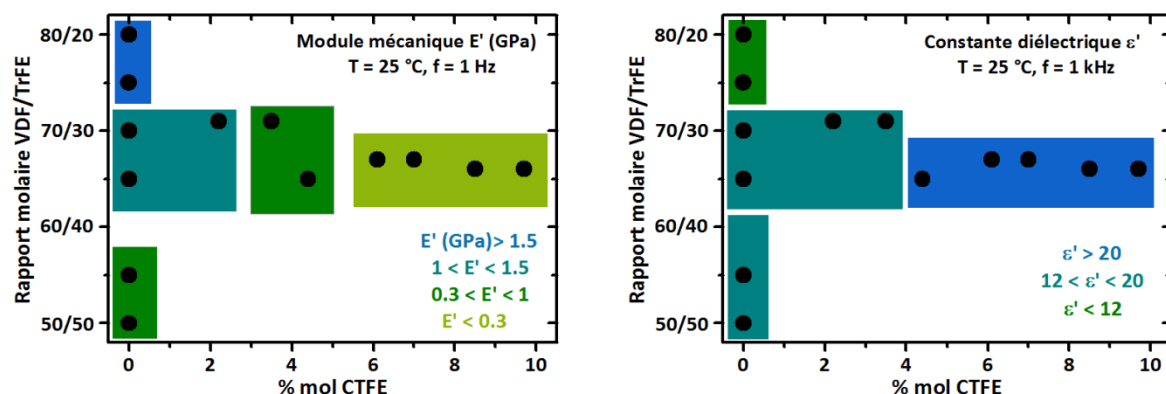


Figure VII-3 : Diagrammes de phases représentant le rapport molaire VDF/TrFE en fonction de la teneur en CTFE. Chaque point noir représente une composition de copolymère ou de terpolymère. Les zones de couleur correspondent chacune à une gamme définie de module mécanique E' (gauche) ou de constante diélectrique ϵ' (droite).

I.3. Transitions structurales

Une part importante de nos travaux a concerné l'étude des transitions structurales dans ces matériaux. Trois types de transition ont été caractérisées : transition de Curie FE-PE, transition DFE-PE et transition RFE-PE.

La transition de Curie discontinue entre la phase orthorhombique FE et la phase hexagonale PE est présente dans toute la gamme de copolymères ainsi que dans les films de terpolymères jusqu'à 4.4 % mol de CTFE. Il s'agit de la transition qui a majoritairement été étudiée dans la littérature. Dans notre étude, deux comportements distincts sont observés en fonction de la composition des polymères. Pour les copolymères comprenant entre 20 et 40 % mol de TrFE et pour les terpolymères comprenant entre 0 et 3.5 % mol, la transition de Curie présente une hystérésis thermique entre le chauffage et le refroidissement. T_c diminue lorsque la distance inter-réticulaire de la phase FE augmente. On peut relier ce comportement à l'abaissement de l'énergie de transition entre la phase FE et la phase PE. Pour les copolymères au-delà de 40 % mol de TrFE et le terpolymère comprenant 4.4 % mol de CTFE, la transition de Curie ne possède pas d'hystérésis thermique et T_c est situé vers 50 °C. Dans ces deux cas, nous avons cependant montré que les signatures expérimentales de cette transition de Curie sont toujours les mêmes : coexistence de pics caractéristiques des phases FE et PE en WAXS, variation brutale de l'invariant en SAXS, pic enthalpique en DSC, chute de E' et pic de relaxation en DMA, et maximum de ϵ' en spectroscopie diélectrique.

La transition continue entre la phase orthorhombique DFE et la phase hexagonale PE est présente dans toute la gamme de copolymères. Une augmentation de la distance inter-réticulaire

associée à une diminution de la largeur du pic de Bragg caractérise cette transition de symétrie. Une interdépendance de cette transition de phase avec la transition de Curie semble exister. Lorsque la phase FE est majoritaire, la transition DFE-PE possède une hystérésis thermique. Par contre lorsqu'il s'agit de la phase DFE qui est majoritaire, la transition de Curie FE-PE ne possède pas d'hystérésis thermique.

La transition continue entre la phase orthorhombique RFE et la phase hexagonale PE présente certaines similitudes avec la transition DFE-PE : transition de symétrie et incorporation progressive de conformations *gauche*. La gamme de températures de cette transition est cependant différente car elle se produit entre 0 et 50 °C. Une évolution corrélée de la position (augmentation de d), de la largeur (diminution de $\Delta 2\theta$) et de l'invariant (plateau de Q) caractérise cette transition. La température ambiante se situe au milieu de la transition, là où la mobilité cristalline est grande comme le prouve le large pic de relaxation observé en DMA. C'est une différence fondamentale par rapport aux transitions FE-PE et DFE-PE qui se situent à plus hautes températures. Par conséquent, l'application d'un champ électrique à température ambiante pourrait facilement induire des modifications cristallines. Par ailleurs, un fort phénomène d'électrostriction lors de l'application d'un champ électrique existe dans ces terpolymères. Le lien entre l'évolution de la phase cristalline à l'échelle microscopique et l'évolution de la déformation à l'échelle macroscopique n'a jamais été étudié. La partie suivante présente des résultats préliminaires.

II. Evolutions des terpolymères sous champ électrique

Une des grandes interrogations que ces matériaux suscitent encore concerne le lien entre l'évolution de la phase cristalline à l'échelle microscopique et l'évolution de la déformation du film à l'échelle macroscopique lors de l'application d'un champ électrique. Durant cette thèse, nous avons tout d'abord essayé de quantifier la déformation de films de terpolymères de différentes compositions. Nous avons réussi à fabriquer des dispositifs substrat/électrode métallique/film de terpolymère/électrode métallique, à leur appliquer des champs électriques et à visualiser des déformations. Cependant, le manque de fiabilité des résultats ainsi que les difficultés rencontrées pour relier les déformations obtenues de manière indirecte (déflexion au bord libre d'une poutre encastrée) aux coefficients électrostrictifs font que nous ne reportons pas ces résultats dans ce manuscrit. Nous allons juste présenter l'étude préliminaire de WAXS sous champ électrique.

II.1. Analogie champ électrique/température

Dans les copolymères poly(VDF-co-TrFE), l'application d'un champ électrique tend à transformer les conformations *gauche* en conformations *trans* dans les cristaux comme nous l'avons observé avec la transition DFE-PE lors de l'étape de polarisation d'un copolymère (**Chapitre II**). Dans le cas des terpolymères, la phase cristalline RFE à température ambiante est constituée de courtes séquences VDF-TrFE, d'une longueur moyenne de 2-3 nm, séparées par des unités CTFE. Une certaine proportion de conformations *gauche*, principalement thermiques, existe dans ces séquences. On s'attend donc à ce que l'application d'un champ électrique sur cette structure engendre le basculement des conformations *gauche* thermiques en conformations *trans*. Par analogie, l'application d'un champ électrique doit présenter le même effet que l'abaissement de la température du film, à savoir la diminution du nombre de conformations *gauche* thermiques, donc l'augmentation de la longueur des séquences *trans* et la diminution de la distance inter-chaîne. La **Figure VII-4** récapitule certains résultats présentés dans le **Chapitre V**. Expérimentalement, on envisage d'observer les mêmes évolutions entre sans et avec champ électrique à température ambiante que entre 30 °C et -30 °C sans champ électrique : décalage et élargissement du pic de Bragg vers les grands 2θ , donc vers les petites distances inter-réticulaires.

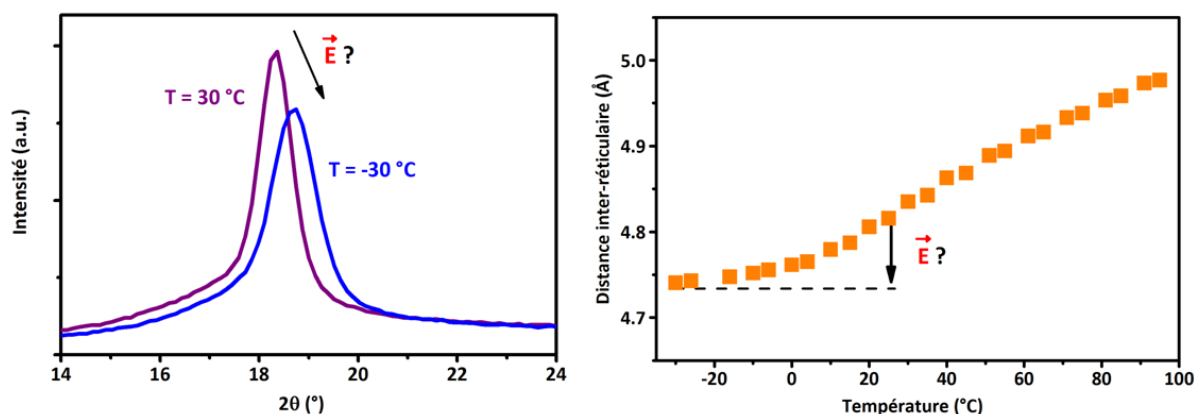


Figure VII-4 : Spectres WAXS à -30 et 30°C et évolution de la distance inter-réticulaire du pic de Bragg ($2\theta \sim 19^\circ$) d'un film de terpolymère poly(VDF-ter-TrFE-ter-CTFE) comportant 9.7 % mol CTFE.

II.2. WAXS sous champ électrique

Afin de réaliser des expériences WAXS sous champ électrique, plusieurs contraintes doivent être prises en compte dans la conception de l'échantillon. L'application d'un champ électrique nécessite des électrodes de part et d'autre du film de terpolymère ainsi qu'une faible épaisseur de couche électro-active pour ne pas avoir à y appliquer des milliers de volts. De plus, ces matériaux se déforment de quelques % sous champ électrique donc pour limiter les mouvements du film électro-actif lors de l'expérience, il est nécessaire de déposer le film sur un substrat polymère. Dans le cadre de cette expérience, Nicolas Chaban (Piezotech) nous a conçu un échantillon adéquat en utilisant les techniques de l'électronique organique imprimée. L'échantillon étudié consiste en un film de terpolymère poly(VDF-ter-TrFE-ter-CTFE) de haute teneur en CTFE de $2.5\ \mu\text{m}$ d'épaisseur, recouvert d'électrodes PEDOT (poly(3,4-éthylènedioxythiophène)) de $0.4\ \mu\text{m}$ d'épaisseur chacune, le tout déposé sur un substrat en PEN (poly(éthylène 2,6-naphthalate)). Nous nous sommes aussi rapprochés de Patrick Davidson et Ivan Dozov du Laboratoire de Physique des Solides (LPS) à Orsay qui ont une expertise dans les expériences sous champ électrique. Le montage WAXS et les paramètres expérimentaux utilisés sont présentés dans l'**Annexe III**.

Les résultats de ces expériences sont reportés sur la **Figure VII-5** pour deux valeurs de champ électrique : 0 et $120\ \text{V}/\mu\text{m}$. Plusieurs conclusions peuvent être tirées à partir des spectres 2D (**Figure VII-5a**). La première est que le substrat PEN utilisé est cristallin et orienté. En raison de cette orientation, il est impossible de réaliser un blanc dans une zone en bordure sans film électro-actif. De plus, une légère différence peut être observée sur les images 2D, à savoir un léger décalage d'un anneau de diffraction de faible intensité, représenté par les flèches vertes et rouges.

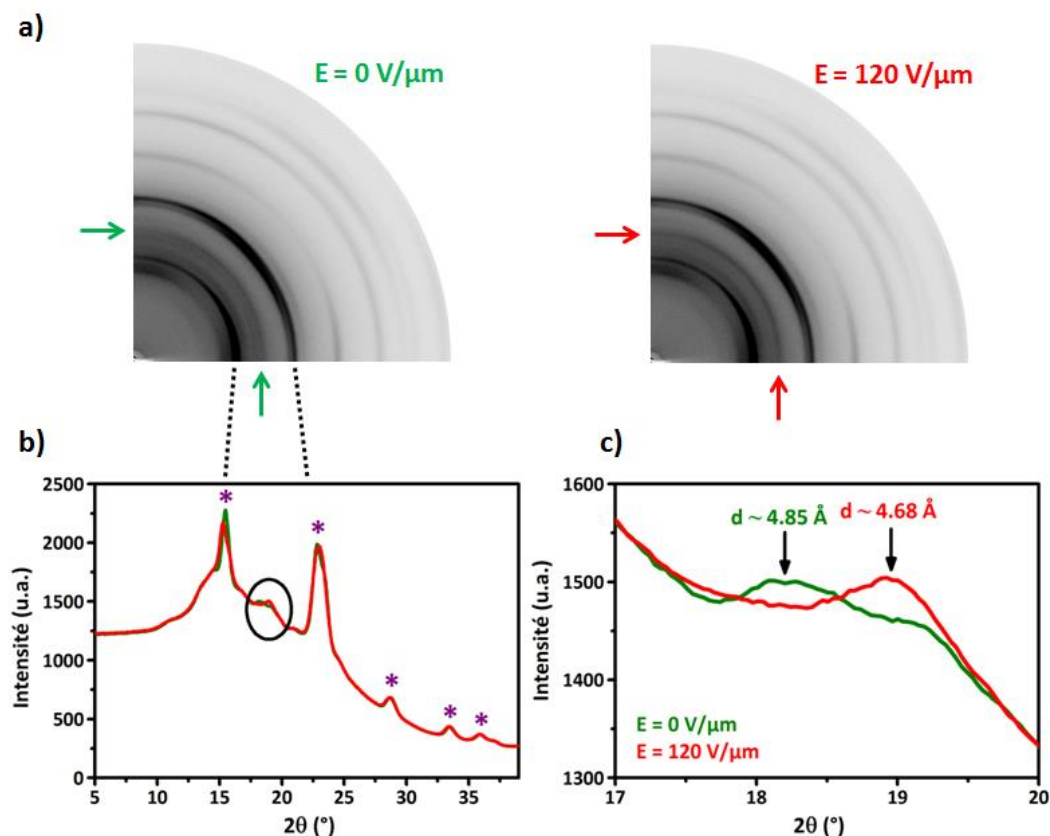


Figure VII-5 : (a) Images 2D de diffraction à 0 et 120 V/ μm , (b) spectre WAXS 1D et (c) zoom sur la gamme de 2θ 17-20°. Les astérisques violets correspondent aux pics de diffraction du substrat PEN.

Les spectres 1D sont tracés et superposés sur la **Figure VII-5b** pour vérifier ces premières observations. Cinq pics cristallins, correspondant aux pics du substrat orienté et identifiés par un astérisque violet, sont prédominants sur les spectres WAXS. En-dehors de ces pics, sachant que l'épaisseur du substrat est cinquante fois plus importante que celle du film électro-actif, il est très difficile de visualiser la signature de ce dernier. Cependant, un léger décalage des courbes peut être visualisée vers $2\theta \sim 19^\circ$. Un zoom centré sur cette gamme de 2θ (**Figure VIII-5c**) montre la présence d'un pic dont la position correspond à une distance inter-réticulaire d'environ 4.85 Å pour $E = 0 \text{ V}/\mu\text{m}$, nous pouvons associer ce pic au film du terpolymère. Ce pic se décale vers les grands 2θ ($d \sim 4.68 \text{ \AA}$) pour $E = 120 \text{ V}/\mu\text{m}$. Le comportement prédit est donc observé mais alors que la valeur de distance inter-réticulaire à champ électrique nul était attendu, celle mesurée sous champ électrique est plus faible que prévu. Dans notre modèle, nous considérons seulement que les conformations *gauche* thermiques sont éliminées or il est aussi probable que les conformations *gauche* induites par les unités CTFE transitent elles aussi en *trans*. Dans ce cas-là, la phase induite sous champ électrique se rapproche d'une phase tout-*trans* comportant des unités CTFE, similaire à la phase FE observée dans le terpolymère à taux intermédiaire en CTFE ($d \sim 4.66 \text{ \AA}$) et étudiée dans le **Chapitre V**.

Conclusion

Les différentes études menées sur les copolymères poly(VDF-*co*-TrFE) et les terpolymères poly(VDF-*ter*-TrFE-*ter*-CTFE) nous ont permis d'identifier des analogies de comportement, que ce soit au niveau de la cristallisation en voie solvant ou de l'étape de recuit des films. Nous avons aussi établi un parallèle entre l'évolution des phases cristallines avec la teneur en TrFE (copolymères) et avec la teneur en CTFE (terpolymères). De même, les évolutions des propriétés mécaniques et diélectriques à température ambiante ont été mises en perspective. Enfin, les points communs et les différences entre les transitions structurales observées dans ces matériaux (FE-PE, DFE-PE et RFE-PE) ont été discutés. Il en ressort que des expériences complémentaires doivent être menées pour répondre aux interrogations qui subsistent, comme la composition des chaînes (rapport VDF/TrFE et/ou teneur en CTFE) dans la phase cristalline et dans la phase amorphe.

Une étude préliminaire de diffraction de rayons X sous champ électrique a aussi été entreprise pour valider l'hypothèse d'une évolution structurale de la phase RFE sous champ électrique. Une diminution de la distance inter-chaîne de la phase RFE a bien été observée lors de l'application d'un champ électrique de 120 V/ μm . Ces premiers résultats sont encourageants dans l'optique de comprendre le lien entre l'évolution des paramètres de maille de la phase RFE et la déformation macroscopique observée dans ces terpolymères électrostrictifs. Cependant, il sera nécessaire de concevoir de nouveaux échantillons plus adaptés (nature et épaisseur du substrat) afin de pouvoir mieux visualiser les pics WAXS du film électro-actif.

Conclusion générale

Au cours de ces travaux de thèse, nous avons étudié les liens existants entre la composition, la mise en forme, la structure semi-cristalline et les propriétés d'usage de films fins de copolymères et de terpolymères à base de VDF et de TrFE. Le choix systématique d'une mise en forme en voie solvant permet d'utiliser les conclusions de ces travaux pour le développement de ces matériaux électro-actifs dans les domaines de l'électronique organique imprimée et des actionneurs souples. De manière générale, nous avons identifié l'impact des étapes de cristallisation (lors de l'évaporation du solvant), de recuit et de polarisation sur la structure semi-cristalline des films de polymères. L'influence de la composition des chaînes de polymères sur l'obtention finale de telle ou telle phase cristalline (ferroélectrique FE, ferroélectrique défective DFE ou ferroélectrique relaxeur RFE) est aussi désormais comprise. De même, les évolutions thermiques et fréquentielles des propriétés mécaniques et diélectriques des échantillons de polymères sont totalement corrélées aux phases cristallines en présence. Il est intéressant de noter que dans les copolymères poly(VDF-*co*-TrFE), seules la nature et la proportion des phases FE et DFE, et non les transitions de phase FE-PE et DFE-PE en température, impactent les propriétés électro-actives des films (ferroélectricité, piézoélectricité, pyroélectricité) au voisinage de la température ambiante. Au contraire, dans les terpolymères poly(VDF-*ter*-TrFE-*ter*-CTFE) à haut taux en CTFE, les propriétés électro-actives (caractère relaxeur ferroélectrique et électrostriction) sont directement reliées à l'existence d'une transition de phase continue RFE-PE autour de la température ambiante. Finalement, dans un film de copolymère à base de VDF et de TrFE, la connaissance préalable des caractéristiques des phases cristallines (type, proportion, paramètres de maille et transition thermique) permet d'anticiper assez finement les propriétés d'usage finales.

L'originalité de ce travail se trouve dans l'étude combinée des copolymères poly(VDF-*co*-TrFE) et des terpolymères poly(VDF-*ter*-TrFE-*ter*-CTFE). La compréhension générale des terpolymères (transition structurale, comportement électro-actif) n'a pu se faire sans une étude préalable détaillée des copolymères couplée à une lecture critique de la littérature abondante, rattachée à ces matériaux. La mise en place d'un protocole rigoureux de mesure et de traitement des données SAXS-WAXS a permis de mettre en évidence des paramètres-clés pertinents dans l'investigation des différentes transitions de phases de ces polymères: distance inter-réticulaire et largeur des pics cristallins ainsi que la cristallinité globale en WAXS ; longue période et invariant en SAXS. Enfin, la corrélation de différentes techniques d'étude des polymères semi-cristallins (SAXS-WAXS, DSC, DMA,

FTIR) et d'étude des matériaux électro-actifs (spectroscopie diélectrique, D-E loop, mesure de d_{33}) a permis de bâtir des modèles d'organisations semi-cristallines et de transitions de phase dans les copolymères et les terpolymères étudiés.

Comme nous l'avons discuté dans le dernier chapitre, ce travail doit logiquement se poursuivre maintenant par l'étude de dispositifs électro-actifs comprenant une architecture substrat/électrode/film électro-actif/électrode. En effet, l'étude de l'évolution structurale de ces matériaux sous champ électrique doit permettre de comprendre le lien structure cristalline-électroactivité. D'autre part une étude rigoureuse de la microstructure (distribution d'unités le long des chaînes) des polymères synthétisés est aussi indispensable pour aller plus loin dans la connaissance de ces matériaux, par exemple pour connaître la composition des chaînes cristallisées et amorphes.

Comme cela a été le cas jusqu'à présent, tous les travaux à venir ne pourront se faire sans une étroite collaboration entre académiques et industriels, mais aussi entre chimistes, physico-chimistes et physiciens, afin de mieux appréhender ces matériaux complexes pour poursuivre leur développement industriel vers des applications innovantes.

Annexe I : Mise en forme des films

Le protocole de mise en forme de films fins de polymères a été choisi pour correspondre le plus fidèlement possible à une mise en forme utilisée dans le domaine de l'électronique organique imprimée, tout en l'adaptant pour que les films obtenus soient facilement manipulables et caractérisables (épaisseur). Les différentes étapes du protocole sont présentées sur la **Figure AI-1**.

La mise en forme utilisée est une voie solvant. La première étape consiste à dissoudre la poudre de polymère fournie par Piezotech dans un solvant. Pour cette étude, nous avons choisi d'utiliser la butan-2-one ou éthylméthylcétone (MEK) car ce solvant est assez volatil à température ambiante ; il possède une température d'ébullition assez basse (80 °C). Pour homogénéiser et accélérer la dissolution de la poudre, la solution contenant en moyenne 10 %wt de polymère est chauffée à 80 °C sous agitation magnétique pendant une nuit en utilisant un montage à reflux (ballon et colonne de réfrigération). La solution obtenue, légèrement visqueuse, est ensuite filtrée (10 µm) sur un montage Büchner pour éliminer entre autres les impuretés de synthèse, puis elle est stockée au réfrigérateur.

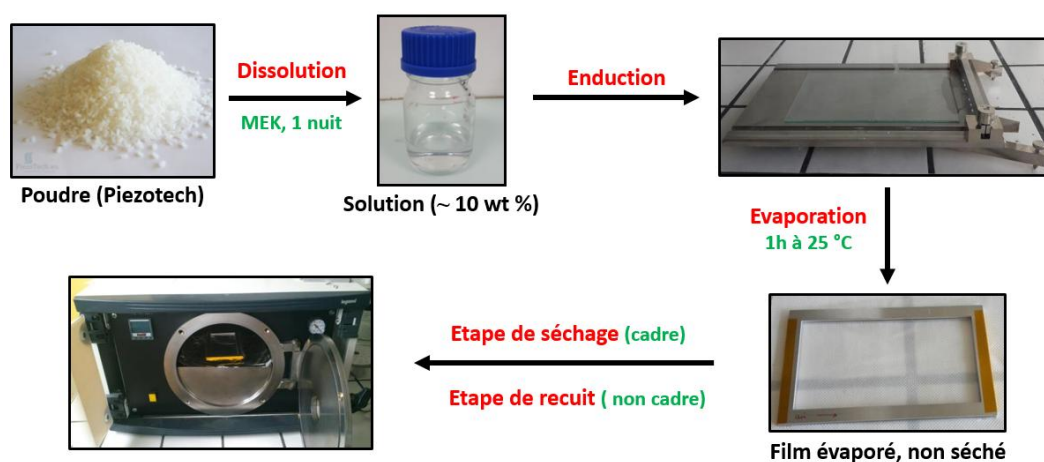


Figure AI-1 : Schéma du protocole de mise en forme des films de polymère par voie solvant.

La seconde étape consiste en l'enduction de la solution de polymère sur une plaque de verre rectangulaire préalablement nettoyé à l'eau, puis à l'acétone et à l'éthanol. Le passage d'un couteau dont la hauteur est réglable permet d'enduire une épaisseur homogène de solution. L'épaisseur finale du film, e_f , est directement reliée à l'épaisseur initiale de solution, e_c , par l'équation suivante :

$$e_f = \frac{\frac{m_{pol}}{d_{pol}}}{\frac{m_{pol}}{d_{pol}} + \frac{m_{solvant}}{d_{solvant}}} * e_c$$

Avec m_{pol} et m_{solvant} les fractions massiques de polymère et de solvant ($m_{\text{pol}} + m_{\text{solvant}} = 1$) dans la solution, et d_{pol} et d_{solvant} les densités du polymère et du solvant. Si l'on considère une fraction massique en polymère de 10 % ($d \sim 1.8$ pour les copolymères à base de VDF) dans la MEK ($d \sim 0.8$), alors il y a environ un rapport de 25 entre l'épaisseur de solution initiale et l'épaisseur du film final. Typiquement pour viser un film de 20 μm , il faut régler la hauteur du couteau autour de 500 μm .

L'étape d'évaporation du solvant se déroule pendant une heure à température ambiante dans une hotte fermée mais non ventilée afin de perturber le moins possible la cristallisation du polymère sous évaporation. Le film obtenu est ensuite décollé de la plaque de verre en s'aidant d'eau distillée si nécessaire, et positionné entre deux cadres métalliques. L'ensemble est placé dans un four pour l'étape de séchage qui a pour but d'enlever les traces résiduelles de solvant. La température et le temps de séchage sont fixés par rapport au type d'étude menée : plus la température est élevée, plus le temps sera court (1h à 80 °C contre 1 nuit à 30 °C). Des expériences d'analyse thermogravimétrique (ATG) et de RMN du liquide ont montré l'absence totale de traces de solvant après l'étape de séchage. Le film est ensuite enlevé des cadres métalliques.

Lorsqu'une étape de recuit est nécessaire, elle est réalisée dans le même four. La température et le temps de recuit dépendent de l'étude.

Annexe II : Polarisation des films

Les différents films polarisés de copolymères et terpolymères étudiés dans les **Chapitres II, III, IV et VI** nous ont été fournis par Piezotech. Le protocole utilisé est décrit ci-dessous.

Les films de polymères d'une épaisseur moyenne de 10 à 20 μm sont obtenus selon un protocole équivalent à celui présenté dans l'**Annexe I**, à savoir une mise en forme en voie solvant et une étape de recuit dont les caractéristiques (température et durée) dépendent du type de polymère.

Pour exacerber les propriétés électro-actives (ferroélectricité, piézoélectricité, pyroélectricité) dans ces matériaux, une étape de polarisation s'avère nécessaire. Celle-ci peut s'effectuer sur une grande surface (typiquement 100 cm^2) ou sur une plus petite surface (1 cm^2) mais le protocole reste le même. Le film ne comportant pas d'électrodes est pressé entre deux plaques métalliques qui jouent le rôle d'électrodes. Un champ électrique sinusoïdal ($f = 0.06 \text{ Hz}$) d'amplitude croissante est appliqué jusqu'à 150 $\text{V}/\mu\text{m}$ à température ambiante. L'intégration de l'intensité mesurée permet de remonter au déplacement électrique en fonction du champ électrique en éliminant les contributions résistives et capacitives. L'évolution des cycles D-E lors de la polarisation est représentée sur la **Figure AIII-1** pour un film de copolymère de composition 72/28. La polarisation rémanente, P_r , la polarisation à saturation, P_s , et le champ coercitif, E_c , augmentent au fur et à mesure avec le champ électrique maximum appliqué car de plus en plus de domaines ferroélectriques sont alignés dans la direction du champ électrique.

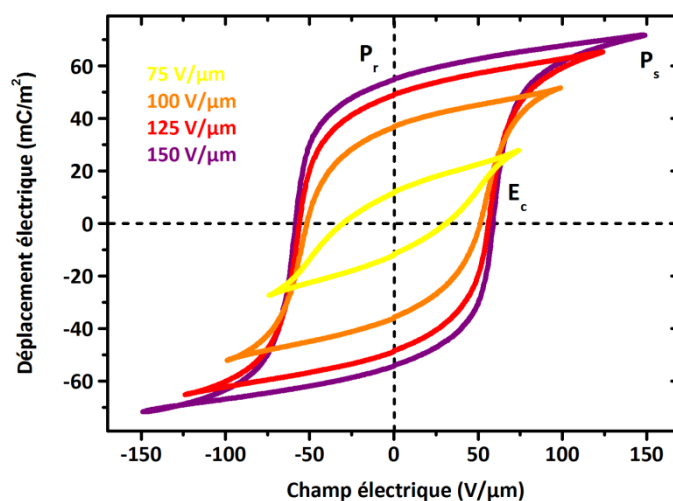


Figure AIII-1 : Evolution des cycles de polarisation bipolaires D-E en fonction du champ électrique maximal appliqué pour un film recuit de copolymère poly(VDF-co-TrFE) de composition molaire 72/28.

Annexe III : Diffraction des rayons X

L'étude structurale des polymères fluorés semi-cristallins à base de VDF nécessite l'utilisation de la diffraction des rayons X. Généralement, le montage expérimental que l'on doit utiliser dépend des grandeurs caractéristiques que l'on souhaite observer. Un montage SAXS (Small Angle X-ray Scattering) est réglé pour enregistrer les petits angles de diffraction afin de remonter aux grandes tailles caractéristiques de l'échantillon, typiquement la distance entre deux lamelles cristallines, alors qu'un montage WAXS (Wide Angle X-ray Scattering) sert à enregistrer les grands angles de diffraction afin de sonder les petites distances caractéristiques tel que les paramètres de maille d'une phase cristalline. La **Figure AII-1** présente les domaines typiques de vecteur d'onde (q), de distance inter-réticulaire (d) et d'angle de diffraction (2θ) pour chacune de ses techniques. Au niveau expérimental, cela va se traduire par une distance échantillon-détecteur plus grande pour les SAXS ($l_{\text{SAXS}} \sim 1000 \text{ mm}$) que pour les WAXS ($l_{\text{WAXS}} \sim 100 \text{ mm}$).

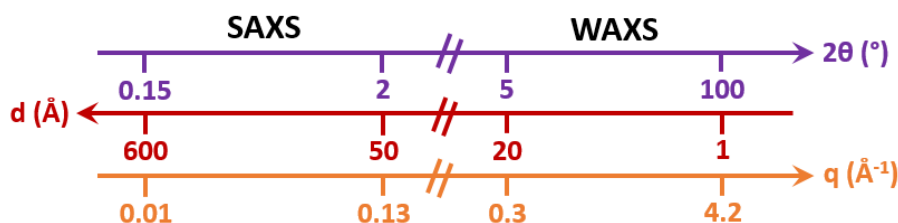


Figure AII-1 : Délimitation en q , d et 2θ ($\lambda = 1.54 \text{ Å}$) des domaines SAXS et WAXS pour l'étude des polymères semi-cristallins.

Dans le cadre de notre étude sur les copolymères et les terpolymères fluorés, nous avons utilisé différents montages de diffraction des rayons X, selon l'étude visée : WAXS à température ambiante (Cerdato-Arkema), cinétique en température (Xeuss et Nano-inXider de Xenocs) et application d'un champ électrique (LPS Orsay). Cependant, les traitements de spectres que nous avons effectués, notamment la décomposition en pics cristallins et pics amorphes, sont toujours les mêmes, quel que soit le montage utilisé. Le but de cette annexe est de présenter les différents montages de rayons X utilisés ainsi que les traitements réalisés sur les spectres WAXS et SAXS pour extraire les informations sur l'organisation semi-cristalline de ces polymères fluorés.

I. Montages expérimentaux

I.1. Montage WAXS Cerdato (Arkema)

Le montage de diffraction des rayons X, qui a été utilisé dans les études des **Chapitres II, III, IV et VI** en raison de son accessibilité, de sa disponibilité et de sa large gamme angulaire, est celui qui se trouve au laboratoire d'évaluation des matériaux (LEM) du Cerdato, le centre de recherche d'Arkema en Normandie (Serquigny, France).¹ Ce montage peut servir soit à faire des WAXS, soit des SAXS mais en aucun cas les deux simultanément sur un même échantillon. Seule la partie WAXS va être décrite ci-dessous. Deux images du montage sont présentées sur la **Figure AII-2**.

Ce montage en mode transmission fonctionne à la longueur d'onde K_α du cuivre ($\lambda = 1.54189$ Å) grâce à un générateur de rayons X (XRG3D Inel) alimenté sous 40 kV et 25 mA. Le faisceau incident monochromatique traverse l'échantillon fixé sur une platine chauffante (Linkam). Le faisceau diffracté est recueilli sur un détecteur courbe (CPS120 Inel) d'ouverture 120°. Le détecteur est positionné de manière à pouvoir bénéficier d'une large gamme angulaire [3° ; 90°].

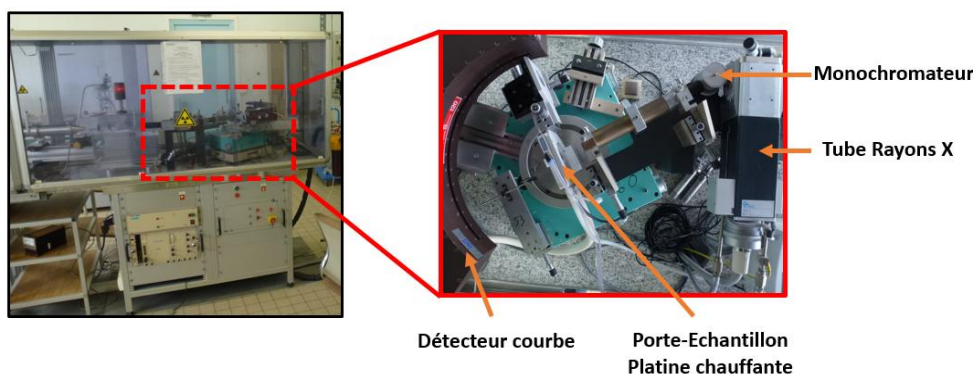


Figure AII-2 : Photographies légendées du montage WAXS (Cerdato, Arkema).

Le spectre WAXS obtenu est normalisé par la transmission, l'épaisseur, l'intensité du faisceau incident, le temps d'acquisition puis corrigé d'un blanc (diffusion du montage sans échantillon). L'épaisseur de l'échantillon est de quelques centaines de microns et consiste en un empilement de morceaux de films de quelques dizaines de microns. Pour obtenir un bon ratio signal/bruit, le temps typique d'acquisition est de 3000 s. Ce temps d'acquisition est trop important pour réaliser des cinétiques en température sur ce montage. C'est notamment pour cela que d'autres montages ont été utilisés pour étudier les évolutions des phases cristallines en température des copolymères et des terpolymères.

I.2. Montage SAXS-WAXS simultanés Xeuss (Xenocs)

Le deuxième montage que nous avons utilisé dans le **Chapitre II** est le montage SAXS-WAXS simultanés Xeuss de Xenocs (Sassenage, France).² Il présente deux avantages par rapport au montage WAXS du Cerdato : la capacité d'enregistrer simultanément les spectres SAXS et WAXS et la possibilité de réaliser des études en température à 1 °C/min avec un spectre WAXS et un spectre SAXS acquis par minute. Les photographies de l'appareillage sont présentées sur la **Figure AII-3**.

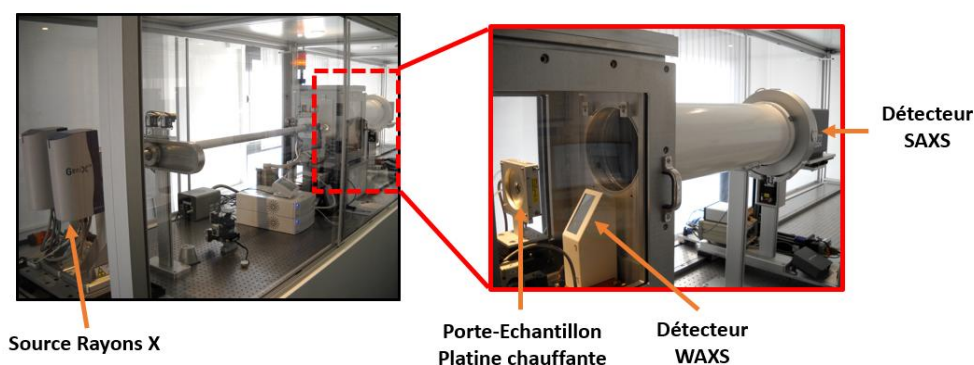


Figure AII-3 : Photographies légendées du montage SAXS-WAXS simultané Xeuss (Xenocs, Grenoble).

Il s'agit d'un montage en transmission avec une microsource (GeniX3D) de 30 W délivrant la longueur d'onde K_{α} du cuivre ($\lambda = 1.54189 \text{ \AA}$). L'échantillon, positionné sur une platine chauffante (Linkam), se trouve dans une chambre sous vide contenant aussi les détecteurs WAXS. Le faisceau diffusé aux petits angles traverse un tube de longueur variable dans lequel règne un vide primaire avant d'atteindre le détecteur SAXS. Les détecteurs SAXS et WAXS sont des Pilatus (Dectris). La gamme angulaire $[15^{\circ} ; 45^{\circ}]$ est captée par le détecteur WAXS fixe, situé à 168 mm de l'échantillon, alors que la distance échantillon-détecteur SAXS est ajustable entre 360 et 2500 mm. Dans le cas de notre étude en température, cette distance a été fixée à 1000 mm et couvre la gamme en q suivante : $[0.01 \text{ \AA}^{-1} ; 0.44 \text{ \AA}^{-1}]$. L'épaisseur d'échantillon utilisée correspond à un film de polymère, soit 20 μm . Lors de l'intégration radiale qui transforme les images 2D en spectres 1D à l'aide du logiciel Foxtrot, diverses corrections sont appliquées

Ce montage présente plusieurs caractéristiques techniques (vide, performance des détecteurs) qui lui permettent de réaliser des spectres avec un bon rapport signal sur bruit même pour des temps d'acquisition de l'ordre de 60s. Ce faible temps d'acquisition permet de réaliser des cycles de chauffage-refroidissement en seulement quelques heures. Cependant, le signal SAXS est assez bruité à petit q , rendant très difficile la détermination de la longue période et le calcul de l'invariant. De plus, vu que la gamme angulaire WAXS de ce montage est fixe et limitée, les spectres

sont tronqués aux petits et grands angles, limitant l'estimation de la forme des pics amorphes et le calcul final de la cristallinité. Pour information, les caractéristiques et performances de ce montage ont évoluées depuis la réalisation de nos expériences en février 2015.

I.3. Montage SAXS-WAXS simultanés Nano-inXider (Xenocs)

Nous avons eu recours à l'utilisation d'un deuxième montage SAXS-WAXS simultanés pour l'étude du **Chapitre V**. Il s'agit du Nano-inXider de Xenocs (Sassenage, France).³ Celui-ci présente quelques avantages par rapport au Xeuss utilisé en février 2015 et décrit précédemment, à savoir une plus grande gamme angulaire WAXS et une continuité entre les gammes angulaires SAXS et WAXS.

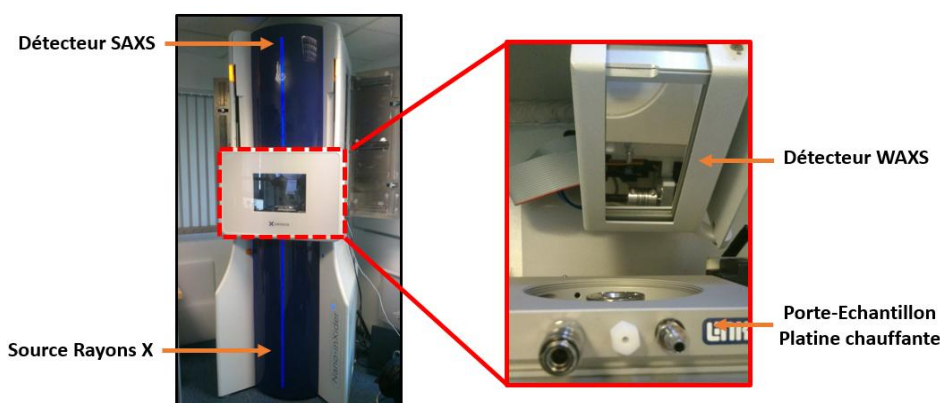


Figure AII-4 : Photographies légendées du montage SAXS-WAXS simultané Nano-inXider (Xenocs, Grenoble).

Les caractéristiques techniques du Nano-inXider sont très proches de celles du Xeuss, à savoir l'utilisation d'une microsource (GeniX3D) de 30 W délivrant la longueur d'onde K_{α} du cuivre ($\lambda = 1.54189 \text{ \AA}$), deux détecteurs SAXS et WAXS Pilatus (Dectris) et une platine chauffante (Linkam). L'originalité de ce montage réside cependant dans sa configuration verticale. La source de rayons X se situe en bas alors que le détecteur WAXS est positionnée à 78 mm de l'échantillon et le détecteur SAXS, situé en haut du montage, se trouve à 938 mm de l'échantillon. Ces deux distances sont fixes dans le montage. Tout le montage, de la source au détecteur SAXS se trouve sous vide, ce qui améliore la qualité des mesures puisqu'il le faisceau ne doit pas traverser de fenêtres. La gamme angulaire WAXS du Nano-inXider [5° ; 60°] est plus large que celle du Xeuss mais moins large que le montage du Cerdato. Dans ce cas-là, la décomposition du signal en pics cristallins et amorphes et le calcul de la cristallinité ne posent pas problème. Sur le détecteur SAXS, la gamme de q est [$0.01 \text{ \AA}^{-1}$; $0.45 \text{ \AA}^{-1}$]. Les mesures en température à 1°C/min , avec un temps de comptage de 60 s, permettent d'obtenir des spectres SAXS avec un rapport signal/bruit suffisant pour une bonne détermination de

la longue période et du calcul de l'invariant. Enfin, les protocoles de réduction de données 2D-1D via le logiciel Foxtrot sont les mêmes que pour le Xeuss.

I.4. Montage WAXS LPS (Orsay)

Finalement, un dernier montage WAXS a été utilisé pour réaliser les expériences de rayons X sous champ électrique présentées dans le **Chapitre VII**. Il s'agit d'un montage qui se trouve au laboratoire de physique des solides (LPS) à l'Université Paris-Sud. Ces expériences ont été réalisées au LPS, essentiellement afin de profiter de l'expertise de Patrick Davidson et d'Ivan Dozov dans le domaine des expériences sous champ électriques.

L'objectif de cette étude est d'observer les variations de spectres WAXS lors de l'application d'un champ électrique continu sur un film électro-actif de terpolymère. L'échantillon consiste en une couche de 2.5 μm terpolymère poly(VDF-*ter*-TrFE-*ter*-CTFE) de haute composition en CTFE comprise entre deux couches de PEDOT (poly(3,4-éthylènedioxythiophène)) de 0.4 μm , un polymère conducteur et transparent qui sert d'électrode. Le tout est déposée sur un substrat de PEN (poly(naphtalate d'éthylène)) de 125 μm d'épaisseur.

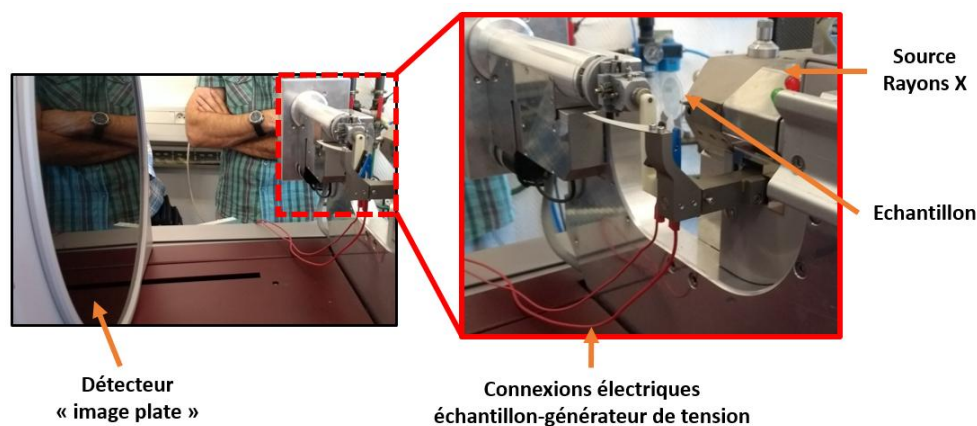


Figure AII-5 : Photographies légendées du montage WAXS sous champ électrique (LPS, Orsay).

Le faisceau de rayons X est généré par une anode tournante (Rigaku) délivrant la longueur d'onde K_{α} du cuivre ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). Le détecteur bidimensionnel type « image plate » (mar345) est situé à une distance de 204 mm de l'échantillon permettant d'accéder à une gamme angulaire WAXS [2° ; 40°]. Les durées d'acquisition sont de l'ordre de 1h. La tension électrique est appliquée à la couche de polymère par l'intermédiaire d'un générateur de tension pouvant délivrer jusqu'à 400 V. Le traitement des images est réalisé grâce au logiciel Image développé par Denis Petermann.

II. Traitement des spectres

Les spectres SAXS et WAXS sont traités selon le même protocole peu importe le montage utilisé. A partir d'un spectre WAXS, il est possible de remonter aux caractéristiques (position, intensité, largeur et aire) des pics cristallins et des pics amorphes et de calculer la cristallinité. A partir d'un spectre SAXS, il est possible de remonter à la longue période et à l'invariant.

II.1. Spectres WAXS

Les spectres WAXS sont traités avec le logiciel Fityk 0.9.8 (**Figure AII-6**).⁴ La 1^{ère} étape consiste à retirer une ligne de base tracée entre 10 et 60° environ. La seconde étape consiste à placer les pics cristallins et les pics amorphes. La fonction pseudo-Voigt est utilisée. Il s'agit d'une simplification mathématique de la fonction Voigt qui correspond à un produit de convolution entre une fonction Gaussienne et une fonction Lorentzienne. Cette fonction est particulièrement adaptée dans ce cas-là car le pic de diffraction a une forme gaussienne et la contribution de l'appareil est lorentzienne. Par convention la constante de forme de la fonction pseudo-Voigt est fixée à 0.834 pour un pic cristallin et 1 pour un pic amorphe. La position des pics amorphes est quelque fois difficile à estimer notamment celui situé vers 18°. Quand cela est possible, l'évolution de la position de ce pic en température peut aider à le positionner plus précisément à température ambiante.

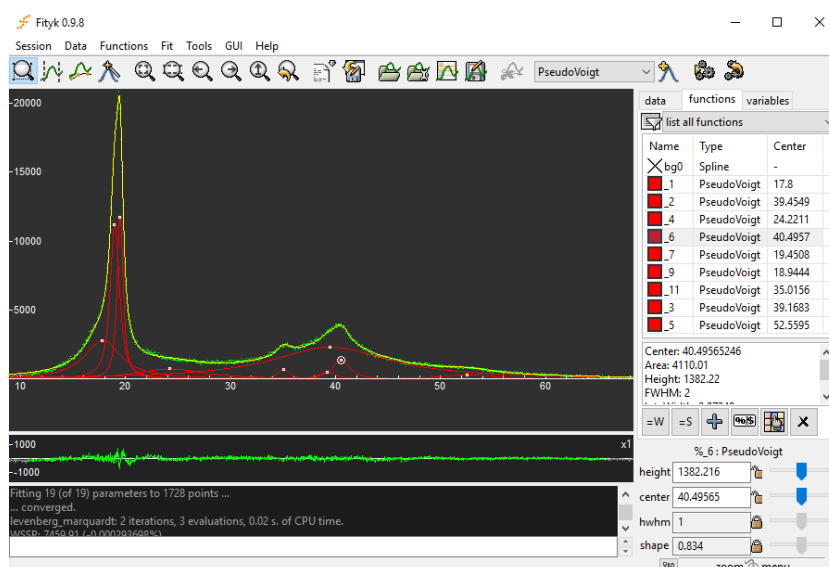


Figure AII-6 : Capture d'écran du logiciel Fityk.

Un bouton de « fitting » automatique peut être utilisé pour minimiser l'écart entre la courbe expérimentale et la somme de tous les pics. Cependant, il faut y aller petit à petit et ne pas faire

varier tous les paramètres (position, largeur, intensité) au même moment. Dans tous les cas, il faut en permanence s'assurer de la cohérence du fit (positions et largeurs).

La loi de Bragg permet de calculer la distance inter-réticulaire associée à une famille de plans de diffraction (hkl) d'un pic cristallin à partir de la position du pic de Bragg associé et situé en 2θ :

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = \lambda$$

Il est possible d'utiliser la formule de Scherrer pour estimer l'extension des domaines cristallins, D_{hkl} , perpendiculaires aux plans (hkl), à partir de la largeur à mi-hauteur d'un pic cristallin, $\Delta 2\theta_{hkl}$, si celui-ci n'est associé qu'à une seule famille de plans (hkl) :

$$D_{hkl} = \frac{0.9\lambda}{\Delta 2\theta_{hkl} \cos \theta_{hkl}}$$

Enfin, une cristallinité massique relative sur un domaine angulaire arbitrairement choisie peut être calculée à partir de la somme des aires des pics cristallins A_c et la somme des aires des pics amorphes A_a :

$$\chi_c = \frac{A_c}{A_c + A_a} \times 100$$

II.2. Spectres SAXS

L'organisation périodique cristalline/amorphe des polymères semi-cristallins est déterminée à partir des profils d'intensité SAXS avec la correction de Lorentz $q^2 I(q)$.⁵ La position du maximum du pic de corrélation de la courbe $q^2 I(q)$, q_{max} , permet de remonter à la période de l'organisation lamellaire, nommée la longue période, L_p :

$$L_p = \frac{2\pi}{q_{max}} = L_c + L_a$$

L_c et L_a correspondent à l'épaisseur des lamelles cristallines et amorphes, respectivement.

L'intégrale du spectre $q^2 I(q)$ est nommée l'«invariant», défini comme :

$$Q = \int_0^\infty q^2 I(q) dq$$

Q est nommé “invariant” car sa valeur correspond à la fluctuation moyenne de densité électronique au carré, indépendamment des caractéristiques spécifiques de la structure.⁶ Pour des polymères semi-cristallins, organisés en deux phases, cristalline et amorphe et correspondant aux densités électroniques, ρ_a et ρ_c , l’invariant peut s’écrire comme :⁷

$$Q \propto (\rho_c - \rho_a)^2 \chi_c^v (1 - \chi_c^v)$$

avec χ_c^v , la fraction volumique de la phase cristalline.

L’intensité intégrée de la diffusion ou l’invariant dépend du contraste électronique, $(\rho_c - \rho_a)^2$, et de la cristallinité, mais ne dépend pas des dimensions caractéristiques du système.

La longue période, L_p , et l’épaisseur des lamelles cristallines, L_c , peuvent être directement déduits de la courbe de fonction de corrélation $\gamma(r)$:⁸

$$\gamma(r) = \frac{1}{Q} \int_0^\infty q^2 I(q) \cos(q \cdot r) dq$$

D’un point de vue pratique, le calcul de la fonction de corrélation ne peut se faire que si le domaine en q de la courbe $q^2 I(q)$ est assez large. Cependant, la plupart du temps, les données sont tronquées à petit et à grand q pour des raisons expérimentales de choix de gamme angulaire. Une extrapolation en q^2 lorsque q tend vers 0, ainsi qu’une extrapolation en q^{-2} lorsque q tend vers l’infini, sont appliquées pour compléter la courbe $q^2 I(q)$ et calculer la fonction de corrélation.

Références

- (1) <http://www.arkema.fr/fr/innovation/centres-de-recherche/serquigny-r-d/> (dernier accès juillet 2017)
- (2) <http://www.xenocs.com/en/solutions/xeuss-saxs-waxs-laboratory-beamline/> (dernier accès juillet 2017)
- (3) <http://www.xenocs.com/en/solutions/nano-inxider-saxs-made-easy/> (dernier accès juillet 2017)
- (4) Wojdyr, M. *J. Appl. Cryst.* **2010**, *43*, 1126-1128.
- (5) Cser, F. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *80*, 2300-2308.
- (6) Glatter, O.; Kratky, O. "Small Angle X-ray Scattering" Academic Press **1982**.
- (7) Balta-Calleja, F.J. and Vonk, C.G. "X-ray Scattering of synthetic Polymers" Polymer Science Library 8, Elsevier **1989**.
- (8) Strobl, G. R.; Schneider, M. J.; Voigt-Martin, I. G. *J. Pol. Sci: Pol. Phys.* **1980**, *18*, 1434-1359.

Résumé

Le lien entre la structure semi-cristalline et les propriétés d'usage (mécaniques, diélectriques et électro-actives) de films de copolymères fluorés électro-actifs développés pour des applications en électronique organique imprimée a été étudié. Les matériaux investigués sont des copolymères poly(VDF-co-TrFE) et des terpolymères poly(VDF-*ter*-TrFE-*ter*-CTFE) à base de fluorure de vinylidène (VDF), trifluoroéthylène (TrFE) et chlorotrifluoroéthylène (CTFE).

Les films de polymères obtenus par évaporation du solvant sont étudiés par diffraction des rayons X (SAXS-WAXS), DSC, FTIR, DMA, spectroscopie diélectrique et cycles de polarisation afin de mettre en évidence l'impact de la composition et de la mise en forme (recuit, polarisation) sur la structure et les propriétés finales du matériau.

Nous montrons ainsi qu'au sein des films de copolymères, la phase ferroélectrique (FE) coexiste avec une phase ferroélectrique défective (DFE). La fraction croissante de cette phase DFE avec la teneur en TrFE permet d'expliquer l'évolution des propriétés thermiques dont la transition de Curie. Une transition structurale continue, de la phase DFE vers la phase paraélectrique (PE), en température a été mise en évidence.

La teneur en termonomère CTFE influence fortement la structure cristalline et les propriétés électro-actives des films de terpolymères (disparition du caractère ferroélectrique au profit du caractère ferroélectrique relaxeur (RFE)). Nous prouvons pour la première fois l'existence d'une transition structurale continue entre la phase RFE et la phase PE au voisinage de la température ambiante. Cette transition permet d'expliquer les propriétés exacerbées de ces matériaux (constante diélectrique et déformation sous champ électrique).

Enfin, des analogies de comportement entre les copolymères et les terpolymères sont discutées, notamment l'évolution des phases cristallines sous champ électrique, afin de mieux comprendre le fonctionnement de ces polymères électro-actifs pour leur futur développement au niveau industriel.

Mots Clés

Polymères semi-cristallins, électro-activité, copolymères fluorés, électronique organique, transitions de phases, diffraction de rayons X

Abstract

The relationship between semi-crystalline structure and properties of use (mechanical, dielectric and electroactive) of fluorinated copolymer films was studied for applications in organic electronics. Investigated materials are poly(VDF-co-TrFE) copolymers and poly(VDF-*ter*-TrFE-*ter*-CTFE) terpolymers based on vinylidene fluoride (TrFE), trifluoroethylene (TrFE) and chlorotrifluoroethylene (CTFE).

Polymer films, obtained after solvent evaporation, are studied by X-ray diffraction (SAXS-WAXS), DSC, FTIR, DMA, dielectric spectroscopy and polarization cycles in order to highlight the impact of composition and processing (annealing, poling) on structure and final properties of material.

We showed that the ferroelectric (FE) phase coexists with the defective ferroelectric (DFE) phase in copolymer films. The increasing fraction of DFE phase with TrFE content allows explaining the evolution of thermal properties. A continuous structural transition, from DFE phase to paraelectric (PE) phase was highlighted.

The CTFE termonomer content highly influences the crystalline structure and the electro-actives properties of terpolymer films (loss of ferroelectric behavior in favor of relaxor ferroelectric (RFE) behavior). We proved for the first time the existence of a continuous structural transition between RFE phase and PE phase around room temperature. This transition allows explaining exacerbated properties of these materials (dielectric constant and deformation under electric field).

Finally, analogies of behavior between copolymers and terpolymers are discussed, especially the evolution of crystalline phases under electric field, in order to better understand how these electro-active materials work for their future development at industrial level.

Keywords

Semi-crystalline polymers, electroactivity, fluorinated copolymers, organic electronics, phase transitions, X-rays diffraction