

Thèse de doctorat

Présentée et soutenue publiquement par

Mélanie GIRARDOT

Pour obtenir le grade de : Docteur de l'Université de Lille

Spécialité : Milieux denses, matériaux et composants

Relations structure-propriétés des copolymères piézoélectriques P(VDF-co-TrFE) et de leurs composites à base de céramiques électroactives

Soutenue le 03 octobre 2024

Jury

Mme Silvana MERCONE, PR, GREMAN, Université de Tours

M. Eric DANTRAS, PR, CIRIMAT, Université de Toulouse

M. Guillaume FLEURY, PR, LCPO, Université de Bordeaux

M. Fabrice DOMINGUES-DOS-SANTOS, DR, Arkema

Mme Sophie BARRAU, PR, UMET, Université de Lille

M. Joël LYSKAWA, PR, UMET, Université de Lille

Présidente du jury

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Directrice de thèse

Co-directeur de thèse

Table des matières

Introduction	3
Chapitre I : Généralités sur les matériaux piézoélectriques	7
Chapitre II : Structure cristalline du P(VDF-co-TrFE)	33
Partie 1 : État de l'art sur la structure cristalline du copolymères P(VDF-co-TrFE)	35
Partie 2 : Investigation of the crystalline structures of P(VDF-co-TrFE) and correlation with the high piezoelectric properties	49
Chapitre III : Phase amorphe et cristaux secondaires	79
Partie 1 : État de l'art sur l'implication de la phase amorphe dans la réponse piézoélectrique du PVDF et du P(VDF-co-TrFE)	81
Partie 2 : Analysis of secondary crystals in P(VDF-co-TrFE) and their impact on the copolymer dielectric and mechanical properties	106
Chapitre IV : Structures et propriétés du P(VDF-co-TrFE)	137
Partie 1 : État de l'art sur l'impact de la composition des copolymères P(VDF-co-TrFE) sur ses propriétés physiques	139
Partie 2 : Influence of crystal phases and their response to poling on the properties of P(VDF-co-TrFE)	151
Chapitre V : Composite BTO/P(VDF-co-TrFE)	183
Partie 1 : État de l'art sur les composites céramiques électroactives/polymère fluoré piézoélectrique	185
Partie 2 : Impact of the utilization of coupling agents on the electroactive properties of BTO/P(VDF-co-TrFE) 55/45 composites	205
Conclusions et perspectives	253

Introduction générale

Depuis le début du 21^e siècle, notre société fait face à des enjeux cruciaux tels que la transition vers des sources d'énergie renouvelables, la miniaturisation des dispositifs électroniques, et la nécessité de développer des technologies plus respectueuses de l'environnement. Les matériaux piézoélectriques offrent des solutions potentielles à ces défis en permettant la récupération et l'utilisation efficace de l'énergie mécanique à partir de vibrations, de mouvements et de pressions diverses, tout en les convertissant en électricité. La capacité des matériaux piézoélectriques à transformer ces formes d'énergie mécaniques les rend particulièrement attrayants dans la recherche de nouvelles sources d'énergie propre et durable pour alimenter des dispositifs à faible puissance.

Les polymères piézoélectriques ont l'avantage d'être flexibles, légers et de pouvoir s'intégrer facilement dans des structures complexes. Parmi eux, le PVDF ou poly(vinylidène fluoride) et son copolymère P(VDF-co-TrFE) ou poly(vinylidène fluoride-co-trifluoroéthylène) sont les plus étudiés, en raison de la présence de liaisons C-F donnant des dipôles élevés portés par les chaînes polymères au sein de la maille cristalline. Leurs propriétés ferroélectriques et piézoélectriques remarquables en font des candidats idéaux pour diverses applications telles que les mémoires ferroélectriques, les capteurs et les actionneurs. En effet, leur caractère ferroélectrique permet de conserver deux orientations des dipôles sans champ électrique. La transition entre ces orientations, déclenchée par un champ électrique, facilite le stockage d'informations et permet de réaliser des mémoires organiques. De plus, leur caractère piézoélectrique permet de générer un potentiel électrique proportionnel à la contrainte mécanique appliquée, ce qui permet de détecter et de mesurer avec précision des forces, des pressions, des vibrations et des mouvements. Inversement, ils peuvent convertir un signal électrique en une réponse mécanique, les rendant aptes à être utilisés à la fois comme capteurs et actionneurs. Ces copolymères se distinguent aussi par leur facilité à être mise en forme par extrusion, moulage, spin-coating, casting ou encore impression 3D, leur permettant ainsi d'être utilisés sous diverses formes et dimensions.

Le P(VDF-co-TrFE) présente l'avantage par rapport au PVDF d'être directement sous la phase polaire désirée sans nécessiter d'étapes de post-traitement telles que l'étirage

mécanique ou la cristallisation. Il présente donc une réponse piézoélectrique plus élevée. Il est obtenu en ajoutant du trifluoroéthylène (TrFE) au monomère VDF lors de la synthèse du polymère. Le travail de cette thèse se focalise donc principalement sur l'étude du P(VDF-co-TrFE) et vise à approfondir la compréhension de ce matériau, en particulier l'impact de sa composition chimique (ratio VDF/TrFE) sur sa structure (cristalline et amorphe) et ses propriétés électro-actives. Un premier objectif de la thèse consiste donc à explorer les relations entre la structure et les propriétés physiques du copolymère P(VDF-co-TrFE).

Néanmoins, les propriétés piézoélectriques des matériaux polymères restent relativement faibles comparées à celles des matériaux céramiques électroactifs. L'incorporation de particules céramiques électroactives comme le titanate de baryum (BTO) dans une matrice polymère piézoélectrique permet de remédier à ce problème en créant un composite qui combine les excellentes propriétés piézoélectriques des céramiques avec la piézoélectricité et la flexibilité des polymères. Toutefois, les polymères fluorés montrent une faible affinité avec les particules de céramique, ce qui peut entraîner l'apparition de cavités à l'interface et ainsi provoquer des pertes électriques importantes, dégradant les propriétés du matériau composite. De nombreuses études ont montré que l'utilisation d'agents de couplage, par exemple à base de dopamine, permettait d'améliorer l'interface céramique/polymère en raison de sa capacité à adhérer fortement à la surface des céramiques et à interagir avec la matrice polymère. Cependant, peu de recherches ont comparé les différents agents de couplage et leur impact sur l'optimisation des propriétés électroactives des composites. Dans ce contexte, un second objectif de la thèse concerne l'amélioration d'interfaces dans les composites à l'aide de différents agents de couplage et leur impact sur les propriétés électroactives résultantes.

Ainsi ce manuscrit de thèse est composé de cinq chapitres :

Dans le **Chapitre I**, une étude bibliographique aborde les notions sur les propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques, ainsi qu'une présentation sur les différents matériaux électroactifs, comprenant une analyse détaillée du polymère PVDF.

Le **Chapitre II** détaille les structures cristallines des copolymères P(VDF-co-TrFE). La première partie présente l'état de l'art sur les différentes phases cristallines du P(VDF-co-TrFE) en fonction de la fraction molaire de TrFE et de la température. La deuxième partie est

consacrée à l'étude des relations entre les propriétés piézoélectriques élevées du P(VDF-co-TrFE) 55/45 et ses phases cristallines.

Le **Chapitre III** explore l'impact de la phase amorphe et de la présence de cristaux secondaires sur les propriétés du P(VDF-co-TrFE). La première partie présente un état de l'art de leur influence sur la réponse piézoélectrique du PVDF et du P(VDF-co-TrFE). La deuxième partie se concentre sur une analyse détaillée des cristaux secondaires du P(VDF-co-TrFE) et leurs effets sur les propriétés diélectriques et mécaniques.

Le **Chapitre IV** traite de la relation entre la structure et les propriétés piézoélectriques du P(VDF-co-TrFE). La première partie examine l'impact de la fraction molaire de TrFE et de la température sur les propriétés de ce copolymère, tandis que la deuxième partie étudie l'influence sur ses propriétés des phases cristallines et de leur réponse à la polarisation.

Enfin, le **Chapitre V** examine les composites BTO/P(VDF-co-TrFE). La première partie aborde l'état de l'art des composites céramique/polymère fluoré, ainsi qu'une revue des différents agents de couplage utilisés pour améliorer l'interface. La deuxième partie étudie l'impact des agents de couplage sur les propriétés électroactives des composites BTO/P(VDF-co-TrFE).

Chapitre I

Généralités sur les matériaux piézoélectriques

Chapitre I : Généralités sur les matériaux piézoélectriques

Table des matières

I. MATERIAUX ELECTROACTIFS.....	9
I.1. CLASSIFICATIONS DES MATERIAUX ELECTROACTIFS	9
I.2. POLYMERES ELECTROACTIFS	10
II. PROPRIETES ELECTROACTIVES	11
II.1. PROPRIETES DIELECTRIQUES	11
II.2. PROPRIETES FERROELECTRIQUES.....	12
II.2.1. <i>Hystérésis d'un matériau ferroélectrique</i>	12
II.2.2. <i>Température de Curie</i>	13
II.3. PROPRIETES PIEZOELECTRIQUES	14
II.3.1. <i>Définition</i>	14
II.3.2. <i>Coefficients piézoélectriques</i>	15
III. HOMOPOLYMERE PVDF	17
III.1. POLYMORPHISME PVDF	17
III.1.1. <i>Phase α</i>	18
III.1.2. <i>Phase β</i>	18
III.1.3. <i>Phase γ</i>	19
III.1.4. <i>Phase δ</i>	19
III.2. CARACTERISATION DES DIFFERENTES STRUCTURES CRISTALLINES	20
III.3. PROPRIETES ELECTROACTIVES DU PVDF EN PHASE B	21
III.4. OBTENTION DES DIFFERENTES PHASES CRISTALLINES	23
III.5. INFLUENCE DES DEFATS SUR LA STRUCTURE CRISTALLINE DU PVDF	24
IV. LES COPOLYMERES P(VDF-CO-X)	25
III. CONCLUSIONS	27
RÉFÉRENCES	28

I. Matériaux électroactifs

Un matériau électroactif est défini comme un matériau capable de modifier ses propriétés physiques, telles que sa température ou ses dimensions, en réponse à l'application d'un champ électrique. De plus, ces matériaux peuvent générer une réponse électrique lorsqu'ils sont soumis à diverses sollicitations, qu'elles soient mécaniques, thermiques ou autres. Les matériaux électroactifs se retrouvent dans plusieurs catégories de matériaux, notamment les métaux, les céramiques et les polymères^[1].

I.1. Classifications des matériaux électroactifs

La première catégorie de matériaux électroactifs est constituée des céramiques électroactives (electroactive ceramics, EAC)^[2] (**Tableau 1**). Un exemple notable est le titanate de baryum (BTO), qui possède des propriétés ferroélectriques et piézoélectriques. Le BTO est un matériau polycristallin où la déformation macroscopique induite par l'application d'un champ électrique est directement liée à la variation des paramètres de maille de la phase cristalline, résultant du déplacement des ions dans le cristal.

Tableau 1. Propriétés électroactives des polymères (EAP), alliages métalliques (SMA) et céramiques (EAC)^[4]

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

La deuxième catégorie de matériau électroactifs comprend les alliages métalliques à mémoire de forme (shape-memory alloys, SMA), tel que l'alliage Nickel-Titane (NiTi). Le

chauffage du matériau par effet joule entraîne une déformation du matériau, qui est réversible lors du refroidissement^[3].

Enfin, la dernière catégorie de matériaux électroactifs est constituée des polymères électroactifs (EAP)^[1], qui seront décrits en détail dans la section suivante. Contrairement aux céramiques et aux alliages métalliques, les mécanismes à l'origine de la déformation des polymères électroactifs peuvent être multiples et variés. Les polymères électroactifs présentent plusieurs avantages, notamment une faible densité, une grande flexibilité et une facilité de mise en œuvre. Ces caractéristiques en font des candidats idéaux pour de nombreuses applications dans le domaine de l'électronique.

I.2. Polymères électroactifs

Les polymères électroactifs peuvent être soit des polymères ioniques, soit des polymères électroniques.

Les polymères ioniques comprennent les gels ioniques, les composites polymères ionique-métal (IPMC) et les polymères conducteurs. Ces matériaux se déforment sous l'application d'un champ électrique en raison de la migration des ions à travers le polymère.

Les polymères électroniques incluent les élastomères diélectriques et les polymères ferroélectriques. Les élastomères diélectriques se déforment en raison des forces coulombiennes qui apparaissent entre les électrodes soumises à une différence de potentiel^[1]. Les polymères ferroélectriques, quant à eux, se déforment sous l'action d'un champ électrique en raison de l'orientation des dipôles le long des chaînes polymères. Les polymères électroniques sont intéressants en raison de leur densité d'énergie mécanique élevée et de leur faible temps de réponse. Ces propriétés en font d'excellents candidats pour des applications dans le domaine de l'électronique organique imprimée, notamment pour la réalisation d'actionneurs.

II. Propriétés électroactives

II.1. Propriétés diélectriques

Les polymères électroactifs sont des matériaux diélectriques, c'est-à-dire qu'ils ne contiennent pas de charges électriques susceptibles de se déplacer à l'échelle macroscopique. Cependant, sous l'application d'un faible champ électrique, ces matériaux subissent une polarisation. Le mécanisme de polarisation dépend de la fréquence du champ électrique appliqué. Pour les polymères diélectriques, la polarisation est induite à des fréquences comprises entre 1 et 10^6 Hz^[5].

Lorsqu'un champ électrique est appliqué, les dipôles présents dans les polymères s'orientent dans la direction du champ. Les matériaux diélectriques peuvent être caractérisés par l'évolution du déplacement électrique D (C/m²) en fonction du champ électrique E (V/m) à une fréquence et un champ électrique donnés.

Pour un matériau diélectrique linéaire soumis à un champ électrique, la relation s'exprime par :

$$D = \varepsilon_0 \varepsilon_r E = \varepsilon_0 E + P$$

où $\varepsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$ F/m est la permittivité diélectrique du vide et ε_r est la permittivité diélectrique relative (sans dimension), souvent appelée « constante diélectrique ».

Cependant certains polymères diélectriques présentent un comportement non linéaire lorsqu'ils sont soumis à des champs électriques élevés. La **Figure 1** illustrent les principaux comportements des cycles D-E.

Une évolution du cycle D-E non linéaire sans hystérésis correspond soit à un verre dipolaire, où les interactions entre dipôles et avec la matrice sont trop faibles pour former des domaines ferroélectriques, ou bien à un matériau paraélectrique, où les interactions sont plus importantes mais ne forment toujours pas de domaine ferroélectrique.

Une évolution du cycle D-E avec une légère hystérésis indique un matériau ferroélectrique relaxeur, où les dipôles interagissent sur une courte distance, formant des nano-domaines ferroélectriques.

Enfin, une évolution du cycle D-E avec une hystérésis importante caractérise un matériau ferroélectrique, où de nombreux dipôles interagissent entre eux pour former des domaines ferroélectriques.

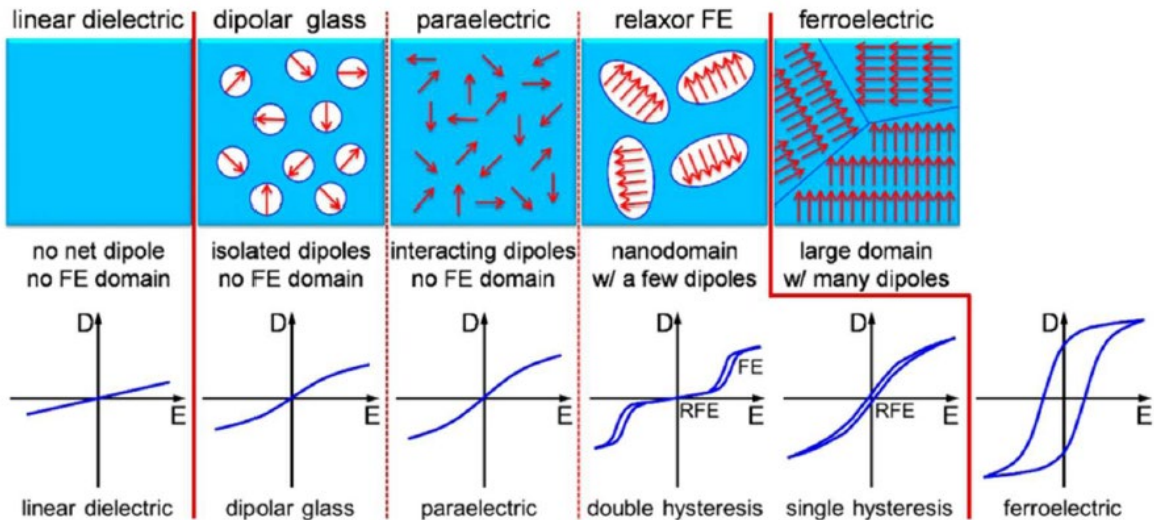


Figure 1. Cycles D-E et interprétations structurales associés à différents types de comportements diélectriques^[6].

II.2. Propriétés ferroélectriques

II.2.1. Hystérésis d'un matériau ferroélectrique

Initialement, un matériau ferroélectrique présente une polarisation nulle (1) sur la **Figure 2**. Lorsqu'un champ électrique positif est appliqué, les dipôles s'orientent dans la direction du champ, et le matériau atteint une polarisation maximale, appelée polarisation de saturation P_s (2). Lorsque le champ électrique est supprimé, la majorité des dipôles restent orientés, ce qui génère une polarisation résiduelle, appelée polarisation rémanente P_r (3). Pour annuler cette polarisation rémanente, il est nécessaire de désordonner les dipôles en appliquant un champ électrique inverse, correspondant au champ coercitif (4). Si le champ électrique inverse continue d'être appliqué, le matériau se polarise dans la direction opposée jusqu'à atteindre à une nouvelle polarisation de saturation, cette fois-ci négative (5).

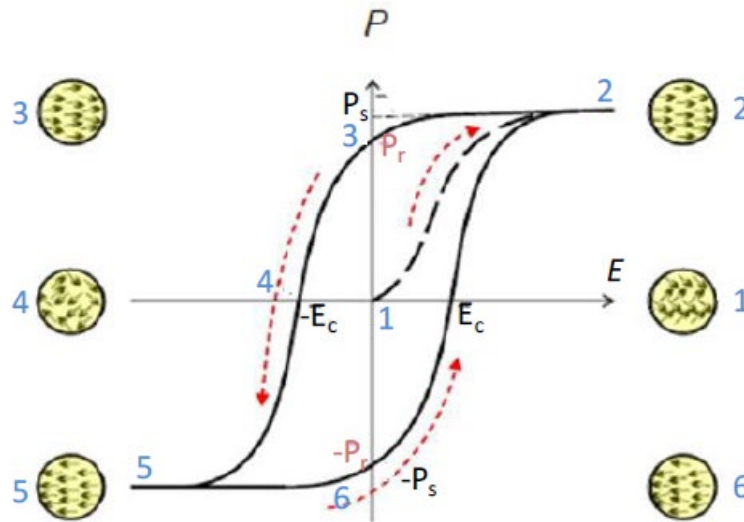


Figure 2. Hystérésis d'un matériau ferroélectrique^[7]

Les céramiques et cristaux ferroélectriques possèdent une structure cristalline polaire, induite par un décalage des barycentres des charges positives et négatives. Les polymères ferroélectriques, en revanche, ont une structure semi-cristalline où le moment dipolaire le long des chaînes polymères induit des structures cristallines polaires. Le PVDF et ses copolymères présentent des moments dipolaires perpendiculaires aux chaînes, en raison de la différence d'électronégativité entre le fluor et l'hydrogène.

II.2.2. Température de Curie

Les matériaux ferroélectriques possèdent une température de Curie qui caractérise la température de transition ferroélectrique-paraélectrique. Cette transition est réversible. Au-dessus de la température de Curie, la polarisation du matériau disparaît. Le **tableau 2** présente des exemples de valeurs de température de Curie en fonction du type de matériau.

Tableau 2. Température de Curie de matériaux ferroélectriques^{[8][7]}

Matériau	Température de Curie (°C)
Quartz	573
PZT	400
PVDF (phase β)	180
BTO	120
P(VDF-co-TrFE)	70 à 110 (en fonction du taux de TrFE)

La plupart des matériaux ferroélectriques possèdent également des propriétés piézoélectriques.

II.3. Propriétés piézoélectriques

II.3.1. Définition

La piézoélectricité est la propriété que possèdent certains matériaux de transformer une énergie mécanique en énergie électrique, et inversement. Lorsqu'une contrainte mécanique est appliquée sur un matériau piézoélectrique, celui-ci génère un courant électrique, phénomène connu sous le nom d'effet piézoélectrique direct. Inversement, ces matériaux peuvent se déformer lorsqu'un champ électrique est appliqué, ce qui est appelé l'effet piézoélectrique inverse. L'énergie électrique produite est proportionnelle à l'énergie mécanique appliquée. Les équations qui décrivent ces phénomènes sont :

$$D_i = d_{ij} \times \sigma_j + \varepsilon_0 \times \varepsilon_{r,ik} \times E_k \quad \text{et} \quad S_i = d_{ij} \times E_j + s_{ik} \times \sigma_k$$

où d est le coefficient piézoélectrique (C/N ou m/V), D est le déplacement électrique (C/m²), σ est la contrainte (N/m²), S est la déformation relative (m/m), E est le champ électrique (V/m), ε_r est la permittivité relative et s est la compliance (m²/N).

II.3.2. Coefficients piézoélectriques

L'effet piézoélectrique est caractérisé par le coefficient piézoélectrique d_{ij} qui décrit la variation de polarisation, P , au sein du matériau lorsqu'une contrainte mécanique σ est appliquée :

$$d_{ij} = \left(\frac{\delta P_i}{\delta \sigma_j} \right)_E$$

où $1 \leq i \leq 3$ et $1 \leq j \leq 3$

Les différentes directions associées aux valeurs i et j sont représentées sur la **Figure 3** :

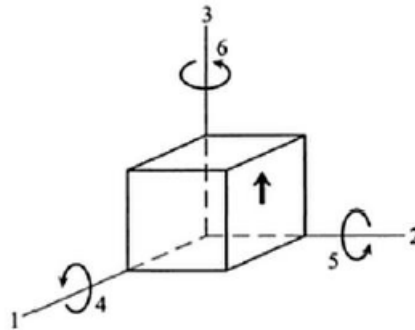


Figure 3. Différentes directions de contraintes possibles^[7]

Un matériau piézoélectrique est généralement caractérisé par ses coefficients piézoélectriques d_{31} et d_{33} . Dans ces cas, la variation de polarisation est mesurée selon l'axe 3 du matériau, tandis que la contrainte mécanique est appliquée selon l'axe 1 ou 3 respectivement^[9]. Le **tableau 3** présente des exemples de coefficients piézoélectriques de matériaux électroactifs.

Tableau 3 : Comparaison des coefficients piézoélectriques de différents matériaux^{[10] [11][7][12]}

Matériaux	Coefficients piézoélectriques (pC/N)
PZT	$ d_{33} =100$ à 300 ; $ d_{33} = 600$
BaTiO ₃	$ d_{31} =80$; $ d_{33} = 180$
Quartz	$ d_{11} = 2$; $ d_{33} = 2.3$
PVDF (phase β)	$ d_{31} =20$; $ d_{32} = 2$; $ d_{33} = 20$
PVDF (phase δ)	$ d_{31} =10-12$; $ d_{32} =2$; $ d_{33} =10-15$
P(VDF-co-TrFE)	$ d_{33} =15-40$
PA ₁₁ (Phase δ)	$ d_{31} =3$

A noter que 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 PVDF et les copolymères fluorés se contractent dans le sens du champ électrique (**Figure 4**).

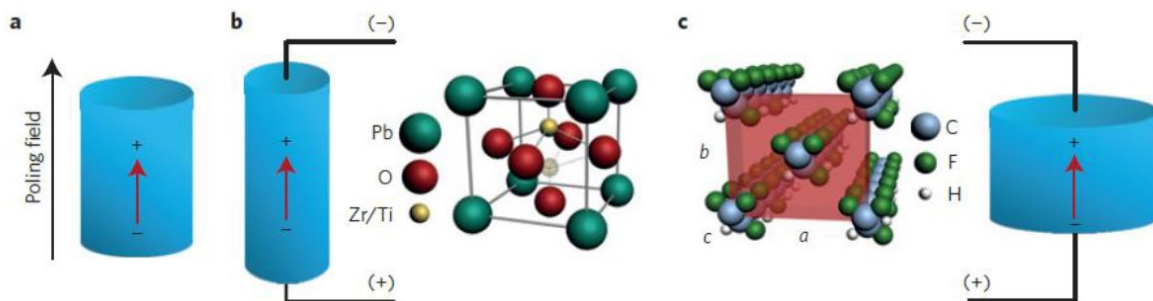


Figure 4. Représentation schématique de la déformation d'un matériau ferroélectrique polarisé lors de l'application d'un champ électrique : (a) état initial, (b) déformation d'un matériau céramique ou monocristal, (c) déformation pour le PVDF ou le P(VDF-co-TrFE)^[13]

III. Homopolymère PVDF

Le poly(fluorure de vinylidène), également appelé PVDF, est un polymère fluoré thermoplastique et semi-cristallin. Le PVDF est synthétisé par polymérisation radicalaire en suspension ou en émulsion à partir du monomère gazeux fluorure de vinylidène (VDF) de structure chimique $(\text{CH}_2=\text{CF}_2)^{[14]}$. Le monomère VDF se distingue par un moment dipolaire électrique élevé ($\mu_{\text{VDF}} = 2.1 \text{ D}$), résultant de la différence d'électronégativité entre les atomes de fluor, de carbone et d'hydrogène qu'il contient.

Sa grande résistance au feu, aux rayonnements ultra-violets et aux produits chimiques, permet au PVDF de trouver des applications dans divers domaines, tels que les revêtements (câbles, bâtiment, tuyaux pour le transport de matière première...). Il est également utilisé dans les composants des batteries lithium-ion ou encore comme couche protectrice des cellules photovoltaïques^[15]. De plus, sous certaines conditions de forme, le PVDF peut présenter des propriétés électro-actives (ferroélectricité, piézoélectricité...) ^[16].

Cette partie mettra en avant le polymorphisme du PVDF avec les techniques utilisées pour caractériser sa structure, afin de mieux comprendre le lien avec ses propriétés électro-actives.

III.1. Polymorphisme PVDF

Le PVDF est un polymorphe, c'est-à-dire qu'il peut cristalliser sous des structures cristallines différentes telles que la phase α , β , γ , et δ ^{[17][10][18]}. La phase cristalline et leur nature polaire (ferroélectrique) ou apolaire (paraélectrique) sont déterminées par l'enchaînement des conformations (trans ou gauche) le long des chaînes et l'organisation des chaînes dans le cristal^[19]. La température de transition vitreuse du PVDF ne dépend pas de la phase cristalline et se situe autour de -40°C .

III.1.1. Phase α

La phase α est la phase la plus commune car elle est la plus stable à température et pression ambiante. Sa conformation de chaîne est de type TGTG' le long des chaînes (axe c), avec un arrangement antiparallèle des chaînes^{[10][5]}.

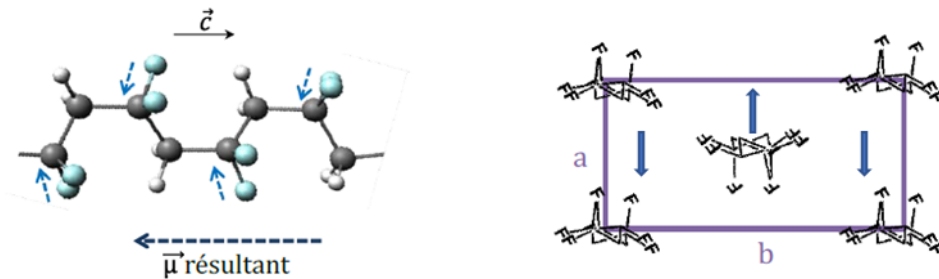


Figure 5. Conformation TGTG' de la phase α (atomes de fluor en bleu, carbone en noir, hydrogène en blanc) et représentation de la maille cristalline associée^[20].

La maille de cette phase est orthorhombique de paramètres $a=4.96 \text{ \AA}$, $b=9.64 \text{ \AA}$, $c=4.62 \text{ \AA}$ et $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ^[19]. Bien que chaque unité VDF ait un moment dipolaire non nul ($\mu_b=1.2\text{D}$ et $\mu_c=0.9\text{D}$), l'arrangement des chaînes en antiparallèle rend le moment dipolaire résultant nul. La phase α est donc apolaire et par conséquent paraélectrique.

III.1.2. Phase β

La phase β est la phase cristalline la plus recherchée car c'est la phase la plus polaire et qui présente donc des propriétés électro-actives intéressantes : piézoélectricité, pyroélectricité et ferroélectricité. Cela s'explique par sa conformation TTTT (all-trans) le long des chaînes, qui permet aux moments dipolaires d'être orientés dans la même direction sur un segment de chaîne.

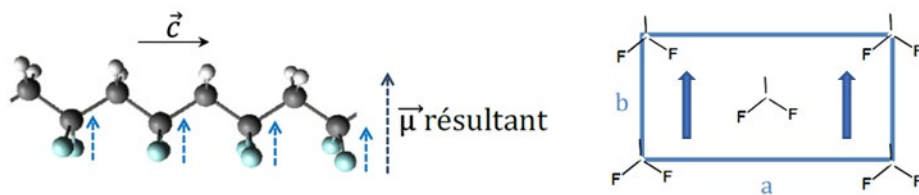


Figure 6. Conformation TTTT (all-trans) de la phase β (atomes de fluor en bleu, carbone en noir, hydrogène en blanc) et représentation de la maille cristalline associée^[20].

L'orientation des chaînes dans la maille, toutes dans la même direction, conduit à un moment dipolaire globale non nul ($\mu_b=2.1D$)^{[10][5]}. La maille de cette phase est orthorhombique avec des paramètres $a=8.58 \text{ \AA}$, $b= 4.91 \text{ \AA}$ et $c=2.56 \text{ \AA}$ et $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ^[19].

III.1.3. Phase γ

La phase γ est également étudiée car elle possède un moment dipolaire non nul et est donc considérée comme une phase ferroélectrique. Cependant, l'arrangement des conformations TTTGTTG' de cette phase donne un moment dipolaire par unité faible ($\mu=1$ à $1.2D$), comparé à la phase β , ce qui réduit ses propriétés ferroélectriques^[5].

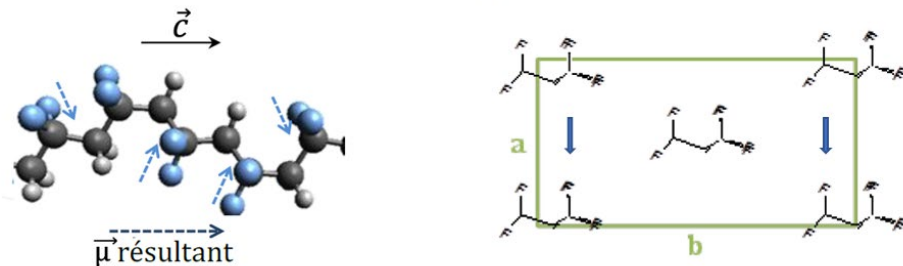


Figure 7. Conformation TTTGTTG' de la phase γ (atomes de fluor en bleu, carbone en noir, hydrogène en blanc) et représentation de la maille cristalline associée^[20].

La maille cristalline de cette phase est monoclinique avec des paramètres : $a=4.96 \text{ \AA}$, $b=9.58 \text{ \AA}$ et $c=9.26 \text{ \AA}$ et $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=92.9^\circ$ ^[19].

III.1.4. Phase δ

La phase δ est quasi-identique à la phase α . Elle possède la même conformation de chaîne TGTG', et les mêmes paramètres de maille, mais l'arrangement des chaînes conduit à des dipôles en position parallèle, ce qui donne un moment résultant non nul^[19]. Cette phase est donc polaire et ferroélectrique^{[10][5]}.

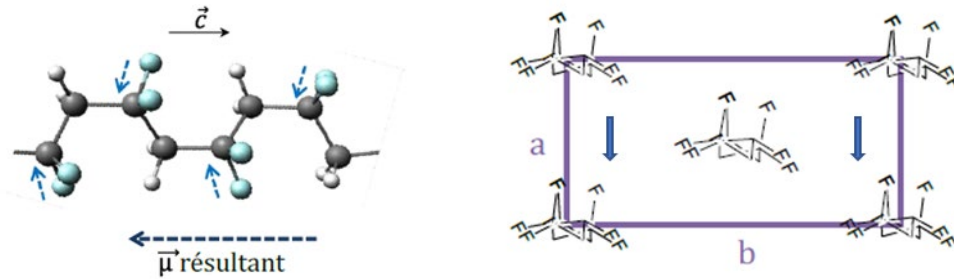


Figure 8. Conformation TGTG' de la phase δ (atomes de fluor en bleu, carbone en noir, hydrogène en blanc) et représentation de la maille cristalline associée^[20].

III.2. Caractérisation des différentes structures cristallines

Les différentes phases cristallines du PVDF peuvent être identifiées et étudiées à l'aide de trois techniques structurales complémentaires : le WAXS (diffraction des rayons X aux grands angles), l'IR (spectroscopie infrarouge) et la DSC (calorimétrie différentielle à balayage).

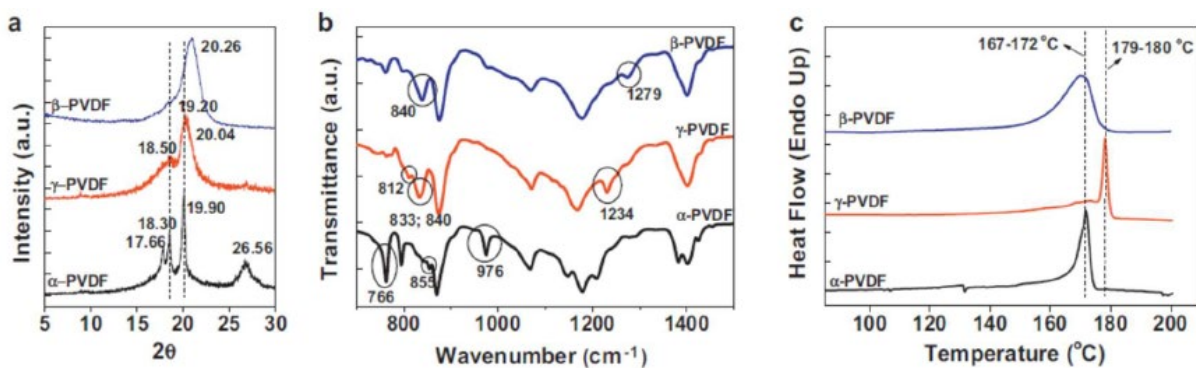


Figure 9. a) Diffractogrammes WAXS, b) spectres IR et c) thermogrammes DSC des phases α , β et γ ^[21].

Les diffractogrammes WAXS permettent de déterminer les distances interplanaires (d_{hkl}) des mailles cristallines, grâce à la position 2θ des pics de diffraction, en utilisant la loi de Bragg ($2d_{hkl}\sin\theta_{hkl}=\lambda$). La **Figure 9.a** présente les diffractogrammes WAXS pour les trois principales phases cristallines du PVDF (α , β et γ). Ces phases présentent des pics distincts en raison de leurs différentes symétries et paramètres de maille. La phase β montre un pic large et unique à $2\theta=20.26^\circ$, correspondant à la juxtaposition de deux pics de Bragg, associés aux plans cristallins (110) et (200) de la maille orthorhombique. La phase γ est caractérisée par

trois pics à 18.50° , 19.20° et 20.04° , correspondant aux plans de diffraction (020), (110) et (021). La phase α , quant à elle, est caractérisée par quatre pics cristallins à 17.66° , 18.30° , 19.90° et 26.56° , associés aux plans de diffractions (100), (020), et (021)/(120)^[21]. En effectuant une déconvolution de ces diffractogrammes, la cristallinité (χ_c) et la proportion relative de ces différentes phases peuvent être évaluées^[22]. La cristallinité totale du PVDF varie entre 40% et 60% selon les conditions de mise en œuvre.

Les spectres IR permettent d'identifier les enchaînements de conformations trans et gauche le long des chaînes polymères. Toutefois, les spectres IR restent complexes à interpréter, car les bandes d'absorption caractérisent à la fois les chaînes de la phase amorphe et celles de la phase cristalline^[23]. La **Figure 9.b** présente les spectres IR des phases α , β et γ . La phase β est caractérisée par les bandes à 840 et 1279 cm^{-1} , correspondant à des enchaînements de conformations supérieurs à trois ou quatre conformations trans ($>TTT$ et $>TTTT$). La phase γ est caractérisée par un pic à 1234 cm^{-1} , correspondant à l'enchaînement de conformation TTTG. Enfin, la phase α est identifiée par des bandes à 766 et 976 cm^{-1} , correspondant à l'enchaînement TG^{[24][25]}.

La DSC permet d'identifier les températures de fusions de ces trois phases cristallines. Selon la **Figure 9.c** les températures de fusion sont très proches, mais seraient de l'ordre de 167 - 172°C pour les phases α et β , et de l'ordre de 179 - 180°C pour la phase γ ^[21].

III.3. Propriétés électroactives du PVDF en phase β

Le PVDF en phase β présente un grand intérêt en raison de ses propriétés électroactives, notamment piézoélectriques^[16], pyroélectriques (variation de polarisation lors d'un changement de température)^[26] et ferroélectriques^[27]. Ces propriétés sont attribuables à sa nature chimique (dipôle C-F) et à son caractère semi-cristallin. Alors que les propriétés électroactives des matériaux céramiques sont bien comprises, les mécanismes sous-jacents aux polymères semi-cristallins ferroélectriques, tels que le PVDF en phase β , restent un sujet d'étude important.

Le PVDF en phase β exhibe un comportement ferroélectrique. Initialement, le film de PVDF est isotrope, sans orientation préférentielle des dipôles. Pour exploiter ses propriétés

piézoélectriques et pyroélectriques, une polarisation doit être appliquée pour orienter les dipôles dans le sens du champ électrique. Cette orientation globale des dipôles confère au matériau une polarisation rémanente^{[28][29]}.

Plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer les propriétés piézoélectriques du PVDF. Certains modèles suggèrent que ces propriétés sont majoritairement dues à la contribution de phase amorphe, où les dipôles à l'intérieur du cristal sont considérés comme rigides et les propriétés piézoélectriques résultent principalement de la variation de volume de la phase amorphe^[30]. Ce modèle sera détaillé dans le chapitre suivant. D'autres modèles postulent que lorsqu'un champ électrique est appliqué perpendiculairement à la chaîne PVDF, le squelette s'étire et sa hauteur se comprime, entraînant une variation des paramètres de maille de la phase cristalline, ce qui suffit à expliquer l'effet piézoélectrique du matériau, en négligeant la phase amorphe (**Figure 10**)^[31]. Une étude récente de Katsouras et al. considère le caractère semi-cristallin du PVDF et rapporte que les propriétés piézoélectriques impliquent à la fois la phase cristalline et la phase amorphe^[13].

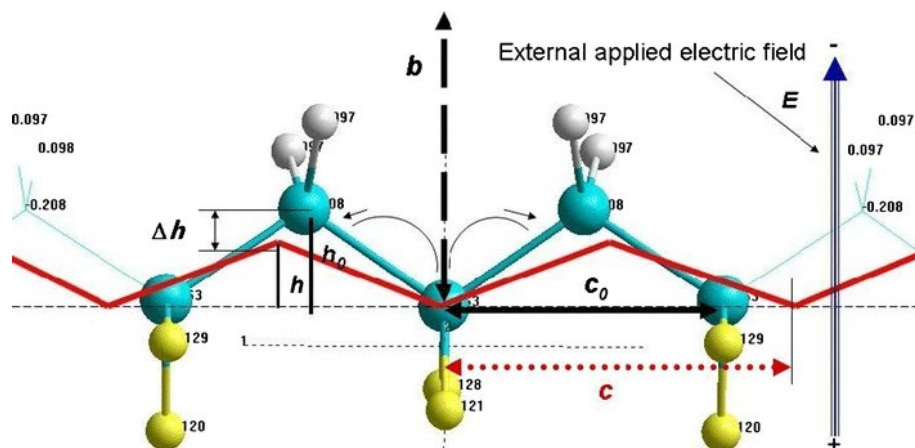


Figure 10. Schéma de la déformation d'un segment de squelette de la chaîne PVDF sous champ électrique.^[31]

Les propriétés pyroélectriques du PVDF sont expliquées de manière similaire aux propriétés piézoélectriques, étant également liées à la fois à la phase cristalline et à la phase amorphe^[32]. De plus, les coefficients pyroélectriques augmentent avec la polarisation rémanente et la durée de la polarisation^[33].

III.4. Obtention des différentes phases cristallines

Les conditions de mise en forme du polymère PVDF jouent un rôle crucial dans l'obtention d'une phase cristalline spécifique. La **Figure 11** illustre les différentes conditions permettant d'obtenir ces phases. Par voie solvant, les phases α , β et γ peuvent être obtenues en fonction du type de solvant utilisé et de la température d'évaporation^[8]. Le taux d'évaporation détermine la vitesse de cristallisation : une cristallisation lente favorise la phase β , tandis qu'une cristallisation rapide favorise la phase α ^[34]. Cependant, dans la majorité des cas, un mélange de phases α et β est observé. A partir de l'état fondu, la phase α est la plus facile à obtenir. La phase β peut être obtenue sous haute pression^[35]. Une méthode fréquemment utilisée pour obtenir la phase β est l'étirage uniaxial d'un film de PVDF, ce qui oriente les chaînes dans la direction de l'étirage et favorise la formation de la conformation all-trans caractéristique de la phase β ^{[36][37]}.

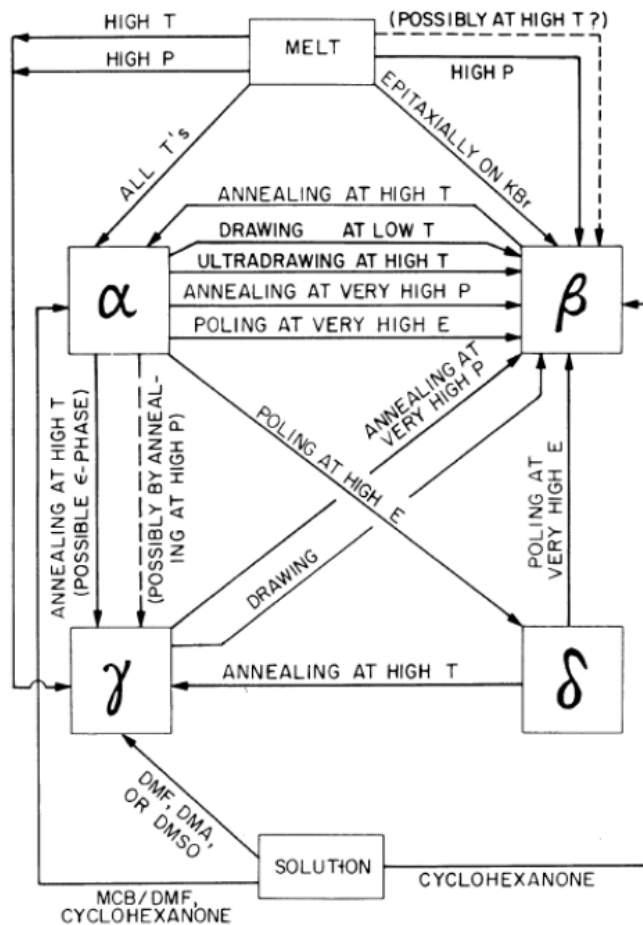


Figure 11. Schéma d'obtention des différentes phases cristallines du PVDF^[10]

Cependant, pour certaines applications, cette sollicitation mécanique peut ne pas être appropriée. L'application d'un champ électrique très élevé permet également d'obtenir la phase δ et la phase β en partant de la phase α ^[38]. Dans ce cas, les dipôles s'orientent selon la direction du champ électrique, induisant d'abord une phase δ , puis une conformation all-trans (phase β). Dans le cadre d'une élaboration par extrusion^[39] ou électro-spinning^[40], la phase β peut être induite grâce à l'étirage et/ou la polarisation. Toutefois, ces méthodes de synthèse donnent généralement un mélange de phases.

III.5. Influence des défauts sur la structure cristalline du PVDF

Le mécanisme de croissance préférentiel des chaînes de polyfluorure de vinylidène (PVDF) s'effectue par polymérisation radicalaire du fluorure de vinylidène (VDF) par addition tête-queue ($-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$) noté H-T (head-tail). Cependant, l'introduction de défauts de type tête-tête-queue-queue ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$) peut apparaître et induire une conformation all-trans des chaînes de PVDF. Lando et Doll^[41] ont démontré qu'un certain taux de défauts de type tête-tête-queue-queue déstabilise la phase α et peut favoriser l'apparition de la phase β .

En copolymérisant le VDF avec le 1,1-dichloro-2,2-difluoroéthylène, suivi d'une déchloration, Lovinger et al.^[42] ont étudié l'influence du taux de défauts HHTT, variant entre 5 et 23%, dans les chaînes de PVDF (**Figure 12**).

Il a été observé que lorsque le taux de défaut est inférieur à 13%, la phase α prédomine. Entre 13% et 15% de défauts, la phase β est favorisée, tandis qu'au-delà de 15%, une phase désordonnée devient prédominante. Pour incorporer ces défauts d'enchaînement tête-tête-queue-queue, certains auteurs^[41] ont utilisé des comonomères tels que le tétrafluoroéthylène (TFE) ou le trifluoroéthylène (TrFE) dans le PVDF. Cette copolymérisation permet de créer un copolymère présentant une phase cristalline proche de la phase β du PVDF. L'avantage principal de ces copolymères est qu'ils cristallisent directement dans une phase ferroélectrique, éliminant ainsi la nécessité d'une étape d'étirage.

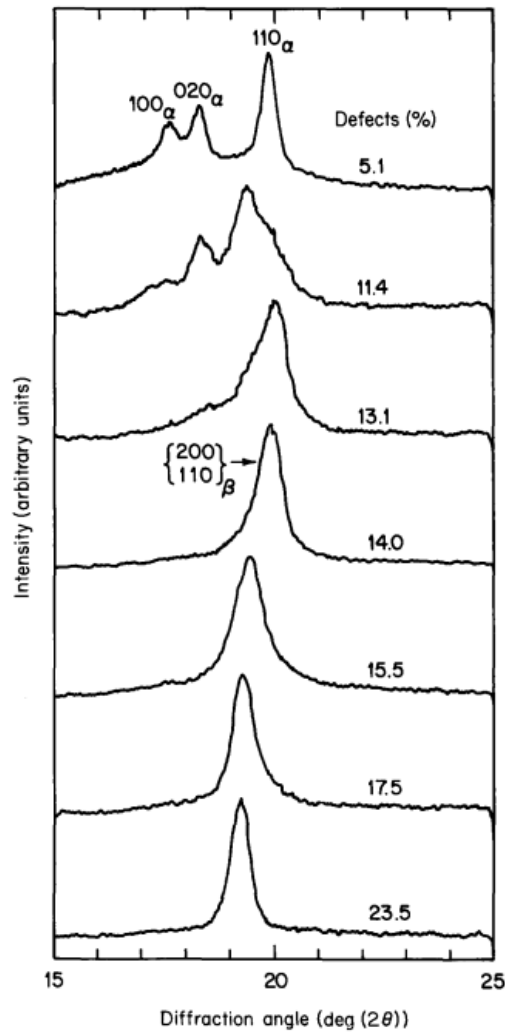


Figure 12. Evolution des diffractogrammes WAXS en fonction du taux de défauts dans un échantillon PVDF.^[42]

IV. Les copolymères P(VDF-co-X)

La co-cristallisation du VDF avec un comonomère est réalisable avec des monomères dont la taille diffère peu de celle du VDF. Par exemple, la copolymérisation du VDF avec du CTFE (chlorotrifluoroéthylène, $\text{CF}_3=\text{CFCl}$)^[43] ou HFP (hexafluoropropène, $\text{CF}_2=\text{CFCF}_3$)^[44] ne produit pas une phase cristalline unique contenant les deux unités. Avec ces comonomères, seuls les unités VDF cristallisent sous la forme de la phase α . Au-delà d'un certain taux de comonomère CTFE ou HFP le copolymère devient même amorphe.

Natta et al.^[45] ont étudié la copolymérisation du VDF avec des comonomères de structures très proches, tels que le VF (fluorure de vinyle, $\text{CH}_2=\text{CHF}$). Les copolymères P(VDF-

co-VF) permettent un isomorphisme, c'est-à-dire une co-cristallisation dans une maille cristalline unique contenant les deux unités. La maille possède une structure similaire à la phase β du PVDF avec des conformations de chaînes all-trans qui subsistent jusqu'à la fusion. Cependant, le P(VDF-co-VF) est moins intéressant que le PVDF en phase β car les moments dipolaires du VF sont plus faibles que ceux du VDF.

Lando et al.^{[41][46]} ont étudié la copolymérisation du VDF avec des comonomères TrFE (trifluoroéthylène, $\text{CHF}=\text{CF}_2$) et TFE (tétrafluoroéthylène, $\text{CF}_2=\text{CF}_2$), qui ont aussi des structures proches de celle du VDF. Les copolymères P(VDF-co-TrFE) et P(VDF-co-TFE) permettent un isomorphisme, donc une cristallisation dans une maille unique contenant les deux unités. Pour une teneur comprise entre 20 et 50% molaire de TrFE, le P(VDF-co-TrFE) cristallise avec des conformations de chaînes de type all-trans et avec des distances interplanaires plus élevées que celles de la phase β du PVDF. Ce copolymère possède une transition de Curie, c'est-à-dire qu'au cours d'une chauffe en température il présente une phase ferroélectrique puis une phase paraélectrique avant sa fusion. Ce copolymère présente l'avantage de cristalliser directement dans une phase ferroélectrique sans besoin de post-traitements et de présenter de meilleures propriétés électroactives que le PVDF. En raison de ses propriétés ferroélectriques, piézoélectriques et pyroélectriques uniques, ce copolymère a fait l'objet de nombreuses études^{[47][48]}.

Les copolymères P(VDF-co-TFE), bien qu'ils possèdent une structure et un comportement thermique similaire au P(VDF-co-TrFE), présentent de moins bonnes propriétés électroactives, car le monomère TFE ne possède pas de moment dipolaire contrairement au TrFE ($\mu=1.7 \text{ D}$)^[49].

La suite de cette thèse se concentrera donc uniquement sur le copolymère P(VDF-co-TrFE).

III. Conclusions

Pour résumer, un matériau ferroélectrique est un matériau diélectrique qui se caractérise par la présence d'un cycle d'hystérésis de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué. Ces matériaux présentent généralement une température de Curie, qui marque le passage d'un état ferroélectrique à paraélectrique. Un matériau ferroélectrique peut également être piézoélectrique, ce qui signifie qu'il peut convertir une énergie mécanique en énergie électrique (effet direct) ou se déformer sous l'influence d'un champ électrique appliqué (effet inverse).

Le PVDF est un polymère polymorphe qui possède plusieurs phases cristallines. La phase α est la plus courante, mais elle est apolaire et donc paraélectrique. La phase β , quant à elle, présente des propriétés électroactives intéressantes mais nécessite des étapes de post-traitement pour être obtenue. Cependant, l'introduction d'un autre monomère, comme le TrFE, avec le PVDF permet de générer un copolymère favorisant une phase cristalline proche de la phase β du PVDF. Les prochains chapitres seront donc consacrés à l'étude de P(VDF-co-TrFE), des copolymères possédant des propriétés piézoélectriques.

Références

- (1) *Electroactive Polymer (EAP) Actuators as Artificial Muscles: Reality, Potential, and Challenges, Second Edition*; Bar-Cohen, Y., Ed.; SPIE: 1000 20th Street, Bellingham, WA 98227-0010 USA, 2004. <https://doi.org/10.1117/3.547465>.
- (2) Jaffe, H. Piezoelectric Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* **1958**, *41* (11), 494–498. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1958.tb12903.x>.
- (3) *Shape Memory Effects in Alloys*; Perkins, J., Ed.; Springer US: Boston, MA, 1975. <https://doi.org/10.1007/978-1-4684-2211-5>.
- (4) Shahinpoor, M.; Bar-Cohen, Y.; Simpson, J. O.; Smith, J. Ionic Polymer-Metal Composites (IPMCs) as Biomimetic Sensors, Actuators and Artificial Muscles - a Review. *Smart Mater. Struct.* **1998**, *7* (6), R15–R30. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/7/6/001>.
- (5) Zhu, L.; Wang, Q. Novel Ferroelectric Polymers for High Energy Density and Low Loss Dielectrics. *Macromolecules* **2012**, *45* (7), 2937–2954. <https://doi.org/10.1021/ma2024057>.
- (6) Zhu, L. Exploring Strategies for High Dielectric Constant and Low Loss Polymer Dielectrics. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5* (21), 3677–3687. <https://doi.org/10.1021/jz501831q>.
- (7) Defebvin, J. Étude Des Relations Structure-Propriétés de Matériaux Hybrides Piézoélectriques à Base PVDF, 2015. <http://www.theses.fr/2015LIL10113/document>.
- (8) *Ferroelectric Polymers: Chemistry, Physics, and Applications*; Nalwa, H. S., Ed.; Plastics engineering; M. Dekker, Inc: New York, 1995.
- (9) Sokhanvar, S.; Zabihollah, A.; Sedaghati, R. INVESTIGATING THE EFFECT OF THE ORTHOTROPIC PROPERTY OF PIEZOELECTRIC PVDF. *Transactions of the Canadian Society for Mechanical Engineering* **2007**, *31* (1), 111–125. <https://doi.org/10.1139/tcsme-2007-0007>.
- (10) Lovinger, A. J. Ferroelectric Polymers. *Science* **1983**, *220* (4602), 1115–1121. <https://doi.org/10.1126/science.220.4602.1115>.
- (11) Capsal, J.-F. Elaboration et Analyse Des Propriétés Physiques de Nanocomposites Hybrides Ferroélectriques, 2008.
- (12) Zaszczynska, A.; Gradys, A.; Sajkiewicz, P. Progress in the Applications of Smart Piezoelectric Materials for Medical Devices. *Polymers* **2020**, *12* (11), 2754. <https://doi.org/10.3390/polym12112754>.
- (13) Katsouras, I.; Asadi, K.; Li, M.; Van Driel, T. B.; Kjær, K. S.; Zhao, D.; Lenz, T.; Gu, Y.; Blom, P. W. M.; Damjanovic, D.; Nielsen, M. M.; De Leeuw, D. M. The Negative Piezoelectric Effect of the Ferroelectric Polymer Poly(Vinylidene Fluoride). *Nature Mater* **2016**, *15* (1), 78–84. <https://doi.org/10.1038/nmat4423>.
- (14) Ameduri, B. From Vinylidene Fluoride (VDF) to the Applications of VDF-Containing Polymers and Copolymers: Recent Developments and Future Trends. *Chem. Rev.* **2009**, *109* (12), 6632–6686. <https://doi.org/10.1021/cr800187m>.
- (15) Dallaev, R.; Pisarenko, T.; Sobola, D.; Orudzhev, F.; Ramazanov, S.; Trčka, T. Brief Review of PVDF Properties and Applications Potential. *Polymers* **2022**, *14* (22), 4793. <https://doi.org/10.3390/polym14224793>.
- (16) Kawai, H. The Piezoelectricity of Poly (Vinylidene Fluoride). *Jpn. J. Appl. Phys.* **1969**, *8* (7), 975. <https://doi.org/10.1143/JJAP.8.975>.
- (17) Gal'perin, Ye. L.; Strogalin, Yu. V.; Mlenik, M. P. Crystal Structure of Polyvinylidene Fluoride. *Polymer Science U.S.S.R.* **1965**, *7* (5), 1031–1039. [https://doi.org/10.1016/0032-3950\(65\)90032-8](https://doi.org/10.1016/0032-3950(65)90032-8).

- (18) Lovinger, A. J. Annealing of Poly(Vinylidene Fluoride) and Formation of a Fifth Phase. *Macromolecules* **1982**, *15* (1), 40–44. <https://doi.org/10.1021/ma00229a008>.
- (19) Lovinger, A. J. Poly(Vinylidene Fluoride). In *Developments in Crystalline Polymers—1*; Bassett, D. C., Ed.; Springer Netherlands: Dordrecht, 1982; pp 195–273. https://doi.org/10.1007/978-94-009-7343-5_5.
- (20) Billon, N.; Dantras, E.; Rochas, C.; Devaux, E.; Lebrun, L.; Devisme, S.; Barrau, S.; Lefebvre, J.-M. Étude des relations structure-propriétés de matériaux hybrides piézoélectriques à base PVDF. **2015**.
- (21) Martins, P.; Lopes, A. C.; Lanceros-Mendez, S. Electroactive Phases of Poly(Vinylidene Fluoride): Determination, Processing and Applications. *Progress in Polymer Science* **2014**, *39* (4), 683–706. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.07.006>.
- (22) Oikonomou, E. K.; Tencé-Girault, S.; Gérard, P.; Norvez, S. Swelling of Semi-Crystalline PVDF by a PMMA-Based Nanostructured Diblock Copolymer: Morphology and Mechanical Properties. *Polymer* **2015**, *76*, 89–97. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.08.055>.
- (23) Cai, X.; Lei, T.; Sun, D.; Lin, L. A Critical Analysis of the α , β and γ Phases in Poly(Vinylidene Fluoride) Using FTIR. *RSC Adv.* **2017**, *7* (25), 15382–15389. <https://doi.org/10.1039/C7RA01267E>.
- (24) Kobayashi, M.; Tashiro, K.; Tadokoro, H. Molecular Vibrations of Three Crystal Forms of Poly(Vinylidene Fluoride). *Macromolecules* **1975**, *8* (2), 158–171. <https://doi.org/10.1021/ma60044a013>.
- (25) Bormashenko, Ye.; Pogreb, R.; Stanevsky, O.; Bormashenko, Ed. Vibrational Spectrum of PVDF and Its Interpretation. *Polymer Testing* **2004**, *23* (7), 791–796. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2004.04.001>.
- (26) Bergman, J. G.; McFee, J. H.; Crane, G. R. PYROELECTRICITY AND OPTICAL SECOND HARMONIC GENERATION IN POLYVINYLIDENE FLUORIDE FILMS. *Applied Physics Letters* **1971**, *18* (5), 203–205. <https://doi.org/10.1063/1.1653624>.
- (27) Kepler, R. G.; Anderson, R. A. Ferroelectricity in Polyvinylidene Fluoride. *Journal of Applied Physics* **1978**, *49* (3), 1232–1235. <https://doi.org/10.1063/1.325011>.
- (28) Furukawa, T.; Date, M.; Fukada, E. Hysteresis Phenomena in Polyvinylidene Fluoride under High Electric Field. *Journal of Applied Physics* **1980**, *51* (2), 1135–1141. <https://doi.org/10.1063/1.327723>.
- (29) Kepler, R. G.; Anderson, R. A. Ferroelectric Polymers. *Advances in Physics* **1992**, *41* (1), 1–57. <https://doi.org/10.1080/00018739200101463>.
- (30) Broadhurst, M. G.; Davis, G. T. Physical Basis for Piezoelectricity in PVDF. *Ferroelectrics* **1984**, *60* (1), 3–13. <https://doi.org/10.1080/00150198408017504>.
- (31) Bystrov, V. S.; Paramonova, E. V.; Bdikin, I. K.; Bystrova, A. V.; Pullar, R. C.; Kholkin, A. L. Molecular Modeling of the Piezoelectric Effect in the Ferroelectric Polymer Poly(Vinylidene Fluoride) (PVDF). *J Mol Model* **2013**, *19* (9), 3591–3602. <https://doi.org/10.1007/s00894-013-1891-z>.
- (32) Rollik, D.; Bauer, S.; Gerhard-Multhaupt, R. Separate Contributions to the Pyroelectricity in Poly(Vinylidene Fluoride) from the Amorphous and Crystalline Phases, as Well as from Their Interface. *Journal of Applied Physics* **1999**, *85* (6), 3282–3288. <https://doi.org/10.1063/1.369672>.
- (33) Blevin, W. R. Poling Rates for Films of Polyvinylidene Fluoride. *Applied Physics Letters* **1977**, *31* (1), 6–8. <https://doi.org/10.1063/1.89478>.

- (34) Gregorio, R.; Borges, D. S. Effect of Crystallization Rate on the Formation of the Polymorphs of Solution Cast Poly(Vinylidene Fluoride). *Polymer* **2008**, *49* (18), 4009–4016. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.07.010>.
- (35) Hattori, T.; Hikosaka, M.; Ohigashi, H. The Crystallization Behaviour and Phase Diagram of Extended-Chain Crystals of Poly(Vinylidene Fluoride) under High Pressure. *Polymer* **1996**, *37* (1), 85–91. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(96\)81602-8](https://doi.org/10.1016/0032-3861(96)81602-8).
- (36) Defebvin, J.; Barrau, S.; Stoclet, G.; Rochas, C.; Lefebvre, J.-M. In Situ SAXS/WAXS Investigation of the Structural Evolution of Poly(Vinylidene Fluoride) upon Uniaxial Stretching. *Polymer* **2016**, *84*, 148–157. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.12.041>.
- (37) Matsushige, K.; Nagata, K.; Imada, S.; Takemura, T. The II-I Crystal Transformation of Poly(Vinylidene Fluoride) under Tensile and Compressional Stresses. *Polymer* **1980**, *21* (12), 1391–1397. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(80\)90138-X](https://doi.org/10.1016/0032-3861(80)90138-X).
- (38) Geiss, D.; Ruscher, C. Field-Induced Structure Conversions in PVDF. In *Relaxation in Polymers*; Pietralla, M., Pechhold, W., Eds.; Progress in Colloid & Polymer Science; Steinkopff: Darmstadt, 1989; Vol. 80, pp 119–128. <https://doi.org/10.1007/BFb0115423>.
- (39) Sobhani, H.; Razavi-Nouri, M.; Yousefi, A. A. Effect of Flow History on Poly(Vinylidene Fluoride) Crystalline Phase Transformation. *J of Applied Polymer Sci* **2007**, *104* (1), 89–94. <https://doi.org/10.1002/app.25519>.
- (40) Yu, L.; Wang, S.; Li, Y.; Chen, D.; Liang, C.; Lei, T.; Sun, D.; Zhao, Y.; Wang, L. Piezoelectric Performance of Aligned PVDF Nanofibers Fabricated by Electrospinning and Mechanical Spinning. In *2013 13th IEEE International Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO 2013)*; IEEE: Beijing, China, 2013; pp 962–966. <https://doi.org/10.1109/NANO.2013.6720964>.
- (41) Lando, J. B.; Doll, W. W. The Polymorphism of Poly(Vinylidene Fluoride). I. The Effect of Head-to-Head Structure. *Journal of Macromolecular Science, Part B* **1968**, *2* (2), 205–218. <https://doi.org/10.1080/00222346808212449>.
- (42) Lovinger, A. J.; Davis, D. D.; Cais, R. E.; Kometani, J. M. The Role of Molecular Defects on the Structure and Phase Transitions of Poly(Vinylidene Fluoride). *Polymer* **1987**, *28* (4), 617–626. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(87\)90478-2](https://doi.org/10.1016/0032-3861(87)90478-2).
- (43) Huang, Y.; Xu, J.-Z.; Soulestin, T.; Dos Santos, F. D.; Li, R.; Fukuto, M.; Lei, J.; Zhong, G.-J.; Li, Z.-M.; Li, Y.; Zhu, L. Can Relaxor Ferroelectric Behavior Be Realized for Poly(Vinylidene Fluoride- Co -Chlorotrifluoroethylene) [P(VDF–CTFE)] Random Copolymers by Inclusion of CTFE Units in PVDF Crystals? *Macromolecules* **2018**, *51* (14), 5460–5472. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b01155>.
- (44) Ahmed, T. S.; DeSimone, J. M.; Roberts, G. W. Continuous Copolymerization of Vinylidene Fluoride with Hexafluoropropylene in Supercritical Carbon Dioxide: Low Hexafluoropropylene Content Semicrystalline Copolymers. *Macromolecules* **2007**, *40* (26), 9322–9331. <https://doi.org/10.1021/ma0713613>.
- (45) Natta, G.; Allegra, G.; Bassi, I. W.; Sianesi, D.; Caporiccio, G.; Torti, E. Isomorphism Phenomena in Systems Containing Fluorinated Polymers and in New Fluorinated Copolymers. *J. Polym. Sci. A Gen. Pap.* **1965**, *3* (12), 4263–4278. <https://doi.org/10.1002/pol.1965.100031222>.
- (46) Doll, W. W.; Lando, J. B. The Polymorphism of Poly(Vinylidene Fluoride) IV. The Structure of High-Pressure-Crystallized Poly(Vinylidene Fluoride). *Journal of Macromolecular Science, Part B* **1970**, *4* (4), 889–896. <https://doi.org/10.1080/00222347008217130>.
- (47) Soulestin, T.; Ladmiral, V.; Dos Santos, F. D.; Améduri, B. Vinylidene Fluoride- and Trifluoroethylene-Containing Fluorinated Electroactive Copolymers. How Does

- Chemistry Impact Properties? *Progress in Polymer Science* **2017**, 72, 16–60. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.04.004>.
- (48) Tashiro, K.; Kobayashi, M. Structural Phase Transition in Ferroelectric Fluorine Polymers: X-Ray Diffraction and Infrared/Raman Spectroscopic Study. *Phase Transitions* **1989**, 18 (3–4), 213–246. <https://doi.org/10.1080/01411598908206864>.
- (49) Lovinger, A. J.; Davis, D. D.; Cais, R. E.; Kometani, J. M. Compositional Variation of the Structure and Solid-State Transformations of Vinylidene Fluoride/Tetrafluoroethylene Copolymers. *Macromolecules* **1988**, 21 (1), 78–83. <https://doi.org/10.1021/ma00179a017>.

Chapitre II

Structure cristalline du P(VDF-co-TrFE)

Chapitre II : Structure cristalline du P(VDF-co-TrFE)

Table des matières

PARTIE 1 : ÉTAT DE L'ART SUR LA STRUCTURE CRISTALLINE DU COPOLYMERES P(VDF-CO-TRFE).....	35
I. COPOLYMERISATION DU P(VDF-CO-TRFE)	35
II. PHASES CRISTALLINES.....	35
II.1. Diagramme de phases.....	35
II.2. Phase FE.....	37
II.3. Phase PE	38
II.4. Phase CL.....	38
II.5. Transition entre les phases cristallines	39
III. INFLUENCE DE LA MISE EN FORME SUR LA STRUCTURE CRISTALLINE	41
III.1. Cristallisation.....	41
III.2. Effet du recuit sur la structure cristalline.....	43
III.3. Effet de la polarisation sur la structure cristalline	44
IV. CONCLUSIONS	46
RÉFÉRENCES	47
PARTIE 2: INVESTIGATION OF THE CRYSTALLINE STRUCTURES OF P(VDF-CO-TRFE) AND CORRELATION WITH THE HIGH PIEZOELECTRIC PROPERTIES	49
I. INTRODUCTION.....	49
II. EXPERIMENTAL SECTION	51
II.1. Materials and sample preparation	51
II.2 Techniques.....	52
III. RESULTS.....	53
III.1. Characterization of the crystal phases of P(VDF-co-TrFE) copolymer films.....	53
III.2. The Impact of stretching on the crystal structure of P(VDF-co-TrFE) 55/45.....	62
III.2.1. In-situ structural analysis of stretched P(VDF-co-TrFE) 55/45 film	63
III.2.2 Ex-situ structural analysis of stretched P(VDF-co-TrFE) 55/45 film.....	65
III.3. Discussion: Structure-properties relationships	70
IV. CONCLUSIONS	75
REFERENCES	76

Partie 1 : État de l'art sur la structure cristalline du copolymères P(VDF-co-TrFE)

I. Copolymérisation du P(VDF-co-TrFE)

Les copolymères P(VDF-co-TrFE) sont synthétisés par polymérisation radicalaire, où les monomères VDF et TrFE sont à l'état gazeux. Le VDF est largement utilisé, tandis que le TrFE est moins couramment employé en raison de son coût plus élevé et de son danger potentiel d'explosion^[1]. La réaction se déroule à haute pression et à température élevée.

Les rapports de réactivité entre le VDF et le TrFE sont assez proches, suggérant que le copolymère P(VDF-co-TrFE) est statistique^{[2][3]}. Cependant, ces rapports de réactivité dépendent fortement des conditions de synthèse, et la littérature existante sur ce sujet est peu exhaustive.

II. Phases cristallines

Les copolymères P(VDF-co-TrFE) exhibent diverses phases cristallines en fonction de la température et du rapport molaire VDF/TrFE.

II.1. Diagramme de phases

Le diagramme de phase en fonction de la température lors du chauffage et du refroidissement pour des copolymères P(VDF-co-TrFE) de compositions allant de 0 à 100% en moles de VDF est représenté dans la **Figure 1**. Ce diagramme de phase a été déterminé par Tashiro et al.^[4] pour des copolymères qui ont été recuits à une température située entre leur transition de Curie et leur point de fusion. Pour des compositions allant 65 à 85% en moles de VDF à température ambiante, la phase ferroélectrique (FE), également appelé « low temperature » (LT), est observée. En chauffant, cette phase transite de manière discontinue vers la phase paraélectrique (PE), également appelée « high temperature » (HT).

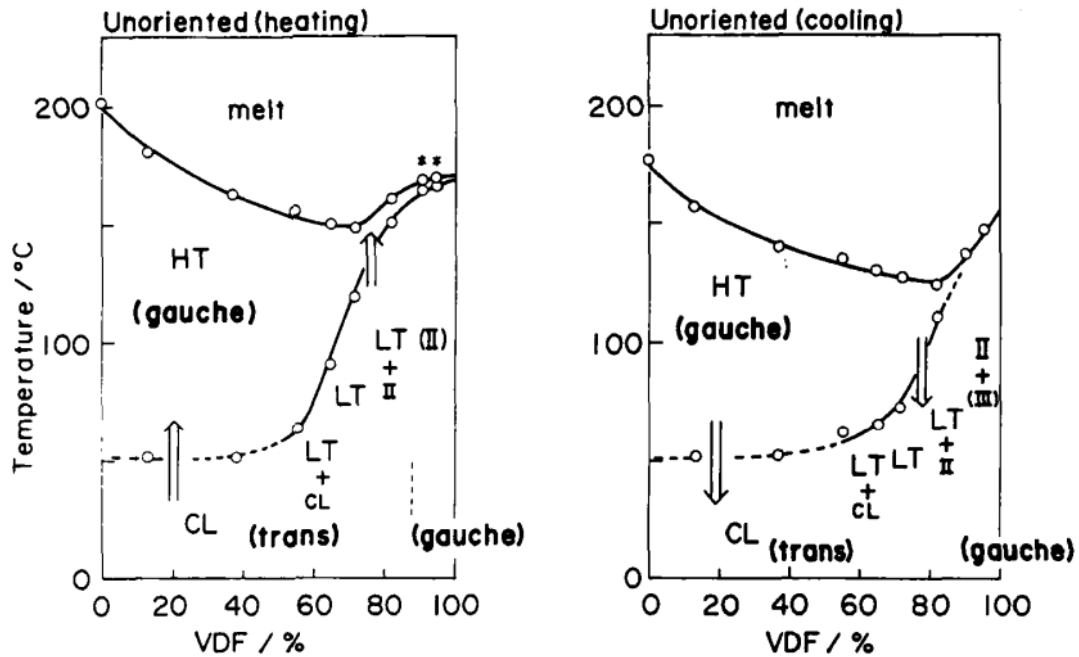


Figure 1. Diagramme de phase des copolymères P(VDF-co-TrFE) avec une fraction molaire de VDF comprise entre 0 et 100 mol%, et une gamme de température de 0 et 250°C, lors d'une chauffe et d'un refroidissement^[4].

Entre 50 et 65% en moles de VDF à température ambiante, une deuxième phase appelée « cooled » (CL) apparaît en plus de la phase ferroélectrique. Cependant, d'autres études font l'analogie de cette phase avec une phase défectueuse (DFE)^[5]. Pour des teneurs inférieures à 50% de VDF, la phase FE disparaît complètement et seule la phase CL (ou DFE) est observée. Lors du chauffage, cette phase transite de manière continue vers la phase paraélectrique.

La température de Curie T_C diminue avec le taux de VDF. La transition de Curie est réversible lors du refroidissement mais se produit à des températures plus basses, présentant une hystérésis de température entre le chauffage et le refroidissement, qui diminue avec le taux de VDF. Il est également observable que la température de fusion varie de manière significative en fonction de la teneur en VDF.

II.2. Phase FE

La phase ferroélectrique (FE), également appelée Low Temperature (LT)^[4], phase F^[6] ou phase F_{β1}^[7], dans les copolymères P(VDF-co-TrFE), présente des chaînes en conformation all-trans (TTTT) et est similaire à la phase β du PVDF. Cette phase possède une maille orthorhombique dont les paramètres a et b augmentent avec l'augmentation de la teneur en TrFE dans le copolymère, car l'unité TrFE est plus grande que l'unité VDF (substitution d'un atome hydrogène par un atome de fluor). Les chaînes sont orientées le long de l'axe c, et le moment dipolaire d'une maille cristalline est orienté selon l'axe b.

La **Figure 2** montre le schéma de la maille cristalline de la phase FE du P(VDF-co-TrFE) 80/20, préparée par voie solvant avant traitement thermique, ainsi que son diffractogramme WAXS associé.

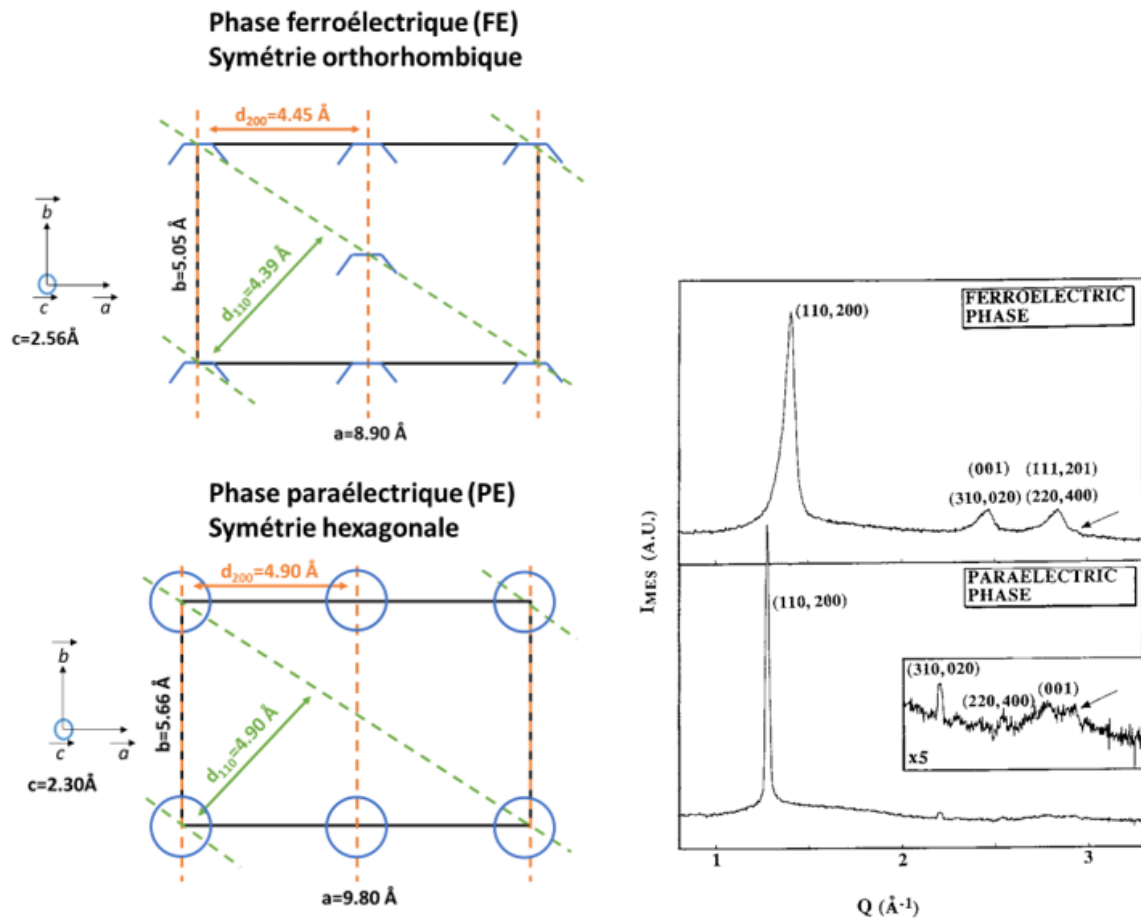


Figure 2. Schéma des mailles cristallines de la phase ferroélectrique (FE) et de la phase paraélectrique (PE) avec leurs diffractogrammes WAXS pour un copolymère P(VDF-co-TrFE) 80/20 ^[5] ^[8].

Le diffractogramme WAXS présente un pic principal vers $2\theta=20^\circ$, correspondant à la juxtaposition de deux raies très proches des plans de diffraction (110) et (200), où $d_{110}=4.39 \text{ \AA}$ et $d_{200}=4.45 \text{ \AA}$ dans le cas du P(VDF-co-TrFE) 80/20. Ce pic caractérise l'ordre inter-chaîne. Dans ce cas, la maille est pseudo-hexagonale en raison de la distance interplanaire très proche des plans (110) et (200). Les pics secondaires à 35° et 45° correspondent à la juxtaposition des plans (001), (310), (020) et (111), (201), (220), (400). Ces pics secondaires sont caractéristiques de l'ordre intra-chaîne.

II.3. Phase PE

La phase paraélectrique (PE), également appelé High Temperature (HT)^[4] ou phase P^[6], se caractérise par des chaînes en conformation trans et gauche^[9], ainsi qu'un désordre dynamique^[10] dû à la présence de plusieurs états d'équilibre des chaînes polymères. Le moment dipolaire de cette phase est nul, elle ne peut donc pas être polarisée. La maille cristalline de la phase PE est de symétrie hexagonale, avec des paramètres a et b plus grands que ceux de la phase FE, avec un paramètre c réduit par rapport à la phase FE.

La **Figure 2** illustre le schéma de la maille cristalline et le diffractogramme WAXS associé de la phase PE. Le spectre présente un seul pic intense et fin autour de 18° , correspondant à la superposition exacte des plans (110) et (200), où $d_{110}=d_{200}=4.90 \text{ \AA}$, formant une maille hexagonale avec $a=b\sqrt{3}$.

II.4. Phase CL

La phase CL, également appelée Low Temperature Disorder (LTD)^[6] ou phase β_2 ^[7], est une phase intermédiaire entre la phase FE et la phase PE^{[11][4][12]}. Dans cette phase, les chaînes sont majoritairement en conformation trans avec quelques conformations gauches. Les distances inter-chaînes et les paramètres de maille a et b de cette phase sont plus grands que ceux de la phase FE. La maille est orthorhombique pseudo-hexagonale.

Cette phase a été observée par Tashiro pour des teneurs VDF inférieures à 65 %mol. Bargain et al. ont associé cette phase à une phase défectueuse (DFE) et ont étudié son origine.

Elle se formerait lors d'un recuit au-dessus de la transition de Curie, induisant ainsi une cristallisation de défauts conformationnels de type gauche.

La **Figure 3** montre les conformations de chaîne des trois phases : la phase FE avec des conformations all-trans, la phase PE avec des conformations trans et gauches dynamiques, et la phase CL avec des conformations majoritairement trans et quelques conformations gauches.

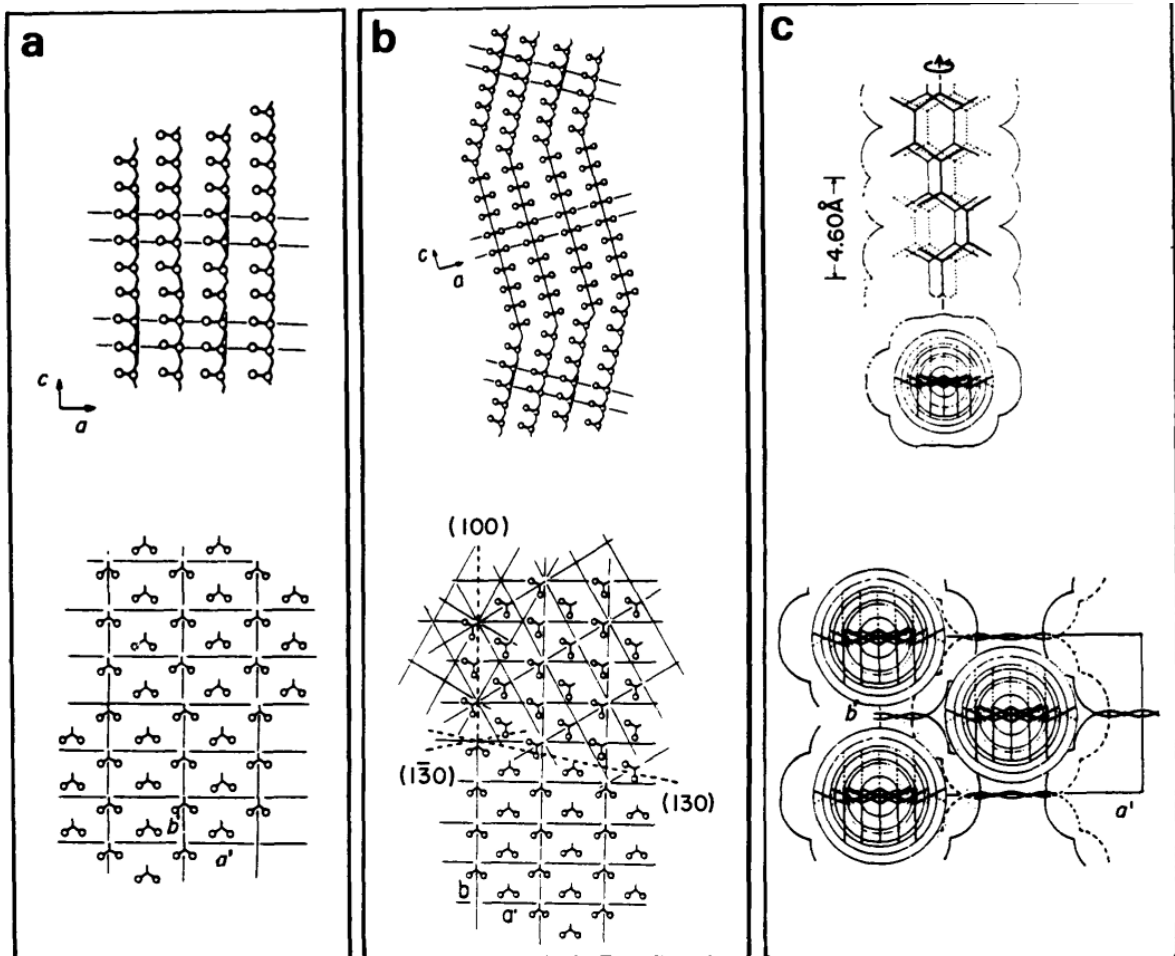


Figure 3. Conformation des chaînes de la phase FE (a), CL (b) et PE(c) ^[13].

II.5. Transition entre les phases cristallines

La transition de Curie se définit comme la transition entre la phase ferroélectrique (FE) et la phase paraélectrique (PE) à une température donnée, appelée température de Curie (T_c). Cette transition peut être soit une transition displacive ou une transition ordre-désordre, et elle peut être de 1^{er} ou de 2nd ordre.

Les matériaux présentant une transition displacive, comme les matériaux céramiques, voient leur polarisation induite par un faible décalage du barycentre des charges dans la maille cristalline. A la transition de Curie, les moments dipolaires disparaissent à la fois à l'échelle macroscopique et microscopique, conduisant ainsi à une transition displacive. Les matériaux présentant une transition ordre-désordre, tels que les polymères ferroélectriques, conservent les moments dipolaires à l'échelle microscopique dans un état de désordre dynamique, bien que le moment dipolaire macroscopique disparaisse à la transition de Curie.

La distinction entre une transition de 1^{er} ordre et une transition de 2nd ordre se fait par la continuité ou la discontinuité de l'évolution de cette transition autour de T_c . La transition de Curie entre la phase tétragonale et la phase cubique du titanate de Baryum (BTO) est de 2nd ordre car elle est continue. En revanche, la transition entre la phase FE et la phase PE est considérée de 1^{er} ordre car elle est discontinue.

Dans les copolymères P(VDF-co-TrFE), la transition de Curie est une transition ordre-désordre du 1^{er} ordre. Elle présente trois principales caractéristiques : coexistence de phases cristallines, enthalpie de transition (ΔH_c), et une hystérésis thermique entre la chauffe et le refroidissement (ΔT_c). La **Figure 4** montre l'évolution des distances interplanaires et des fractions relatives des phases cristallines et les thermogrammes DSC lors de la chauffe et du refroidissement d'un film P(VDF-co-TrFE) 72/28. A la transition de Curie, il y a coexistence des phases FE et PE au cours de la chauffe, et des phases DFE, FE et PE au refroidissement^{[4][5]}. La phase FE disparaît et réapparaît de manière discontinue lors du cycle de température. De plus, un décalage des domaines de température de la transition de Curie (où la phase FE et la phase PE sont à la fois présentes), est observé entre la chauffe et le refroidissement, indiquant une hystérésis thermique (ΔT_c). Les thermogrammes DSC montrent un pic endothermique lors de la chauffe et un pic exothermique lors du refroidissement correspondant à la transition de Curie. Une hystérésis en température associée aux pics enthalpiques est également observée.

La température de Curie peut être interprétée comme la désorganisation de l'ordre intra-chaîne, correspondant à l'apparition du désordre de conformations caractérisant la phase PE, tandis que la température de fusion, supérieure à la température de Curie, représente la désorganisation de l'ordre inter-chaîne.

La transition de Curie affecte également les propriétés mécaniques et diélectriques des films copolymères P(VDF-co-TrFE). Une étude approfondie sera présentée dans la **Chapitre IV**.

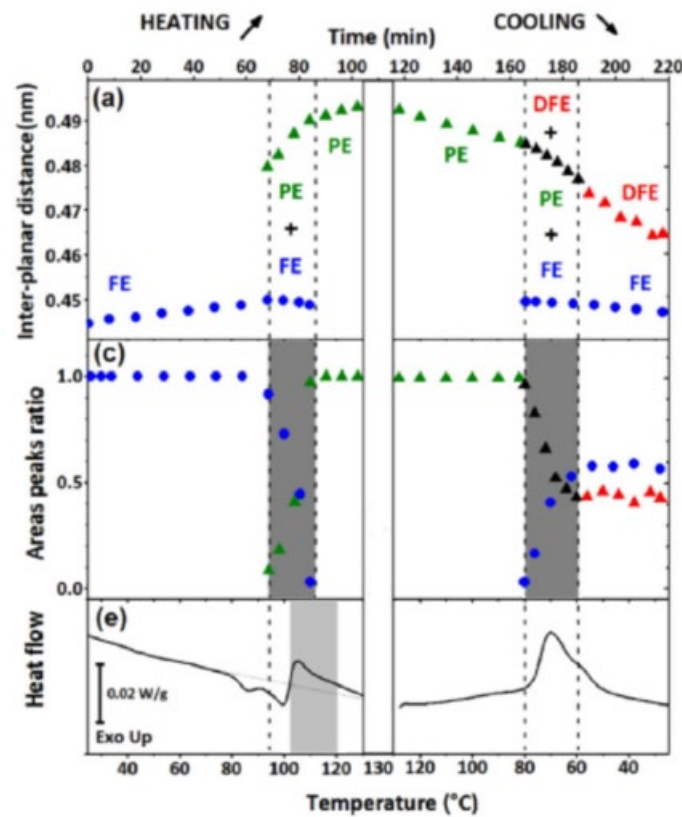


Figure 4. a) Evolution des distances interplanaires c) Quantités relatives des phases cristallines et e) Thermogrammes DSC au chauffage et au refroidissement d'un film P(VDF-co-TrFE) 78/28^[5].

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

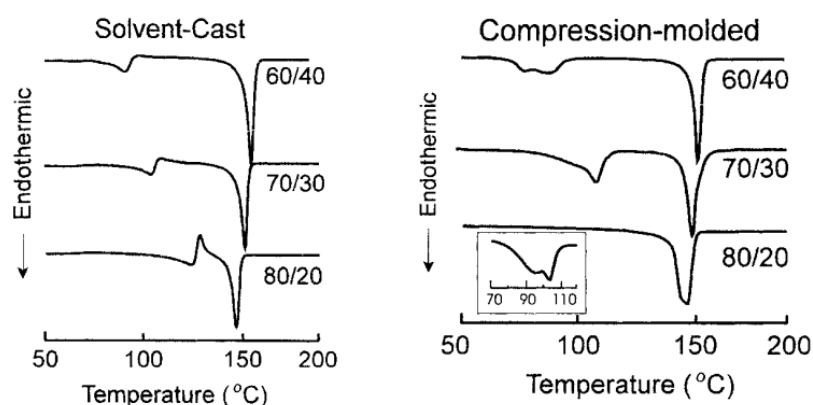
La préparation du film de copolymère P(VDF-co-TrFE) peut avoir une incidence significative sur les propriétés du matériau car la méthode de fabrication, ainsi que les étapes de recuit ou de polarisation, influencent la structure cristalline du copolymère.

III.1. Cristallisation

Les conditions de mise en forme des films copolymères obtenus immédiatement après la cristallisation peuvent avoir un impact significatif sur les propriétés thermiques des échantillons. Comme le montre la **Figure 5.a**, une différence notable des thermogrammes de

DSC lors de la 1^{ère} chauffe est observée entre une cristallisation obtenue par voie solvant (solvant-cast, spin-coating...) et une cristallisation générée à partir du fondu^[14]. Dans le cas de la cristallisation par voie solvant, le type de solvant utilisé et la température d'évaporation influencent la température de cristallisation (T_c) et la température de fusion (T_f) (**Figure 5.b**).

a)



b)

History	Curie point (°C)	Melting point (°C)	ΔH_{melt} (J/g)
as-received powder	70	155	32
Melt crystallized			
cooled at 0.2 °C/min	65	155	33
cooled at 5.0 °C/min	68	155	29
quenched	71	154	25
Film from dimethylacetamide (DMA)	84	147	26
Film from cyclohexanone	80	151	29
Film from dimethylformamide (DMF)	79	151	28
Recrystallized from DMF in Me/H ₂ O	82	151	28
Previous sample annealed at 120 °C/1 h	67	150	*
Recrystallized from DMF in H ₂ O	85	148	26
Previous sample annealed at 120 °C/1 h	68	149	29
Same sample annealed at 130 °C/1 h	67	151	31

Figure 5. a) Thermogrammes DSC d'échantillons mis en forme par voie solvant (évaporation à 25°C) ou depuis le fondu (refroidissement à l'air libre) pour les copolymères P(VDF-co-TrFE) de différentes compositions^[14]. b) Température de Curie et température de fusion pour le copolymère P(VDF-co-TrFE) 60/40 en fonction de son histoire thermique et de son traitement^[15].

En raison de la solubilité plus élevée des unités TrFE dans le diméthylformamide, diméthylacétamide et la cyclohexanone, les films contiennent des régions cristallines dépourvues d'unité TrFE. Pour une cristallisation à partir du fondu, la vitesse de refroidissement semble être un facteur clé sur la T_c et T_f (**Figure 5.b**)^[15].

III.2. Effet du recuit sur la structure cristalline

Lorsque le film copolymère est fabriqué par voie solvant, une étape de recuit est généralement nécessaire pour augmenter la cristallinité du matériau, initialement faible. Bargain et al.^[5] ont comparé les diffractogrammes WAXS du P(VDF-co-TrFE) 78/28 (**Figure 6**), avant et après l'étape de recuit pour un film obtenu par voie solvant. Ces diffractogrammes, après déconvolution, révèlent que le copolymère présente une cristallinité accrue après recuit, passant de 25% à 45%. De plus, les films montrent deux phases cristallines, FE et DFE, au lieu d'une seule phase cristalline FE avant recuit.

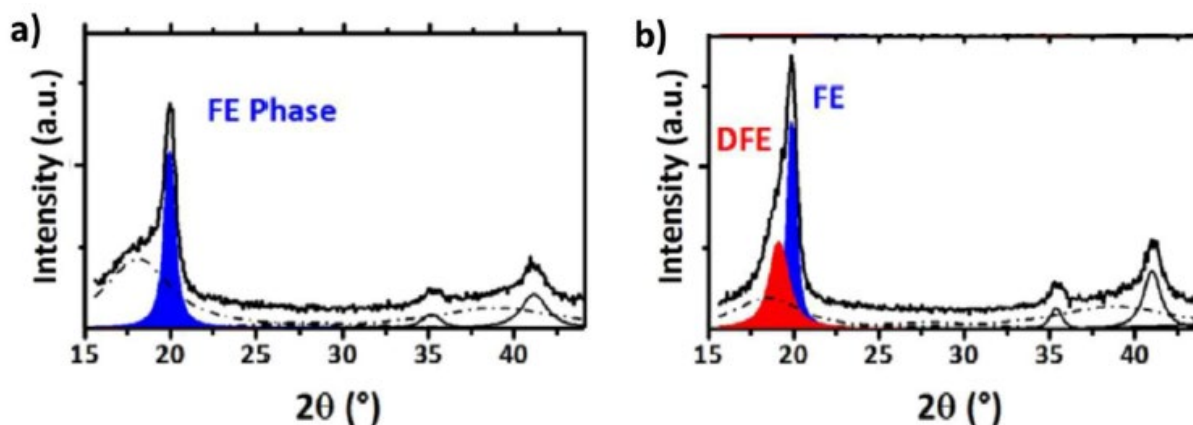


Figure 6. Diffractogrammes WAXS pour un film P(VDF-co-TrFE) 72/28 fabriqué par voie solvant a) avant et b) après recuit^[5].

Avant recuit, des défauts de conformation sont situés dans la phase amorphe (**Figure 7**). Lors d'une chauffe au-delà de la température de Curie, ces défauts sont incorporés dans la phase cristalline PE. Pendant le refroidissement, en repassant par la température de Curie, la phase PE se transforme en phase FE et en phase DFE qui se forme en raison de l'inclusion de ces défauts de conformation en bordure des lamelles cristallines FE.

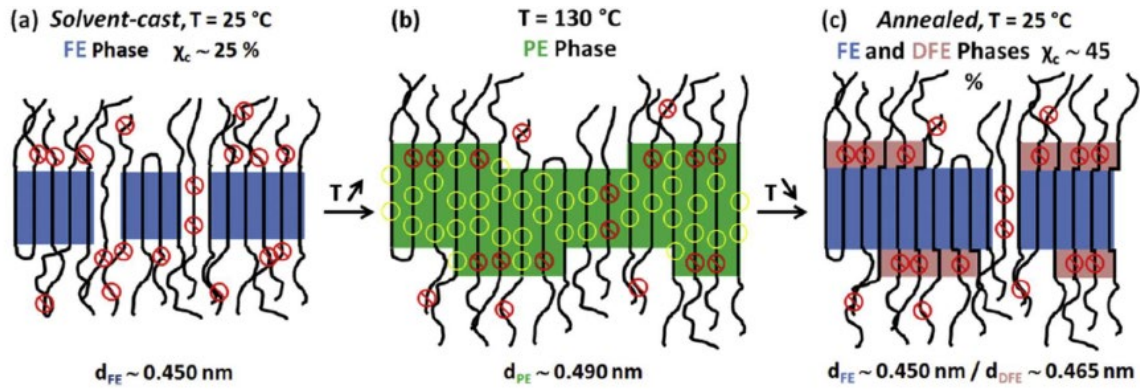


Figure 7. Schéma des phases cristallines d'un copolymère P(VDF-co-TrFE) 72/28 obtenu par a) voie solvant, b) lors d'un recuit dans la phase paraélectrique et c) après recuit. Les cercles rouges correspondent aux défauts chimiques qui sont irréversibles et les cercles jaunes correspondent à des défauts qui sont réversibles^[5].

III.3. Effet de la polarisation sur la structure cristalline

Pour induire les propriétés électroactives du P(VDF-co-TrFE), une étape de polarisation est nécessaire. Cette étape peut entraîner des changements au niveau des phases cristallines. En effet, d'après la **Figure 8**, la phase DFE peut se transformer en phase FE sous l'action d'un champ électrique via la conversion des conformations gauches de la phase DFE en conformations trans. Cette transformation est réversible, car un recuit au-delà de la température de Curie permet de former de nouveau la phase DFE, annulant ainsi l'effet de la polarisation^[5].

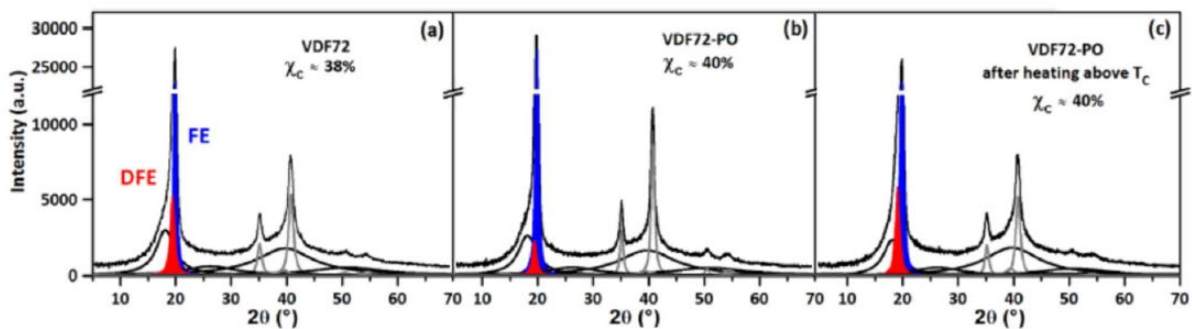


Figure 8. Diffractogrammes WAXS d'un film de copolymère P(VDF-co-TrFE) 78/28 a) après recuit, b) après recuit et polarisation et c) après dépolarisation en faisant un recuit au-delà de T_c ^[5].

De plus, une augmentation de la cristallinité et de la phase ferroélectrique est observée après polarisation. Cela est dû à l'extension latérales des cristaux, résultant de l'élimination des conformations gauches lors de l'application du champ électrique.

IV. Conclusions

En conclusion, les copolymères poly(VDF-co-TrFE) présentent différentes phases en fonction de la température et du rapport VDF/TrFE. À température ambiante, ces copolymères cristallisent dans une phase ferroélectrique (FE) où les chaînes adoptent des conformations tout-trans, similaires à la phase β du PVDF. Ces copolymères montrent une transition de Curie qui varie en fonction du rapport VDF/TrFE et de la mise en forme du film. Des défauts de conformation gauche peuvent être introduits dans la phase cristalline, formant ainsi une autre phase appelée phase défectueuse (DFE) après un recuit au-delà de la température de Curie. Une étape de polarisation peut induire des changements dans les phases cristallines, par exemple en transformant la phase DFE en phase FE.

Références

- (1) Otsuka, T.; Ueno, K.; Okamoto, H.; Ippommatsu, M.; Dobashi, R. Analysis of Disproportionation Process of Trifluoroethylene Mixtures. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* **2018**, *54*, 179–182. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2018.03.014>.
- (2) Yagi, T.; Tatemoto, M. A Fluorine-19 NMR Study of the Microstructure of Vinylidene Fluoride–Trifluoroethylene Copolymers. *Polym J* **1979**, *11* (6), 429–436. <https://doi.org/10.1295/polymj.11.429>.
- (3) Soulestin, T.; Marcelino Dos Santos Filho, P.; Ladmiral, V.; Totée, C.; Silly, G.; Lannuzel, T.; Domingues Dos Santos, F.; Ameduri, B. Influence of *Trans* -1,3,3,3-Tetrafluoropropene on the Structure–Properties Relationship of VDF- and TrFE-Based Terpolymers. *Macromolecules* **2017**, *50* (2), 503–514. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b02010>.
- (4) Tashiro, K.; Kobayashi, M. Structural Phase Transition in Ferroelectric Fluorine Polymers: X-Ray Diffraction and Infrared/Raman Spectroscopic Study. *Phase Transitions* **1989**, *18* (3–4), 213–246. <https://doi.org/10.1080/01411598908206864>.
- (5) Bargain, F.; Panine, P.; Domingues Dos Santos, F.; Tencé-Girault, S. From Solvent-Cast to Annealed and Poled Poly(VDF-Co-TrFE) Films: New Insights on the Defective Ferroelectric Phase. *Polymer* **2016**, *105*, 144–156. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.10.010>.
- (6) Belletamalric, E. Ferroelectric Transition under Hydrostatic Pressure in Poly(Vinylidene Fluoride-Trifluoroethylene) Copolymers. *Polymer* **1994**, *35* (1), 34–46. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(94\)90046-9](https://doi.org/10.1016/0032-3861(94)90046-9).
- (7) Gregorio, R.; Botta, M. M. Effect of Crystallization Temperature on the Phase Transitions of P(VDF/TrFE) Copolymers. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **1998**, *36* (3), 403–414. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(199802\)36:3<403::AID-POLB2>3.0.CO;2-S](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(199802)36:3<403::AID-POLB2>3.0.CO;2-S).
- (8) Bellet-Amalric, E.; Legrand, J. F. Crystalline Structures and Phase Transition of the Ferroelectric P(VDF-TrFE) Copolymers, a Neutron Diffraction Study. *Eur. Phys. J. B* **1998**, *3* (2), 225–236. <https://doi.org/10.1007/s100510050307>.
- (9) Lovinger, A. J.; Furukawa, T.; Davis, G. T.; Broadhurst, M. G. Crystallographic Changes Characterizing the Curie Transition in Three Ferroelectric Copolymers of Vinylidene Fluoride and Trifluoroethylene: 1. As-Crystallized Samples. *Polymer* **1983**, *24* (10), 1225–1232. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(83\)90050-2](https://doi.org/10.1016/0032-3861(83)90050-2).
- (10) Legrand, J. F.; Schuele, P. J.; Schmidt, V. H.; Minier, M. N.m.r. Study of the Ferroelectric Phase Transition in a 7030mol% Copolymer of Vinylidene Fluoride (VF2) and Trifluoroethylene (TrFE). *Polymer* **1985**, *26* (11), 1683–1688. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(85\)90286-1](https://doi.org/10.1016/0032-3861(85)90286-1).
- (11) *Ferroelectric Polymers: Chemistry, Physics, and Applications*; Nalwa, H. S., Ed.; Plastics engineering; M. Dekker, Inc: New York, 1995.
- (12) Tashiro, K.; Takano, K.; Kobayashi, M.; Chatani, Y.; Tadokoro, H. Structure and Ferroelectric Phase Transition of Vinylidene Fluoride-Trifluoroethylene Copolymers: 2. VDF 55% Copolymer. *Polymer* **1984**, *25* (2), 195–208. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(84\)90326-4](https://doi.org/10.1016/0032-3861(84)90326-4).
- (13) Tashiro, K.; Kobayashi, M. Structural Study of the Ferroelectric Phase Transition of Vinylidene Fluoride-Trifluoroethylene Copolymers: 4. Poling Effect on Structure and Phase Transition. *Polymer* **1986**, *27* (5), 667–676. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(86\)90122-9](https://doi.org/10.1016/0032-3861(86)90122-9).

- (14) Alves, N.; Plepis, A. M. G.; Giacometti, J. A.; Oliveira, O. N. Influence of Preparation Methods and Thermal Treatment in Melt-Solidified and Cast Films of Poly(Vinylidene Fluoride-Trifluorethylene)Copolymers. *Ferroelectrics Letters Section* **1998**, *23* (5–6), 99–105. <https://doi.org/10.1080/07315179808204185>.
- (15) Green, J. S.; Farmer, B. L.; Rabolt, J. F. Effect of Thermal and Solution History on the Curie Point of VF₂-TrFE Random Copolymers. *Journal of Applied Physics* **1986**, *60* (8), 2690–2693. <https://doi.org/10.1063/1.337096>.

Partie 2: Investigation of the crystalline structures of P(VDF-co-TrFE) and correlation with the high piezoelectric properties

I. Introduction

Poly(vinylidene fluoride) (PVDF), a semi-crystalline polymer, has garnered significant attention over the past fifty years due to its unique combination of ferroelectric and piezoelectric properties, coupled with ductile mechanical characteristics. These distinctive properties have led to numerous applications, particularly in the field of sensor and actuator devices and technologies^[1]. The optimization of PVDF's properties is highly dependent on the structure and conformation of its crystalline phase. PVDF exhibits multiple crystal phases, including α , β , γ , δ and ϵ phases^{[2][3][4]}. Among these, the α phase is the most dominant and stable phase, presenting an apolar nature with macromolecular chains adopting TG⁺TG⁻ conformations. In contrast, the β phase stands out as the most polar phase, characterized by TTTT (all-trans) conformations, endowing PVDF with the best piezoelectric properties. The β phase can be induced from the α phase through mechanical stretching^{[5][6][7]} or by using specific solvents^{[8][9]}. However, in many cases, a blend of α and β phases is obtained^[10]. To address this issue, an alternative approach involves copolymerizing VDF with another structurally related comonomer known as trifluoroethylene (TrFE) to obtain the P(VDF-co-TrFE) copolymer that crystallizes in an all-trans conformation similar to β phase of PVDF^{[11][12]}.

In the 1980s, Tashiro et al. demonstrated that the crystalline structure of the P(VDF-co-TrFE) copolymer is influenced by both the molar quantity of VDF monomer introduced and the temperature^{[12][13]}. For copolymers with approximately 70-80 mol% of VDF, the crystal phase adopts a conformation where the macromolecular chains are in an all-trans (TTTT) conformation, similar to the orthorhombic β phase of PVDF known as LT (Low Temperature)^[12] or FE (Ferroelectric)^{[14][15][16]} phase. When these copolymers are heated beyond the Curie transition temperature, the chains undergo a conformational change, adopting a dynamically disordered TGTG' conformation within a hexagonal structure^{[17][18]}. This crystal phase is referred to as HT (High Temperature)^[12] or PE (Paraelectric)^{[14][15][16]} phase. In 2016, Bargain et al. demonstrated that, in addition to the ferroelectric phase, a second phase may emerge upon cooling from the paraelectric phase. This phase, referred to as DFE (Defective Ferroelectric) phase, crystallizes with macromolecular chains predominantly in trans

conformations but with the presence of gauche conformation defects^[19]. They demonstrated that a transformation from the DFE phase to the FE phase can be induced by poling. Similarly, Tashiro et al.^[13] have reported that the FE (or low temperature) phase can be obtained from the DFE (or cooled) phase by stretching or poling.

For copolymers containing approximately 50-60 mol% of VDF, multiple interpretations exist regarding the identification of the crystal phases. Tashiro et al. conducted a study on P(VDF-co-TrFE) with a molar ratio 55/45 through solvent casting^{[20][13]}. After cooling from the paraelectric phase, the copolymer presented a unique crystal phase named the CL (cooled) phase. This phase is considered to be an intermediate phase between a ferroelectric and paraelectric phase due to the main presence of trans conformations in the macromolecular chains but with some gauche conformations. Simultaneously, Lovinger et al. investigated the crystalline structure of P(VDF-co-TrFE) films with a molar ratio of 52/48, prepared by compression molding at 180°C and subsequent cooling to room temperature^[21]. They showed the copolymer presented a mixture of trans-planar disordered and 3/1-helical phases, each phase exhibiting hexagonal packing. Both Tashiro and Lovinger demonstrated that it is possible to orient and achieve a single ferroelectric phase (FE) with an all-trans conformation in these polymers from the application of an electric field or from uniaxial stretching. More recently, in 2018, Liu et al. conducted a study on P(VDF-co-TrFE) films with a VDF molar fraction ranging from 49% to 55%. The films were prepared by solvent casting and subsequently annealed at 130°C^[22]. The authors demonstrated a competition between a trans-planar and 3/1 helical phase within the same chain^[23]. Particularly, they showed that P(VDF-co-TrFE) copolymers with VDF ratio between 49 mol% and 55 mol% exhibit the best piezoelectric properties, reaching a piezoelectric coefficient d_{33} of -63.5 pC/N. However, the literature on P(VDF-co-TrFE) copolymers containing approximately 50-60 mol% of VDF is limited, unlike the more extensively studied P(VDF-co-TrFE) copolymers containing around 70-80% VDF. The existing literature on the latter is both extensive and unanimous in attributing their crystal phases.

Therefore, the present study is focused on the deep investigation of the crystal phases of P(VDF-co-TrFE) 55/45 films in order to better understand the relationships between the structure and its high piezoelectric coefficient. The analysis was based on the comparison with P(VDF-co-TrFE) 80/20 copolymer, which serves as a reference as its crystalline phases are well-

established. In-situ WAXS (Wide-Angle X-ray Scattering) experiments as a function of temperature were conducted to track structural changes occurring below and above the Curie transition temperature. The temperature dependence of lattice parameters, Bragg peak width, and fraction of the crystal phases in these two copolymers was then studied. Subsequently, the impact of the copolymer stretching was evaluated from the evolution of the P(VDF-co-TrFE) 55/45 crystalline structure probed by WAXS in-situ and ex-situ under uniaxial stretching. Finally, piezoelectric measurements were performed and correlated to the crystalline structure to better understand the high piezoelectric response obtained for the P(VDF-co-TrFE) 55/45 copolymer.

II. Experimental section

II.1. Materials and sample preparation

Materials and film preparation

The commercial P(VDF-co-TrFE) 80/20 and P(VDF-co-TrFE) 55/45 copolymers were supplied by Piezotech. Tests were conducted on 300 μm thick films obtained from compression molding. The films underwent hot pressing at 240°C under a progressively increasing pressure, reaching up to 50 bars for 10 minutes, followed by a rapid cooling under pressure.

Stretched film

P(VDF-co-TrFE) 55/45 films were stretched at a strain rate of 1 mm/min ($\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) using an Instron 4466 tensile testing machine. The specimens used were in the form of dumbbells with dimension 22 x 5 mm² and a thickness of 0.3 mm.

Poled film

To investigate the crystalline structure of the poled P(VDF-co-TrFE) 55/45 copolymer, the film was subjected to an electric field of 35 kV/mm for 1 h at room temperature. This latter was chosen to eliminate the influence of the temperature on the crystalline structure and to focus only on the impact of the poling.

For the study of piezoelectric properties, the film underwent a poling at 35 kV/mm for 15 min at the polymer's Curie temperature, i.e., at 70°C for P(VDF-co-TrFE) 55/45 and at 120°C for P(VDF-co-TrFE) 80/20. Subsequently, the films were cooled to the room temperature while maintaining the electric field for an additional time of 1h. Note, the poling was carried out at the Curie temperature, as it has been demonstrated in previous works that it is the optimal temperature for poling P(VDF-co-TrFE) copolymers.

II.2 Techniques

Differential scanning calorimetry (DSC)

Thermal characterization of copolymer films was performed on a DSC Q20 (TA instruments) calibrated with indium under nitrogen atmosphere. Samples of approximately 10 mg were put in aluminum pans and were analyzed between -70°C and 200°C at a heating rate of 10°C.min⁻¹ under nitrogen gas flow.

Wide Angle X-ray Scattering (WAXS)

Wide-angle X-ray scattering (WAXS) measurements were carried out on a Xeuss 2.0 (Xenocs) operating under vacuum with a GeniX3D microsource ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) at 0.6 mA and 50 kV and a 2D Pilatus 3 R 200 K detector. The WAXS patterns were acquired with a sample-to-detector distance of 160 mm. Analysis were performed in transmission mode. From the patterns, scattered intensities were integrated and plotted against the scattering angle 2θ . For the in-situ experiments as a function of temperature, a Linkam hot-stage was used. The thin films were heated from ambient temperature to 200°C by step of 5°C. The acquisition time was 600s.

Peak fit software was used for diffractogram deconvolution by using a Gaussian and Lorentzian deconvolution. The interplanar distance d_{hkl} was determined from $2\theta_{hkl}$ using Bragg's law: $2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = \lambda$. The width of the Bragg peaks $\Delta 2\theta$ were taken to be the width at half the peak height. The full width at half maximum of the diffraction peak, when associated with a single family of planes (hkl), allows determining the crystal domain size D_{hkl} perpendicular to the (hkl) planes, using the Scherrer formula^{[19][24]}:
$$D_{hkl} = \frac{0.9 \times \lambda}{\Delta 2\theta_{hkl} \times \cos \theta_{hkl}}$$

However, if the diffraction peak is the juxtaposition of two Bragg peaks corresponding to two families of crystallographic planes (hkl) and ($h'k'l'$), the width ($\Delta 2\theta_{hkl+h'k'l'}$) of the mixed peak is the sum of the intrinsic width of each peak and the angular separation ($\Delta 2\theta_{hkl} - \Delta 2\theta_{h'k'l'}$)^[19]:

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

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

The interplanar distance d_{hkl} and the Bragg peak widths $\Delta 2\theta$ are extracted from deconvoluted peaks within the $2\theta=10^\circ$ and $2\theta=46^\circ$ range in the WAXS spectra. The degree of crystallinity (X_c) was calculated for 2θ values between 10° and 46° using the equation: $X_c = \frac{A_c}{A_c + A_a}$ where A_c and A_a represent the total integrated intensity of crystalline and amorphous peaks, respectively.

Measurement of piezoelectric properties

Piezoelectric properties were examined using polarized P(VDF-co-TrFE) copolymer films. The d_{33} coefficient was measured using a PM300 piezometer from Piezotest, which was previously calibrated with reference ceramics. The tests were executed at ambient temperature with an applied force of 10 N at a frequency of 110 Hz.

III. Results

III.1. Characterization of the crystal phases of P(VDF-co-TrFE) copolymer films

Differential Scanning Calorimetry (DSC) thermograms classically allow the observation of the thermal transitions such as the Curie transition from the ferroelectric phase to the paraelectric phase in P(VDF-co-TrFE) copolymers^{[24][25][26]}. Consequently, the thermal behavior of both the P(VDF-co-TrFE) 80/20 and P(VDF-co-TrFE) 55/45 films was investigated using DSC.

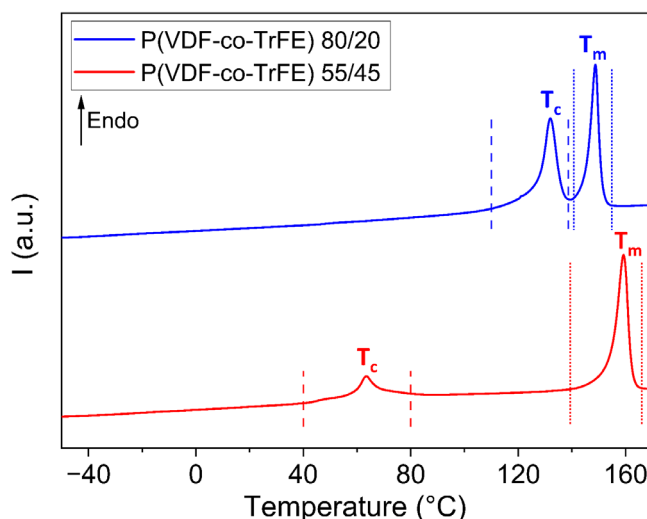


Figure 1. Differential Scanning Calorimetry (DSC) thermograms of P(VDF-co-TrFE) 80/20 and P(VDF-co-TrFE) 55/45 during heating ramp. The region delimited with short segments represents the Curie transition zone, while the region delimited with small dots is the melting zone of the copolymer crystal phases.

The DSC thermogram of P(VDF-co-TrFE) 80/20 film (**Figure 1**) reveals a first endothermic peak corresponding to the Curie transition temperature at $T_c=132^\circ\text{C}$, and a second endothermic peak corresponding to the melt temperature at $T_m=149^\circ\text{C}$. On the other hand, the thermogram of P(VDF-co-TrFE) 55/45 film indicates a significantly lower Curie transition temperature at $T_c=63^\circ\text{C}$ and a melt temperature of $T_m=159^\circ\text{C}$. These results demonstrate a decrease in the Curie temperature with increasing the molar fraction of TrFE, consistent with existing literature^[27].

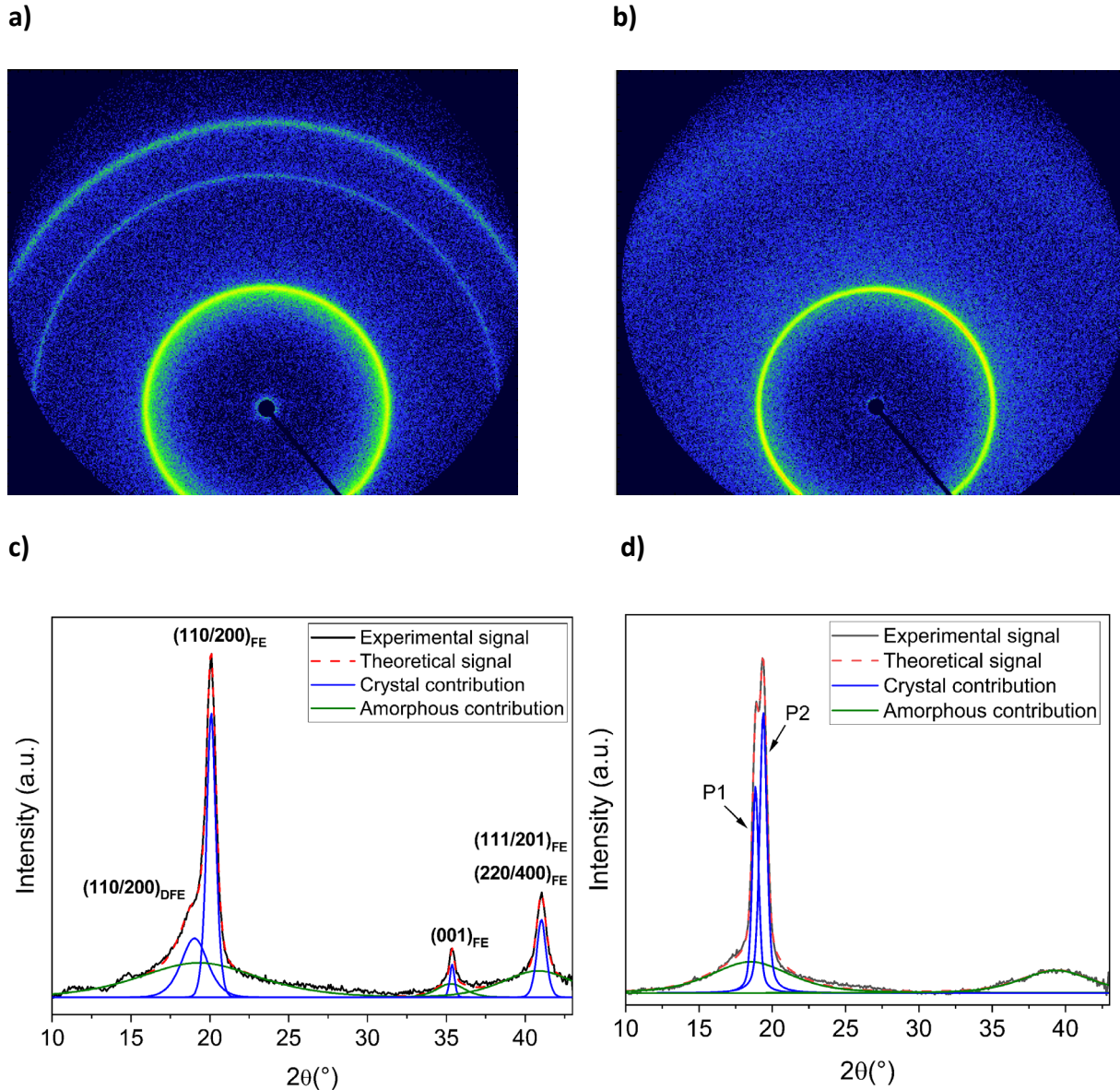


Figure 2. The diffraction patterns at room temperature for (a) P(VDF-co-TrFE) 80/20 and (b) P(VDF-co-TrFE) 55/45 films and their WAXS diffractograms for (c) P(VDF-co-TrFE) 80/20 and (d) P(VDF-co-TrFE) 55/45 films.

Wide-angle X-ray scattering (WAXS) results are classically used to determine crystal phases of P(VDF-co-TrFE), providing additional information such as the unit cell symmetry and the inter-reticular distances of diffraction planes. Accordingly, WAXS analysis of P(VDF-co-TrFE) 80/20 and P(VDF-co-TrFE) 55/45 copolymer films was initially carried out at room temperature. The diffraction patterns show the presence of rings for the P(VDF-co-TrFE) 80/20 (**Figure 2.a**) and the P(VDF-co-TrFE) 55/45 copolymers (**Figure 2.b**) indicating the crystals present an isotropic distribution in the films.

The integrated intensity profile of P(VDF-co-TrFE) 80/20 (**Figure 2.c**) exhibits four peaks at $2\theta=18.9^\circ$, 20.1° , 35.4° , 41.0° , which correspond to the inter-planar distances $d=4.69 \text{ \AA}$, $4.41 \text{ \AA}$, $2.53 \text{ \AA}$ and $2.19 \text{ \AA}$ respectively. The last three peaks are characteristic of the ferroelectric (FE) phase. The unit cell of the ferroelectric copolymer 80/20 is orthorhombic ($a=8.90 \text{ \AA}$; $b=5.05 \text{ \AA}$; $c=2.55 \text{ \AA}$)^[28] and the macromolecular chain conformations are all-trans (TTTT)^[12]. The peak at $2\theta=20.1^\circ$ is associated with the superimposition of two closely spaced planes corresponding to diffraction crystal planes (110)/(200)^{[16][29]}, indicative of the inter-chain order, i.e. of the order perpendicular to the macromolecular chains^[19]. The peak at $2\theta=35.4^\circ$ is associated with the (001) plane associated to the intra-chain order, i.e. the order along the chains^[19], and the peak at $2\theta=41.0^\circ$ results from the superimposition of the four diffraction planes (111), (201), (220) and (400)^{[16][29]}. Regarding the first peak at $2\theta=18.9^\circ$, it corresponds to the Defective Ferroelectric (DFE) phase (also known as cooled phase^[13]) and can be indexed with (200)/(110) planes, similar to the ferroelectric phase in an orthorhombic cell^[19]. In this case, the chains are predominantly in a trans conformation but exhibit some gauche conformational defects.

The integrated intensity profile of P(VDF-co-TrFE) 55/45 (**Figure 2.d**) exhibits only two crystal peaks at 18.9° and 19.4° , associated with inter-planar distance $d=4.68 \text{ \AA}$ and $4.57 \text{ \AA}$, respectively. The peaks previously observed at $2\theta=35^\circ$ and $2\theta=41^\circ$ for P(VDF-co-TrFE) 80/20 have disappeared. This indicates that the intra-chain order has been lost in this case. For the indexation of these two peaks, several interpretations exist in the literature. Tashiro and al. have associated these two peaks with the (110) and (200) crystal planes, which are dissociated in the case of the P(VDF-TrFE) 55/45 copolymer and belong to the same phase called the cooled phase (or DFE). This cooled phase would be obtained in a monoclinic unit cell with parameters $a=9.12 \text{ \AA}$, $b=5.25 \text{ \AA}$, $c=2.55 \text{ \AA}$ and $\beta=93^\circ$ ^[16]. However, Lovinger et al. attribute these peaks to a mixture of disordered trans-planar and 3/1-helical phases^[21]. Liu et al. make a similar suggestion but also add that the competition takes place within the same chain^{[22][23]}.

The deconvolution of the intensity profiles allows for the separation of the amorphous halo (green curve in **Figure 2**) from the distinctive crystal peaks (blue curve in **Figure 2**). Consequently, it is possible to estimate a crystallinity of approximately 48% for P(VDF-co-TrFE) 80/20 and 44% for P(VDF-co-TrFE) 55/45.

The in-situ evolution of the WAXS intensity profiles in the temperature range from 25°C to 180°C are presented in **Figure 3** for P(VDF-co-TrFE) 80/20 and P(VDF-co-TrFE) 55/45. For the P(VDF-co-TrFE) 80/20 polymer (**Figure 3.a-c**), a peak is observed at 20,1° with two additional peaks at 35.4° and 41.0° (**Figure 3.a**) at room temperature. These peaks have previously been identified as characteristic of the ferroelectric phase. The intensity and positions of the ferroelectric peaks remain constant up to a temperature of approximately 130°C. Above 130°C, the intensity of these peaks decreases and then disappears. A new single peak appears at 17.9° from 130°C up to the molten state of the sample. This change at 130°C is attributed to the Curie transition temperature from the ferroelectric phase to the paraelectric phase. The peak of the paraelectric phase at $2\theta=17.9^\circ$ (**Figure 3.a-c**) is associated with the exact superposition of both diffraction planes (110) and (200) with an inter-planar distance of $d_{110}=d_{200}=4.94 \text{ \AA}$. The symmetry associated with this crystal phase is hexagonal, with parameters $a=b\sqrt{3}=9.80 \text{ \AA}$ and $c=2.30 \text{ \AA}$ ^[28]. In this phase the macromolecular chains present a disorder of trans and gauche conformations along the chains^{[11][18]}. The disappearance of the peaks at 35.4° and 41.0° in the paraelectric phase indicates that intra-chain order has disappeared^[19] (**Figure 3.a**). It can be observed that the transition between the ferroelectric phase (blue arrow) and the paraelectric phase (green arrow) at Curie transition is discontinuous in the 2D-map (**Figure 3.e**). This trend signifies a first-order transition, characterized by an order-disorder transition. In the same map (**Figure 3.e**), the defective ferroelectric phase (red arrow) is visible and, unlike the ferroelectric phase (blue arrow), continuously evolves towards the paraelectric phase (green arrow). In this case, the transition is continuous and corresponds to a second-order transition.

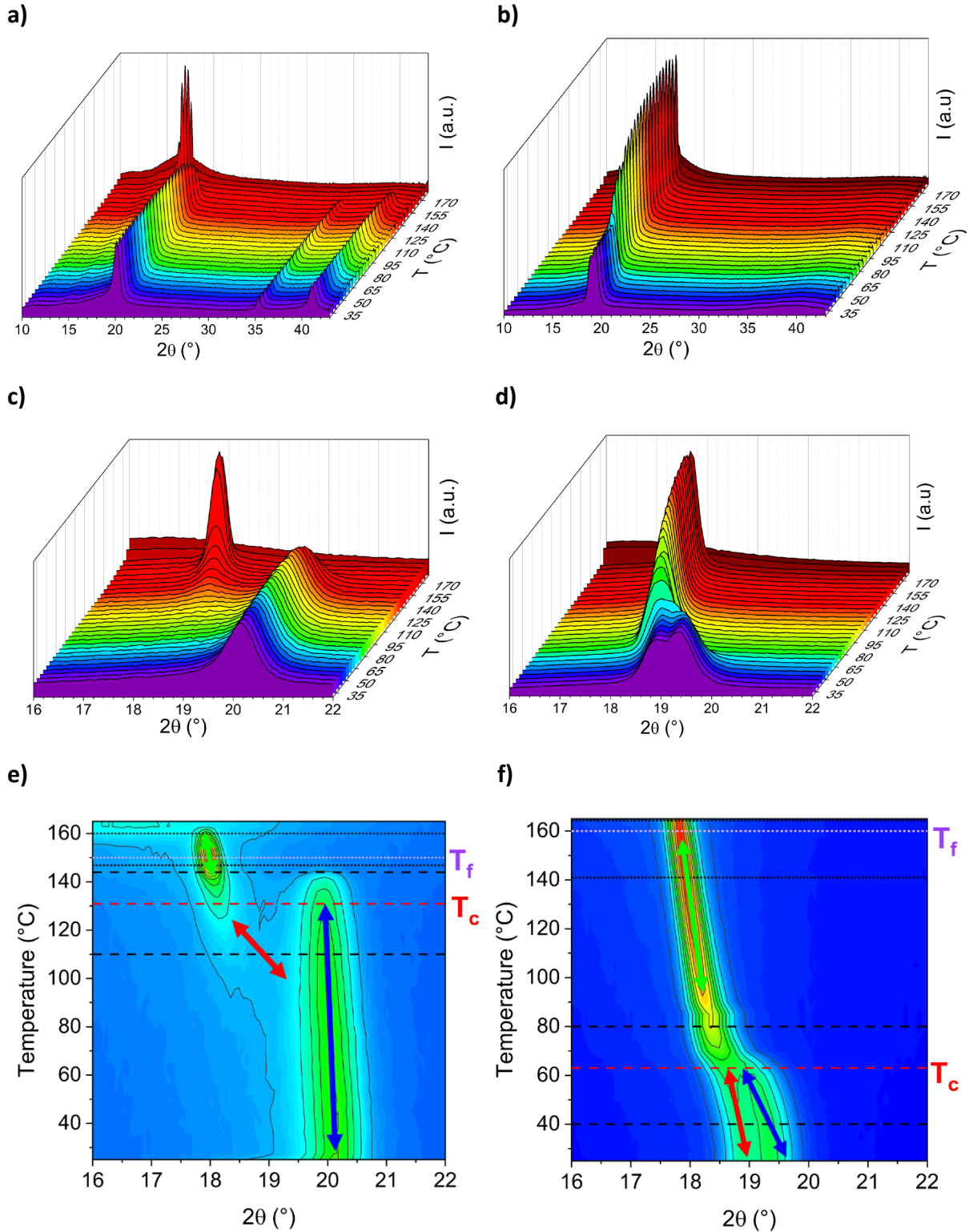


Figure 3. WAXS diffractograms during a temperature heating for (a,c) P(VDF-co-TrFE) 80/20 and (b,d) P(VDF-co-TrFE) 55/45 films. 2D map of WAXS experiments during heating for (e) P(VDF-co-TrFE) 80/20 and (f) P(VDF-co-TrFE) 55/45. The region delimited by two black lines with short segments represents the Curie transition zone, while the region between the two black lines with small dots concerns the melt zone of the crystal phases.

For the P(VDF-co-TrFE) 55/45 copolymer (**Figure 3.b-d**), the two peaks observed at 18.9° and 19.4° at room temperature shift to smaller angles as the temperature increases. These two peaks gradually converge and become a single peak from a temperature of 70°C . This change is also attributed to the Curie temperature transition, with the polymer transition into the paraelectric phase at 70°C . The 2D-map (**Figure 3.f**) illustrates a continuous transition between the two peaks (red and blue arrows) and the paraelectric phase (green arrow), indicating a second-order transition. On WAXS diffractograms (**Figure 3.b-d**), the peak of the paraelectric phase shifts to $2\theta=17.8^\circ$ until the melt of the copolymer film. The peak is associated with the exact superposition of both diffraction planes (110) and (200) with an inter-planar distance of $d_{110}=d_{200}=4.98 \text{ \AA}$. The paraelectric crystal phase can be indexed with a rectangular unit cell of an hexagonal type, with parameters $a/b= \sqrt{3}$, $a=9.75 \text{ \AA}$ and $b= 5.63 \text{ \AA}$ ^[30].

In **Figure 4**, the physical parameters such as the inter-planar distance, the Bragg peak widths ($\Delta 2\theta$), and the crystallinity, are depicted during the temperature heating. These parameters are extracted from deconvoluted peaks in the WAXS diffractograms. For the P(VDF-co-TrFE) 80/20 (**Figure 4.a-c-e**), the inter-planar distance of $4.40 \text{ \AA}$ (**Figure 4.a**) and the width of $\Delta 2\theta=0.46^\circ$ (**Figure 4.c**) of the peaks related to the FE phase (blue dots) remain quasi-constant (blue arrows) as the temperature rises to 140°C . For the same temperature range, the inter-planar distance (**Figure 4.a**) and the peak width (**Figure 4.c**) attributed to the DFE phase (red triangles) increase (red arrows) up to 110°C . The interplanar distance increases from approximately $4.61 \text{ \AA}$ to $4.75 \text{ \AA}$, and the peak width changes from $\Delta 2\theta=1.00^\circ$ to $\Delta 2\theta=1.34^\circ$. The measured crystallinity values (**Figure 4.e**) remain quasi-constant at around 10% for the DFE phase (red triangles) and 35% for the FE phase (blue dots) up to 110°C .

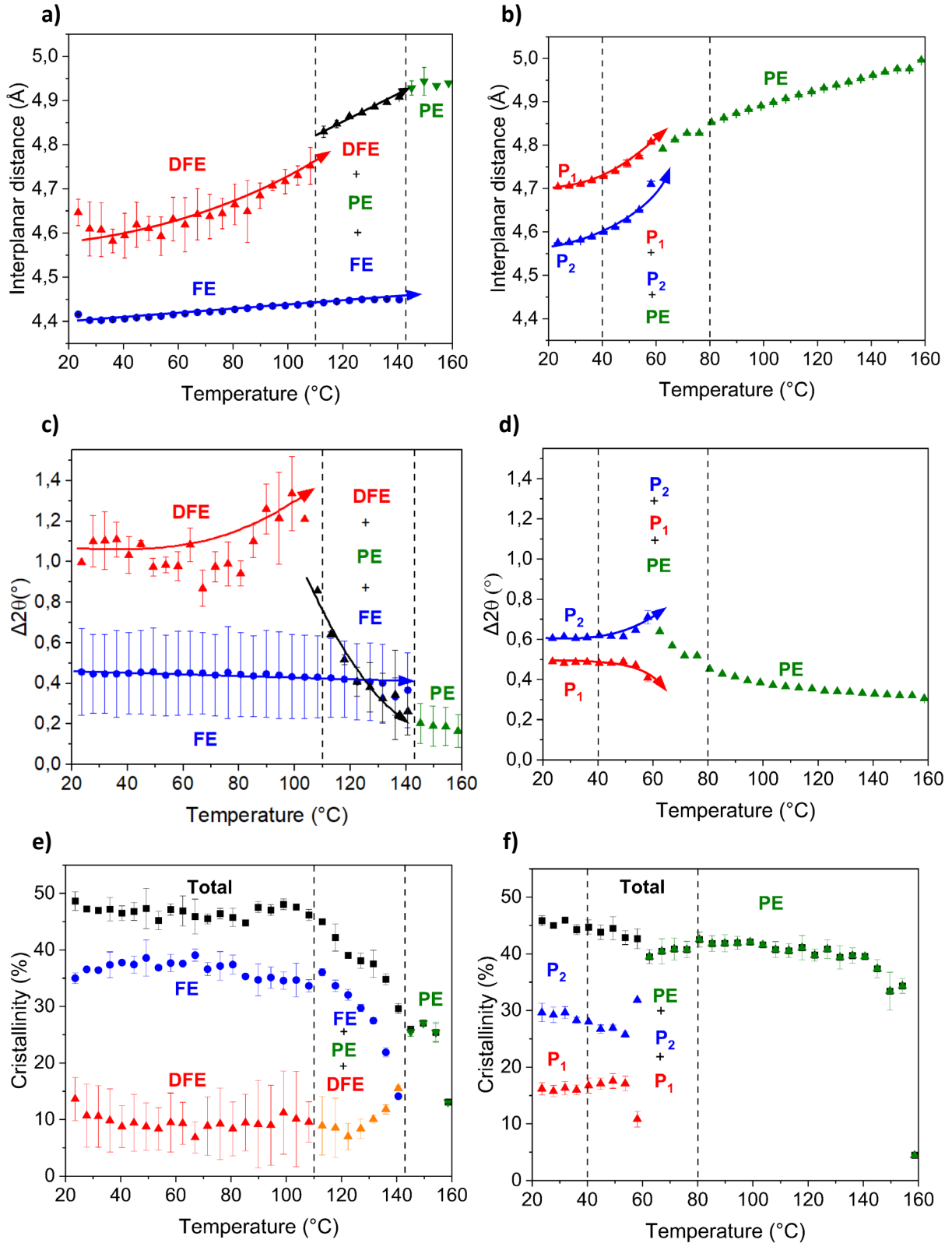


Figure 4. Parameters from WAXS experiments during heating ramps for P(VDF-co-TrFE) 80/20 and P(VDF-co-TrFE) 55/45: (a,b) inter-planar distances, (c,d) Bragg peak widths ($\Delta 2\theta$), (e,f) crystallinity. The two dotted vertical bars indicate the Curie temperature transition zone on the different figures.

From 110°C to 140°C, P(VDF-co-TrFE) 80/20 goes through the Curie transition temperature. The interplanar distance (**Figure 4.a**) and the peak width (**Figure 4.c**) of the FE phase (blue dots) remain constant during this transition. The crystallinity (**Figure 4.d**) of these two phases evolves in opposite directions starting from the Curie transition. Indeed, the crystallinity of the DFE phase (orange triangles) increases from 10% to 25%, while the FE phase (blue dots) decreases from 35% to 0%. In contrast, the interplanar distance (**Figure 4.a**) of the DFE phase (black arrow) still increase from 4.82 Å to 4.90 Å. The width of peak (**Figure 4.c**) of this phase (black arrow) decreases during this transition from $\Delta 2\theta = 1.34^\circ$ to $\Delta 2\theta = 0.20^\circ$.

From 140°C, the Curie transition has been surpassed, and only the paraelectric phase remains up to melting temperature. Its interplanar distance (**Figure 4.a**) remains approximately constant (green triangles), and the width of the peaks (**Figure 4.c**) still decrease until a value of $\Delta 2\theta = 0.16^\circ$ (green triangles).

It should be noted that the transition of the interplanar distance between the FE and the PE phases is discontinuous. This behavior is a well-known characteristic of the 1st-order Curie transition, where macromolecular chains in trans conformation transform into dynamic gauche and trans conformations^[11]. In contrast, the transition of the interplanar distance between the DFE and the PE phases is continuous, representing a second-order transition. Bargain et al. ^[19] explain that the DFE phase contains trans conformations with some defects in gauche conformations. In this way, its lattice parameters can gradually adapt, and conformational disorder can appear progressively as the temperature rises. The DFE phase can be seen as an intermediate phase between the ferroelectric and paraelectric phases.

The P(VDF-co-TrFE) 55/45 copolymer exhibits some differences compared to the P(VDF-co-TrFE) 80/20 copolymer. At ambient temperature, the P(VDF-co-TrFE) 55/45 presents two phases with 16% of crystallinity for the phase called P1 (red triangles) and 30% of crystallinity for the phase called P2 (blue triangles) (**Figure 4.f**). Under heating, the interplanar distance (**Figure 4.b**) increases (blue and red arrows) from 4.70 Å to 4.80 Å for P1 (red triangles) and from 4.58 Å to 4.71 Å for P2 (blue triangles) at temperatures up to 60°C. It is interesting to note that for this copolymer, there is no phase for which the interplanar distance remains constant with the temperature, as observed in the case of the FE phase of the P(VDF-co-TrFE) 80/20 copolymer (**Figure 4.a**).

The peak widths (**Figure 4.d**) remain quasi-constant (red and blue arrows) at approximately $\Delta 2\theta = 0.49^\circ$ for P1 (red triangles) and around $\Delta 2\theta = 0.61^\circ$ (blue triangles) for P2 up to around 50°C . Upon reaching the Curie transition temperature, the peak widths of the two phases show opposite behaviors. The width of the P1 peak increases from $\Delta 2\theta = 0.61^\circ$ to $\Delta 2\theta = 0.71^\circ$ (red arrow), while the width of the P2 peak decreases from $\Delta 2\theta = 0.49^\circ$ to $\Delta 2\theta = 0.40^\circ$ (blue arrow). Therefore, there is no phase that exhibit a constant peak width as a function of temperature, as observed for the FE phase of the P(VDF-co-TrFE) 80/20 copolymer (**Figure 4.c**).

After heating through the Curie transition temperature, P1 and P2 are completely transformed into a paraelectric phase (green triangles) with a crystallinity of around 41%, which remains constant until the melting point (**Figure 4.f**). Within these same temperature ranges, the interplanar distance of the paraelectric phase (green triangles) increases from 4.85 Å to 4.99 Å (**Figure 4.b**), while the width of its peaks decreases from $\Delta 2\theta = 0.45^\circ$ to $\Delta 2\theta = 0.30^\circ$ (**Figure 4.d**). The transition of the interplanar distances from both P1 and P2 phases to the paraelectric phase at the Curie transition (**Figure 4.b**) occur continuously, indicating a second-order transition.

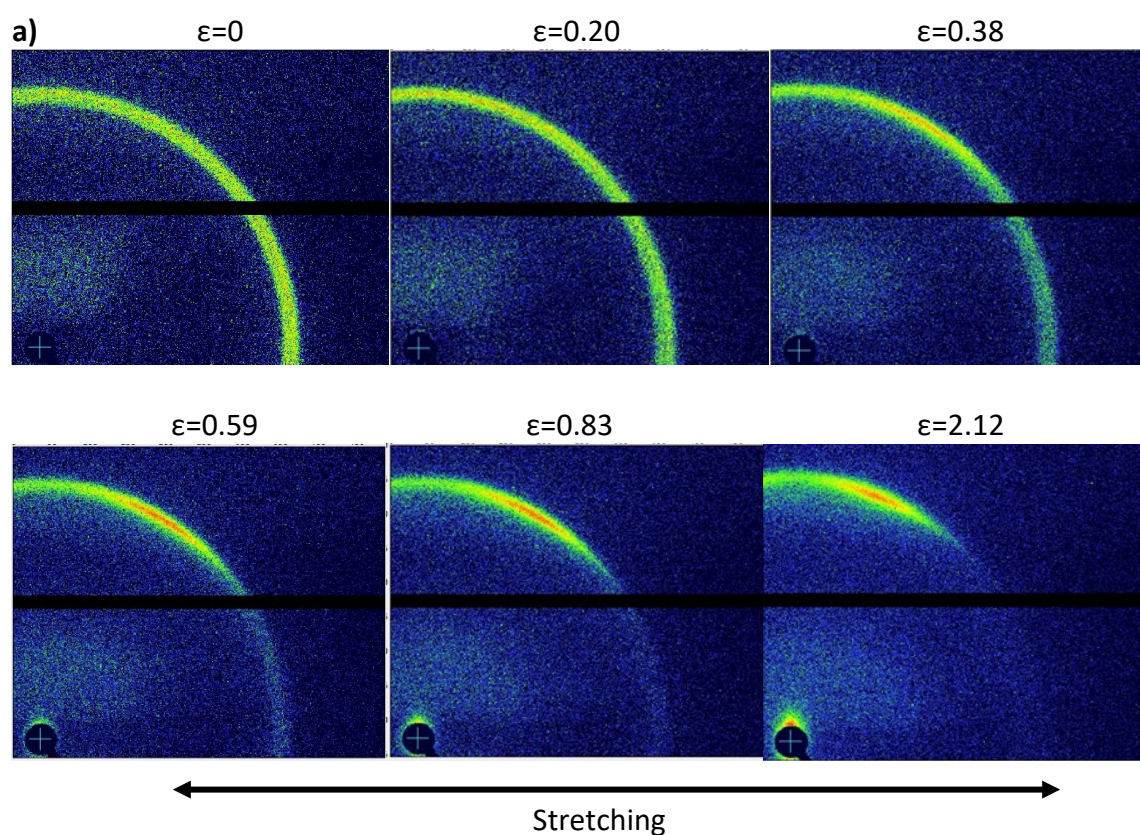
Therefore, the evolution in temperature of the interplanar distance and peak widths of P1 and P2 is not constant, and the transition of the interplanar distance of both phases to the paraelectric phase is a second-order transition, leads us to consider that P1 and P2 phases are not ferroelectric. Instead, they appear to exhibit DFE behaviors, as observed in the case of the P(VDF-co-TrFE) 80/20 polymer.

III.2. The Impact of stretching on the crystal structure of P(VDF-co-TrFE) 55/45

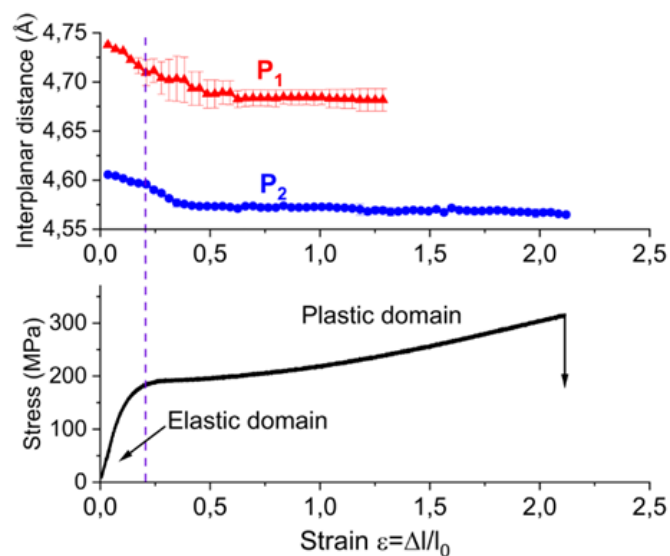
In the literature, some works have demonstrated that stretching a copolymer P(VDF-co-TrFE) leads to the formation of the FE phase from the DFE phase^[13]. As previously discussed, the P1 and P2 phases of the copolymer P(VDF-co-TrFE) 55/45 appear to exhibit a behavior characteristic of DFE phases. These phases are therefore expected to undergo a transformation into the FE phase upon stretching. To verify the crystal phase transformation of the P(VDF-co-TrFE) 55/45 copolymer, WAXS experiments have been performed in-situ and ex-situ under stretching.

III.2.1. In-situ structural analysis of stretched P(VDF-co-TrFE) 55/45 film

The structural evolution of P(VDF-co-TrFE) 55/45 was followed by WAXS in-situ under uniaxial stretching at ambient temperature. The in-situ structural analysis offers several advantages. Firstly, it avoids the relaxation effects found in ex-situ tests, which can interfere with the interpretation of diffractograms. Additionally, this approach enables the precise tracking of phase change kinetics.



b)



c)

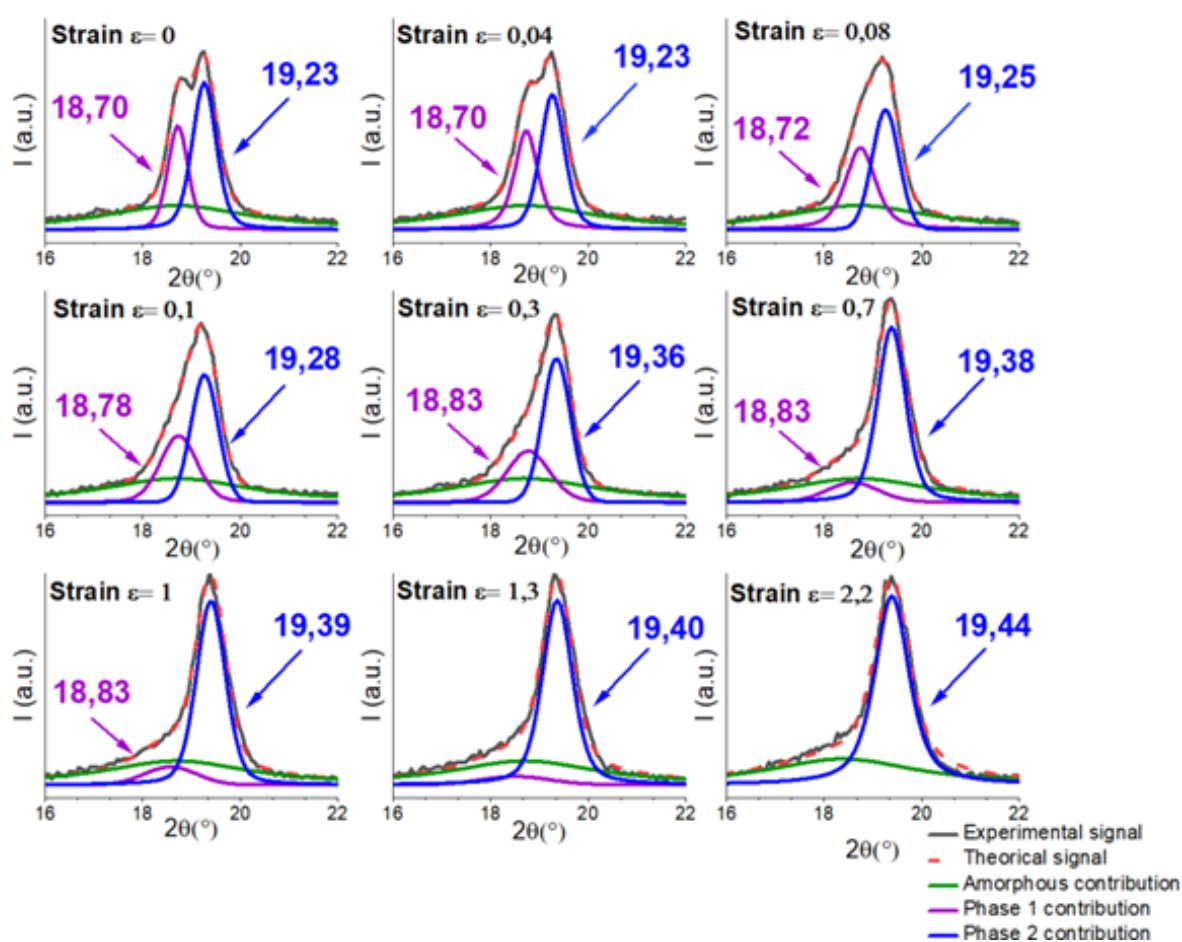


Figure 5. a) WAXS patterns of P(VDF-co-TrFE) 55/45 film during in-situ stretching. b) Correlation between the stress-strain curve and the interplanar distances for P1 and P2 crystal phases. c) WAXS diffractograms obtained during in-situ stretching at room temperature.

Figure 5.a depicts diffraction patterns registered during the stretching of P(VDF-co-TrFE) 55/45 film. Initially, the film shows an isotropic ring characteristic of an isotropic distribution of the crystals and macromolecular chains in the films. However, at a deformation of $\epsilon=0.20$, there is a noticeable intensification of the isotropic ring, indicating chain orientation. Subsequently, from a deformation of $\epsilon=0.59$, only spots at 70° persist, indicating complete chain alignment, which continues until the sample ultimately fractures. The progression in strain is then characterized primarily by the narrowing of the diffraction spots at 70° , indicative of the orientation of the (110)/(200) plans^[31].

Figure 5.b illustrates the evolution in interplanar distance and peak ratio for P1 and P2 phases of P(VDF-co-TrFE) 55/45 during stretching. In the elastic deformation range of the copolymer, the interplanar distance decreases for both phases, from 4.73 Å to 4.68 Å for P1 (red dots) and from 4.60 to 4.57 for P2 (blue dots). Subsequently, in the plastic deformation domain, the interplanar distance becomes relatively constant for both phases. The reduction in interplanar distance observed during stretching indicates a decrease of gauche conformational defects within the macromolecular chains with an increase of trans conformations.

Figure 5.c displays the WAXS diffractograms of P(VDF-co-TrFE) 55/45 in-situ during stretching and their deconvolution to observe both P1 and P2 phases. During stretching, P1 (purple curve) presents a shift from 18.70° to 18.83° and gradually decreases until complete disappearance, and P2 (blue curve) also shifts, moving from 19.23° to 19.44° and gradually increases in intensity.

III.2.2 Ex-situ structural analysis of stretched P(VDF-co-TrFE) 55/45 film

Subsequently, an ex-situ analysis of stretched P(VDF-co-TrFE) 55/45 films was conducted using WAXS experiments to investigate the evolution of crystalline phases in-situ in temperature. The films were uniaxially stretched at room temperature. This approach will allow for comparison of these results with those previously obtained for unstretched P(VDF-co-TrFE) films.

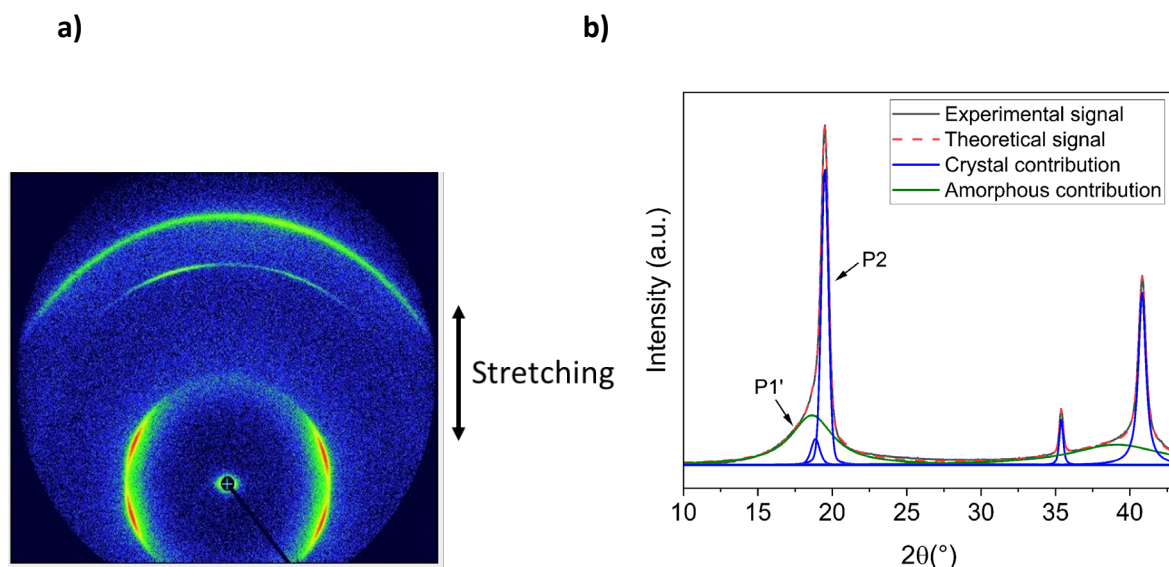


Figure 6. (a) WAXS pattern at room temperature and (b) the corresponding WAXS diffractogram of P(VDF-co-TrFE) 55/45 film after stretching.

Figure 6.a shows the diffraction pattern registered at 25°C for the stretched P(VDF-co-TrFE) 55/45 film. The pattern no longer exhibits isotropic rings, as shown in **Figure 2.b** when the film was not stretched. Instead, a diffraction spots are observed, indicating an orientation of the chains characteristic of a stretched film ^[32].

The deconvolution of the P(VDF-co-TrFE) 55/45 intensity profile (**Figure 6.b**) reveals four peaks at $2\theta=18.8^{\circ}$, 19.5° , 35.4° and 41.0° after stretching. The main peak at $2\theta=19.5^{\circ}$ is almost unchanged while the intensity of the peak at $2\theta=18.8^{\circ}$ has significantly decreased in comparison with the diffractogram of the unstretched copolymer (**Figure 2.d**). Furthermore, two new peaks have emerged at $2\theta=35.4^{\circ}$ and $2\theta=41.0^{\circ}$, and characteristic of the intrachain order found in the P(VDF-co-TrFE) 80/20 film (**Figure 2.c**). A comparison between the diffractogram of the stretched P(VDF-co-TrFE) 55/45 film (**Figure 6.b**) and the unstretched P(VDF-co-TrFE) 80/20 film (**Figure 2.c**) reveals notable similarities. This comparison suggests that the P2 phase of P(VDF-co-TrFE) 55/45 could become a FE phase after stretching, while the P1' phase of P(VDF-co-TrFE) 55/45 could be a DFE phase. It should be noted that after ex situ stretching, the presence of a small fraction of P1' phase is observed, unlike in the case of in-situ stretching. This phase can be attributed to relaxation effects after stretching experiments. Besides, the crystallinity of P(VDF-co-TrFE) 55/45 copolymer slightly increased, from 44% to 48% after stretching.

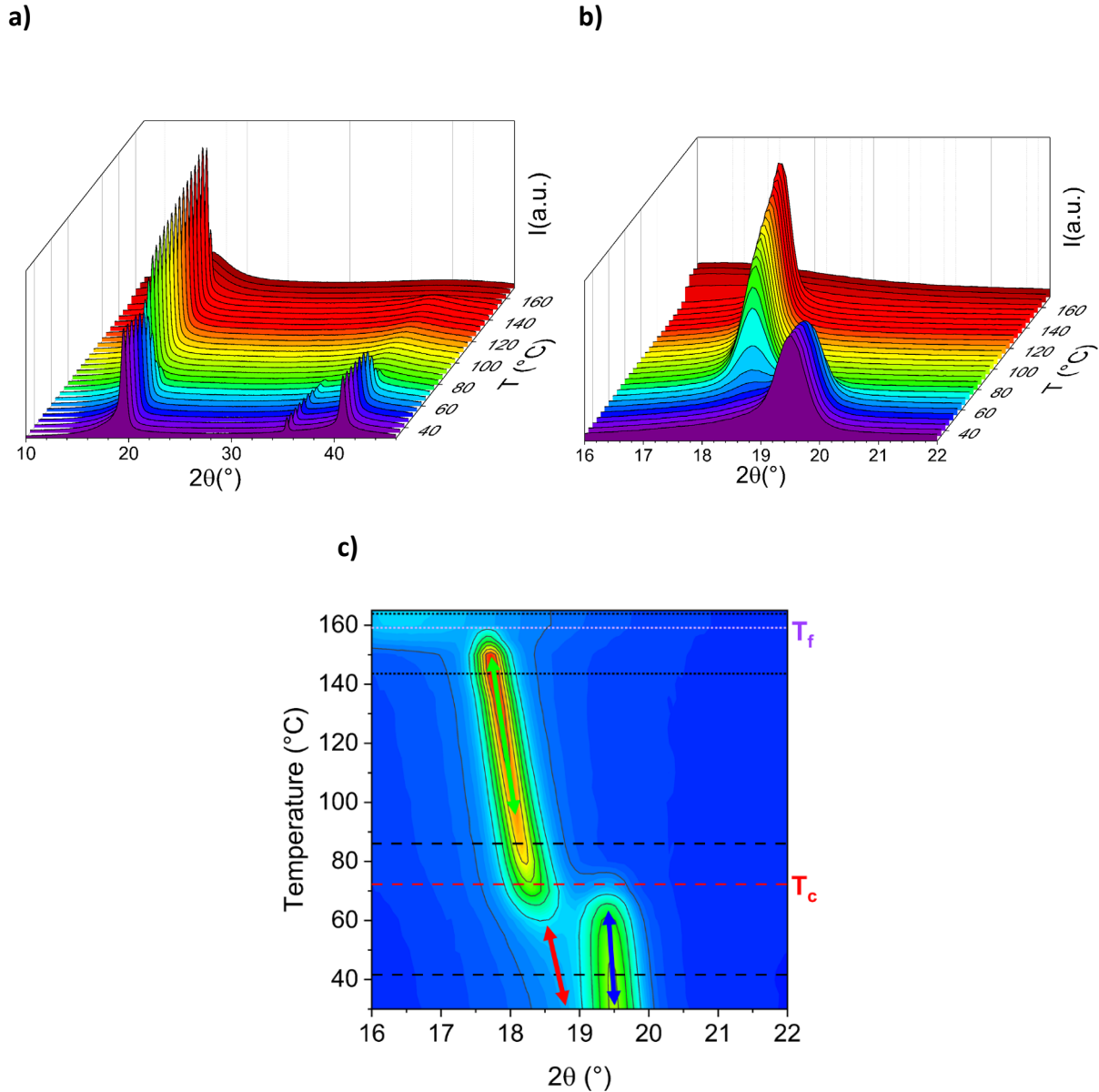


Figure 7. (a) WAXS diffractograms during a temperature rise for the stretched P(VDF-co-TrFE) 55/45 film and (b) a zoom in 2θ -range. (c) 2D-map of WAXS experiment during heating for the stretched P(VDF-co-TrFE) 55/45. The region delimited by two black lines with short segments represents the Curie transition zone, while the region between the two black lines with small dots signifies the melt zone.

Figure 7 presents WAXS experiments in-situ in temperature on the stretched P(VDF-co-TrFE) 55/45 sample. The temperature evolution of WAXS diffractograms (**Figure 7.a-b**) exhibit differences compared to those of unstretched P(VDF-co-TrFE) 55/45 (**Figure 3.b-d**). In the stretched P(VDF-co-TrFE) 55/45 film, three distinct peaks emerge at 19.5° , 35.4° and 41.0° ,

and are observable up to the Curie temperature of 70°C (**Figure 7.a**). Subsequently, these three peaks vanish, giving way to a new peak at $2\theta=17.8^\circ$, indicative of the paraelectric phase. In **Figure 7.c**, when examining the transition between the peaks at 19.5° (indicated by the blue arrow) and 17.8° (indicated by the green arrow) corresponding to the paraelectric phase, one can observe that this transition is discontinuous, indicating a first order phase transition. This contrasts with the unstretched P(VDF-co-TrFE) 55/45 film (**Figure 3.f**) behavior, for which the transition is a second-order phase transition. As previously observed in the case of unstretched P(VDF-co-TrFE) 80/20 (**Figure 3.c-e**), the discontinuity is characteristic of a transition from a FE to a PE phase. In addition, the transition between the peak at 18.8° (indicated by the red arrow) and 19.5° (indicated by the green arrow) is continuous (second-order phase transition). The P2 phase of P(VDF-co-TrFE), which initially exhibited characteristics of a DFE phase, reveals ferroelectric phase behavior after stretching. Meanwhile, P1' phase of P(VDF-co-TrFE) 55/45 exhibits DFE phase behaviour.

In **Figure 8**, the evolution of physical parameters such as interplanar distance, Bragg peak width ($\Delta 2\theta$), and crystallinity, are presented during heating for the stretched P(VDF-co-TrFE) 55/45 copolymer. The evolution of the parameters of the two crystal phases (P1' and P2) of stretched P(VDF-co-TrFE) 55/45 exhibits differences compared to that of the two crystal phases (P1 and P2) of unstretched P(VDF-co-TrFE) 55-45 (**Figure 4.b-d-f**). The interplanar distance of the P2 peak, which increases with the temperature for unstretched P(VDF-co-TrFE) 55/45 copolymer (blue arrow in **Figure 4.b**) becomes constant at 4.55 Å on the temperature range after stretching (blue arrow in **Figure 8.a**). The width of the peak related to P2 of the unstretched P(VDF-co-TrFE) 55/45, which remained constant and then increased with temperature (blue arrow in **Figure 4.d**), also became constant at 0.58° with temperature after stretching (blue arrow in **Figure 8.b**). Therefore, the P2 phase of the stretched P(VDF-co-TrFE) 55/45 polymer (blue arrow in **Figure 8.a-b**) exhibits the same characteristic behavior as the FE phase of the unstretched P(VDF-co-TrFE) 80/20 film (**Figure 4.a-c**), confirming that the P2 phase of P(VDF-co-TrFE) 55/45, initially classified as a DFE phase, transforms into a FE phase after stretching.

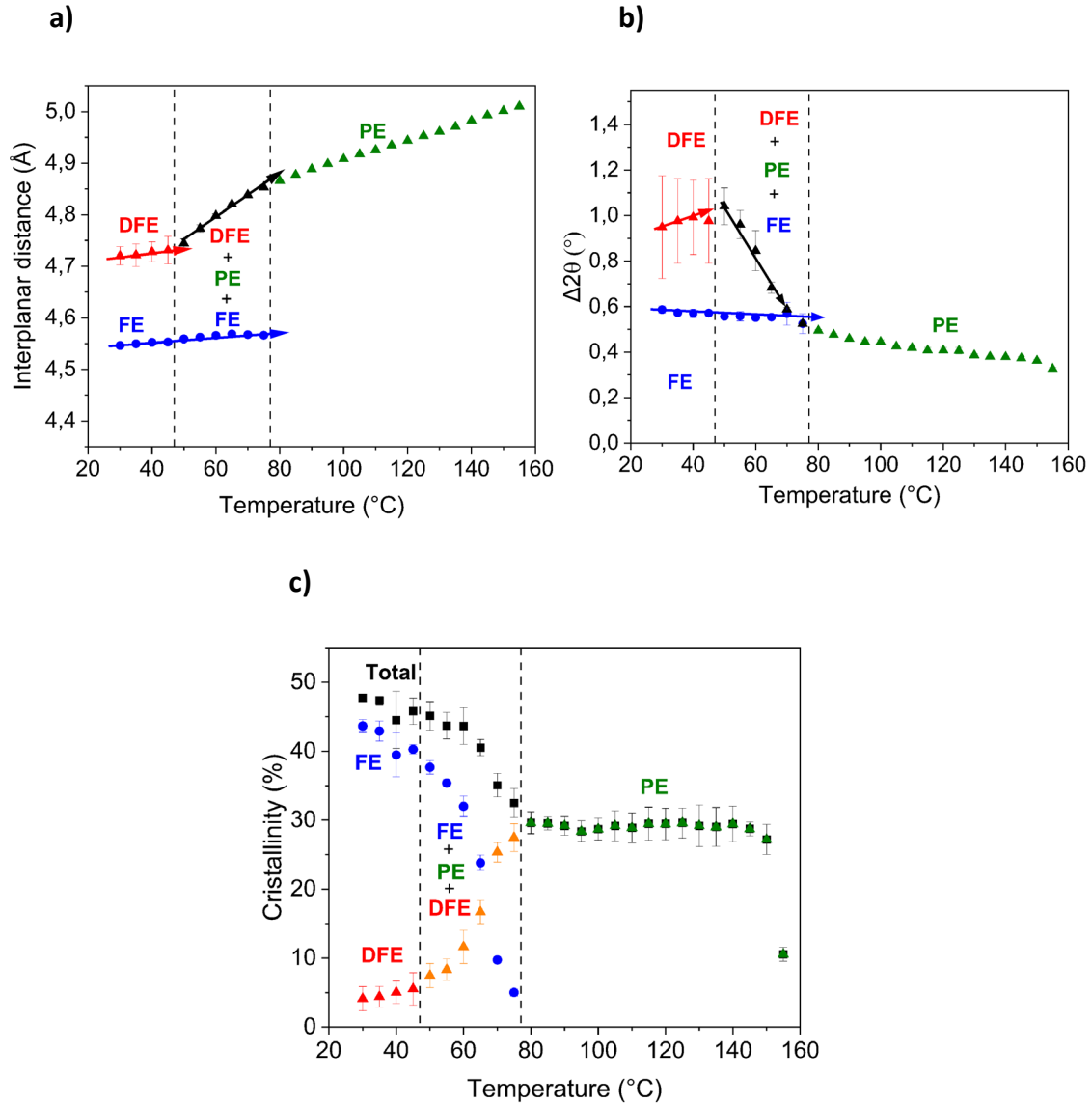


Figure 8. Parameters from WAXS experiments during heating ramp for stretched P(VDF-co-TrFE) 55/45: (a) inter-planar distances, (b) Bragg peak widths ($\Delta 2\theta$), (c) crystallinity. The two dotted vertical bars indicate the Curie transition zone.

The P1' phase of P(VDF-co-TrFE) 55/45 does not seem to be an FE phase. Under heating, the interplanar distance slightly increases from 4,72 Å to 4,84 Å up to the paraelectric phase (red and black arrows in **Figure 8.b**). The width of P1' peak shows a slight increase from 0,95° to 1,04° (red arrow in **Figure 8.b**), following by a decrease to 0,52° during the Curie transition (black arrow in **Figure 8.b**). This observed trend confirms the presence of a DFE phase behavior after stretching. The primary distinction lies in its crystallinity, which has significantly decreased from 16% (**Figure 4.f**) to 4% after stretching (**Figure 8.c**). This reduction

is attributed to the transformation of P1 into P2 during the stretching process, concurrently elevating the crystallinity of P2 from 30% (**Figure 4.f**) to 44% (**Figure 8.c**). After stretching, due to relaxation phenomena, part of the P2 phase transforms into P1', giving this phase a crystallinity of 4%.

The stretching of P(VDF-co-TrFE) 55/45 results in the emergence of a ferroelectric phase, confirming the presence of two initially defective ferroelectric phases in the copolymer. Specifically, P(VDF-co-TrFE) 55/45 possesses two defective ferroelectric phases with predominantly trans conformation chains and some gauche conformations. P1 has more gauche conformational defects than P2, given its larger lattice parameters. During stretching, chain reorganization occurs, removing gauche conformational defects and maintaining only trans conformations. It implies a smaller lattice parameter and a single phase known as the FE phase. The FE phase of stretched P(VDF-co-TrFE) 55/45 exhibits the same characteristics as the FE phase of P(VDF-co-TrFE) 80/20, namely a first-order transition (discontinuous transition) at the Curie transition, an interplanar distance and Bragg peak width evolution constant with the temperature, and the presence of two peaks at approximately 35,5° and 41,0°, indicative of intrachain order.

III.3. Discussion: Structure-properties relationships

To better understand the impact of different crystal phases of P(VDF-co-TrFE) copolymers on their piezoelectric properties, a series of measurements were conducted on unstretched P(VDF-co-TrFE) 80/20 and P(VDF-co-TrFE) 55/45 copolymers, as well as on stretched P(VDF-co-TrFE) 55/45 copolymers. These three films were polarized for 15 minutes at 35 kV/mm and 70°C, then cooled to room temperature while maintaining the electric field, before measuring their piezoelectric coefficients d_{33} at ambient temperature. **Table 1** presents the values of the d_{33} piezoelectric coefficients for the three copolymers. Unstretched P(VDF-co-TrFE) 55/45 exhibits the highest piezoelectric coefficient, at -41 pC/N. After stretching, the piezoelectric coefficient decreases to -22 pC/N, showing the same piezoelectric coefficient as unstretched P(VDF-co-TrFE) 80/20. It was previously observed that stretched P(VDF-co-TrFE) 55/45 and P(VDF-co-TrFE) 80/20 exhibit similarities, with the presence of a FE phase and a DFE phase, whereas unstretched P(VDF-co-TrFE) 55/45 possesses two DFE phases. To achieve the

best piezoelectric properties, it therefore seems preferable to have two DFE phases rather than one FE phase and one DFE phase.

Table 1. Piezoelectric coefficients d_{33} of the stretched and unstretched P(VDF-co-TrFE) 55/45 copolymers, and the unstretched P(VDF-co-TrFE) 80/20 copolymer.

Unstretched P(VDF-co-TrFE) 55/45 film	Stretched P(VDF-co-TrFE) 55/45 film	Unstretched P(VDF-co-TrFE) 80/20 film
$d_{33} = -41 \text{ pC/N } [\pm 1]$	$d_{33} = -22 \text{ pC/N } [\pm 1]$	$d_{33} = -22 \text{ pC/N } [\pm 1]$

However, it might be considered that a phase composed of chains exhibiting gauche conformation defects offers reduced piezoelectric properties due to a lower dipole moment compared to chains adopting an all-trans conformation. But a defective ferroelectric phase might exhibit higher mobility due to the presence of these gauche conformation defects, thereby facilitating its poling in the direction of the electric field and subsequently enhancing the piezoelectric properties of P(VDF-co-TrFE).

Choi et al.^[33] investigated structural changes during poling of a P(VDF-co-TrFE) 55/45 using in situ X-ray diffraction. They demonstrated that the most DFE phase of the P(VDF-co-TrFE) 55/45 copolymer exhibited higher reactivity to the electric field due to its greater facilities in accommodating trans and gauche conformations of monomer units. Indeed, if the chain dipoles are not aligned with the field, they must flip to align under the application of an electric field. However, this process must pass through an intermediate stage during which some units adopt gauche conformations before reverting to trans conformation. Since the FE phase has an entirely trans configuration, the transition through gauche conformations is more energy consuming than in a DFE phase, which already contains gauche conformations. Consequently, the chain alignment of the FE phase to the electric field will be less favorable. This implies that maximizing the presence of DFE phases seems preferable to achieve the highest attainable piezoelectric coefficient.

The processing method is crucial in obtaining a defective ferroelectric phase. Indeed, Bargain et al.^[19] demonstrated that from solvent-cast, the P(VDF-co-TrFE) 72/28 copolymer initially exhibited only a single FE phase. The authors demonstrated it was necessary to

perform an annealing step above the Curie transition temperature to induce chemical conformational defects and thus generate an additional DFE phase.

In this study, the P(VDF-co-TrFE) 80/20 and P(VDF-co-TrFE) 55/45 films were elaborated by melt molding of copolymer pellets at 240°C. This step can be considered as an annealing process, which explains the presence of a DFE phases.

To demonstrate the importance of annealing to obtain the maximum of DFE phase, a P(VDF-co-TrFE) 55/45 film fabricated by a solvent casting (where polymer powder was dissolved in acetone and the solution was evaporated for 24h at room temperature) was analyzed by WAXS. This was compared to the same copolymer film fabricated by a solvent casting and then melt molded. For the P(VDF-co-TrFE) 55/45 film made by the solvent casting, the P1 phase (containing more gauche conformational defects than the P2 phase) is significantly less intense than the P1 phase obtained after melt molding. Additionally, the peak of the P2 shifted from 19.5° to 19.3° after melt molding, indicating an increase in gauche conformational defects in this phase. Finally, peaks at 25.4° and 41.0°, associated to the FE phase, were slightly observable before melt molding but completely disappeared after melt molding. Therefore, annealing facilitates the introduction of gauche conformational defects and increases the fraction of DFE phase.

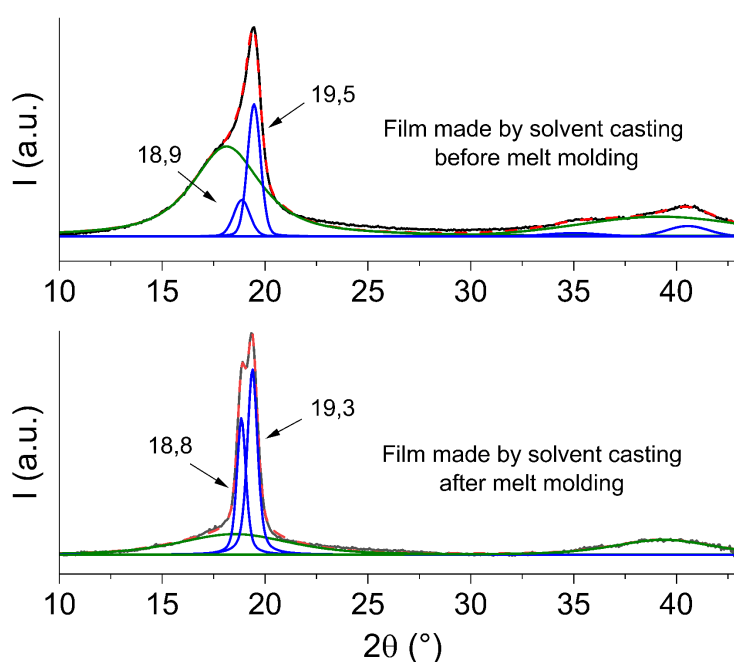


Figure 9. WAXS diffractograms of P(VDF-co-TrFE) 55/45 films obtain a) by solvent and b) solvent casting and melt molding.

Upon reviewing the literature (**Table 2**) on P(VDF-co-TrFE) copolymers with compositions between 49 and 55 mol% VDF, it is observed that the piezoelectric coefficient d_{33} strongly depends on the processing conditions of the copolymer film. The copolymer films exhibiting the highest piezoelectric coefficient d_{33} are those elaborated with an annealing step. In contrast, all other films, regardless of the processing conditions, without an annealing step, show significantly lower d_{33} coefficients. These results further support the hypothesis that the annealing step, by promoting the formation of DFE phase, is important for achieving better piezoelectric properties.

Table 2. Comparison of d_{33} piezoelectric coefficients of P(VDF-co-TrFE) copolymers

Processing condition	Polarisation temperature	d_{33}		Reference
Made by solvent casting and stretched	25°C	P(VDF-co-TrFE) 52/48		[34]
		-28 pC/N		
Made by solvent casting and unstretched	25°C	P(VDF-co-TrFE) 52/48	P(VDF-co-TrFE) 73/27	[35]
		-30 pC/N	-12 pC/N	
Made by solvent casting and annealed at 130°C	25°C	P(VDF-co-TrFE) 50/50	P(VDF-co-TrFE) 70-30	[22]
		-63.5 pC/N	-22 pC/N	
Made by electrospinning	25°C	P(VDF-co-TrFE) 50/50	P(VDF-co-TrFE) 70/30	[36]
		-12.0 pC/N	-3 pC/N	

The distinctiveness of the P(VDF-co-TrFE) 55/45 copolymer, compared to P(VDF-co-TrFE) 80/20, lies in its capacity to present two DFE phases, resulting in greater dipole mobility, then a better poling and a higher piezoelectric coefficient. According to the literature (**Table 2**), it is observed that P(VDF-co-TrFE) copolymers with VDF molar fractions between 49 and 55% exhibit the highest d_{33} piezoelectric coefficients compared to other P(VDF-co-TrFE) copolymers, with the same film elaboration process. This is attributed to the fact that P(VDF-co-TrFE) copolymers within this mol% range have a higher number of gauche conformation defects, resulting in greater mobility.

In summary, to achieve high chain mobility, the P(VDF-co-TrFE) should contain between 49 and 55 mol% of VDF and undergo an annealing step during its synthesis. This

process results in a high fraction of DFE phase, which is important for obtaining a high piezoelectric coefficient. Finally, it is important to note that a DFE phase can be an RFE phase, meaning a non-polarisable phase that does not transform into an FE phase under applied field, as demonstrated in studies by Zanchi et al.^[37]. Future studies on the poling of these copolymers will therefore be necessary to determine this characteristic.

IV. Conclusions

In this study, we have demonstrated that the P(VDF-co-TrFE) 55/45 film under investigation exhibits two phases with behavior analogous to the DFE phase observed in the P(VDF-co-TrFE) 80/20 film^[19]. Specifically, both phases display a continuous transition to the paraelectric phase (second-order transition) and maintain constant interplanar distance and Bragg peak widths with increasing temperature.

The DFE phase of P(VDF-co-TrFE) 80/20, as described in the literature, presents a crystal phase where the macromolecular chains predominantly adopt trans conformations with gauche conformational defects. This is in contrast to the description of the FE phase, which exclusively features trans conformations. The two phases of P(VDF-co-TrFE) 55/45 consequently exhibit DFE behavior, with one (P1 phase) containing a higher prevalence of gauche conformational defects compared to the other (P2 phase). Upon stretching the P(VDF-co-TrFE) 55/45 film, rearrangement take place, leading to the transformation of some gauche conformational defects into right-hand conformations. Consequently, the stretched P(VDF-co-TrFE) 55/45 film exhibits characteristics similar to the unstretched P(VDF-co-TrFE) 80/20, featuring both FE and DFE phases.

After poling, the piezoelectric coefficients of unstretched P(VDF-co-TrFE) 55/45, stretched P(VDF-co-TrFE) 55/45, and unstretched P(VDF-co-TrFE) 80/20 films were measured. The unstretched P(VDF-co-TrFE) 55/45 film exhibited a notably high piezoelectric coefficient of -41 pC/N. In comparison, both stretched P(VDF-co-TrFE) 55/45 and unstretched P(VDF-co-TrFE) 80/20 films share the same piezoelectric coefficient at -21 pC/N, which is significantly lower than that of the unstretched P(VDF-co-TrFE) 55/45 film. This can be explained by the fact that the unstretched P(VDF-co-TrFE) film has two DFE phases, whereas the stretched P(VDF-co-TrFE) 55/45 and unstretched P(VDF-co-TrFE) 80/20 films each have one FE phase and one DFE phase. The unstretched P(VDF-co-TrFE) 55/45 film exhibits significantly greater mobility in the crystal phases compared to the two other films. As a result, the poling is easier, leading to a much higher piezoelectric coefficient. The study then suggests that having as many DFE phases as possible is preferable to achieve the highest piezoelectric coefficient.

References

- (1) Bauer, S. Poled Polymers for Sensors and Photonic Applications. *Journal of Applied Physics* **1996**, *80* (10), 5531–5558. <https://doi.org/10.1063/1.363604>.
- (2) Lovinger, A. J. Ferroelectric Polymers. *Science* **1983**, *220* (4602), 1115–1121. <https://doi.org/10.1126/science.220.4602.1115>.
- (3) Kepler, R. G.; Anderson, R. A. Ferroelectric Polymers. *Advances in Physics* **1992**, *41* (1), 1–57. <https://doi.org/10.1080/00018739200101463>.
- (4) Lando, J. B.; Doll, W. W. The Polymorphism of Poly(Vinylidene Fluoride). I. The Effect of Head-to-Head Structure. *Journal of Macromolecular Science, Part B* **1968**, *2* (2), 205–218. <https://doi.org/10.1080/00222346808212449>.
- (5) Matsushige, K.; Nagata, K.; Imada, S.; Takemura, T. The II-I Crystal Transformation of Poly(Vinylidene Fluoride) under Tensile and Compressional Stresses. *Polymer* **1980**, *21* (12), 1391–1397. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(80\)90138-X](https://doi.org/10.1016/0032-3861(80)90138-X).
- (6) Defebvin, J.; Barrau, S.; Stoclet, G.; Rochas, C.; Lefebvre, J.-M. In Situ SAXS/WAXS Investigation of the Structural Evolution of Poly(Vinylidene Fluoride) upon Uniaxial Stretching. *Polymer* **2016**, *84*, 148–157. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.12.041>.
- (7) Ye, H.-J.; Yang, L.; Shao, W.-Z.; Sun, S.-B.; Zhen, L. Effect of Electroactive Phase Transformation on Electron Structure and Dielectric Properties of Uniaxial Stretching Poly(Vinylidene Fluoride) Films. *RSC Adv.* **2013**, *3* (45), 23730. <https://doi.org/10.1039/c3ra43966f>.
- (8) Sencadas, V.; Gregorio Filho, R.; Lanceros-Mendez, S. Processing and Characterization of a Novel Nonporous Poly(Vinylidene Fluoride) Films in the β Phase. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2006**, *352* (21–22), 2226–2229. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.02.052>.
- (9) Gregorio, Jr., R.; Cestari, M. Effect of Crystallization Temperature on the Crystalline Phase Content and Morphology of Poly(Vinylidene Fluoride). *J Polym Sci B Polym Phys* **1994**, *32* (5), 859–870. <https://doi.org/10.1002/polb.1994.090320509>.
- (10) Sencadas, V.; Gregorio, R.; Lanceros-Méndez, S. α to β Phase Transformation and Microstructural Changes of PVDF Films Induced by Uniaxial Stretch. *Journal of Macromolecular Science, Part B* **2009**, *48* (3), 514–525. <https://doi.org/10.1080/00222340902837527>.
- (11) Lovinger, A. J.; Furukawa, T.; Davis, G. T.; Broadhurst, M. G. Crystallographic Changes Characterizing the Curie Transition in Three Ferroelectric Copolymers of Vinylidene Fluoride and Trifluoroethylene: 1. As-Crystallized Samples. *Polymer* **1983**, *24* (10), 1225–1232. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(83\)90050-2](https://doi.org/10.1016/0032-3861(83)90050-2).
- (12) Tashiro, K.; Kobayashi, M. Structural Phase Transition in Ferroelectric Fluorine Polymers: X-Ray Diffraction and Infrared/Raman Spectroscopic Study. *Phase Transitions* **1989**, *18* (3–4), 213–246. <https://doi.org/10.1080/01411598908206864>.
- (13) Tashiro, K.; Takano, K.; Kobayashi, M.; Chatani, Y.; Tadokoro, H. Structural Study on Ferroelectric Phase Transition of Vinylidene Fluoride-Trifluoroethylene Copolymers (III) Dependence of Transitional Behavior on VDF Molar Content. *Ferroelectrics* **1984**, *57* (1), 297–326. <https://doi.org/10.1080/00150198408012770>.
- (14) Su, R.; Tseng, J.-K.; Lu, M.-S.; Lin, M.; Fu, Q.; Zhu, L. Ferroelectric Behavior in the High Temperature Paraelectric Phase in a Poly(Vinylidene Fluoride-Co-Trifluoroethylene) Random Copolymer. *Polymer* **2012**, *53* (3), 728–739. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.01.001>.
- (15) Bourgaux-Leonard, C.; Legrand, J. F.; Renault, A.; Delzenne, P. Annealing Effects in Ferroelectric Poly(Vinylidene Fluoride-Trifluoroethylene) Copolymers: Real-Time Studies Using Synchrotron Radiation. *Polymer* **1991**, *32* (4), 597–604. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(91\)90470-4](https://doi.org/10.1016/0032-3861(91)90470-4).
- (16) Belletamalric, E. Ferroelectric Transition under Hydrostatic Pressure in Poly(Vinylidene Fluoride-Trifluoroethylene) Copolymers. *Polymer* **1994**, *35* (1), 34–46. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(94\)90046-9](https://doi.org/10.1016/0032-3861(94)90046-9).

- (17) Tashiro, K.; Takano, K.; Kobayashi, M.; Chatani, Y.; Tadokoro, H. Structural Study on Ferroelectric Phase Transition of Vinylidene Fluoride-Trifluoroethylene Random Copolymers. *Polymer* **1981**, 22 (10), 1312–1314. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(81\)90226-3](https://doi.org/10.1016/0032-3861(81)90226-3).
- (18) Legrand, J. F.; Schuele, P. J.; Schmidt, V. H.; Minier, M. N.m.r. Study of the Ferroelectric Phase Transition in a 7030mol% Copolymer of Vinylidene Fluoride (VF₂) and Trifluoroethylene (TrFE). *Polymer* **1985**, 26 (11), 1683–1688. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(85\)90286-1](https://doi.org/10.1016/0032-3861(85)90286-1).
- (19) Bargain, F.; Panine, P.; Domingues Dos Santos, F.; Tencé-Girault, S. From Solvent-Cast to Annealed and Poled Poly(VDF-Co-TrFE) Films: New Insights on the Defective Ferroelectric Phase. *Polymer* **2016**, 105, 144–156. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.10.010>.
- (20) Tashiro, K.; Takano, K.; Kobayashi, M.; Chatani, Y.; Tadokoro, H. Structure and Ferroelectric Phase Transition of Vinylidene Fluoride-Trifluoroethylene Copolymers: 2. VDF 55% Copolymer. *Polymer* **1984**, 25 (2), 195–208. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(84\)90326-4](https://doi.org/10.1016/0032-3861(84)90326-4).
- (21) Lovinger, A. J.; Davis, G. T.; Furukawa, T.; Broadhurst, M. G. Crystalline Forms in a Copolymer of Vinylidene Fluoride and Trifluoroethylene (52/48 Mol %). *Macromolecules* **1982**, 15 (2), 323–328. <https://doi.org/10.1021/ma00230a024>.
- (22) Liu, Y.; Aziguli, H.; Zhang, B.; Xu, W.; Lu, W.; Bernholc, J.; Wang, Q. Ferroelectric Polymers Exhibiting Behaviour Reminiscent of a Morphotropic Phase Boundary. *Nature* **2018**, 562 (7725), 96–100. <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0550-z>.
- (23) Liu, Y.; Zhang, B.; Haibibu, A.; Xu, W.; Han, Z.; Lu, W.; Bernholc, J.; Wang, Q. Insights into the Morphotropic Phase Boundary in Ferroelectric Polymers from the Molecular Perspective. *J. Phys. Chem. C* **2019**, 123 (14), 8727–8730. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b01220>.
- (24) Koga, K.; Ohigashi, H. Piezoelectricity and Related Properties of Vinylidene Fluoride and Trifluoroethylene Copolymers. *Journal of Applied Physics* **1986**, 59 (6), 2142–2150. <https://doi.org/10.1063/1.336351>.
- (25) Teyssedre, G.; Bernes, A.; Lacabanne, C. DSC and TSC Study of a VDF/TrFE Copolymer. *Thermochimica Acta* **1993**, 226, 65–75. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(93\)80207-Q](https://doi.org/10.1016/0040-6031(93)80207-Q).
- (26) Menegotto, J.; Ibos, L.; Bernes, A.; Demont, P.; Lacabanne, C. Dielectric Relaxation Spectra in Ferroelectric P(VDF-TrFE) Copolymers. *Ferroelectrics* **1999**, 228 (1), 1–22. <https://doi.org/10.1080/00150199908226122>.
- (27) Gregorio, R.; Botta, M. M. Effect of Crystallization Temperature on the Phase Transitions of P(VDF/TrFE) Copolymers. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **1998**, 36 (3), 403–414. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(199802\)36:3<403::AID-POLB2>3.0.CO;2-S](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(199802)36:3<403::AID-POLB2>3.0.CO;2-S).
- (28) Bellet-Amalric, E.; Legrand, J. F. Crystalline Structures and Phase Transition of the Ferroelectric P(VDF-TrFE) Copolymers, a Neutron Diffraction Study. *Eur. Phys. J. B* **1998**, 3 (2), 225–236. <https://doi.org/10.1007/s100510050307>.
- (29) García-Gutiérrez, M.-C.; Linares, A.; Martín-Fabiani, I.; Hernández, J. J.; Soccio, M.; Rueda, D. R.; Ezquerro, T. A.; Reynolds, M. Understanding Crystallization Features of P(VDF-TrFE) Copolymers under Confinement to Optimize Ferroelectricity in Nanostructures. *Nanoscale* **2013**, 5 (13), 6006. <https://doi.org/10.1039/c3nr00516j>.
- (30) Tashiro, K.; Takano, K.; Chatani, Y. Structure and Ferroelectric Phase Transition of Vinylidene Fluoride-Trifluoroethylene Copolymers: 2. VDF 55% Copolymer. 14.
- (31) Tashiro, K.; Tanaka, R. Structural Correlation between Crystal Lattice and Lamellar Morphology in the Ferroelectric Phase Transition of Vinylidene Fluoride–Trifluoroethylene Copolymers as Revealed by the Simultaneous Measurements of Wide-Angle and Small-Angle X-Ray Scatterings. *Polymer* **2006**, 47 (15), 5433–5444. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.06.128>.
- (32) Tanaka, R.; Tashiro, K.; Kobayashi, M. Annealing Effect on the Ferroelectric Phase Transition Behavior and Domain Structure of Vinylidene Fluoride (VDF)–Trifluoroethylene Copolymers: A Comparison between Uniaxially Oriented VDF 73 and 65% Copolymers. *Polymer* **1999**, 40 (13), 3855–3865. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00609-0](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00609-0).

- (33) Choi, A. C.; Pramanick, A.; Misture, S. T.; Paterson, A. R.; Jones, J. L.; Borkiewicz, O. C.; Ren, Y. Polarization Mechanisms in P(VDF-TrFE) Ferroelectric Thin Films. *Physica Rapid Research Ltrs* **2018**, *12* (10), 1800340. <https://doi.org/10.1002/pssr.201800340>.
- (34) Furukawa, T.; Wen, J. X. Electrostriction and Piezoelectricity in Ferroelectric Polymers. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1984**, *23* (9A), L677. <https://doi.org/10.1143/JJAP.23.L677>.
- (35) Furukawa, T.; Wen, J. X.; Suzuki, K.; Takashina, Y.; Date, M. Piezoelectricity and Pyroelectricity in Vinylidene Fluoride/Trifluoroethylene Copolymers. *Journal of Applied Physics* **1984**, *56* (3), 829–834. <https://doi.org/10.1063/1.334016>.
- (36) Park, J.; Lim, Y.; Cho, S. Y.; Byun, M.; Park, K.; Lee, H. E.; Bu, S. D.; Lee, K.; Wang, Q.; Jeong, C. K. Ferroelectric Polymer Nanofibers Reminiscent of Morphotropic Phase Boundary Behavior for Improved Piezoelectric Energy Harvesting. *Small* **2022**, *18* (15), 2104472. <https://doi.org/10.1002/sml.202104472>.
- (37) Zanchi, S. Du Polymère Fluoré Électroactif à l'actionneur, 2023. <http://www.theses.fr/2023HESAE004/document>.

Chapitre III

Phase amorphe et cristaux secondaires

Chapitre III : Phase amorphe et cristaux secondaires

Table des matières

PARTIE 1 : ÉTAT DE L'ART SUR L'IMPLICATION DE LA PHASE AMORPHE DANS LA REPONSE PIEZOELECTRIQUE DU PVDF ET DU P(VDF-CO-TRFE).....	81
I. RELAXATIONS DANS LE PVDF ET LES COPOLYMERES FLUORES.....	81
<i>I.1. Transitions thermiques.....</i>	<i>81</i>
<i>I.2. Relaxations diélectriques.....</i>	<i>83</i>
<i>I.3. Relaxations mécaniques.....</i>	<i>85</i>
II. IMPACT DE LA PHASE AMORPHE SUR LES PROPRIETES ELECTROACTIVES.....	89
<i>II.1. Modèle dimensionnel.....</i>	<i>89</i>
<i>II.2. Fraction de l'amorphe orientée.....</i>	<i>91</i>
<i>II.3. Cristaux secondaires dans la phase amorphe.....</i>	<i>96</i>
III. CONCLUSIONS.....	102
REFERENCES.....	103
PARTIE 2: ANALYSIS OF SECONDARY CRYSTALS IN P(VDF-CO-TRFE) AND THEIR IMPACT ON THE COPOLYMER DIELECTRIC AND MECHANICAL PROPERTIES.....	106
I. INTRODUCTION.....	106
II. EXPERIMENTAL SECTION.....	108
III. RESULTS AND DISCUSSION.....	109
<i>III.1.Highlighting the presence of secondary crystals.....</i>	<i>109</i>
<i>III.2.Kinetics of Secondary Crystals Formation.....</i>	<i>112</i>
<i>III.3.The impact of secondary crystals on dielectric properties.....</i>	<i>120</i>
<i>III.4.The impact of secondary crystals on mechanic properties.....</i>	<i>126</i>
<i>III.5. Representation of secondary crystals in P(VDF-co-TrFE).....</i>	<i>128</i>
IV. CONCLUSIONS.....	130
REFERENCES.....	131
SUPPORTING INFORMATION.....	134

Partie 1 : État de l'art sur l'implication de la phase amorphe dans la réponse piézoélectrique du PVDF et du P(VDF-co-TrFE)

Dans le chapitre précédent, nous avons examiné l'importance de la phase cristalline sur les propriétés piézoélectriques du PVDF et de son copolymère P(VDF-co-TrFE). Cependant, le PVDF et le P(VDF-co-TrFE) sont des polymères semi-cristallins, ce qui implique qu'ils sont composés à la fois d'une phase cristalline et d'une phase amorphe. Un débat subsiste quant à la contribution relative de ces deux phases aux propriétés piézoélectriques^{[1][2]}. Par conséquent, le but de ce chapitre est de réaliser un état de l'art et d'examiner cette fois-ci la phase amorphe du PVDF et de son copolymère P(VDF-co-TrFE).

I. Relaxations dans le PVDF et les copolymères fluorés

La phase amorphe des polymères amorphes ou semi-cristallins est classiquement sondée en utilisant différentes techniques telles que la calorimétrie à balayage différentiel (DSC), la spectroscopie diélectrique dynamique (SDD) et l'analyse mécanique (DMA). L'objectif de cette section est donc de présenter ces différentes techniques et d'analyser les informations qu'elles peuvent apporter afin d'avoir une meilleure compréhension de la contribution de la phase amorphe aux propriétés des polymères piézoélectriques.

I.1. Transitions thermiques

Une analyse par DSC (Calorimétrie Différentielle à Balayage) du PVDF et du P(VDF-co-TrFE) peut fournir des informations importantes sur leur propriétés thermiques et sur leur histoire thermique. La DSC permet de détecter la température de transition vitreuse (T_g) classiquement autour de -35°C pour ces matériaux polymères. A la T_g , les chaînes polymères dans la phase amorphe gagnent en mobilité, ce qui se traduit par un saut de capacité thermique. Dans le cas du P(VDF-co-TrFE), la T_g est dépendante de la fraction molaire VDF/TrFE et augmente avec la quantité de TrFE (**Tableau 1**).

Tableau 1. Température de la transition vitreuse (T_g) du PVDF et du P(VDF-co-TrFE)^[3]

<i>mol. (%)</i>	100/0 (α)	100/0 (β)	75/25	65/35	50/50
T_g (°C)	-42	-39	-36	-33	-28

Leonard et al. ^[4] ont observé, par DSC, une seconde transition vitreuse à une température supérieure à celle de la transition vitreuse initiale (T_g). Ils ont montré que cette transition, appelée transition vitreuse supérieure (T_{g-u}), semble dépendre de l'historique thermique et mécanique des échantillons. Elle est généralement attribuée aux chaînes de la phase amorphe contraintes à proximité de la phase cristalline^[5]. Les segments amorphes d'un polymère semi-cristallin susceptibles de provoquer cette transition sont des segments limités aux deux extrémités par des cristallites (boucles libres ou molécule de liaison)^[6]. Ils ont observé cette T_{g-u} dans le PVDF α , le PVDF étiré en phase β et dans les copolymères P(VDF-co-TrFE). Par conséquent, il n'y a pas de lien direct entre l'existence de cette transition et la nature de la phase cristalline. Selon Leonard et al., dans les matériaux isotropes, la T_{g-u} est observable après un refroidissement à partir de l'état fondu. Un recuit ultérieur peut entraîner une croissance des domaines cristallins, principalement au détriment des boucles, ce qui diminue l'intensité de cette transition. Enfin, la cristallisation lente à partir de l'état fondu entraîne des replis de chaînes qui génère des boucles trop courtes pour permettre l'existence de la T_{g-u} ^[4].

La DSC peut également indiquer la température de Curie, qui est la température de transition entre la phase ferroélectrique et paraélectrique du P(VDF-co-TrFE), ainsi que sa température de fusion, lesquelles se traduisent par des pics endothermiques (**Figure 1**).

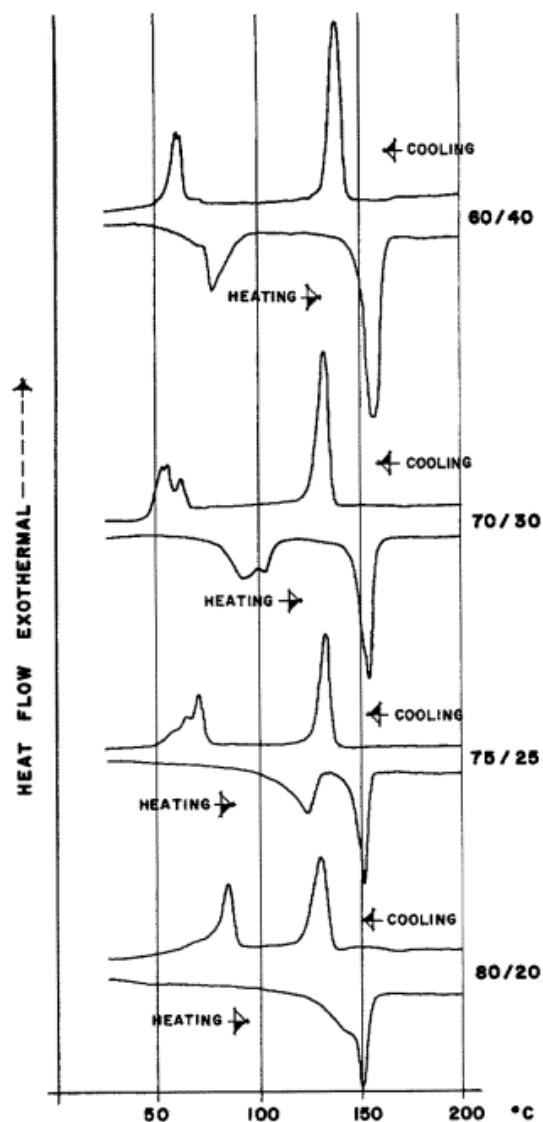


Figure 1. DSC du P(VDF-co-TrFE) 60/40, 70/30, 75/25 et 80/20 lors du chauffage et du refroidissement^[7]

I.2. Relaxations diélectriques

La spectroscopie diélectrique dynamique constitue un outil puissant pour étudier la mobilité des dipôles portés par les chaînes polymères, principalement localisées dans la phase amorphe, sous l'influence d'un champ électrique. De nombreuses études réalisées par spectroscopie diélectrique dynamique (SDD) ont mis en évidence 3 relaxations diélectriques principales pour le PVDF et les copolymères P(VDF-co-TrFE). Il s'agit des relaxations β , α et α_c (**Figure 2**).

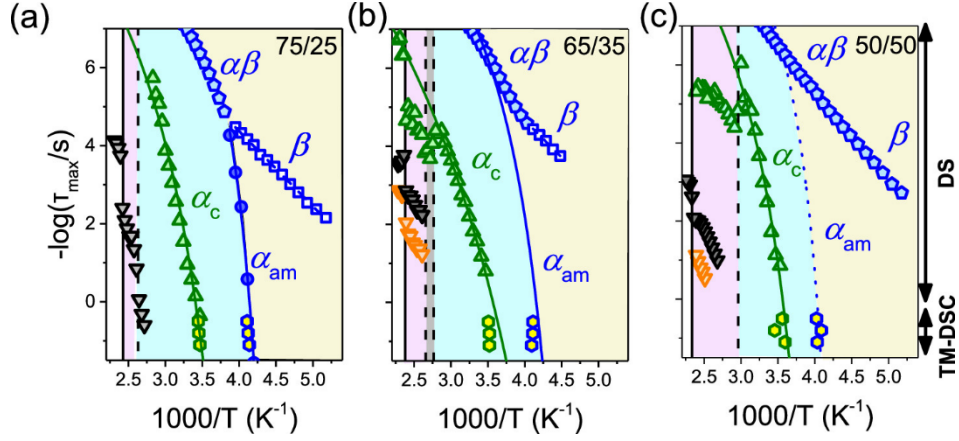


Figure 2. Temps de relaxations diélectriques en fonction de l'inverse de la température du PVDF du P(VDF-co-TrFE) 75-25 **(a)**, du P(VDF-co-TrFE) 65-35 **(b)** et du P(VDF-co-TrFE) 50-50 **(c)**. Les zones colorées indiquent les différentes phases : état fondu (blanc), PE (violet), FE ou FE+DFE (cyan), plage de température de la température de Curie (gris) et état vitreux (jaune)^[8]. Les triangles noirs sont associés à la polarisation MWS et les triangles oranges à la polarisation des électrodes.

La relaxation β (parfois appelée γ) se manifeste à basse température, entre -100°C et -40°C . Elle est associée aux mouvements locaux des segments de chaînes figés dans la phase amorphe en dessous de la transition vitreuse^{[9][10]}. La relaxation β est une relaxation secondaire qui obéit à une loi de comportement de type Arrhénius^[11], où la dépendance en température du temps de relaxation est décrite par l'équation : $\tau(T) = Ae^{\frac{E_a}{k_b T}}$ où E_a est l'énergie d'activation, k_b est la constante de Boltzmann et A est un facteur pre-exponentiel.

La relaxation α (parfois appelée β) se produit dans une plage de températures comprises entre -40°C et 20°C , pour des fréquences de 10^{-1} à 10^6 Hz. Elle est attribuée aux mouvements délocalisés des segments de chaînes amorphes et est associée à la manifestation diélectrique de la transition vitreuse du PVDF ou du P(VDF-co-TrFE)^{[10][12]}. Cette relaxation suit une loi de type Vogel-Fucher-Tammann (VFT), décrivant le temps de relaxation en fonction de la température selon l'équation : $\tau(T) = \tau_0 e^{\frac{B}{T-T_0}}$, où τ_0 représente le temps de relaxation à une température infinie, B est une constante, et T_0 est la température de Vogel, température pour laquelle tous les mouvements de chaîne en équilibre sont gelés^[11].

La relaxation α_c (ou appelé α ^{[13][14]}) est observable entre 20°C à 100°C selon la fréquence, et son attribution reste encore sujette à débat. Des études ont montré que l'ampleur du pic et les temps de relaxation associés augmentaient avec l'épaisseur croissante des lamelles cristallines, ainsi qu'avec l'augmentation de la quantité des séquences tête-à-queue. Ces résultats soutiennent l'idée que cette relaxation est influencée non seulement par l'épaisseur des lamelles, mais aussi par des défauts cristallins^{[14][15]}. D'autres auteurs, comme Pipertzis et al. ont attribué cette relaxation à la transition vitreuse supérieure T_{g-u} ^[8], c'est-à-dire à la mobilité de la phase amorphe proche des lamelles cristallines. Selon Roggero et al., la polarisation du P(VDF-co-TrFE) augmenterait l'intensité du pic de la T_{g-u} , car les champs électriques locaux plus orientés de la phase cristalline augmenteraient la fraction de la phase amorphe contrainte^[13]. Cependant, Roggero et al. ont dissocié la T_{g-u} de la relaxation α_c , car ils ont observé ces deux relaxations distinctes dans cette gamme de température. Ils ont associé la relaxation α_c au recuit à température ambiante, c'est-à-dire aux conditions générales de stockage^[13]. Cette relaxation n'a pas été observée lors d'un deuxième passage consécutif, ce qui la lierait à la cristallisation secondaire observée par Marand^[16]. Enfin, Teyssède et al.^{[5][17]} ont attribué cette relaxation à la formation d'une «couche ordonnée» aux interfaces amorphe-cristal qui se produirait pour les deux conformations α et β du PVDF et se caractériserait par une cinétique très lente.

A des températures plus élevées, entre 100°C et 160°C selon la fréquence, des relaxations liées à la polarisation de l'électrode ainsi qu'à la polarisation interfaciale Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) peuvent être observées, comme l'ont rapporté Pipertzis et al.^[8] (**Figure 2**). Elles sont attribuées à l'accumulation de charges se produisant à l'interface entre l'électrode et l'échantillon ainsi qu'à l'hétérogénéité des charges à l'intérieur du matériau^[18].

I.3. Relaxations mécaniques

L'analyse mécanique dynamique (DMA) offre une approche unique pour étudier la mobilité des chaînes polymère sous sollicitation mécanique, complétant ainsi la spectroscopie diélectrique dynamique (SDD). Tout comme la SDD, la DMA permet d'observer différentes relaxations (**Figure 3**), parmi lesquelles quatre relaxations principales sont identifiées.

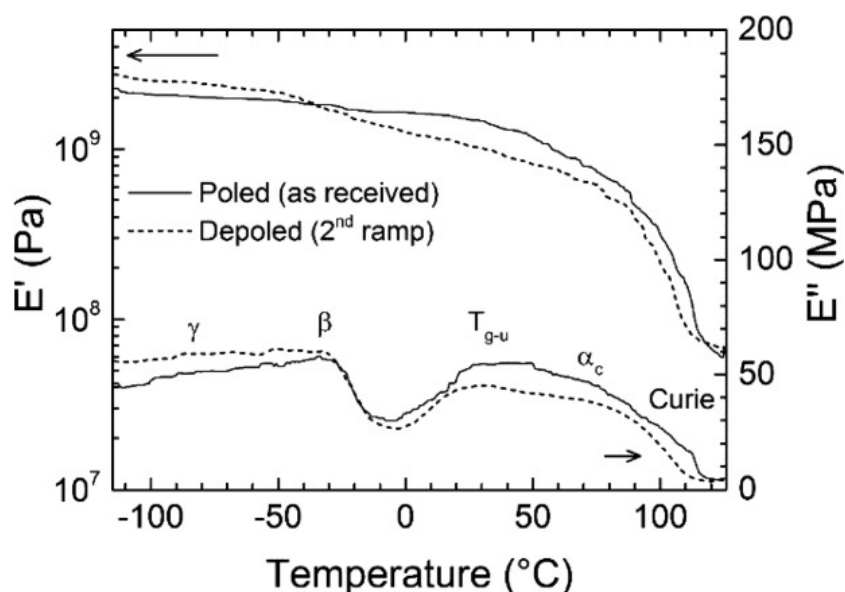


Figure 3. Module de stockage (E') et de perte (E'') du P(VDF-co-TrFE) 70/30 polarisé et dépolarisé déterminé par DMA (chauffage de $3^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$)^[13]

La relaxation β (parfois appelée γ), qui est associée aux mouvements locaux des segments de chaînes de la phase amorphe vitreuse, peut être observée aux alentours de -80°C ^{[19][13]}.

A plus haute température, la relaxation α (parfois appelée β), qui représente la manifestation mécanique de la transition vitreuse, est caractérisée par un pic centré autour de -40°C sur $\tan \delta$ et E'' et se traduit par une diminution du module de conservation E' ^{[20][13][19]}.

La relaxation associée à la transition vitreuse supérieure T_{g-u} (pouvant être appelé γ') se caractérise par un petit pic sur E'' et $\tan \delta$, avec un maximum autour de 25°C et 50°C , selon les études et la composition du PVDF et du P(VDF-co-TrFE) ^{[13][19][20]}. Castagnet et Déburck n'ont pas observé cette relaxation pour le PVDF tel que reçu, mais l'ont observé après un recuit à 140°C du matériau. Ils ont expliqué ce phénomène par la réorganisation des cristaux primaires lors du recuit, entraînant l'élimination des défauts des lamelles et conduisant à la formation d'une couche amorphe contrainte plus défectueuse à la périphérie des cristallites primaires ^[20]. El Mohajir et Heymans ont observé un phénomène similaire sur du PVDF après un recuit à 150°C ^[21]. Comme observé avec la SDD, Roggero et al. ^[13] ont montré que cette relaxation augmentait en intensité lors de mesures DMA pour des échantillons P(VDF-co-TrFE) 70/30 qui étaient polarisés (**Figure 3**).

Enfin la relaxation α_c (parfois improprement appelée α) est observée autour de 70-100°C selon les études^{[13][19][20]}. Comme pour la SDD, son attribution reste en débat. Certains auteurs^{[20][19]} l'ont attribué à la mobilité des chaînes au sein des défauts dans les cristaux. Castagnet et Déburck^[20] ont observé que la température du pic associée à cette relaxation se décalait vers des températures plus élevées après un recuit à 140°C. Comme le recuit permet d'éjecter les défauts des lamelles cristallines, d'avantage d'énergie est nécessaire pour activer la mobilité des chaînes dans les cristaux. Roggero et al.^[13] ont attribué cette relaxation à la cristallisation secondaire observée par Marand^[16].

Le **tableau 2** présente un récapitulatif des relaxations associées à la T_{g-u} et à α_c , trouvées dans la littérature pour le PVDF et le P(VDF-co-TrFE), qui font l'objet de controverse. Ce récapitulatif inclut les différentes techniques d'analyse utilisées, leurs températures associées, ainsi que leurs interprétations respectives.

Ainsi, la DSC est donc principalement utilisée pour caractériser les transitions thermiques telles que les transitions vitreuses (T_g et parfois T_{g-u}). La DMA permet d'identifier quatre principales relaxations mécaniques (β , α , T_{g-u} , α_c), tandis que la SDD analyse en général trois relaxations diélectriques (β , α , α_c). L'interprétation de la relaxation α_c varie selon les auteurs. De plus, bien que par SDD, les auteurs identifient une relaxation de moins que par DMA, cette technique diélectrique présente l'avantage d'explorer ces relaxations sur une large gamme de fréquences. Ces trois techniques d'analyse sont donc complémentaires et permettent de mieux sonder la mobilité la phase amorphe du PVDF ou du P(VDF-co-TrFE), offrant ainsi une meilleure compréhension des propriétés de ces matériaux.

Tableau 2. Interprétations des relaxations T_{g-u} et α_c selon les auteurs et les techniques d'analyse utilisées

Techniques	Nom	Matériaux	Température	Interprétation	Référence
DSC	T_{g-u}	PVDF	45°C	Transition vitreuse supérieure liée à la longueur des boucles à la surface des lamelles cristallines	[4]
DSC	T_{g-u}	PVDF (α et β)	60°C	Amorphe contraint	[5]
DSC	T_{g-u} ou α	PVDF (α et β)	60°C	Couche ordonnée à l'interface amorphe-cristal	[17]
Diélectrique	T_{g-u} ou α	P(VDF-co-TrFE) 70/30	10°C pour 10Hz	Phase amorphe contrainte	[13]
Diélectrique	α_c	P(VDF-co-TrFE) 70/30	50°C pour 10 Hz	Associé à la cristallisation secondaire	[13]
Diélectrique	α_c	P(VDF-co-TrFE) 75/25 P(VDF-co-TrFE) 65/35 P(VDF-co-TrFE) 50/50	10°C à 60°C selon la fréquence	Dynamique des chaînes dans les domaines amorphes restreints	[8]
Diélectrique	α_c ou α	PVDF	130°C pour 100kHz	Mouvements moléculaires dans les régions cristallines	[14]
Diélectrique	α_c	PVDF	20°C à 80°C selon la fréquence	Mouvements moléculaires dans les régions cristallines	[15]
Diélectrique	α_c	PVDF	25°C à 100°C selon la fréquence	Mouvements moléculaires à la surface des lamelles cristallines	[5]
DMA	T_{g-u}	P(VDF-co-TrFE) 70/30	20-30°C	Phase amorphe contraint	[13]
DMA	α_c	P(VDF-co-TrFE) 70/30	80°C	Associé à la cristallisation secondaire	[13]
DMA	T_{g-u} ou γ'	PVDF	50°C	Phase amorphe contrainte	[19]
DMA	α_c ou α	PVDF	100°C	Mouvements moléculaires dans les régions cristallines	[19]
DMA	T_{g-u}	PVDF	23°C	Phase amorphe contrainte	[20]
DMA	α_c	PVDF	100-110°C	Mobilité des chaînes au niveau des défauts de la phase cristalline	[20]
DMA	T_{g-u}	PVDF	54°C	Mobilité de la phase amorphe à proximité des lamelles cristallines	[21]

II. Impact de la phase amorphe sur les propriétés électroactives

II.1. Modèle dimensionnel

Dans les années 1980, un modèle dimensionnel a été développé pour expliquer l'origine des propriétés piézoélectriques dans les polymères, la phase amorphe étant considérée comme la principale responsable^{[22][23][24]}. Ce modèle repose sur l'idée que l'application d'une contrainte mécanique induit un changement de volume du polymère, entraînant ainsi une variation de densité des moments dipolaires ou de polarisation. Etant donné que la phase cristalline est moins sensible au changement de volume sous l'effet d'une contrainte, le modèle dimensionnel met l'accent sur la contribution prépondérante de la phase amorphe.

Wada et Hayakawa^[22] ont réalisé un modèle composite dans lequel des sphères présentant une polarisation spontanée P (correspondant aux lamelles cristallines entourées de phase amorphe orientée) sont incorporées dans une matrice non polaire (correspondant à la phase amorphe). Leur étude a démontré que l'effet dimensionnel contribue à 70% à la constante piézoélectrique e_{33} (qui se rapporte à la densité de charge générée par une contrainte mécanique appliquée le long de l'axe z). Les 30% restants sont attribués à la phase cristalline, à la phase amorphe orientée, ainsi qu'aux charges d'espace. Broadhurst et Davis^{[23][24]} ont soutenu que les changements d'épaisseur des films PVDF contribuent à 2/3 de l'activité piézoélectrique. Plus précisément, l'application d'une contrainte dans l'épaisseur du film augmenterait la densité de charges de surface, tandis que l'application d'une contrainte parallèle à l'épaisseur du film diminuerait la densité de charges surfacique (**Figure 4**). Le 1/3 restant serait attribué aux changements du moment dipolaire du film à épaisseur constante sous l'application d'une contrainte.

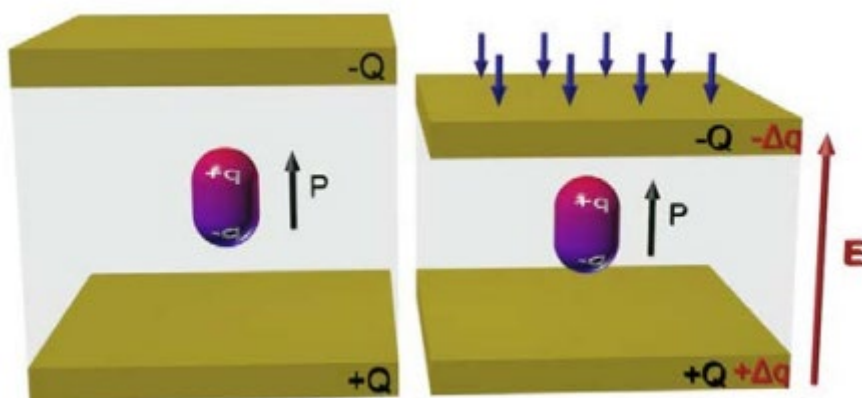


Figure 4. Cette figure représente un matériau semi-cristallin constitué d'un dipôle fixe entre deux électrodes. Le dipôle fixe représente les cristaux du polymère, tandis que le reste représente la phase amorphe du polymère. Le dipôle induit une charge de surface $-Q$ sur l'électrode supérieur et $+Q$ sur l'électrode inférieure. Lorsqu'une contrainte est appliquée (figure de droite), l'épaisseur du matériau diminue. La déformation, due à la phase amorphe, va entraîner une variation de la densité de charges à la surface des électrodes, entraînant ainsi la circulation d'un courant.^[25]

La variation d'épaisseur des films PVDF dépendrait fortement d'un facteur ν appelé coefficient de Poisson, qui correspond au rapport entre la contraction transversale relative et l'allongement longitudinal relatif d'un matériau. Tasaka et Miyata^[26] ont montré que le coefficient de Poisson contribuerait à 50% à l'effet piézoélectrique et aurait une plus grande influence que la constante d'électrostriction de la phase cristalline. Sussner^[27] a démontré que la dépendance en température des constantes piézoélectriques d'un polymère PVDF étiré peut être expliquée par son coefficient de Poisson, qui est également dépendant de la température. En effet, la chute soudaine du coefficient piézoélectrique e_{31} en-dessous de la température de transition vitreuse T_g serait liée à la chute du coefficient de Poisson. Le coefficient de Poisson passerait ainsi d'une valeur de 0,6 au-dessus de la T_g à une valeur de 0,2-0,3 en-dessous de la T_g . Lors du refroidissement, les chaînes macromoléculaires de la phase amorphe perdent de leur mobilité, rendant plus difficiles les variations d'épaisseur et entraînant une chute du coefficient piézoélectrique. Tanaka et al.^[28] ont confirmé le rôle du coefficient de Poisson en montrant que la diminution de la constante piézoélectrique avec l'augmentation de la pression était principalement due à la diminution du coefficient de

Poisson. Cette diminution est causée par l'augmentation du module d'élasticité isostatique de la phase amorphe qui est la capacité d'un matériau à résister à des changements de volume sous l'effet de la pression. Enfin, Furukawa et al.^[29] ont étudié les propriétés piézoélectriques de différents copolymères P(VDF-co-TrFE) et ont montré que les constantes piézoélectriques e_{33} et e_{31} augmentaient avec le coefficient de Poisson (**Figure 5**), indiquant ainsi que l'activité piézoélectrique provient principalement de changements dimensionnels macroscopiques alors que les dipôles moléculaires sont rigides.

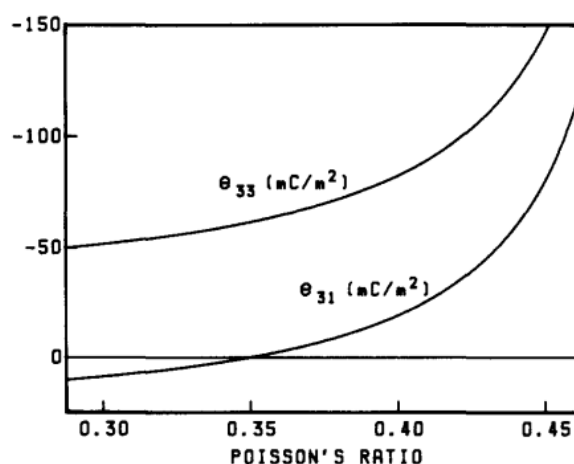


Figure 5. Evolution de la constante piézoélectrique e_{33} et e_{31} avec le coefficient de Poisson ν pour le copolymère P(VDF-co-TrFE) 65/35^[29].

II.2. Fraction de l'amorphe orientée

En résumé, l'origine de la réponse piézoélectrique du PVDF peut découler soit de sa phase cristalline, via un modèle d'électrostriction (comme discuté dans le chapitre précédent), soit de sa phase amorphe, à travers un modèle dimensionnel où la réponse provient du changement de densité des dipôles. Chacune de ces deux interprétations exclut la prise en compte soit de la partie amorphe ou bien de la partie cristalline. Cependant, un autre modèle appelé électrostriction modifiée a été proposé par Katsouras et al.^[25]. Dans ce cas, l'origine de l'effet piézoélectrique serait liée non seulement aux paramètres de maille de la phase cristalline, mais aussi au couplage entre la phase cristalline et la phase amorphe, mettant en avant le rôle d'une troisième composante dans la piézoélectricité, à savoir l'interphase entre le cristal et l'amorphe.

Dans les années 1980, Tashiro et al. ont estimé que le calcul des constantes piézoélectriques doit prendre en compte l'effet de couplage des phases amorphes et cristallines et pas seulement l'effet piézoélectrique provenant de la phase cristalline^[30]. Ils ont constaté que la contribution des régions cristallines à la piézoélectricité macroscopique est significative pour la constante d_{33} , mais négligeable pour la constante d_{31} , qui serait contrôlée par le couplage électrique et mécanique entre les régions cristallines et amorphes^[31]. Afin d'expliquer les propriétés piézoélectriques dynamiques et non linéaires observées, un modèle a été développé par Harnischefger et Jungnickel^[32] qui les attribue à des changements dans la polarisation locale à l'interphase entre les phases cristallines et amorphe dans le PVDF. Après les années 1990, il n'y a plus eu d'étude sur le lien entre la piézoélectricité des polymères et l'interface phase cristalline et phase amorphe. Les recherches se sont principalement concentrées sur le lien entre la piézoélectricité et la phase cristalline des polymères.

Cependant, à partir de 2016, Katsouras et al.^[25] ont réalisé des mesures de diffraction de rayons X *in situ* sous mesures piézoélectriques dynamiques sur des polymères P(VDF-co-TrFE) et ont constaté que l'effet piézoélectrique était dominé par le changement de paramètres de maille de la phase cristalline, mais ne pouvait être expliqué uniquement par la contribution électrostrictive de cette phase cristalline. Il serait plutôt dû à un couplage électromécanique entre les lamelles cristallines et les régions amorphes. La **Figure 6.a-b** présente l'évolution de la déformation en fonction du déplacement électrique D et de D^2 . Si la contribution électrostrictive provenait uniquement de la phase cristalline, l'évolution de la déformation en fonction de D devrait être une parabole sans hystérésis (ligne pointillée) (**Figure 6.a**) et cette évolution en fonction de D^2 devrait être une droite (ligne pointillée) (**Figure 6.b**). Les auteurs ont donc suggéré qu'une contribution supplémentaire devait intervenir et ils l'ont attribuée à l'interface cristal-amorphe. Ceci a conduit à la création d'un modèle d'électrostriction modifié. Ce modèle modifié semble ainsi mieux correspondre aux données expérimentales (ligne pleine) (**Figure 6.a-b**).

Avec ce modèle, le coefficient piézoélectrique d_{33} peut s'écrire :

$$d_{33} = d_{\text{coupling}} + 2Q_{33}\epsilon_r\epsilon_0Pr$$

où d_{coupling} est la contribution supplémentaire résultant du couplage interfacial cristal-amorphe et $2Q_{33}\epsilon_r\epsilon_0Pr$ est la contribution de l'électrostriction de la phase cristalline.

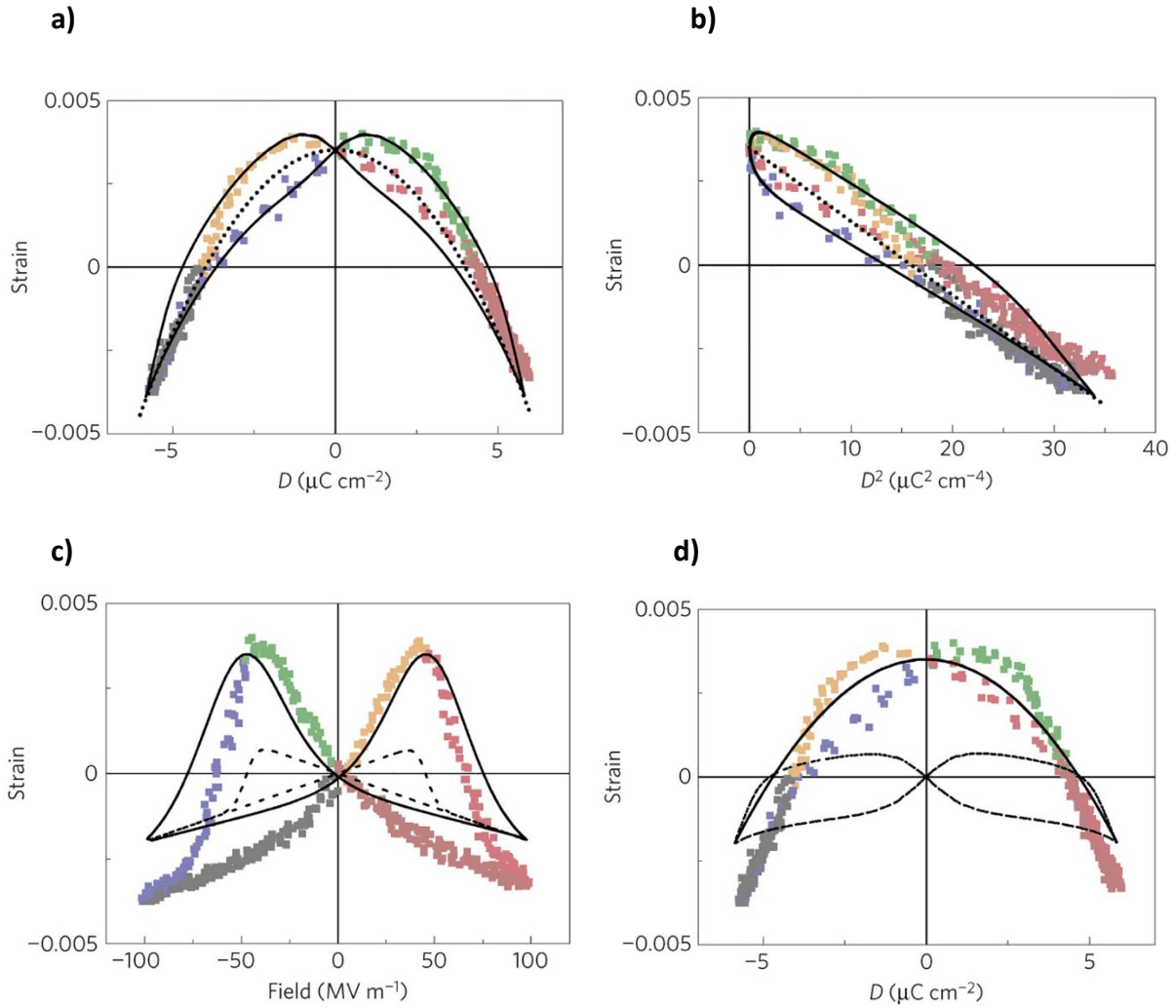


Figure 6. Les déformations expérimentales sont présentées en fonction du déplacement électrique (D) (a) et de D^2 (b). La ligne pointillée correspond à la contribution de l'électrostriction de la phase cristalline et la ligne pleine correspond à la contribution à la fois de l'électrostriction de la phase cristalline et de l'interphase cristal-amorphe. Les déformations expérimentales et les contributions du terme électrostrictif, $Q_{33}D^2$ (lignes pleines), et du terme de couplage $d_{\text{coupling}}E_p$ (lignes pointillées) sont présentées en fonction du champ électrique (c) et de D (d).^[25]

Les **figures 6.c-d** présentent les déformations en fonction du champ électrique E et de D . Ici, la déformation est dominée par l'électrostriction (lignes pleines), tandis que la contribution du couplage interfacial cristal-amorphe (lignes pointillées) devient de plus en plus importante avec l'augmentation du E , et introduit l'hystérésis observé expérimentalement. En résumé, cette étude montre que l'effet piézoélectrique est dominé par la réponse électrostrictive de la partie cristalline. Cependant, une contribution supplémentaire, correspondant au couplage entre les lamelles cristallines et l'amorphe environnant, doit être incluse pour décrire quantitativement la déformation pour toutes les valeurs du champ électrique.

Par la suite, en 2021, Lei Zhu et al.^[2] ont souligné l'importance de l'interface cristal-amorphe dans la piézoélectricité du PVDF. Ils ont travaillé sur un film PVDF biaxialement orienté (BOPVDF) et hautement polarisé (650 MV.m^{-1}) pour obtenir une phase cristalline β pure, éliminant ainsi la phase cristalline α (**Figure 7.a**). Le BOPVDF polarisé a présenté une polarisation spontanée (P_s) nettement supérieure, atteignant 140 mC/m^2 , par rapport au BOPVDF non polarisé qui a affiché une polarisation spontanée de 67 mC/m^2 sous un champ de polarisation de 300 MV.m^{-1} à 10 Hz (**Figure 7.b**). En se basant sur un modèle cristal-amorphe avec une cristallinité de $0,52$, la polarisation spontanée P_s pour les cristaux en phase β ($P_{s,\beta}$) a été estimée à 270 mC.m^{-2} (**Figure 7.c**). Cependant, la limite théorique de $P_{s,\beta}$ est de 188 mC/m^2 ce qui remet en question l'applicabilité du modèle biphasique^[33]. Pour expliquer cette polarisation spontanée $P_{s,\beta}$ très élevé, Lei Zhu et al. ont donc proposé un modèle triphasique comprenant la phase cristalline, la fraction amorphe isotrope (IAF) et la fraction amorphe orientée (OAF) reliant les phases cristallines et l'IAF (**Figure 7.d**). En supposant que la P_s maximum pour l'OAF ($P_{s,OAF}$) soit $P_{s,\beta}$, le contenu de l'OAF (f_{OAF}) pourrait être calculé à partir de l'équation suivante :

$$P_{s, \text{film}} = P_{s,\beta} f_{\beta} + P_{s,OAF} f_{OAF} \leq P_{s,\beta} (f_{\beta} + f_{OAF})$$

où f a été mesuré à $0,52$ et f_{OAF} est calculé à $0,25$. Avec ce modèle, la polarisation spontanée $P_{s,\beta}$ serait de 183 mC.m^{-2} , ce qui est plus en adéquation avec la limite théorique du $P_{s,\beta}$. Cela montre que la valeur élevée de la polarisation spontanée $P_{s,\beta}$ du modèle biphasique n'est pas possible, et que c'est le modèle triphasique qui devrait être pris en compte. Avec ce modèle, ils ont ainsi démontré qu'une quantité importante (au moins $0,25$) d'une fraction amorphe

orientée (OAF) doit être présente entre ces deux phases. Le BOPVDF hautement polarisé a notamment affiché un d_{33} élevée de $-62,5 \text{ pC.N}^{-1}$. Pour expliquer la piézoélectricité élevée du BOPVDF hautement polarisé, Lei Zhu et al. ont proposé un mécanisme prenant en compte l'OAF (**Figure 7.e**). Comme le film PVDF a été orienté biaxialement, une partie importante des chaînes amorphes ne forme pas de plis de chaîne. Comme les cristaux de PVDF en phase β sont fortement polarisés vers le haut, l'OAF adjacent aux interfaces cristal-amorphe doit également conserver son moment dipolaire vers le haut. Lorsque l'on passe de l'OAF à l'IAF (phase amorphe isotrope), les dipôles sont progressivement disposés de manière aléatoire. De plus, lorsqu'une contrainte dynamique est appliquée, davantage de dipôles dans l'OAF mobile s'orientent vers le haut, entraînant une augmentation de la polarisation. A leur tour, les dipôles alignés dans l'OAF provoqueraient une répulsion électrostatique dans le plan du film, augmentant l'écart entre les cristaux. En résumé, c'est l'OAF très mobile qui permettrait d'obtenir des performances piézoélectriques élevées et donc un d_{33} très élevé (en valeur absolue) pour le BOPVDF obtenu.

Ainsi, selon le modèle dimensionnel, il apparaît que la région amorphe peut revêtir un rôle essentiel dans le comportement piézoélectrique du PVDF, car la phase amorphe se déforme plus facilement que les cristaux rigides. De plus, une quantité significative de fraction amorphe orientée (OAF) localisée à l'interface entre le cristal et l'amorphe semble contribuer à un coefficient piézoélectrique d_{33} élevé. Par conséquent, il semble que la phase amorphe joue un rôle tout aussi crucial que la phase cristalline sur les propriétés piézoélectriques des polymères semi-cristallins.

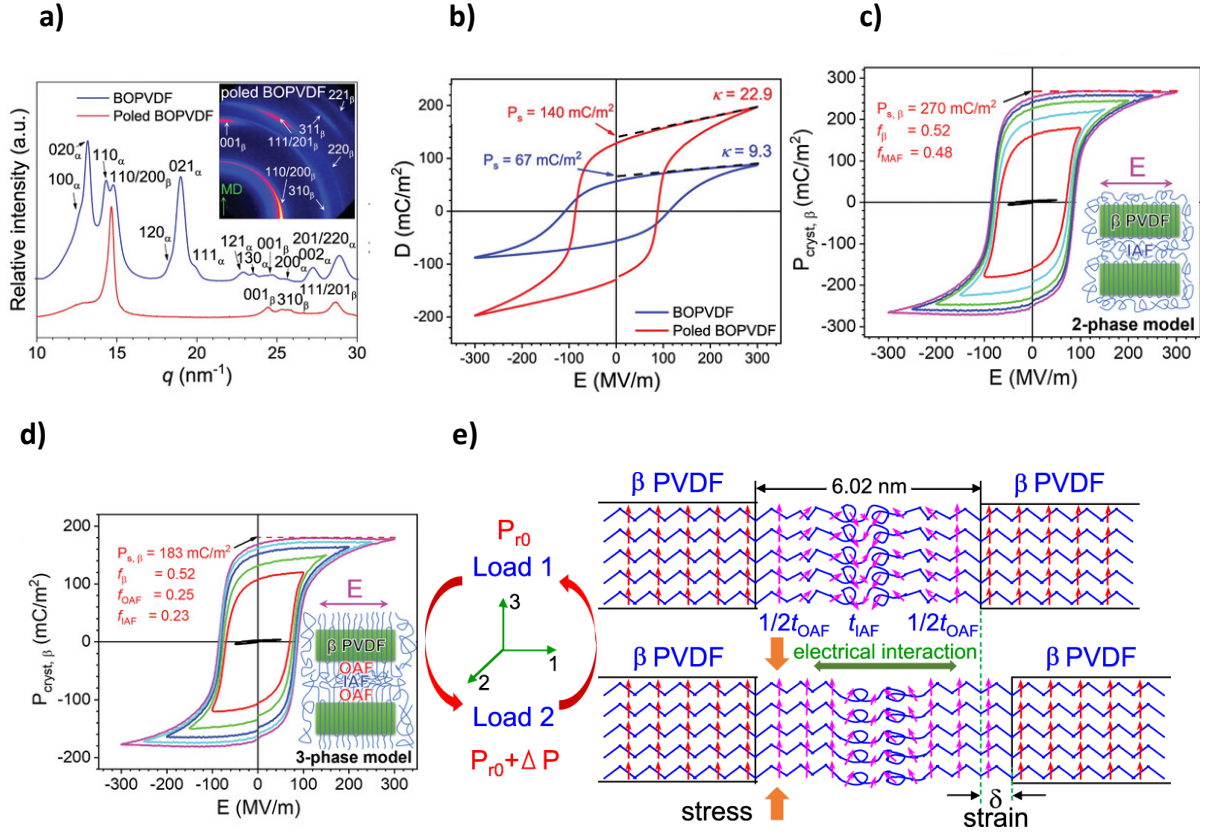


Figure 7. (a) Profil intégré WAXD pour les films BOPVDF non polarisés et polarisés à température ambiante. (b) Cycles D-E pour les films BOPVDF non polarisés et polarisés à 300 MV/m. Cycles P-E pour (c) les modèles biphasés et (d) les modèles triphasés. (e) Représentation schématique de l'effet piézoélectrique direct induit sous contrainte.^[2]

II.3. Cristaux secondaires dans la phase amorphe

Dans la phase amorphe du PVDF ou du P(VDF-co-TrFE), il peut y avoir la présence de cristaux secondaires. Ces cristaux secondaires peuvent avoir un impact considérable sur les propriétés piézoélectriques du polymère, notamment lorsqu'ils se trouvent dans la fraction amorphe orientée, et qu'ils présentent des caractéristiques de type relaxeurs. L'objectif de cette section est donc d'examiner en premier lieu le mécanisme de formation des cristaux secondaires, puis d'étudier les cristaux secondaires de type relaxeurs présents dans la fraction amorphe orientée.

II.3.1. Mécanisme de formation des cristaux secondaires

Des recherches antérieures ont démontré que le recuit ou le stockage à température affectait les propriétés mécaniques du PVDF, cet effet étant souvent associé à la formation de cristaux secondaires^[20]. Neidhöfer et al. ont observé pour le PVDF (quelle que soit sa phase cristalline), après un recuit à une température donnée (T_x), l'apparition d'un petit pic endothermique sur les thermogrammes DSC à une température plus élevée $T_x + \Delta T$ (**Figure 8.a-b**)^[34]. La valeur de ΔT augmentait proportionnellement avec la durée du recuit à une température fixe (**Figure 8.b**). De plus, ce pic endothermique disparaît lors d'un deuxième passage (**Figure 8.a**). Ce phénomène a été attribué à une cristallisation secondaire, où de petites régions ordonnées se forment dans la phase amorphe. Les auteurs suggèrent que les segments de chaîne impliqués dans ces structures proviendraient probablement de régions amorphes contraintes près des cristaux primaires, telles que les bouts de chaînes, les chaînes de liaison et les boucles. Le taux de cristallinité associé serait estimé à quelques pour cent.

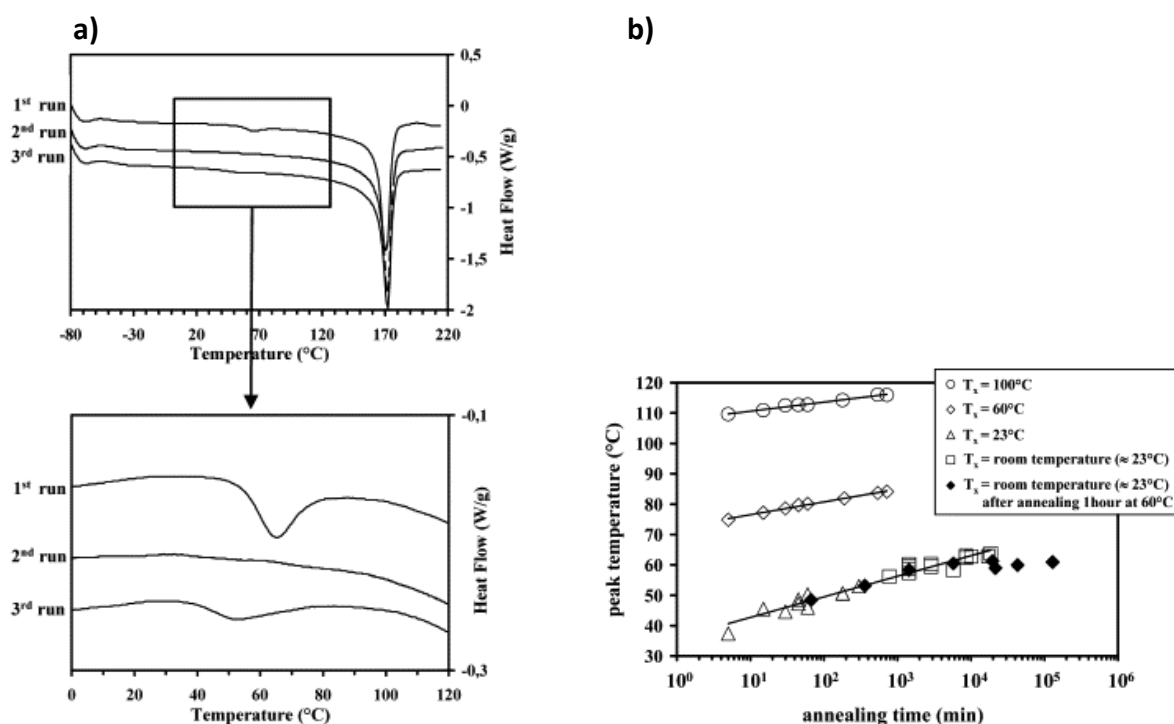


Figure 8. (a) Thermogrammes DSC du PVDF sous forme α . La première rampe est immédiatement suivie d'une deuxième rampe, tandis qu'un recuit à température ambiante pendant 5h00 a lieu avant la troisième rampe. **(b)** Evolution du pic de fusion des cristaux secondaires (T_m^{low}) en fonction du temps de recuit (t_x) pour le PVDF sous forme α pour différentes températures de recuit T_x ^[34].

Marega et al.^[35] ont émis l'hypothèse que ces cristaux secondaires dans le PVDF, se présenteraient sous forme de lamelles plus fines que les lamelles des cristaux principaux, et que leur épaisseur augmenterait avec le temps de recuit. Cependant, la présence élevée de défauts de chaînes pourrait empêcher l'épaississement lamellaire, et entraînerait la cristallisation de fines lamelles. Toutefois, en raison de la faible teneur en cristaux secondaires, leur structure demeure difficile à caractériser.

Marand et al.^{[16][36][37]} ont étudié la cristallisation secondaire dans des polymères tels le polyéther éther cétone (PEEK), le polycarbonate et les copolymères éthylène/octène, la considérant comme un processus de réticulation thermoréversible. La taille des nœuds de réticulation augmenterait avec le temps de cristallisation et la température de recuit, ce qui expliquerait pourquoi l'enthalpie de fusion ΔH_m^{low} augmente avec le temps et la température de recuit (t_x) (**Figure 9**). De plus, la stabilité de ces nœuds augmenterait avec la diminution de la température de cristallisation. En effet, la cristallisation secondaire à des températures plus élevées produirait rapidement de gros cristaux qui présenteraient peu de stabilité, tandis qu'une cristallisation secondaire à des températures plus basses conduirait à la formation de petits cristaux qui auraient une plus grande stabilité.

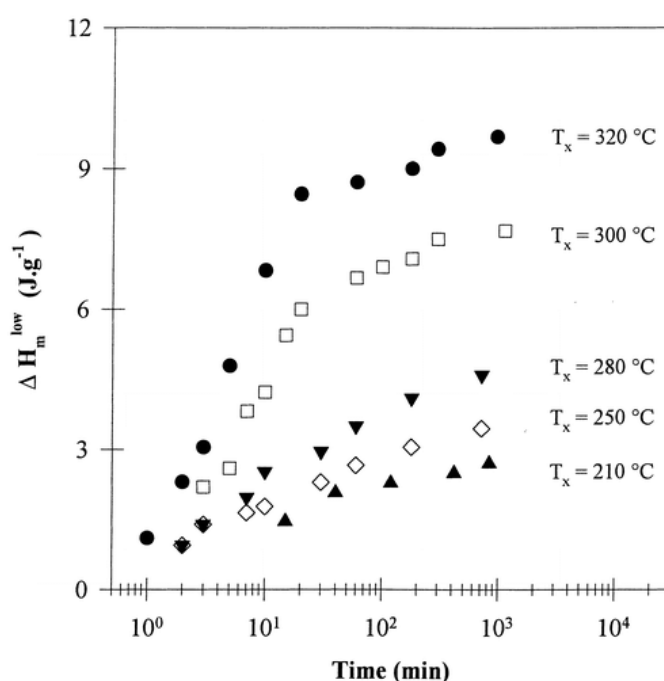


Figure 9. Evolution en fonction du temps de l'enthalpie de fusion des cristaux secondaires pour le PEEK pour différentes températures de recuit T_x ^[16].

II.3.2. Cristaux secondaires de type relaxeur dans la fraction amorphe orientée

Récemment, Lei Zhu et al.^[38] ont démontré que la présence de cristaux secondaires de type relaxeur dans la fraction amorphe orientée (SC_{OAF}) pouvait considérablement améliorer les performances piézoélectriques des polymères. Leur étude portant sur un copolymère P(VDF-co-TrFE) 55/45 à 55°C a révélé une valeur du coefficient piézoélectrique inverse élevée d_{31} de 77 pm/V (**Figure 10.a**), grâce à la forte polarisabilité des dipôles et des nanodomains ferroélectriques dans les SC_{OAF} . Pour obtenir ces résultats, les films P(VDF-co-TrFE) 55/45 ont été trempés, étirés, puis recuits à 130°C afin d'induire une structure cristalline à chaîne étendue (ECC). Par la suite, ces films ont été polarisés à 100 MV.m⁻¹ pour générer des SC_{OAF} . Les auteurs ont montré que l'étape de recuit est essentielle pour obtenir un d_{31} élevé, car elle entraînerait la formation de lamelles cristallines plus longues, augmentant ainsi la fraction amorphe orientée (OAF), et permettant la formation de SC_{OAF} lors de la polarisation électrique (**Figure 10.b-c**).

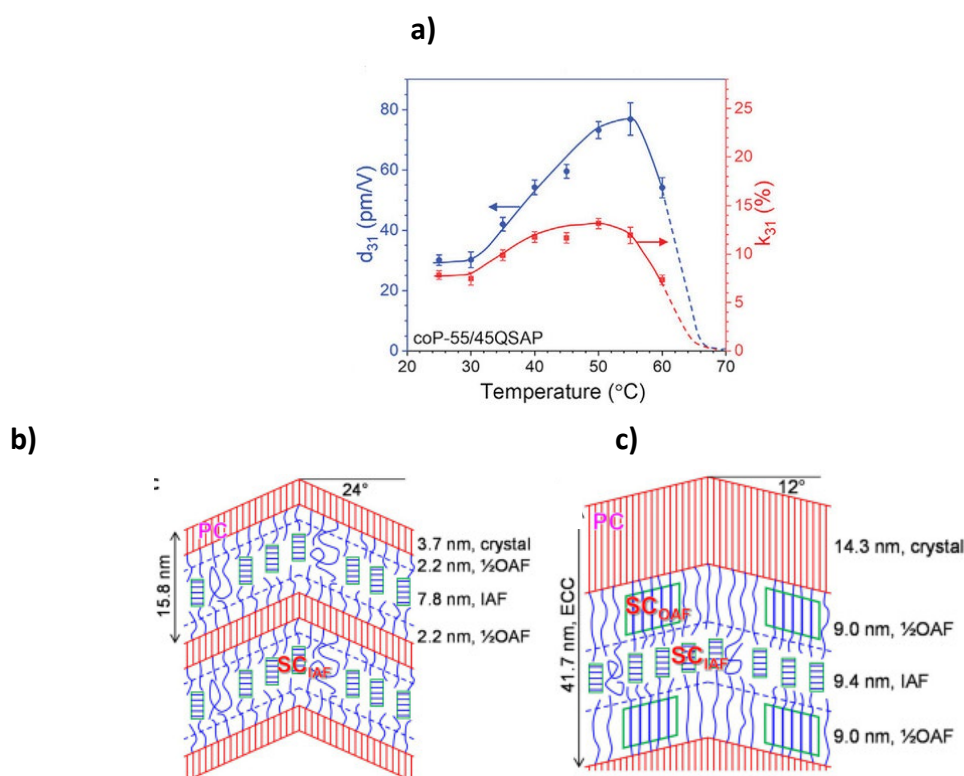


Figure 10. (a) Propriété piézoélectrique dépendant de la température pour le copolymère P(VDF-co-TrFE) 55/45 QSAP (trempé, étiré, recuit à 130°C, polarisé). Représentation schématique de la structure semi-cristalline des films (b) P(VDF-co-TrFE) 55/45 QSP (trempé, étiré, polarisé) et (c) P(VDF-co-TrFE) 55/45 QSAP (trempé, étiré, recuit à 130°C, polarisé) ^[38].

Lei Zhu et al.^[39] ont également examiné l'impact de la mobilité dipolaire dans les SC_{OAF} sur la piézoélectricité des polymères étudiés. Ils ont travaillé sur un échantillon de P(VDF-co-TrFE) 52/48 soumis à un processus de pressage à chaud, trempe, étirage, recuit et polarisation (coP-52/48QSAP), ainsi qu'un autre échantillon ayant subi l'ensemble des étapes précédentes et un étirement uniaxial et une polarisation supplémentaire (cop-52/48QSAPSP). En comparant les performances des deux échantillons, les auteurs ont observé que le copolymère cop-52/48QSAPSP présentait des performances piézoélectriques nettement inférieures. Une étude de spectroscopie diélectrique à large bande a révélé une mobilité dipolaire réduite dans les SC_{OAF} du film coP-52/48QSAPSP causée par cet étirement et cette polarisation supplémentaire.

Il a été observé précédemment que pour faciliter la formation de SC_{OAF} dans les copolymères P(VDF-co-TrFE), un recuit au-dessus de la transition de Curie était nécessaire pour augmenter la fraction d'amorphe orientée (OAF). Cependant, la température de Curie du PVDF se situe au-dessus de la température de fusion, ce qui rend difficile l'obtention des SC_{OAF} dans le PVDF. Toutefois, une découverte significative a été faite par Rui et al. concernant l'utilisation de la sonification à haute puissance comme moyen efficace de générer des SC et des OAF mobile dans le film PVDF^[40]. Un film PVDF étiré uniaxialement, polarisé puis soumis aux ultrasons présentait un d_{31} de $50,2 \pm 1,7$ pm.V⁻¹ à température ambiante, contre $28,5 \pm 0,7$ pm.V⁻¹ pour le PVDF étiré et polarisé sans ultrasons (**Figure 11.a**). Les auteurs attribuent cette augmentation significative de la piézoélectricité à la présence de cristaux secondaires de type relaxeur dans la fraction amorphe orientée, qui se seraient dissociés des cristaux primaires sous l'effet des ultrasons. Cette hypothèse est soutenue par des études de calorimétrie différentielle à balayage, où l'augmentation de l'enthalpie du pic de fusion associée aux cristaux secondaires (T_m^{SC}) a été observée avec l'augmentation du temps d'ultrasonification (**Figure 11.b**). De plus, des analyses de spectroscopie diélectrique à large bande ont révélé une augmentation de la constante diélectrique en fonction du temps d'ultrasonification (**Figure 11.c**), indiquant ainsi une augmentation de la concentration et/ou de la mobilité des dipôles dans la phase amorphe et dans les SC induits par la sonification.

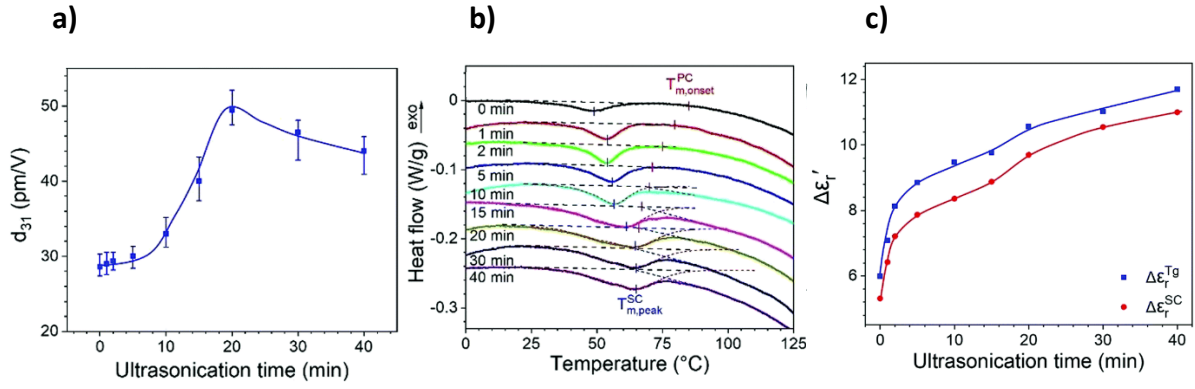


Figure 11. (a) Coefficient piézoélectrique d_{31} , (b) thermogrammes DSC et (c) constante diélectrique ϵ'_r déconvolué en $\Delta\epsilon_r^{Tg}$ et $\Delta\epsilon_r^{SC}$ en fonction du temps d'ultrasonification^[40].

III. Conclusions

En résumé, les analyses DSC, DMA et SDD permettent d'observer différentes relaxations et de mieux sonder la mobilité de la phase amorphe du PVDF ou du P(VDF-co-TrFE). La phase amorphe joue un rôle déterminant dans les changements dimensionnels macroscopiques, influençant ainsi l'activité piézoélectrique des copolymères P(VDF-co-TrFE). Des études récentes ont également souligné l'importance de l'interphase cristal-amorphe et de la fraction amorphe orientée (OAF) pour obtenir des propriétés piézoélectriques élevées. De plus, la formation de cristaux secondaires dans la phase amorphe des polymères piézoélectriques a été observée. Ces résultats montrent que la présence de cristaux secondaires dans la fraction amorphe orientée peut considérablement améliorer les performances piézoélectriques. Ces observations mettent en évidence la nécessité d'une meilleure compréhension et d'une étude approfondie de la phase amorphe et des cristaux secondaires pour optimiser les performances piézoélectriques des polymères.

Références

- (1) Zhang, L.; Li, S.; Zhu, Z.; Rui, G.; Du, B.; Chen, D.; Huang, Y.; Zhu, L. Recent Progress on Structure Manipulation of Poly(Vinylidene Fluoride)-Based Ferroelectric Polymers for Enhanced Piezoelectricity and Applications. *Adv. Funct. Mater.* **2023**, *33* (38), 2301302. <https://doi.org/10.1002/adfm.202301302>.
- (2) Huang, Y.; Rui, G.; Li, Q.; Allahyarov, E.; Li, R.; Fukuto, M.; Zhong, G.-J.; Xu, J.-Z.; Li, Z.-M.; Taylor, P. L.; Zhu, L. Enhanced Piezoelectricity from Highly Polarizable Oriented Amorphous Fractions in Biaxially Oriented Poly(Vinylidene Fluoride) with Pure β Crystals. *Nat. Commun.* **2021**, *12* (1), 675. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-20662-7>.
- (3) Teyssèdre, G.; Lacabanne, C. Study of the Thermal and Dielectric Behavior of P(VDF-TrFE) Copolymers in Relation with Their Electroactive Properties. *Ferroelectrics* **1995**, *171* (1), 125–144. <https://doi.org/10.1080/00150199508018427>.
- (4) Leonard, C.; Halary, J. L.; Monnerie, L.; Micheron, F. DSC Studies on the Transitions in Poly(Vinylidenefluoride) and Some Related Copolymers. *Polym. Bull.* **1984**, *11* (2). <https://doi.org/10.1007/BF00258030>.
- (5) Teyssèdre, G.; Bernes, A.; Lacabanne, C. Influence of the Crystalline Phase on the Molecular Mobility of PVDF. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1993**, *31* (13), 2027–2034. <https://doi.org/10.1002/polb.1993.090311316>.
- (6) Boyer, R. F. Tg/Tm for Unsubstituted Polymers. *Br. Polym. J.* **1982**, *14* (4), 163–172. <https://doi.org/10.1002/pi.4980140407>.
- (7) Baltá Calleja, F. J.; Arche, A. G.; Ezquerro, T. A.; Cruz, C. S.; Batallán, F.; Frick, B.; Cabarcos, E. L. Structure and Properties of Ferroelectric Copolymers of Poly(Vinylidene Fluoride). In *Structure in Polymers with Special Properties*; Zachmann, H.-G., Ed.; Advances in Polymer Science; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1993; Vol. 108, pp 1–48. https://doi.org/10.1007/3-540-56579-5_1.
- (8) Pipertzis, A.; Asadi, K.; Floudas, G. P(VDF-TrFE) Copolymer Dynamics as a Function of Temperature and Pressure in the Vicinity of the Curie Transition. *Macromolecules* **2022**, *55* (7), 2746–2757. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.2c00280>.
- (9) McBrierty, V. J.; Douglass, D. C.; Weber, T. A. Nuclear Magnetic Relaxation and Molecular Motion in Poly(Vinylidene Fluoride). *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1976**, *14* (7), 1271–1286. <https://doi.org/10.1002/pol.1976.180140711>.
- (10) Koizumi, N.; Haikawa, N.; Habuka, H. Dielectric Behavior and Ferroelectric Transition of Copolymers of Vinylidene Fluoride and Trifluoroethylene. *Ferroelectrics* **1984**, *57* (1), 99–119. <https://doi.org/10.1080/00150198408012756>.
- (11) Sencadas, V.; Lanceros-Méndez, S.; Sabater I Serra, R.; Andrio Balado, A.; Gómez Ribelles, J. L. Relaxation Dynamics of Poly(Vinylidene Fluoride) Studied by Dynamical Mechanical Measurements and Dielectric Spectroscopy. *Eur. Phys. J. E* **2012**, *35* (5), 41. <https://doi.org/10.1140/epje/i2012-12041-x>.
- (12) Teyssèdre, G.; Bernès, A.; Lacabanne, C. Investigation of Dielectric Relaxations Associated with the Glass Transition of Vinylidene Fluoride and Trifluoroethylene Copolymers by Thermally Stimulated Current. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1995**, *33* (17), 2419–2428. <https://doi.org/10.1002/polb.1995.090331713>.
- (13) Roggero, A.; Dantras, E.; Lacabanne, C. Poling Influence on the Mechanical Properties and Molecular Mobility of Highly Piezoelectric P(VDF-TrFE) Copolymer. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2017**, *55* (18), 1414–1422. <https://doi.org/10.1002/polb.24396>.

- (14) Yano, S. Dielectric Relaxation and Molecular Motion in Poly(Vinylidene Fluoride). *J. Polym. Sci. Part -2 Polym. Phys.* **1970**, *8* (7), 1057–1072. <https://doi.org/10.1002/pol.1970.160080704>.
- (15) Sasabe, H.; Saito, S.; Asahina, M.; Kakutani, H. Dielectric Relaxations in Poly(Vinylidene Fluoride). *J. Polym. Sci. Part -2 Polym. Phys.* **1969**, *7* (8), 1405–1414. <https://doi.org/10.1002/pol.1969.160070810>.
- (16) Marand, H.; Alizadeh, A.; Farmer, R.; Desai, R.; Velikov, V. Influence of Structural and Topological Constraints on the Crystallization and Melting Behavior of Polymers. 2. Poly(Arylene Ether Ether Ketone). *Macromolecules* **2000**, *33* (9), 3392–3403. <https://doi.org/10.1021/ma9913562>.
- (17) Teyssedre, G.; Grimaud, M.; Bernes, A.; Martinez, J. J.; Lacabanne, C. α -Relaxation/Retardation Mode in Semicrystalline Polymers with Flexible Chains. *Polymer* **1994**, *35* (20), 4397–4403. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(94\)90098-1](https://doi.org/10.1016/0032-3861(94)90098-1).
- (18) Samet, M.; Levchenko, V.; Boiteux, G.; Seytre, G.; Kallel, A.; Serghei, A. Electrode Polarization vs. Maxwell-Wagner-Sillars Interfacial Polarization in Dielectric Spectra of Materials: Characteristic Frequencies and Scaling Laws. *J. Chem. Phys.* **2015**, *142* (19), 194703. <https://doi.org/10.1063/1.4919877>.
- (19) Linares, A.; Acosta, J. L. Tensile and Dynamic Mechanical Behaviour of Polymer Blends Based on PVDF. *Eur. Polym. J.* **1997**, *33* (4), 467–473. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(96\)00182-6](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(96)00182-6).
- (20) Castagnet, S.; Deburck, Y. Relative Influence of Microstructure and Macroscopic Triaxiality on Cavitation Damage in a Semi-Crystalline Polymer. *Mater. Sci. Eng. A* **2007**, *448* (1–2), 56–66. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.11.100>.
- (21) El Mohajir, B.-E.; Heymans, N. Changes in Structural and Mechanical Behaviour of PVDF with Processing and Thermomechanical Treatments. 1. Change in Structure. *Polymer* **2001**, *42* (13), 5661–5667. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00064-7](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00064-7).
- (22) Wada, Y.; Hayakawa, R. A Model Theory of Piezo- and Pyroelectricity of Poly(Vinylidene Fluoride) Electret. *Ferroelectrics* **1981**, *32* (1), 115–118. <https://doi.org/10.1080/00150198108238681>.
- (23) Broadhurst, M. G.; Davis, G. T. Physical Basis for Piezoelectricity in PVDF. *Ferroelectrics* **1984**, *60* (1), 3–13. <https://doi.org/10.1080/00150198408017504>.
- (24) Broadhurst, M. G.; Davis, G. T.; McKinney, J. E.; Collins, R. E. Piezoelectricity and Pyroelectricity in Polyvinylidene Fluoride—A Model. *J. Appl. Phys.* **1978**, *49* (10), 4992–4997. <https://doi.org/10.1063/1.324445>.
- (25) Katsouras, I.; Asadi, K.; Li, M.; Van Driel, T. B.; Kjær, K. S.; Zhao, D.; Lenz, T.; Gu, Y.; Blom, P. W. M.; Damjanovic, D.; Nielsen, M. M.; De Leeuw, D. M. The Negative Piezoelectric Effect of the Ferroelectric Polymer Poly(Vinylidene Fluoride). *Nat. Mater.* **2016**, *15* (1), 78–84. <https://doi.org/10.1038/nmat4423>.
- (26) Tasaka, S.; Miyata, S. The Origin of Piezoelectricity in Poly(Vinylidene Fluoride). *Ferroelectrics* **1981**, *32* (1), 17–23. <https://doi.org/10.1080/00150198108238668>.
- (27) Sussner, H. Physical Interpretation of the Anisotropy and Temperature Dependence of the Piezoelectric Constant of Polyvinylidene Fluoride. *Phys. Lett. A* **1976**, *58* (6), 426–428. [https://doi.org/10.1016/0375-9601\(76\)90687-3](https://doi.org/10.1016/0375-9601(76)90687-3).
- (28) Tanaka, H.; Takayama, K.; Taki, S.; Takemura, T. Piezoelectricity of Poly (Vinylidene Fluoride) under High Pressure. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1982**, *21* (11A), L715. <https://doi.org/10.1143/JJAP.21.L715>.

- (29) Furukawa, T.; Wen, J. X.; Suzuki, K.; Takashina, Y.; Date, M. Piezoelectricity and Pyroelectricity in Vinylidene Fluoride/Trifluoroethylene Copolymers. *J. Appl. Phys.* **1984**, *56* (3), 829–834. <https://doi.org/10.1063/1.334016>.
- (30) Tashiro, K.; Tadokoro, H. Estimating the Limiting Values of the Macroscopic Piezoelectric Constants of Poly(Vinylidene Fluoride) Form I. *Macromolecules* **1983**, *16* (6), 961–965. <https://doi.org/10.1021/ma00240a026>.
- (31) Tashiro, K.; Kobayashi, M.; Tadokoro, H.; Fukada, E. Calculation of Elastic and Piezoelectric Constants of Polymer Crystals by a Point Charge Model: Application to Poly(Vinylidene Fluoride) Form I. *Macromolecules* **1980**, *13* (3), 691–698. <https://doi.org/10.1021/ma60075a040>.
- (32) Harnischfeger, P.; Jungnickel, B.-J. Features and Origin of the Dynamic and the Nonlinear Piezoelectricity in Poly (Vinylidene Fluoride). *Ferroelectrics* **1990**, *109* (1), 279–284. <https://doi.org/10.1080/00150199008211426>.
- (33) Nakhmanson, S. M.; Nardelli, M. B.; Bernholc, J. Collective Polarization Effects in β - Polyvinylidene Fluoride and Its Copolymers with Tri- and Tetrafluoroethylene. *Phys. Rev. B* **2005**, *72* (11), 115210. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.115210>.
- (34) Neidhöfer, M.; Beaume, F.; Ibos, L.; Bernès, A.; Lacabanne, C. Structural Evolution of PVDF during Storage or Annealing. *Polymer* **2004**, *45* (5), 1679–1688. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2003.12.066>.
- (35) Marega, C.; Marigo, A. Influence of Annealing and Chain Defects on the Melting Behaviour of Poly(Vinylidene Fluoride). *Eur. Polym. J.* **2003**, *39* (8), 1713–1720. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(03\)00062-4](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(03)00062-4).
- (36) Alizadeh, A.; Richardson, L.; Xu, J.; McCartney, S.; Marand, H.; Cheung, Y. W.; Chum, S. Influence of Structural and Topological Constraints on the Crystallization and Melting Behavior of Polymers. 1. Ethylene/1-Octene Copolymers. *Macromolecules* **1999**, *32* (19), 6221–6235. <https://doi.org/10.1021/ma990669u>.
- (37) Alizadeh, A.; Sohn, S.; Quinn, J.; Marand, H.; Shank, L. C.; Iler, H. D. Influence of Structural and Topological Constraints on the Crystallization and Melting Behavior of Polymers: 3. Bisphenol A Polycarbonate. *Macromolecules* **2001**, *34* (12), 4066–4078. <https://doi.org/10.1021/ma001417s>.
- (38) Zhu, Z.; Rui, G.; Li, Q.; Allahyarov, E.; Li, R.; Soulestin, T.; Domingues Dos Santos, F.; He, H.; Taylor, P. L.; Zhu, L. Electrostriction-Enhanced Giant Piezoelectricity via Relaxor-like Secondary Crystals in Extended-Chain Ferroelectric Polymers. *Matter* **2021**, *4* (11), 3696–3709. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2021.09.008>.
- (39) Zhu, Z.; Rui, G.; Li, R.; He, H.; Zhu, L. Effect of Dipole Mobility in Secondary Crystals on Piezoelectricity of a Poly(Vinylidene Fluoride- Co -Trifluoroethylene) 52/48 Mol % Random Copolymer with an Extended-Chain Crystal Structure. *Macromolecules* **2021**, *54* (21), 9879–9887. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.1c01655>.
- (40) Rui, G.; Allahyarov, E.; Li, R.; Taylor, P. L.; Zhu, L. Hard-to-Soft Transition-Enhanced Piezoelectricity in Poly(Vinylidene Fluoride) via Relaxor-like Secondary Crystals Activated by High-Power Ultrasonication. *Mater. Horiz.* **2022**, *9* (7), 1992–1998. <https://doi.org/10.1039/D2MH00442A>.

Partie 2: Analysis of secondary crystals in P(VDF-co-TrFE) and their impact on the copolymer dielectric and mechanical properties

I. Introduction

Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) and its copolymer with trifluoroethylene P(VDF-co-TrFE) have garnered significant attention over the past fifty years due to their unique combination of ferroelectric and piezoelectric properties^[1]. The latter, coupled with ductile characteristics, makes them promising candidates for applications in sensors, actuators^[2], and in the field of energy harvesting^{[3][4]}. P(VDF-co-TrFE) offers an advantage over PVDF due to the direct presence of the most polar crystal phase (the β phase), where chains are in all-trans conformations, without the need for specific solvent treatments or mechanical stretching^[5].

Previous researches have established that annealing or storage at room temperature affects the mechanical properties of PVDF, often correlated to the formation of secondary crystals. Castagnet and Deburck, thanks to differential scanning calorimetry (DSC) and dynamic mechanical analysis (DMA) experiments, have corroborated that the formation of secondary crystals leads to a decrease in the mobility of the amorphous fraction^[6].

Marand et al. have been pioneers in investigating secondary crystallization and its structural evolution across a variety of polymers, including ethylene/octene copolymers, polyether ether ketone (PEEK) and polycarbonate^{[7][8][9]}. These secondary crystals were described as small clusters of neighboring chain segments organized into micellar structures within the amorphous phase and their crystallinity was estimated to be a few percent. On DSC thermograms, the melting of these crystals is indicated by a small endothermic peak known as the low melt temperature, T_m^{low} , occurring after annealing at a temperature T_x and observed at a higher temperature where $T_x + \Delta T = T_m^{\text{low}}$. Furthermore, the ΔH_m^{low} of endothermic peak T_m^{low} increases with both the annealing time t_x and the annealing temperature T_x ^[8].

Marega and Marigo have then investigated these secondary crystals in PVDF through DSC, wide angle X-ray scattering (WAXS) and small angle X-ray Scattering (SAXS) experiments^[10]. The analysis data have suggested that the low-temperature endotherm T_m^{low} was attributed to the melting of a population of thin lamellae, whose thickness increased

during annealing. Neidhofer et al. have also investigated secondary crystals in PVDF and proposed a mechanism of secondary crystallization similar to that described by Marand et al.^[11]. They have particularly suggested that these secondary crystals grew independently of the crystalline form. However, Teyssedre et al. have attributed this endothermic peak to the formation of an “ordered layer” at the amorphous-crystal interfaces, characterized by a very slow formation kinetics^{[12][13]}.

The works previously described concern the investigation of secondary crystals in PVDF. More recently, the copolymers P(VDF-co-TrFE) were studied and the authors have demonstrated that the presence of the secondary crystals could exert a significant influence on the piezoelectric properties. Indeed, Lei Zhu et al.^[14] have conducted a comparative analysis between a film of P(VDF-co-TrFE) 52/58 QSAP, featuring secondary crystals in both isotropic and oriented amorphous fractions, and a film of P(VDF-co-TrFE) 52/58 QSP, which contained secondary crystals exclusively in the isotropic amorphous fraction. The results have revealed that the P(VDF-co-TrFE) 52/48 QSAP film demonstrated a piezoelectric coefficient d_{31} of 57.6 pm/V, significantly higher than the d_{31} value of 12.0 pm/V observed for the P(VDF-co-TrFE) 52/48 QSP film. This difference was attributed to the secondary crystals present in the oriented amorphous fraction of the QSAP film, which possess a high relaxor-type dipole mobility. Later, Rui et al. have demonstrated that a 50/50 copolymer, featuring secondary crystals in the oriented amorphous fraction generated through ultrasonication (which broke the surface layers of crystalline lamellae) exhibited a piezoelectric coefficient d_{31} of 50 pm/V. In comparison, copolymers not subjected to ultrasonication, and thus lacking secondary crystals, showed a piezoelectric coefficient d_{31} of 25 pm/V at room temperature^[15].

Nevertheless, the formation of secondary crystals in P(VDF-co-TrFE) copolymers during storage at room temperature or annealing is still unclear and its impact on dielectric and mechanical properties is poorly documented. Furthermore, the type of secondary crystals, whether they are in micellar or lamellar form, and the location of these secondary crystals within the amorphous phase remain a topic of debate in the literature.

In this context, the present study is focused on the understanding of secondary crystals formation in P(VDF-co-TrFE) after various annealing time and temperature, and their impact on the dielectric and mechanical properties. Two different copolymers were used (VDF/TrFE

molar ratio of 80/20 and 55/45) to carry out a comparative study. The aim was to assess the influence of the copolymer molar ratio on the secondary crystals. DSC analyses were initially conducted on the copolymers, varying the annealing time and temperature. Subsequently, dynamic dielectric spectroscopy (DDS) and uniaxial stretching test were performed on these copolymers to observe the impact of secondary crystals on their dielectric and mechanical properties.

II. Experimental section

Materials and film preparation

P(VDF-co-TrFE) 80/20 mol% and P(VDF-co-TrFE) 55/45 mol% polymer powders were supplied by Piezotech (Arkema). Tests were conducted on 700 μm thick films obtained by compression molding. These films underwent hot pressing at 240°C under a progressively increasing pressure, reaching up to 50 bars for 10 minutes, followed by rapid cooling.

Differential scanning calorimetry (DSC)

Thermal characterization of copolymer films was performed on a DSC Q20 (TA instruments) calibrated with indium under nitrogen atmosphere. Samples of approximately 10 mg were put in aluminum pans and were analyzed between -70°C and 200°C at a heating rate of 10°C.min⁻¹ under nitrogen gas flow. In the case of multiple consecutive heating ramps, the sample underwent a cooling step from 200°C to a temperature T_x at a rate of 50°C.min⁻¹ between each consecutive heating cycle. Following this cooling phase, an isothermal hold at T_x was applied for a time t_x . Subsequently, the sample was cooled to -70°C at a rate of 50°C.min⁻¹ before initiating the second heating ramp. The crystallinity rate of the melt peak T_m^{low} was computed using the **equation S1**.

Wide Angle X-ray Scattering (WAXS)

Wide-angle X-ray scattering (WAXS) measurements were carried out on a Xeuss 2.0 (Xenocs) operating under vacuum with a GeniX3D microsource ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) at 0.6 mA and 50 kV and a 2D Pilatus 3 R 200 K detector. The WAXS patterns were acquired with a sample-to-detector distance of 160 mm. Analyses were performed in transmission mode. From the

patterns, scattered intensities were integrated and plotted against the scattering angle 2θ . The acquisition time is 600 s. Peak fit software was used for diffractogram deconvolution by using Gaussian and Lorentzian functions. The degree of crystallinity (X_c) was calculated for 2θ values between 10° and 46° using the equation: $X_c = \frac{A_c}{A_c + A_a}$ where A_c and A_a represent the total integrated intensity of crystalline and amorphous peaks, respectively.

Dynamic dielectric spectroscopy (SDD)

Dielectric measurements were carried out using a Novocontrol BDS400 system. P(VDF-co-TrFE) films (thickness 700 μm) were positioned between two gold planar electrodes, each measuring 20 mm in diameter. Permittivity measurements were performed under the application of a sinusoidal voltage applied (1 V), creating an alternating electrical field. These measurements were registered across a temperature range controlled by a nitrogen flux, ranging from -100°C to 90°C , employing two consecutive ramps. Additionally, the frequency scans were carried out across a range from 10^6 to 10^{-1} Hz, each scan being performed isothermally every 10°C .

Uniaxial stretching test

The uniaxial stretching tests were performed at room temperature. The machine used is an Instron 4466. The specimens used are dumbbell-shaped with a cross-sectional area of $14 \times 4 \text{ mm}^2$ and a thickness of 0.7 mm. The tests were conducted at an initial strain rate of $\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

III. Results and discussion

III.1. Highlighting the presence of secondary crystals

The presence of secondary crystals was initially demonstrated from Differential Scanning Calorimetry (DSC) experiments. The DSC thermograms of P(VDF-co-TrFE) copolymers with compositions of 80/20 and 55/45 mol% are presented in **Figure 1.a** and **Figure 1.b**, respectively. Both samples were heated from -70°C to 200°C at a rate of $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ then rapidly cooled at $50^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ to initiate a second heating ramp identical to the first one.

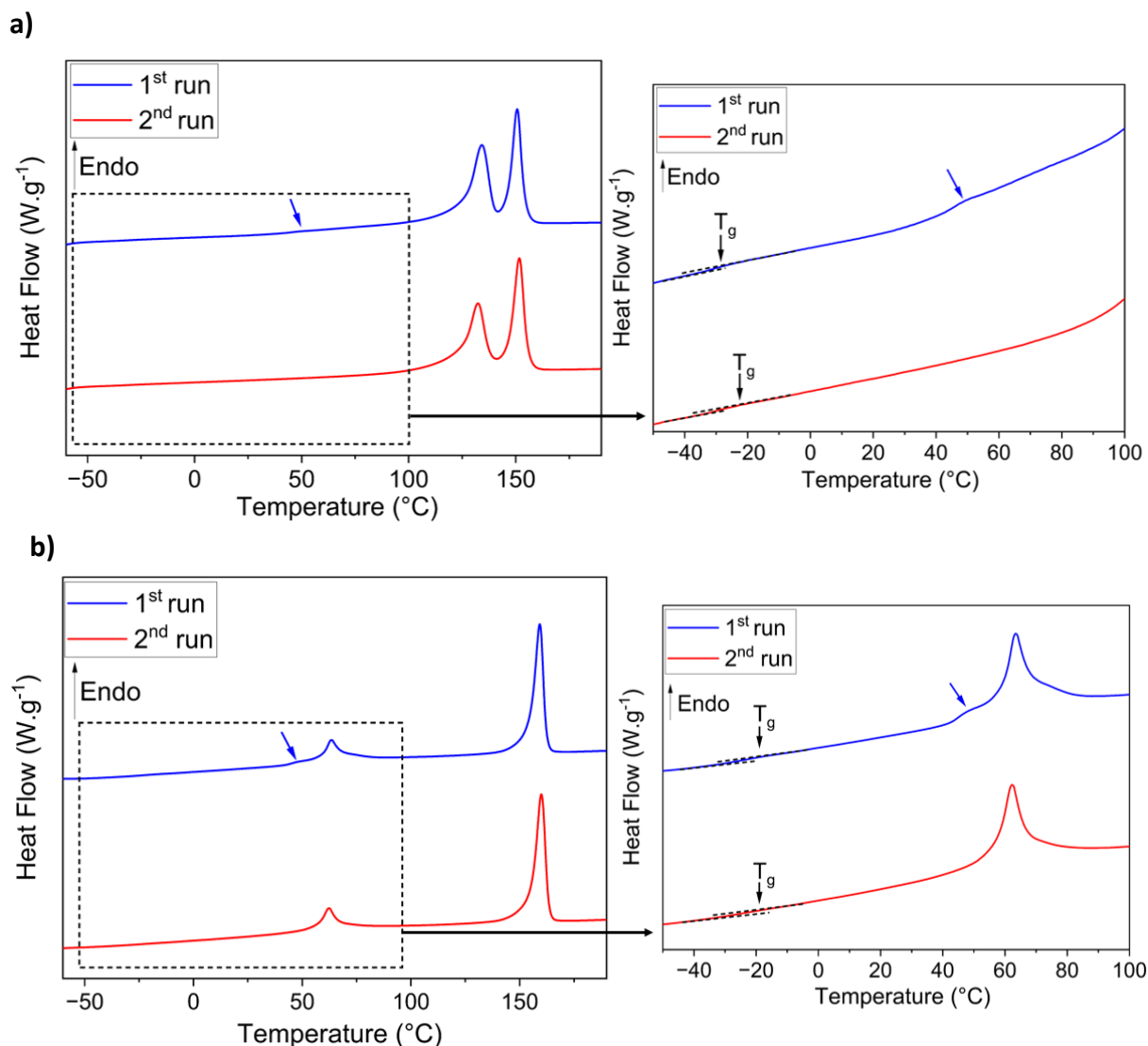


Figure 1. DSC analysis of (a) P(VDF-co-TrFE) 80/20 and (b) P(VDF-co-TrFE) 55/45 for two consecutive heating ramps.

At low temperature, DSC thermograms reveal a step characteristic of the glass transition temperature (T_g around -22°C). A first endothermic main peak is observed for both heating ramps for both samples, corresponding to the Curie transition from the ferroelectric to the paraelectric crystal phase. P(VDF-co-TrFE) 80/20 exhibits this peak at 134°C (**Figure 1.a**), while P(VDF-co-TrFE) 55/45 shows it at 63°C (**Figure 1.b**). Additionally, a second endothermic main peak indicating the melting of the paraelectric crystal phase is observed at 150°C for P(VDF-co-TrFE) 80/20 (**Figure 1.a**) and at 159°C for P(VDF-co-TrFE) 55/45 (**Figure 1.b**) during both heating cycles.

Both samples, stored at room temperature for 6 months, exhibit a minor endothermic peak at approximately 49°C for P(VDF-co-TrFE) 80/20 (**Figure 1.a**) and at around 48°C as a shoulder of the Curie transition peak for P(VDF-co-TrFE) 55/45 (**Figure 1.b**). This peak is only observed during the first heating ramp and vanishes during the second heating cycle. This small endothermic peak is referred as the low-temperature melting peak and has been previously documented in the literature^{[8][7][9]}. Neidhöfer et al. observed similar behavior in PVDF in α -crystal phase, where this low-temperature melting peak corresponds to the melting of secondary crystals formed at room temperature^[11]. Marand et al. studied the same phenomenon but with different polymers^{[8][7][9]}.

The peak exhibits a difference in enthalpy between both copolymers. The intensity of the low-temperature melting peak of P(VDF-co-TrFE) 80/20 is significantly lower than those of the corresponding peak for P(VDF-co-TrFE) 55/45. Consequently, while the enthalpy can be determined for P(VDF-co-TrFE) 55/45 ($\Delta H_m^{\text{low}} = 1.0 \text{ J.g}^{-1}$), it cannot be accurately measured for P(VDF-co-TrFE) 80/20 due to its insufficient intensity. Therefore, only the temperature position of this peak can be identified for P(VDF-co-TrFE) 80/20. The enthalpy of the low-temperature melting peak of P(VDF-co-TrFE) 55/45 was estimated by subtracting the enthalpy of the Curie transition peak measured on the second heating thermogram to the enthalpy of the peak measured on the first heating thermogram, which includes both the low-temperature melting peak and the Curie transition peak.

Figure 2 shows the integrated profile of Wide-Angle X-Ray Scattering (WAXS) spectra registered at 25°C for P(VDF-co-TrFE) 80/20 (**Figure 2.a**) and P(VDF-co-TrFE) 55/45 (**Figure 2.b**) films before and after heating at 90°C, i.e. above the low-melt temperature previously described. The P(VDF-co-TrFE) 80/20 copolymer exhibits three diffraction peaks. The main peak at 20.1° is characteristic of the (110) and (200) diffraction planes of the ferroelectric phase (FE), while the small peak at 19.5° also corresponds to the (110) and (200) diffraction planes but is attributed to the defective ferroelectric phase (DFE)^[16]. The secondary peaks at 35.4° and 41.0° correspond to the (001) plane and the (111), (201), (220), and (400) planes, respectively^[17]. These peaks are indicative of the copolymer ferroelectric phase. The P(VDF-co-TrFE) 55/45 copolymer shows two diffraction peaks at 18.9° and 19.4°. These peaks are associated with two defective phases (DFE and DFE'), corresponding to the (110) and (200) planes^[18].

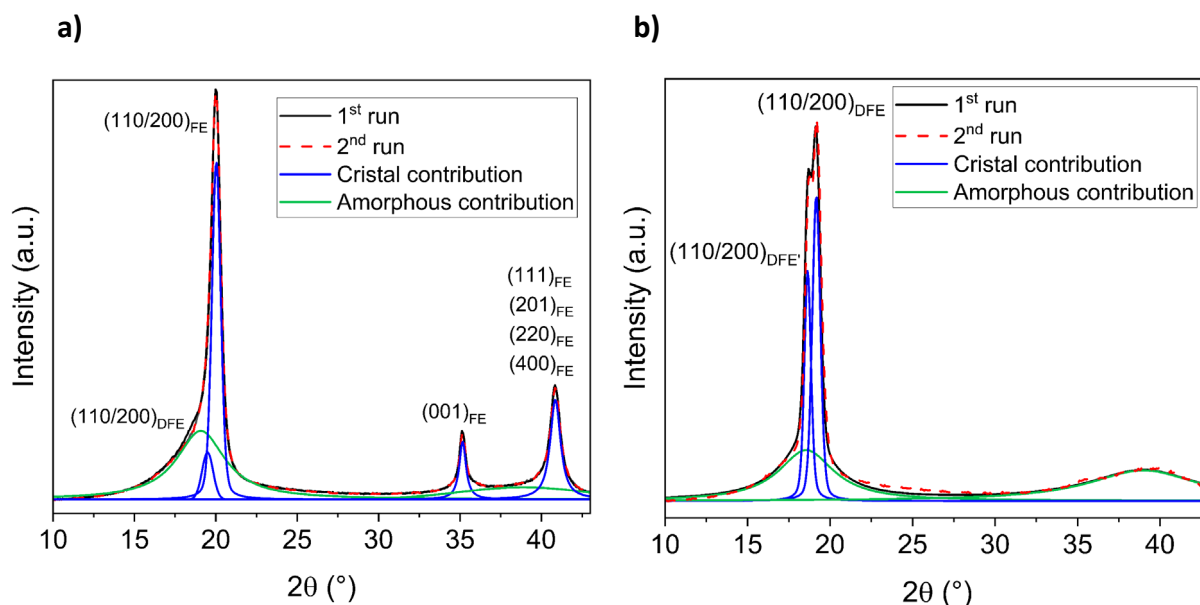


Figure 2. WAXS spectra of **(a)** P(VDF-co-TrFE) 80/20 and **(b)** P(VDF-co-TrFE) 55/45 registered at 25°C before and after heating at 90°C.

After deconvolution, the crystallinity was estimated to be approximately 49% for P(VDF-co-TrFE) 80/20 and 36% for P(VDF-co-TrFE) 55/45. There is no difference in crystallinity observed before and after heating to 90°C for both copolymers. The absence of discernible differences and the inability of WAXS analysis to detect the presence of secondary crystals before and after melting, can be attributed to their low crystallinity. The crystallinity was estimated to be of 1% or less for the copolymers using differential scanning calorimetry (DSC). Such crystallinity is lower than the detection threshold of WAXS analysis, rendering it difficult to analyze the precise structure of these secondary crystals. It is important to note that the calculation of crystallinity is based on the standard melt enthalpy of perfect crystals. It is probable that the actual enthalpy required to melt these secondary crystals is lower. Therefore, the calculated value represents a lowest limit, and the actual value of crystallinity is likely slightly higher.

III.2.Kinetics of Secondary Crystals Formation

The kinetics governing the formation of secondary crystals was investigated in relation to annealing time at ambient temperature. Specifically, the P(VDF-co-TrFE) 80/20

and P(VDF-co-TrFE) 55/45 copolymers, upon reaching the molten state, were quickly cooled to room temperature and maintained at a $T = 25^\circ\text{C}$ for a time denoted as t_x . Subsequently, they were cooled to -70°C to enable the acquisition of DSC thermogram during a heating ramp at $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. These annealing procedures were carried out for annealing time t_x from 1 min to 2000 min as illustrated in **Figure 3**.

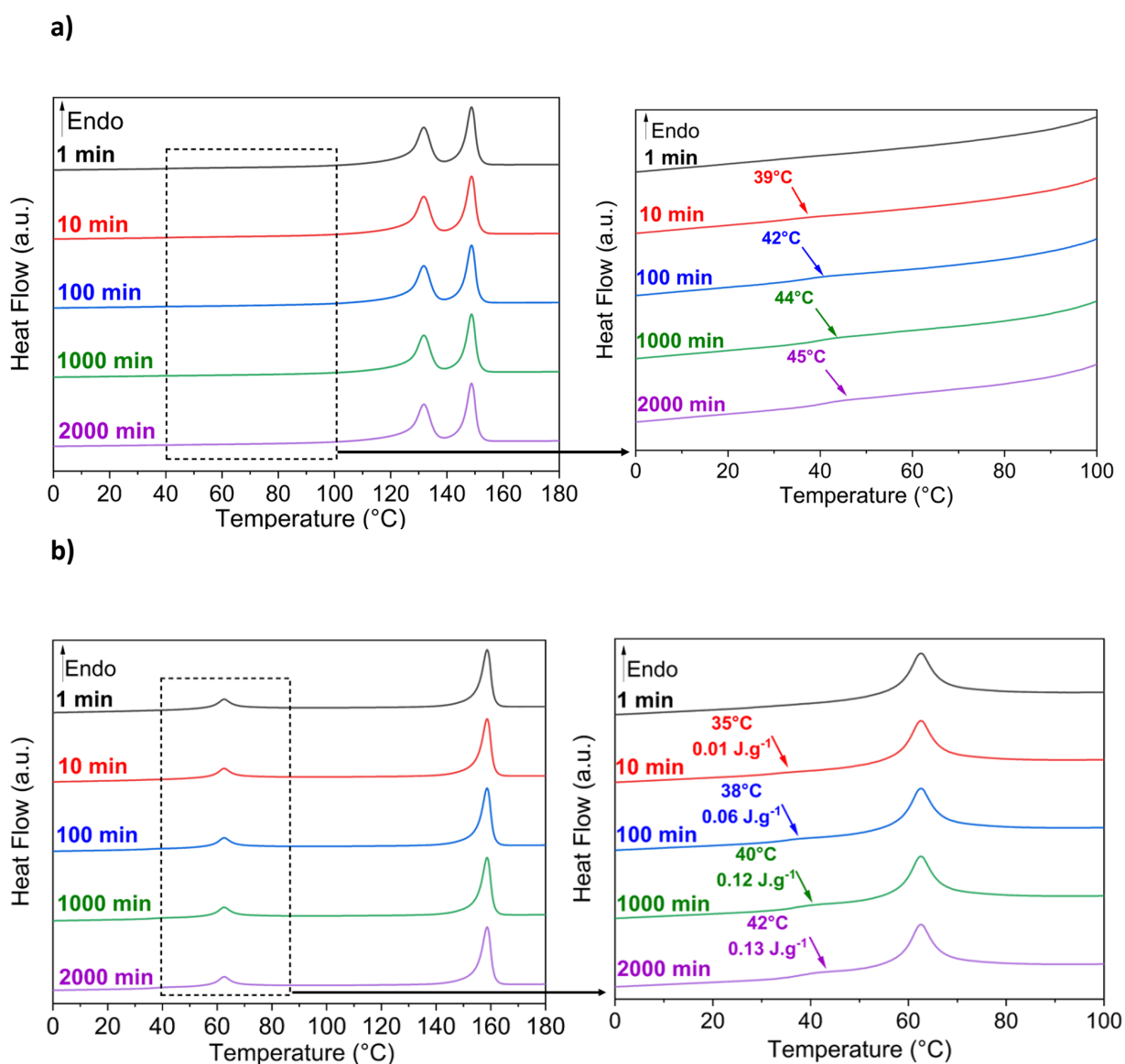


Figure 3. DSC thermograms of (a) P(VDF-co-TrFE) 80/20 and (b) P(VDF-co-TrFE) 55/45 copolymer after annealing for t_x from 1 to 2000 min at 25°C .

Minor peaks develop for annealing time (t_x) of at least 10 minutes for both P(VDF-co-TrFE) 80/20 and P(VDF-co-TrFE) 55/45 copolymers, situated at approximately 39°C and 35°C , respectively (**Figure 3**). These low temperature melting (T_m^{low}) are roughly $10\text{--}15^\circ\text{C}$ higher than

the annealing temperature (T_x). With prolonged annealing time, this low-temperature melting peak gradually shifts towards higher temperatures, ranging from 39°C to 45°C for P(VDF-co-TrFE) 80/20 (**Figure 3.a**) and from 35°C to 42°C for P(VDF-co-TrFE) 55/45 (**Figure 3.b**), over the annealing time range from 10 to 2000 min. Additionally, the enthalpy of the low-temperature melting peak increases with annealing time (t_x), for instance from 0.01 to 0.13 J.g⁻¹ for P(VDF-co-TrFE) 55/45 copolymer.

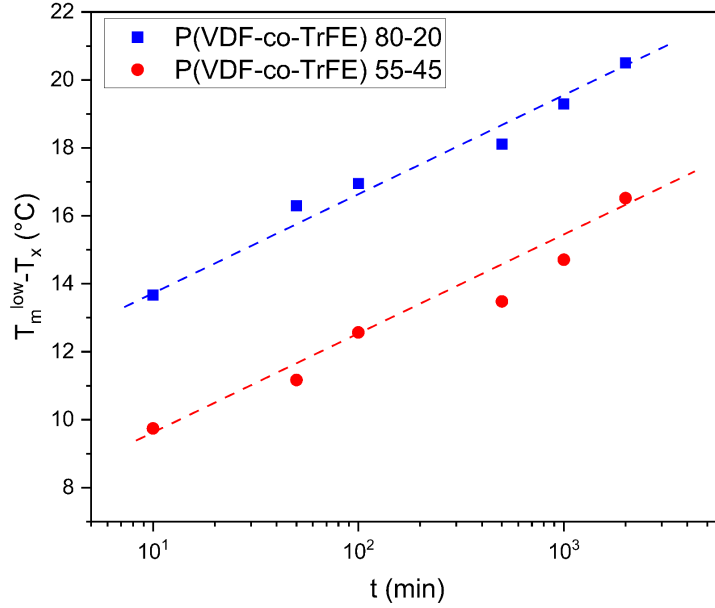


Figure 4. $(T_m^{low} - T_x)$ as a function of annealing time (t_x) for P(VDF-co-TrFE) 80/20 and P(VDF-co-TrFE) 55/45 with an annealing temperature (T_x) of 25°C

Figure 4 illustrates the evolution of the temperature variation between the low-melt peak temperature and the annealing temperature ($T_m^{low} - T_x$) versus the annealing time (t_x) with $T_x = 25^\circ\text{C}$ for P(VDF-co-TrFE) 80/20 and P(VDF-co-TrFE) 55/45. For both copolymers, the low melt temperature appears to shift linearly with the logarithm of the annealing time (t_x). Marand et al. proposed a relative evolution of the $(T_m^{low} - T_x)$ versus the annealing time using the equation:^[8]

$$T_m^{low} - T_x = A(T_x) + B(T_x) \log(t_x)$$

where T_m^{low} represents the low melt temperature, T_x and t_x denote the annealing temperature and the annealing time, respectively. Parameters A et B depend on the annealing temperature, T_x . $A(T_x)$ is the extrapolation of $(T_m^{low} - T_x)$ to $t_x = 1$ min whereas $B(T_x)$ corresponds

to the rate of stabilization of formed crystals, which could be related to an increase in crystal size or in a constrained amorphous phase.

For $T_x = 25^\circ\text{C}$, the values of A and B extrapolated from the linear regression in **Figure 4** are indicated in **Table 1** for both P(VDF-co-TrFE) 80/20 and P(VDF-co-TrFE) 55/45. **Table 1** reveals a discrepancy between the copolymers in terms of parameters $A(T_x)$, where P(VDF-co-TrFE) 80/20 exhibits a higher value compared to P(VDF-co-TrFE) 55/45. However, both copolymers possess a similar parameter $B(T_x)$ value, approximately 2.5.

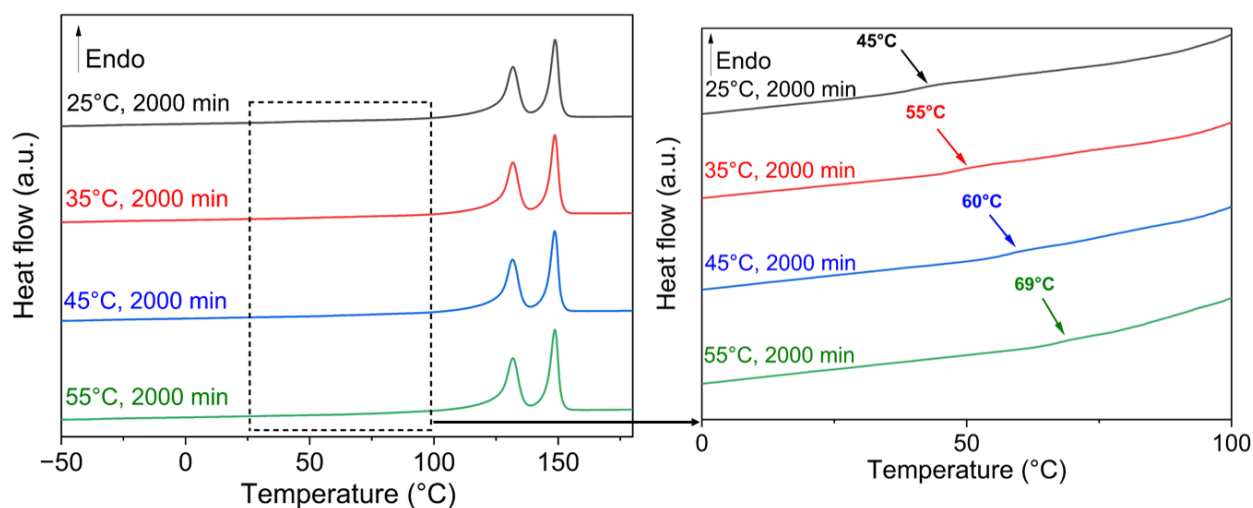
Table 1. Parameters $A(T_x)$ and $B(T_x)$ describing the evolution of the low-temperature melting peak versus the annealing time for different annealing temperature (T_x) and for both P(VDF-co-TrFE) copolymers.

	$T_x (^\circ\text{C})$	$A(T_x)$	$B(T_x)$
P(VDF-co-TrFE) 80/20	25	12.0	2.4
	35	11.1	2.3
	45	9.3	2.1
	55	8.7	1.8
P(VDF-co-TrFE) 55/45	25	7.1	2.5
	35	6.6	2.4
	45	6.0	2.1
	55	-	-

The temperature of the secondary crystal melt peak (T_m^{low}), also varies with the annealing temperature (T_x). **Figure 5** depicts the DSC thermograms of P(VDF-co-TrFE) 80/20 and P(VDF-co-TrFE) 55/45 after annealing for 2000 minutes at temperatures ranging from 25°C to 55°C . The temperature of the melt peak shifts from 45°C to 69°C for P(VDF-co-TrFE) 80/20 and from 42°C to 63°C for P(VDF-co-TrFE) 55/45 as the annealing temperature increases from 25°C to 55°C . Furthermore, the intensity of the low-temperature melting peak also increases with the annealing temperature. It is important to note that for an annealing

temperature of 55°C for P(VDF-co-TrFE) 55/45, the low-temperature melting peak is located in the Curie transition, explaining the observed increase in intensity of the Curie peak.

a)



b)

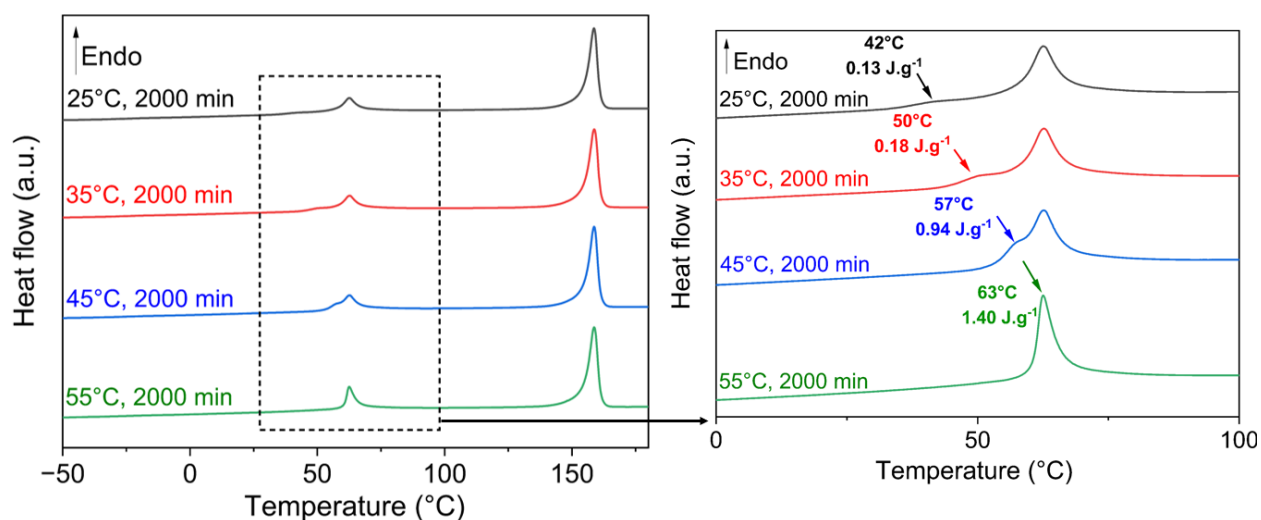


Figure 5. DSC thermograms of **(a)** P(VDF-co-TrFE) 80/20 and **(b)** P(VDF-co-TrFE) 55/45 copolymers after annealing at a temperature (T_x) for $t_x = 2000$ min.

The relationship between $(T_m^{\text{low}} - T_x)$ and the annealing time (t_x) was plotted for both copolymers at different annealing temperatures (T_x) (**Figure 6**). For all the annealing temperature (T_x), $(T_m^{\text{low}} - t_x)$ varies linearly and increases with the logarithm of the annealing time. Additionally, $(T_m^{\text{low}} - t_x)$ decreases with increasing annealing temperature (T_x). The parameters A et B previously described are presented in **Table 1** for different annealing

temperatures (T_x) and for both copolymers. It is noteworthy that for the same annealing temperature, T_x , both copolymers exhibit different A parameters but similar B parameters. It is noteworthy that both P(VDF-co-TrFE) 80/20 and P(VDF-co-TrFE) 55/45 underwent the annealing at the same temperature (T_x), potentially accounting for the nearly identical $B(T_x)$ parameter. This result is consistent with the conclusions of Marand et al.^[8] showing that for the PEEK polymer, its $B(T_x)$ parameter varies as a function of the annealing temperature (T_x) and depends little on the primary crystallization conditions. Furthermore, Neidhöfer et al.^[11] demonstrated that the $B(T_x)$ parameter of PVDF in α -crystal phase closely resembled that of PVDF in β -crystal phase, suggesting that secondary crystallization evolves independently of the crystalline form of primary crystals.

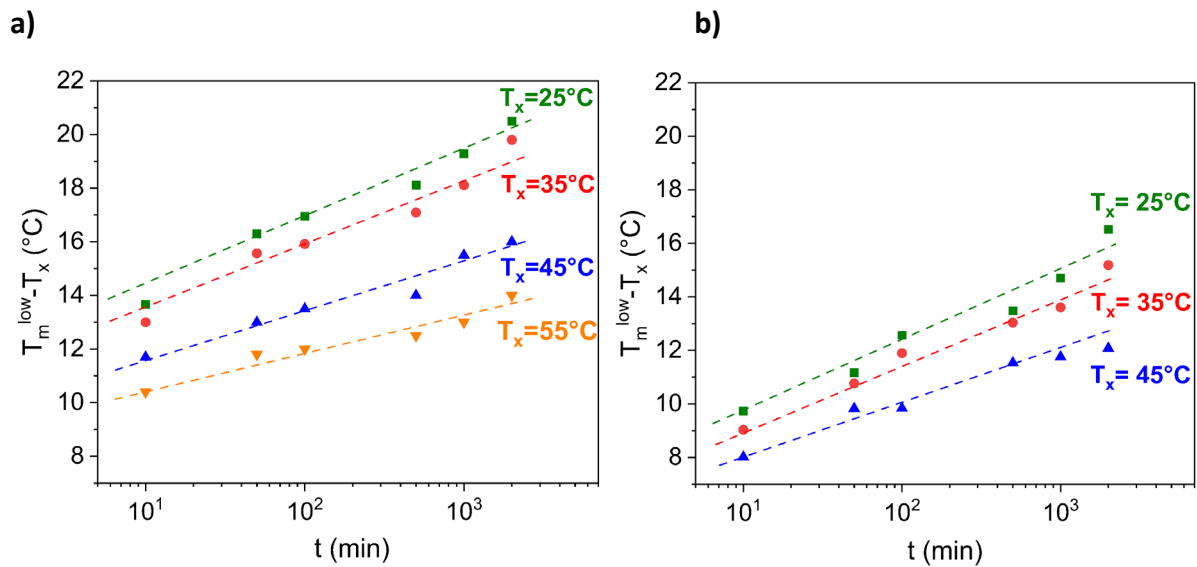


Figure 6. ($T_m^{low} - T_x$) as a function of annealing time (t_x) for (a) P(VDF-co-TrFE) 80/20 and (b) P(VDF-co-TrFE) 55/45 at different annealing temperature (T_x).

Figure 7 illustrates the plot of $B(T_x)$ as a function of the annealing temperature (T_x), for P(VDF-co-TrFE) 80/20 et P(VDF-co-TrFE) 55/45. The parameter B varies linearly with the annealing temperature (T_x). Additionally, the lower the annealing temperature (T_x), the faster the low-temperature melting peak shifts towards higher temperatures. According to Marand et al.^[8], this observation aligns with the Gibbs-Thomson effect, where smaller crystals exhibit higher internal pressure due to the pronounced curvature of their surfaces. This increased internal pressure renders smaller crystals thermodynamically less stable, making them more likely to melt at lower temperatures. At high annealing temperatures, secondary crystals form

rapidly and grow to a large size. These large crystals gain little additional stability from lateral growth over long periods, explaining the low value of $B(T_x)$ at high annealing temperatures. In contrast, at lower annealing temperatures, the secondary crystals formed are smaller in size and can gain significant stability through lateral growth, resulting in higher values of $B(T_x)$.

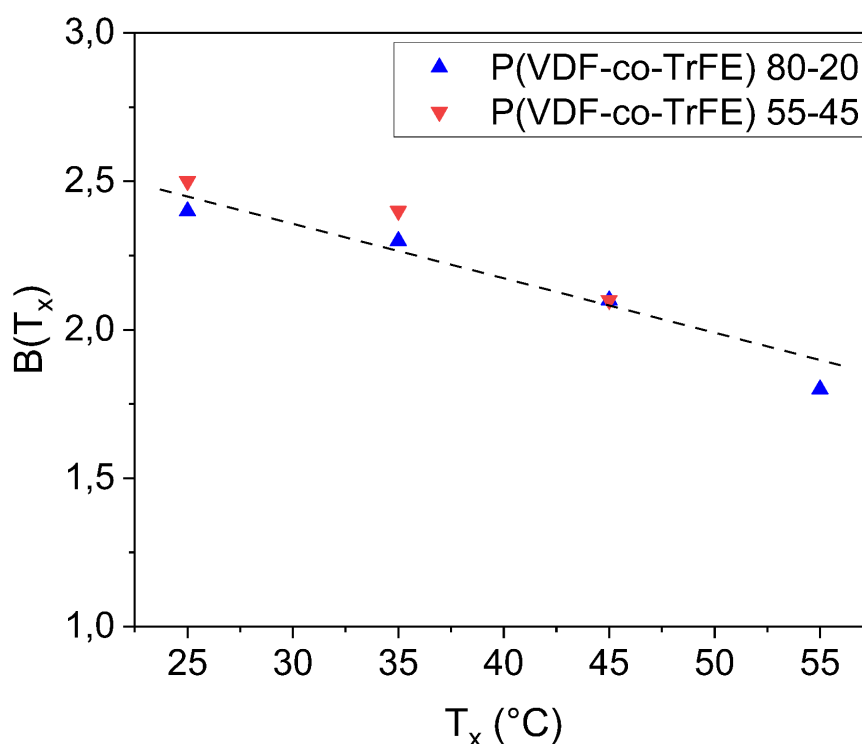


Figure 7. Evolution of parameter B as a function of annealing temperature T_x for $P(\text{VDF-co-TrFE})$ 80/20 and $P(\text{VDF-co-TrFE})$ 55/45.

The enthalpy of low-temperature melting peak was examined for the $P(\text{VDF-co-TrFE})$ 55/45 as a function of annealing time (t_x). This analysis was not conducted for $P(\text{VDF-co-TrFE})$ 80/20 because, as previously mentioned, the enthalpy of its low-temperature melting peak is too low to be tracked effectively. **Figure 8** illustrates the evolution between the enthalpy of low-temperature melting peak (ΔH_m^{low}) and the logarithm of annealing time ($\log(t_x)$) for $P(\text{VDF-co-TrFE})$ 55/45 at different annealing temperatures.

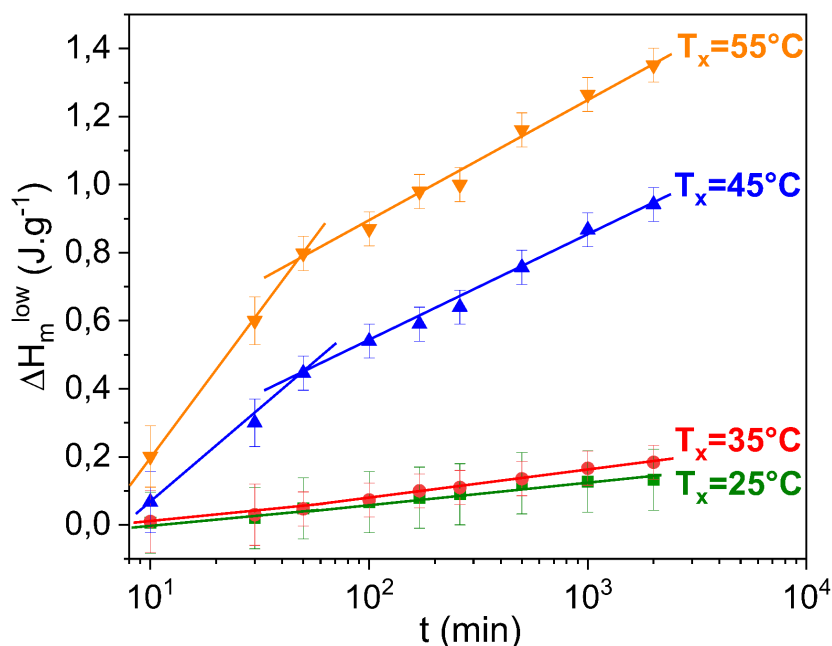


Figure 8. Enthalpy evolution of the low-temperature melting peak in relation to annealing time (t_x) at various annealing temperatures (T_x) of P(VDF-co-TrFE) 55/45.

It is observed that the enthalpy of the low-temperature melting peak increases with both the annealing temperature and time.

For annealing temperatures of 45°C and 55°C, two distinct trends emerge. Initially ($t_x < 50$ min), there is a rapid increase in enthalpy, followed by a more gradual increase for longer annealing times ($t_x > 50$ min). This suggests that the crystallization kinetics of copolymer secondary crystals present two distinct behaviors. Initially, secondary crystal formation may be induced by the nucleation mechanism, but after 50 minutes, secondary crystals growth mechanism may be dominant with a lower rate. The two mechanisms are not observed for annealing temperatures of 25°C and 35°C due to their lower enthalpy, which obscure the observation of these behaviors.

These two crystallization steps have already been reported by Marand et al^[8]. This process can be explained by the high mobility of polymer chains, the ample availability of amorphous segments, and favorable nucleation energy at the beginning of the annealing process, which facilitate nucleation and rapid growth of secondary crystals. As the annealing progresses, the mobility of polymer chains decreases, the availability of amorphous material

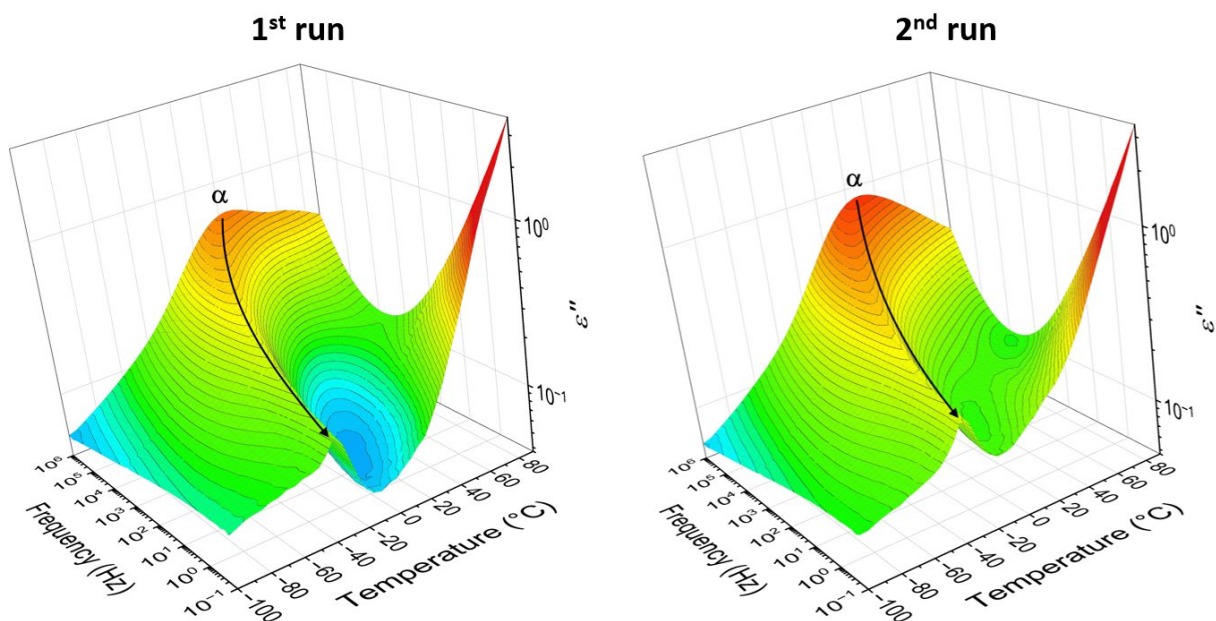
is reduced, and nucleation sites become saturated, thereby slowing the growth of secondary crystals.

III.3. The impact of secondary crystals on dielectric properties

Dynamic dielectric spectroscopy experiments were conducted to evaluate the influence of secondary crystals on the dielectric properties of the copolymers. Analyses were performed over a temperature range from -100°C to 90°C during two consecutive heating ramps, with frequencies ranging from 10^{-1} to 10^6 , on samples that had been synthesized and stored for 6 months. It is important to note that secondary crystals appear after only 10 minutes of annealing (t_x) (**Figure 8**). Therefore, during the first ramp, the copolymers contain secondary crystals, which melt at around $T_m^{\text{low}} = 48\text{-}49^\circ\text{C}$, and the absence of secondary crystals is expected during the second ramp.

Figure 9 presents the 3D dielectric maps of P(VDF-co-TrFE) 80/20 and P(VDF-co-TrFE) 55/45 for two consecutive heating ramps. For both copolymers and for both temperature ramps, the main relaxation α is observed. This relaxation attributed to the movements of macromolecular chains in amorphous regions corresponds to the dielectric manifestation of the glass transition of the copolymer^{[19][20]}. Additionally, the signature of the Curie transition is visible for P(VDF-co-TrFE) 55/45. As a reminder, the Curie transition for P(VDF-co-TrFE) 80/20 defined by DSC is at 134°C (**Figure 1**) and is therefore not visible on its maps.

a)



b)

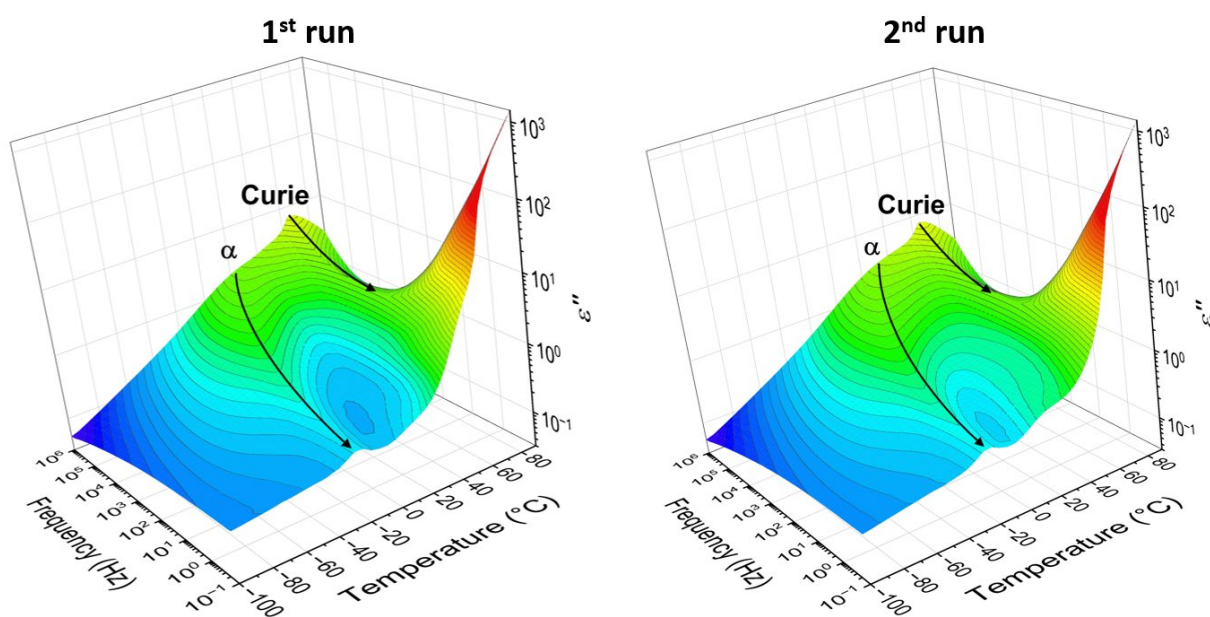


Figure 9. Dielectric maps of **(a)** P(VDF-co-TrFE) 80/20 and **(b)** P(VDF-co-TrFE) 55/45 for two consecutive heating ramps.

The dielectric maps of both copolymers exhibit relative similarity between the first and second ramps. The primary difference lies in the map intensities for temperatures ranging from -20°C to 40°C , suggesting a different dielectric response within this temperature interval.

The apparent relaxation times for various relaxation modes and phenomena, such as the signature of the Curie transition, can be determined using the following equation:

$$\tau = \tau_{\max} = \frac{1}{2 \times \pi \times f_{\max}}$$

where $f_{\max}$ denotes the frequency corresponding to the peak maximum.

Figure 10 presents the evolution of relaxation times τ plotted against the inverse of temperature for both copolymers during two consecutive heating ramps. In addition to the α relaxation and the signature of the Curie transition, the diagrams reveal the presence of two other relaxation modes (β and α_c relaxations), as well as the signature of secondary crystal melting (denoted SC).

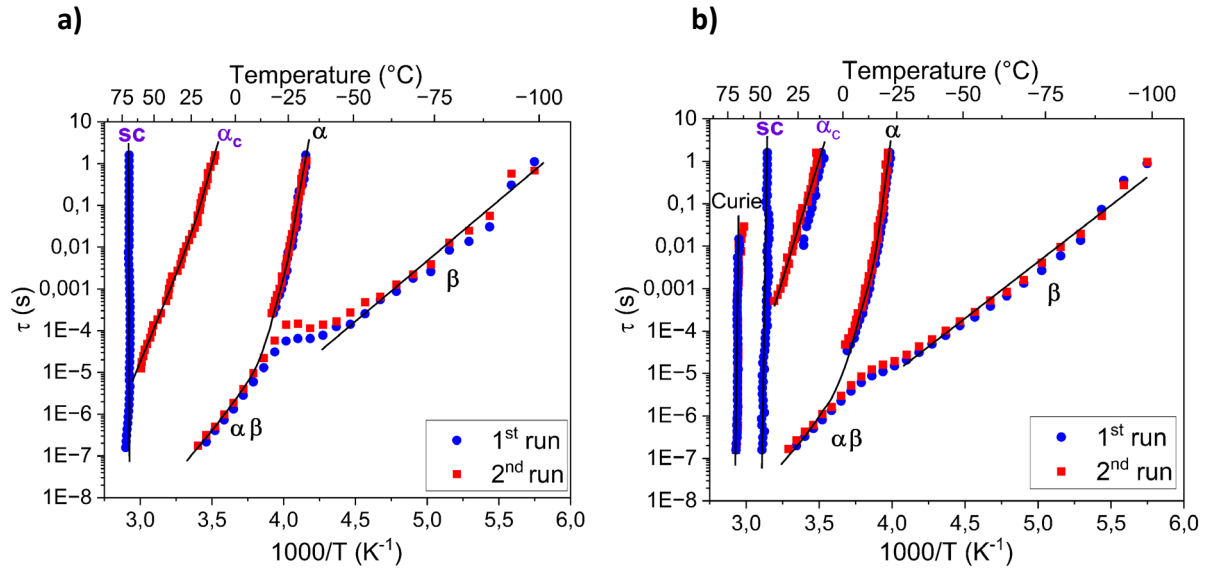


Figure 10. Dielectric relaxation times as function of the inverse temperature for **(a)** P(VDF-co-TrFE) 80/20 and **(b)** P(VDF-co-TrFE) 55/45 during two consecutive heating ramps.

The β -relaxation is associated to the local motions of macromolecular chains ^{[21][19]}. It is observed at low frequency and low temperature. This relaxation exhibits a linear behavior for both copolymers.

Additionally, this secondary relaxation follows an Arrhenius-type behavior described by the following equation^{[22][23]}:

$$\tau(T) = \tau_0 e^{\left(\frac{E_a}{RT}\right)}$$

where τ_0 is the relaxation time in the limit of very high temperatures, E_a is the activation energy and R is the ideal gas constant ($R = 8,3145 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$). The values of τ_0 and E_a for both copolymers are presented in **Table 2** and are in agreement with those reported by Pipertzis et al^[23].

Table 2. Dielectric parameters obtained for the different relaxations in the copolymers

P(VDF-co-TrFE) 80/20 and P(VDF-co-TrFE) 55/45.

Relaxation	Copolymer	τ_0 (s)	E_a (kJ/mol)		Reference
β	P(VDF-co-TrFE) 80/20	2e-15	48.4		This study
	P(VDF-co-TrFE) 75/25	e-12	36.8		[23]
	P(VDC-co-TrFE) 65/35	e-12	36		[23]
	P(VDF-co-TrFE) 55/45	9e-16	48.2		This study
Relaxation	Copolymer	τ_0 (s)	B (K)	T_0 (K)	
α	P(VDF-co-TrFE) 80/20	7.3e-12	762	211	This study
	P(VDF-co-TrFE) 75/25	e-12	810	212	[23]
	P(VDF-co-TrFE) 65/35	e-12	1200	199	[23]
	P(VDF-co-TrFE) 55/45	6.5e-12	736	222	This study
	P(VDF-co-TrFE) 50/50	e-12	810	218	[23]
Relaxation	Copolymer	τ_0 (s)	E_a (kJ/mol)		
α_c	P(VDF-co-TrFE) 80/20	e-32	179.5		This study
	P(VDF-co-TrFE) 55/45	e-41	226.6		This study

The α -relaxation is located in the vicinity of the glass transition temperature previously defined by DSC for both copolymers (see **Figure 1**) with relaxation times ranging from 1E-7s to 1s. This α -relaxation exhibits a non-linear behavior.

The characteristic relaxation times follow a Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) law^{[22] [23]}:

$$\tau(T) = \tau_0 e^{\left(\frac{B}{T-T_0}\right)}$$

where τ_0 is the relaxation time at very high temperature, B is the activation parameter, and T_0 is the Vogel temperature, where all the chain motions in equilibrium are frozen. The values of τ_0 , B and T_0 of α relaxation in both copolymers are presented in **Table 2** and are consistent with those reported by Pipertzis et al^[23].

The origin of the α_c relaxation observed between 10 °C and 60 °C, depending on the frequency, for the two copolymers, is still a subject of debate. Some authors have attributed it to the manifestation of the upper glass transition (T_{g-u}) or the glass transition of the rigid amorphous phase, generally associated with the mobility of macromolecular chains constrained near the crystalline phase^{[13][24]}. Other researchers have associated it to the mobility of chains in the crystalline phase, near the crystalline defects^{[25][31]}. Structural defects in the crystals could be generated at the amorphous/crystalline interface and could propagate within the crystal^{[26][27][28]}. This process would be initiated by the formation of a twist in the chain segments at the crystal surface, which would then gradually diffuse through the crystal^[29]. The deformation of the interfacial regions would include chain folds, loops, and tie molecules, rather than the loose amorphous phase, which would not significantly affect the mobility of the chains within the crystals^[30].

In **Figure 10**, the α_c -relaxation is discernible only during the second heating ramp for P(VDF-co-TrFE) 80/20, and during both ramps for P(VDF-co-TrFE) 55/45. The Dynamical Mechanical Analysis (DMA) of these two copolymers (**Figure S1**) reveals a relaxation around 8°C, corresponding to the mechanical manifestation of the upper glass transition (α'), and another at approximately 25°C, associated to the chain mobility in the crystal phase (α_c). However, dielectric measurements do not distinguish these two relaxations; only one relaxation is observed. It is therefore important to determine whether the α_c relaxation observed in dielectric analysis is attributed to the upper glass transition or to chain mobility in the crystalline phase. The α_c relaxation demonstrates a linear behavior, adhering to an Arrhenius-type model. The corresponding values of τ_0 , B and T_0 are presented in **Table 2**. This Arrhenius behavior, in contrast to the VFT behavior exhibited by the α relaxation, reinforces

the hypothesis that the α_c relaxation could be attributed to the mobility of chains in the crystal phase rather than to a higher glass transition as suggested by other authors^{[31][6]}.

During the first heating ramp, a distinctive peak emerges at approximately 70°C for P(VDF-co-TrFE) 80/20 and at around 50°C for P(VDF-co-TrFE) 55/45, but vanishes on the second heating registered map. This peak, with an evolution independent of the temperature whatever the frequency, supports the hypothesis of secondary crystal melting and is called SC on the dielectric map. Roggero et al. have similarly substantiated this interpretation for P(VDF-co-TrFE) 70/30^[24]. DSC analysis previously described indicate melting temperatures of 49°C for secondary crystals in both P(VDF-co-TrFE) 80/20 and P(VDF-co-TrFE) 55/45 (**Figure 1**). Discrepancies in these temperatures may arise from methodological differences: DSC relies on thermal measurements, whereas dynamic dielectric spectroscopy concerns thermal and electrical approaches.

Finally, the signature of Curie transition for P(VDF-co-TrFE) 55/45 can be observed in both heating ramps and is independent of the temperature remaining regardless of the frequency.

Figure 11 presents the evolution in temperature of dielectric losses (ϵ'') at frequencies of 1Hz for both copolymers during the two consecutives heating ramps, facilitating comparison of the intensities of the different relaxations. The β and α relaxations show no significant differences between the two ramps. The α_c relaxation is revealed during the second ramp for P(VDF-co-TrFE) 80/20, whereas for P(VDF-co-TrFE) 55/45, it is observed during both ramps but with a higher intensity during the second ramp. The signature of the secondary crystals melt only appears during the first ramp, as mentioned previously.

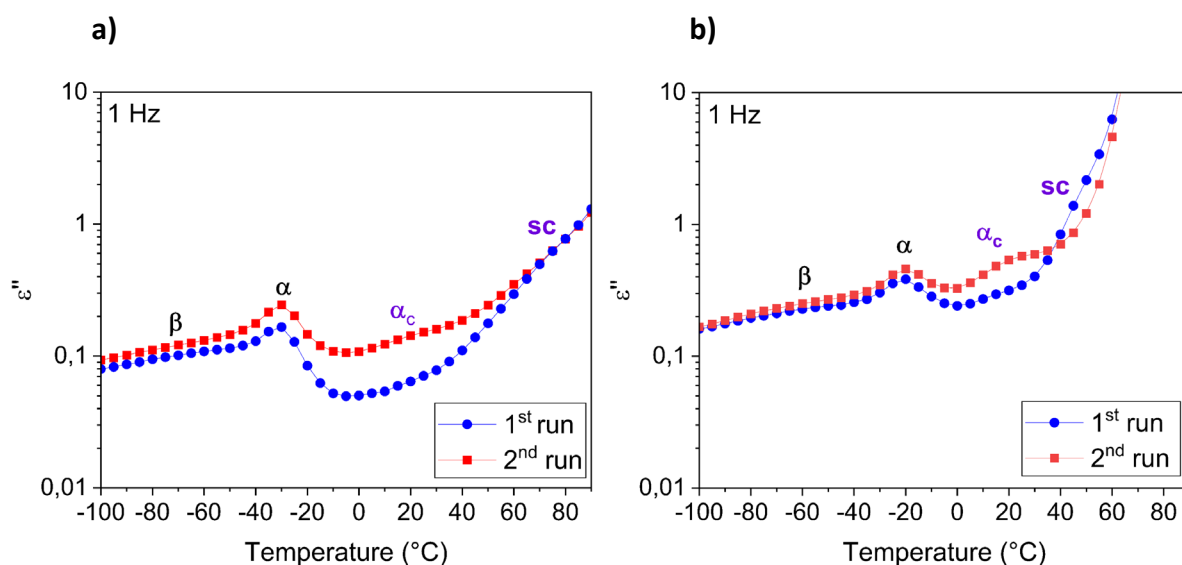


Figure 11. Dielectric losses at 1Hz for **(a)** P(VDF-co-TrFE) 80/20 and **(b)** P(VDF-co-TrFE) 55/45 as a function of temperature for two consecutive heating ramps.

In conclusion, dynamic dielectric spectroscopy experiments show the signature of the melt of secondary crystal during the first ramp and reveals the α_c relaxation during the second ramp for both copolymers. The presence of secondary crystals therefore appears to hinder the mobility of chains in the crystal phases. Once the secondary crystals melt during the first ramp, the chains in the crystal phase become more mobile, thereby leading to the observation of the α_c relaxation during the second ramp.

III.4.The impact of secondary crystals on mechanic properties

Uniaxial stretching tests were conducted to evaluate the impact of secondary crystals on the mechanical behavior of the copolymer. Films of P(VDF-co-TrFE) 80/20 and P(VDF-co-TrFE) 55/45, fabricated and stored for six months, i.e. with secondary crystals, were stretched at room temperature. Another set of these copolymer films was heated to 90°C for 10 minutes to melt the secondary crystals, and then stretched at room temperature. The stress-strain curves obtained at room temperature for P(VDF-co-TrFE) 80/20 and P(VDF-co-TrFE) 55/45, both before and after melting, are shown in **Figure 12**. The mechanical parameters extracted from these tests are presented in **Table 3**.

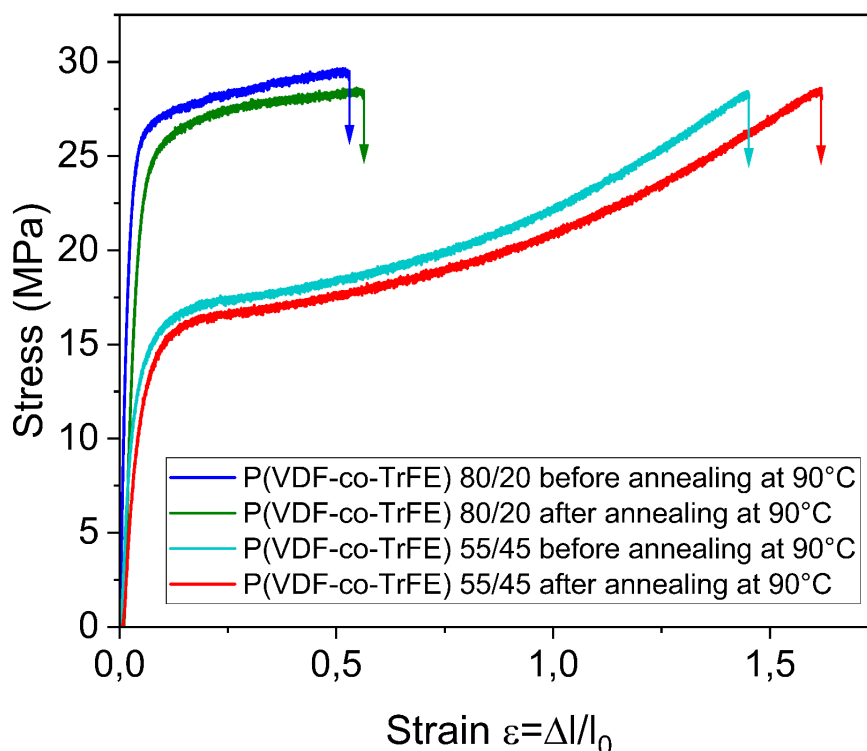


Figure 12. Stress-strain curves for P(VDF-co-TrFE) 80/20 and P(VDF-co-TrFE) 55/45 films with $\dot{\varepsilon} = 10^{-3} \text{s}^{-1}$ at room temperature before and after melting at 90°C.

Table 3. Mechanical properties of P(VDF-co-TrFE) 80/20 and P(VDF-co-TrFE) 55/45 at room temperature before and after melting of the secondary crystals

	Young's modulus (MPa)	Elongation at break
P(VDF-co-TrFE) 80/20 before annealing at 90°C	1520.5 ± 10.6	0.57 ± 0.2
P(VDF-co-TrFE) 80/20 after annealing at 90°C	1535.4 ± 11.2	0.39 ± 0.2
P(VDF-co-TrFE) 55/45 before annealing at 90°C	460.8 ± 11.2	1.61 ± 0.1
P(VDF-co-TrFE) 55/45 after annealing at 90°C	457.8 ± 13.0	1.60 ± 0.1

The P(VDF-co-TrFE) 80/20 demonstrates a higher Young's modulus and smaller elongation at break compared to the P(VDF-co-TrFE) 55/45. This behavior can be attributed to the distinct crystalline phases of these two copolymers. The P(VDF-co-TrFE) 55/45 exhibits more gauche defects in its polymer chains, which can transform into trans conformations upon stretching. In contrast, the P(VDF-co-TrFE) 80/20 already predominantly possesses trans

conformations, thereby limiting the freedom of movement of the polymer chains and their ability to reorganize under tension^{[32][33]}. However, these two copolymers show no significant difference before and after melting at 90°C^{[8][7][9]}. Therefore, there is no impact of the secondary crystals on the copolymer mechanical properties. These results suggest that the secondary crystals could be primarily located near the crystalline lamellae rather than within the amorphous region. Indeed, if the secondary crystals were situated within the amorphous phase, they could introduce stress concentrations, potential rupture points, or disrupt the mobility of polymer chains, thereby altering the overall mechanical properties of the film. The secondary crystals near the crystalline lamellae have a more localized influence on the material's mechanical properties, without significantly altering its overall characteristics. However, this trend can be attributed to the insufficient quantity of secondary crystals in the copolymers to notably impact their mechanical properties.

III.5. Representation of secondary crystals in P(VDF-co-TrFE)

The presence of secondary crystals has been evidenced by DSC and dielectric experiments. The fraction of these crystals is low and cannot be detected by certain techniques such as WAXS. Defining the localization of these secondary crystals thus remains a challenge. Nevertheless, broadband dielectric spectroscopy analyses revealed a new α_c relaxation related to molecular mobilities of structural defects generated at the amorphous/crystalline interface. This behavior emerged during the second ramp following the melting of the secondary crystals. It seems plausible, therefore, that there is a connection between the melting of secondary crystals and the increase in chain mobility in the crystal phase. Additionally, uniaxial stretching analyses show no difference before and after the secondary crystal melting, indicating either the absence of secondary crystals within the amorphous phase or an insufficient fraction to produce a noticeable difference.

Our study therefore suggests that secondary crystals primarily form near the crystalline lamellae, thereby restricting the mobility of the amorphous phase in these regions and preventing chain segment twists. It has already been suggested that a relationship exists between the fraction of crystals formed during secondary crystallization and the fraction of primary lamellae, thereby suggesting that secondary crystals are confined to regions near the

primary lamellae^[9]. This secondary crystallization would therefore involve highly constrained amorphous chains, such as fringes, tie chains, and loose loops. Upon melting of the secondary crystals, chain twists at the surface of the crystalline lamellae become possible, allowing their propagation through the crystal and thus revealing the α_c relaxation. A similar hypothesis for PVDF^[12] has been proposed, attributing the endothermic peak observed in DSC to the formation of an "ordered layer" at the amorphous-crystal interfaces, which could be similar to the secondary crystals in our study. The α_c relaxation would be attributed to the unfreezing of conformations at the surface of the crystallites. Once this mobility is initiated, it could propagate into the crystal.

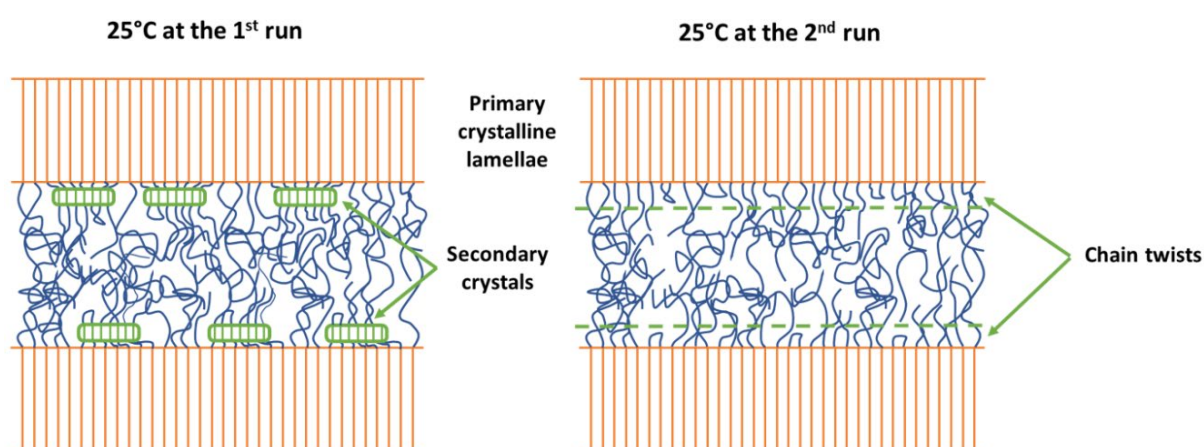


Figure 13. Schematic representation of P(VDF-co-TrFE) 80/20 and P(VDF-co-TrFE) 55/45 before and after the melt of the secondary crystals

Figure 13 shows a schematic representation of P(VDF-co-TrFE) 80/20 and P(VDF-co-TrFE) 55/45 samples before and after the melt of secondary crystals. The presence and the localization of secondary crystals previously discussed are presented. It is important to note that, according to Marand et al.^[8], the secondary crystals take the form of micellar crystals, while Marega et Marigo^[10] suggest that appear as thin lamellae. These secondary crystals could also represent a thickening of the primary crystalline lamellae. However, due to their low concentration, the precise characterization of the structure of these secondary crystals remains challenging.

IV. Conclusions

The P(VDF-co-TrFE) 80/20 and P(VDF-co-TrFE) 55/45 copolymer films exhibit a low-temperature endothermic peak during the first heating ramp in DSC, which disappears during the second heating ramp. This endothermic peak is attributed to the melting of secondary crystals. The temperature of this peak and its enthalpy variation are dependent on the annealing temperature and time. Moreover, dielectric spectroscopy studies have shown that these secondary crystals affect the α_c relaxation associated with chain mobility in the crystalline phase. Our study supports the idea that secondary crystals are located near the crystalline lamellae and then restrict the mobility of the amorphous chains close to the crystalline lamellae. Upon melting of the secondary crystals, chain twists at the surface of the crystalline lamellae become possible, allowing their propagation through the crystal and thus revealing the α_c relaxation.

References

- (1) Kawai, H. The Piezoelectricity of Poly (Vinylidene Fluoride). *Jpn. J. Appl. Phys.* **1969**, 8 (7), 975. <https://doi.org/10.1143/JJAP.8.975>.
- (2) Bar-Cohen, Y.; Zhang, Q. Electroactive Polymer Actuators and Sensors. *MRS Bull.* **2008**, 33 (3), 173–181. <https://doi.org/10.1557/mrs2008.42>.
- (3) Beeby, S. P.; Tudor, M. J.; White, N. M. Energy Harvesting Vibration Sources for Microsystems Applications. *Meas. Sci. Technol.* **2006**, 17 (12), R175–R195. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/17/12/R01>.
- (4) Crossley, S.; Whiter, R. A.; Kar-Narayan, S. Polymer-Based Nanopiezoelectric Generators for Energy Harvesting Applications. *Materials Science and Technology* **2014**, 30 (13), 1613–1624. <https://doi.org/10.1179/1743284714Y.0000000605>.
- (5) Lovinger, A. J.; Davis, D. D.; Cais, R. E.; Kometani, J. M. The Role of Molecular Defects on the Structure and Phase Transitions of Poly(Vinylidene Fluoride). *Polymer* **1987**, 28 (4), 617–626. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(87\)90478-2](https://doi.org/10.1016/0032-3861(87)90478-2).
- (6) Castagnet, S.; Deburck, Y. Relative Influence of Microstructure and Macroscopic Triaxiality on Cavitation Damage in a Semi-Crystalline Polymer. *Materials Science and Engineering: A* **2007**, 448 (1–2), 56–66. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.11.100>.
- (7) Alizadeh, A.; Richardson, L.; Xu, J.; McCartney, S.; Marand, H.; Cheung, Y. W.; Chum, S. Influence of Structural and Topological Constraints on the Crystallization and Melting Behavior of Polymers. 1. Ethylene/1-Octene Copolymers. *Macromolecules* **1999**, 32 (19), 6221–6235. <https://doi.org/10.1021/ma990669u>.
- (8) Marand, H.; Alizadeh, A.; Farmer, R.; Desai, R.; Velikov, V. Influence of Structural and Topological Constraints on the Crystallization and Melting Behavior of Polymers. 2. Poly(Arylene Ether Ether Ketone). *Macromolecules* **2000**, 33 (9), 3392–3403. <https://doi.org/10.1021/ma9913562>.
- (9) Alizadeh, A.; Sohn, S.; Quinn, J.; Marand, H.; Shank, L. C.; Iler, H. D. Influence of Structural and Topological Constraints on the Crystallization and Melting Behavior of Polymers: 3. Bisphenol A Polycarbonate. *Macromolecules* **2001**, 34 (12), 4066–4078. <https://doi.org/10.1021/ma001417s>.
- (10) Marega, C.; Marigo, A. Influence of Annealing and Chain Defects on the Melting Behaviour of Poly(Vinylidene Fluoride). *European Polymer Journal* **2003**, 39 (8), 1713–1720. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(03\)00062-4](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(03)00062-4).
- (11) Neidhöfer, M.; Beaume, F.; Ibos, L.; Bernès, A.; Lacabanne, C. Structural Evolution of PVDF during Storage or Annealing. *Polymer* **2004**, 45 (5), 1679–1688. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2003.12.066>.
- (12) Teyssedre, G.; Grimaud, M.; Bernes, A.; Martinez, J. J.; Lacabanne, C. α -Relaxation/Retardation Mode in Semicrystalline Polymers with Flexible Chains. *Polymer* **1994**, 35 (20), 4397–4403. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(94\)90098-1](https://doi.org/10.1016/0032-3861(94)90098-1).
- (13) Teyssedre, G.; Bernes, A.; Lacabanne, C. Influence of the Crystalline Phase on the Molecular Mobility of PVDF. *J Polym Sci B Polym Phys* **1993**, 31 (13), 2027–2034. <https://doi.org/10.1002/polb.1993.090311316>.

- (14) Zhu, Z.; Rui, G.; Li, Q.; Allahyarov, E.; Li, R.; Soulestin, T.; Domingues Dos Santos, F.; He, H.; Taylor, P. L.; Zhu, L. Electrostriction-Enhanced Giant Piezoelectricity via Relaxor-like Secondary Crystals in Extended-Chain Ferroelectric Polymers. *Matter* **2021**, *4* (11), 3696–3709. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2021.09.008>.
- (15) Rui, G.; Allahyarov, E.; Li, R.; Taylor, P. L.; Zhu, L. Hard-to-Soft Transition-Enhanced Piezoelectricity in Poly(Vinylidene Fluoride) via Relaxor-like Secondary Crystals Activated by High-Power Ultrasonication. *Mater. Horiz.* **2022**, *9* (7), 1992–1998. <https://doi.org/10.1039/D2MH00442A>.
- (16) Bargain, F.; Panine, P.; Domingues Dos Santos, F.; Tencé-Girault, S. From Solvent-Cast to Annealed and Poled Poly(VDF-Co-TrFE) Films: New Insights on the Defective Ferroelectric Phase. *Polymer* **2016**, *105*, 144–156. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.10.010>.
- (17) García-Gutiérrez, M.-C.; Linares, A.; Martín-Fabiani, I.; Hernández, J. J.; Soccio, M.; Rueda, D. R.; Ezquerro, T. A.; Reynolds, M. Understanding Crystallization Features of P(VDF-TrFE) Copolymers under Confinement to Optimize Ferroelectricity in Nanostructures. *Nanoscale* **2013**, *5* (13), 6006. <https://doi.org/10.1039/c3nr00516j>.
- (18) Belletamalric, E. Ferroelectric Transition under Hydrostatic Pressure in Poly(Vinylidene Fluoride-Trifluoroethylene) Copolymers. *Polymer* **1994**, *35* (1), 34–46. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(94\)90046-9](https://doi.org/10.1016/0032-3861(94)90046-9).
- (19) Koizumi, N.; Haikawa, N.; Habuka, H. Dielectric Behavior and Ferroelectric Transition of Copolymers of Vinylidene Fluoride and Trifluoroethylene. *Ferroelectrics* **1984**, *57* (1), 99–119. <https://doi.org/10.1080/00150198408012756>.
- (20) Teyssède, G.; Bernès, A.; Lacabanne, C. Investigation of Dielectric Relaxations Associated with the Glass Transition of Vinylidene Fluoride and Trifluoroethylene Copolymers by Thermally Stimulated Current. *J Polym Sci B Polym Phys* **1995**, *33* (17), 2419–2428. <https://doi.org/10.1002/polb.1995.090331713>.
- (21) McBrierty, V. J.; Douglass, D. C.; Weber, T. A. Nuclear Magnetic Relaxation and Molecular Motion in Poly(Vinylidene Fluoride). *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1976**, *14* (7), 1271–1286. <https://doi.org/10.1002/pol.1976.180140711>.
- (22) Sencadas, V.; Lanceros-Méndez, S.; Sabater I Serra, R.; Andrio Balado, A.; Gómez Ribelles, J. L. Relaxation Dynamics of Poly(Vinylidene Fluoride) Studied by Dynamical Mechanical Measurements and Dielectric Spectroscopy. *Eur. Phys. J. E* **2012**, *35* (5), 41. <https://doi.org/10.1140/epje/i2012-12041-x>.
- (23) Pipertzis, A.; Asadi, K.; Floudas, G. P(VDF-TrFE) Copolymer Dynamics as a Function of Temperature and Pressure in the Vicinity of the Curie Transition. *Macromolecules* **2022**, *55* (7), 2746–2757. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.2c00280>.
- (24) Roggero, A.; Dantras, E.; Lacabanne, C. Poling Influence on the Mechanical Properties and Molecular Mobility of Highly Piezoelectric P(VDF-TrFE) Copolymer. *J Polym Sci B Polym Phys* **2017**, *55* (18), 1414–1422. <https://doi.org/10.1002/polb.24396>.
- (25) Yano, S. Dielectric Relaxation and Molecular Motion in Poly(Vinylidene Fluoride). *J. Polym. Sci. A-2 Polym. Phys.* **1970**, *8* (7), 1057–1072. <https://doi.org/10.1002/pol.1970.160080704>.

- (26) Reneker, D. H.; Fanconi, B. M.; Mazur, J. Energetics of Defect Motion Which Transports Polyethylene Molecules along Their Axis. *Journal of Applied Physics* **1977**, *48* (10), 4032–4042. <https://doi.org/10.1063/1.323443>.
- (27) Reneker, D. H.; Mazur, J. Stochastic Defect Diffusion Model for Relaxation Effects in Crystalline Polyethylene. *Polymer* **1982**, *23* (3), 401–412. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(82\)90343-3](https://doi.org/10.1016/0032-3861(82)90343-3).
- (28) Reneker, D. H.; Mazur, J. Small Defects in Crystalline Polyethylene. *Polymer* **1988**, *29* (1), 3–13. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(88\)90192-9](https://doi.org/10.1016/0032-3861(88)90192-9).
- (29) Mansfield, M.; Boyd, R. H. Molecular Motions, the α Relaxation, and Chain Transport in Polyethylene Crystals. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1978**, *16* (7), 1227–1252. <https://doi.org/10.1002/pol.1978.180160707>.
- (30) Khanna, Y. P.; Turi, E. A.; Taylor, T. J.; Vickroy, V. V.; Abbott, R. F. Dynamic Mechanical Relaxations in Polyethylene. *Macromolecules* **1985**, *18* (6), 1302–1309. <https://doi.org/10.1021/ma00148a045>.
- (31) El Mohajir, B.-E.; Heymans, N. Changes in Structural and Mechanical Behaviour of PVDF with Processing and Thermomechanical Treatments. 1. Change in Structure. *Polymer* **2001**, *42* (13), 5661–5667. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00064-7](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00064-7).
- (32) Lovinger, A. J.; Davis, G. T.; Furukawa, T.; Broadhurst, M. G. Crystalline Forms in a Copolymer of Vinylidene Fluoride and Trifluoroethylene (52/48 Mol %). *Macromolecules* **1982**, *15* (2), 323–328. <https://doi.org/10.1021/ma00230a024>.
- (33) Tashiro, K.; Takano, K.; Kobayashi, M.; Chatani, Y.; Tadokoro, H. Structure and Ferroelectric Phase Transition of Vinylidene Fluoride-Trifluoroethylene Copolymers: 2. VDF 55% Copolymer. *Polymer* **1984**, *25* (2), 195–208. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(84\)90326-4](https://doi.org/10.1016/0032-3861(84)90326-4).
- (34) Clements, J.; Davies, G. R.; Ward, I. M. A Broad-Line Nuclear Magnetic Resonance Study of a Vinylidene Fluoride/Trifluoroethylene Copolymer. *Polymer* **1992**, *33* (8), 1623–1629. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(92\)91058-A](https://doi.org/10.1016/0032-3861(92)91058-A).
- (35) Yagi, T. Heat of Fusion and Crystallization Kinetics of Poly(Trifluoroethylene). *Polym J* **1980**, *12* (1), 9–15. <https://doi.org/10.1295/polymj.12.9>.

Supporting information

Equation S1

The crystallinity rate of the melt peak T_m^{low} was computed using the following formula:

$$X_c\% = \frac{\Delta H_{m_{\text{low}}}}{\Delta H_{m_{100\%_{\text{PVDF/TrFE}}}}} \times 100$$

$\Delta H_{m_{100\%_{80/20}}}$ and $\Delta H_{m_{100\%_{55/45}}}$ were determined using the method outlined in the ref^[34]

$\Delta H_{m_{100\%_{\text{PVDF}}}} = 1435 \text{ cal.mol}^{-1}$ and $\Delta H_{m_{100\%_{\text{TrFE}}}} = 1300 \text{ cal.mol}^{-1}$ [34][35]

$$\Delta H_{m_{100\%_{80/20}}} = 0.80 \times 1435 + 0.20 \times 1300 = 1408 \text{ cal.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{m_{100\%_{55/45}}} = 0.55 \times 1435 + 0.45 \times 1300 = 1374 \text{ cal.mol}^{-1}$$

With 1 cal=4,184 J

$$\Delta H_{m_{100\%_{80/20}}} = 5891 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{m_{100\%_{55/45}}} = 5749 \text{ J.mol}^{-1}$$

$M_{\text{PVDF}} = 64 \text{ g.mol}^{-1}$ and $M_{\text{TrFE}} = 82 \text{ g.mol}^{-1}$, then $M_{80/20} = 67 \text{ g.mol}^{-1}$ and $M_{55/45} = 72 \text{ g.mol}^{-1}$

So $\Delta H_{m_{100\%_{80/20}}} = 87 \text{ J.g}^{-1}$ and $\Delta H_{m_{100\%_{55/45}}} = 80 \text{ J.g}^{-1}$

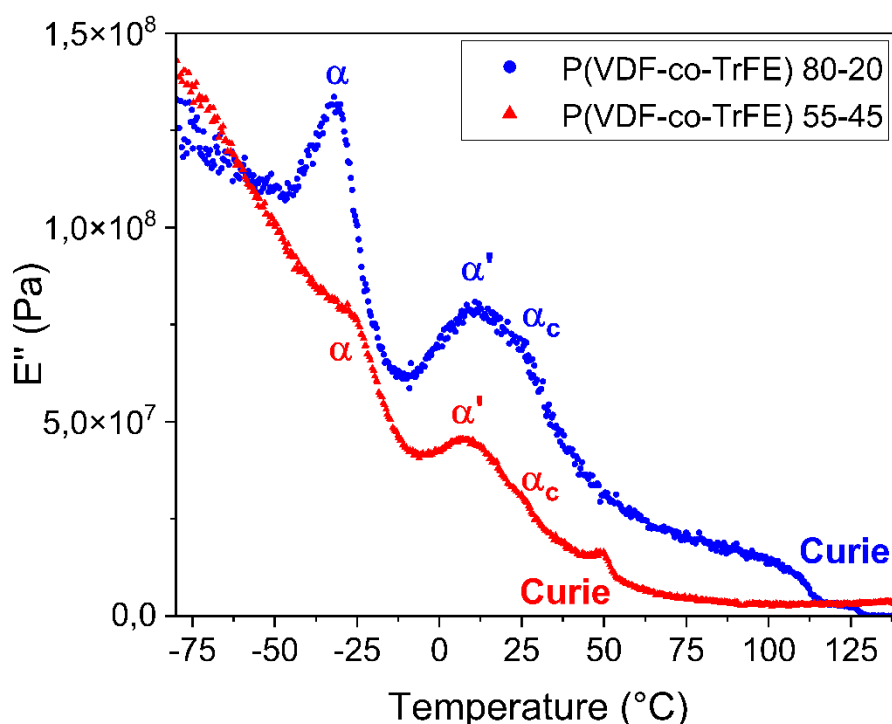


Figure S1. Loss mechanical moduli (E'') of P(VDF-co-TrFE) 80/20 and P(VDF-co-TrFE) 55/45 copolymers as determined by means of dynamic mechanical analysis. DMA analyses were carried out using a RSA3 TA instruments operating in tension mode, with a strain of 0,05%, a frequency of 1Hz, over a temperature range from -90 $^{\circ}\text{C}$ to 140 $^{\circ}\text{C}$ at a heating rate of 2 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. The static force was controlled to be 10% higher than the dynamic force. The samples used for Dynamical Mechanical Analysis (DMA) were obtained by cutting rectangular specimens, measuring approximately 20mm x 3mm x 0,7 mm, from thin films.

Chapitre IV

Structure et propriétés du P(VDF-co-TrFE)

Chapitre IV : Structure et propriétés du P(VDF-co-TrFE)

Table des matières

PARTIE 1 : ÉTAT DE L'ART SUR L'IMPACT DE LA COMPOSITION DES COPOLYMERES P(VDF-CO-TRFE) SUR SES PROPRIETES PHYSIQUES	139
I. COMPORTEMENT THERMIQUE DES P(VDF-CO-TRFE)	139
II. COMPORTEMENT MECANIQUE DES P(VDF-CO-TRFE)	140
III. COMPORTEMENT DES P(VDF-CO-TRFE) SOUS CHAMP ELECTRIQUE	141
III.1. Comportement diélectrique des P(VDF-co-TrFE)	141
III.2. Comportement ferroélectrique des P(VDF-co-TrFE)	143
III.3. Comportement piézoélectrique des P(VDF-co-TrFE)	145
IV. CONCLUSIONS	148
RÉFÉRENCES	149
PARTIE 2 : INFLUENCE OF CRYSTAL PHASES AND THEIR RESPONSE TO POLING ON THE PROPERTIES OF P(VDF-CO-TRFE)	151
I. INTRODUCTION	151
II. EXPERIMENTAL SECTION	153
II.1. Materials and sample preparation	153
II.2. Techniques	153
III. RESULTS AND DISCUSSION	155
III.1. Unpoled P(VDF-co-TrFE) copolymers	155
III.1.1. Properties of unpoled P(VDF-co-TrFE) copolymers	155
III.1.1.a. Thermal Transitions	155
III.1.1.b. Mechanical properties	156
III.1.1.c. Dielectric properties	157
III.1.1.d. Ferroelectric properties	158
III.1.2. Crystalline structure of P(VDF-co-TrFE) copolymers	160
III.1.3. Correlation between the structure and the properties	162
III.2. Poled P(VDF-co-TrFE) copolymers	163
III.2.1. Piezoelectric properties of P(VDF-co-TrFE) copolymers	163
III.2.2. Impact of poling at room temperature on crystalline structure and correlation with piezoelectric properties	167
III.2.2. a. Impact of room temperature on crystalline structure	167
III.2.2. b. Correlation with piezoelectric properties	168
III.2.3. Impact of poling temperature on crystalline structure and correlation with properties	169
III.2.3.a. Impact of poling temperature on crystalline structure	169
III.2.3.b. Correlation with piezoelectric properties	171
III.2.4. Impact of poling on molecular mobility	173
IV. CONCLUSIONS	178
REFERENCES	179

Partie 1 : État de l'art sur l'impact de la composition des copolymères P(VDF-co-TrFE) sur ses propriétés physiques

Dans le **Chapitre II**, nous avons entrepris une étude comparative de la structure cristalline des copolymères P(VDF-co-TrFE) 80/20 et P(VDF-co-TrFE) 55/45, en analysant leur impact sur les propriétés piézoélectriques. Par la suite, dans le **Chapitre III**, nous avons exploré l'incidence de la phase amorphe et de la formation de cristaux secondaires sur les propriétés des copolymères. Ce présent chapitre se focalise sur l'évolution des propriétés thermiques, mécaniques, diélectriques et ferroélectriques, ainsi que sur l'optimisation des propriétés piézoélectriques, en lien avec la composition du P(VDF-co-TrFE) et sa structure. Un état de l'art a été réalisé sur les propriétés des copolymères P(VDF-co-TrFE) en fonction de la composition (fraction molaire VDF/TrFE) et de la température.

I. Comportement thermique des P(VDF-co-TrFE)

L'introduction de TrFE dans le PVDF affecte la stabilité thermique du copolymère. En effet, Jiang et al. ont montré par analyses DSC (**Figure 1**) que la diminution de la fraction en VDF de 70 à 50% en mole entraînait une augmentation de la température de fusions (T_m) du P(VDF-co-TrFE) de 151.0°C à 163.3°C^[1]. L'ajout d'unités TrFE dans le PVDF améliorerait la cristallinité et favoriserait ainsi l'augmentation de T_m ^[2].

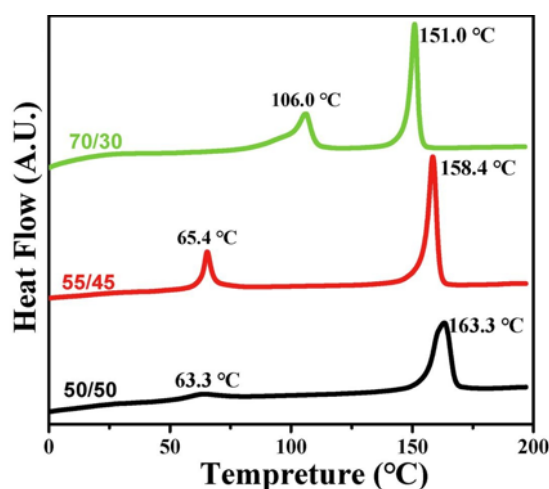


Figure 1. Thermogrammes DSC des copolymères P(VDF-co-TrFE) 70/30, 55/45 et 50/50.^[1]

Cependant, la température de Curie (T_c) associée à la température de transition entre les phases ferroélectrique et paraélectrique^[3], diminuerait de 106.0°C à 63.3°C avec la diminution de la fraction en VDF, ce qui impliquerait que l'introduction d'unité TrFE dégraderait la phase ferroélectrique^[4].

II. Comportement mécanique des P(VDF-co-TrFE)

Les propriétés mécaniques du P(VDF-co-TrFE) peuvent également présenter une variation significative en fonction de la fraction VDF/TrFE et de la température. Oliveira et al. ont étudié par analyse mécanique dynamique (DMA) l'évolution du module de conservation E' et du facteur de pertes $\tan \delta$ du copolymère P(VDF-co-TrFE) 75/25 en fonction de la température (**Figure 2.a**)^[5].

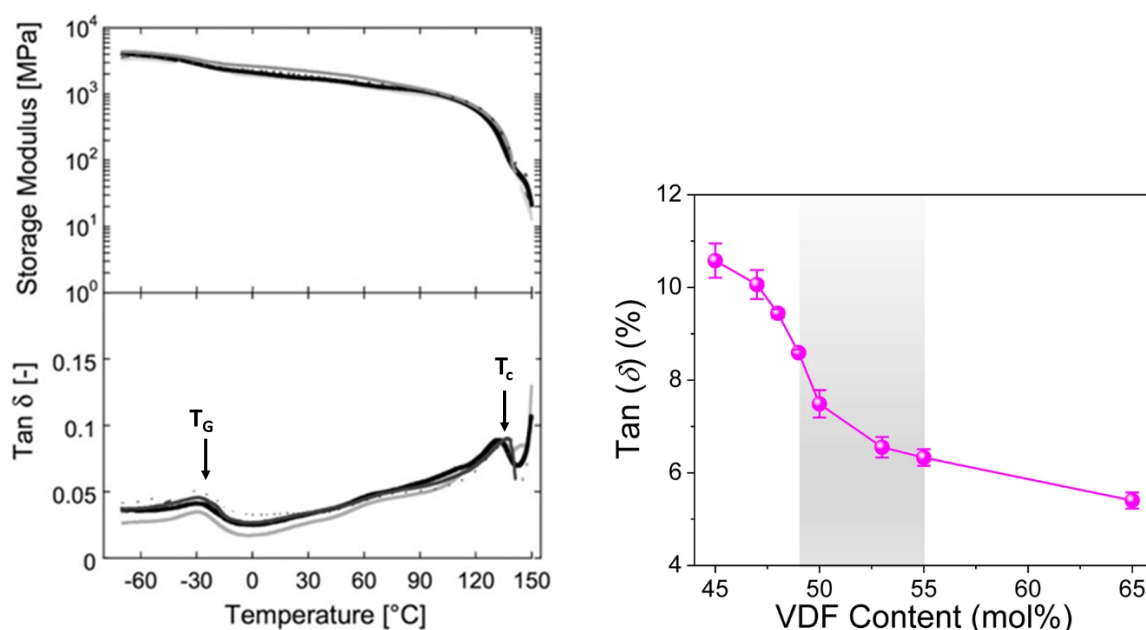


Figure 2. (a) Analyse dynamique mécanique du P(VDF-co-TrFE) 75/25 ^[5] et **(b)** évolution de $\tan \delta$ à T_{amb} en fonction de la fraction molaire de VDF dans le P(VDF-co-TrFE) ^[6]

Une première diminution du module E' survient au niveau de la transition vitreuse T_g , résultant de l'augmentation de la mobilité de la phase amorphe^{[7][8]}. Ensuite, une seconde chute de E' se produit à la température de Curie T_c , attribuée à la diminution de la densité et à l'augmentation de la mobilité macromoléculaire lors du passage de la phase ferroélectrique

(FE) à la phase paraélectrique (PE)^[9]. Cette transition est induite par l'expansion volumique de la maille cristalline et l'émergence d'un désordre de conformations trans et gauche le long des chaînes^[10]. L'apparition d'un pic de relaxation observable sur le signal de $\tan \delta$ met en évidence cette mobilité accrue de T_c .

Liu et al. ont mis en évidence l'évolution de $\tan \delta$ en fonction de la composition du copolymère P(VDF-co-TrFE) (**Figure 2.b**). Une diminution de $\tan \delta$ avec la réduction de la fraction molaire en VDF est observée. Cette baisse est en partie associée à l'expansion volumique de la maille et à l'introduction de défauts au sein des chaînes polymériques^[6].

III. Comportement des P(VDF-co-TrFE) sous champ électrique

III.1. Comportement diélectrique des P(VDF-co-TrFE)

Quand un champ électrique est appliqué sur des copolymères P(VDF-co-TrFE), la réponse diélectrique des copolymères peut varier en fonction la fraction molaire VDF/TrFE. Furukawa a montré une évolution de la permittivité diélectrique en fonction de la température pour des copolymères P(VDF-co-TrFE) de composition différente (**Figure 3**)^[11]. La température de Curie de ces copolymères est caractérisée par un pic de la permittivité diélectrique (ϵ') lors de la chauffe et du refroidissement, présentant une hystérésis en température similaire à celle observée en DSC^[12]. La transition de Curie se décale vers des températures plus basses lorsque la teneur en VDF diminue.

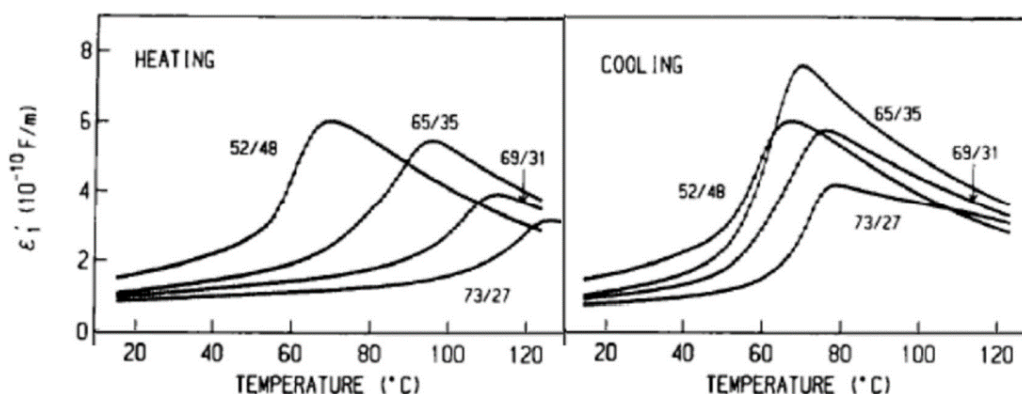


Figure 3. Evolution de la permittivité en fonction de la température pour des copolymères P(VDF-co-TrFE) de compositions différentes^[11].

L'hystérésis en température entre la chauffe et le refroidissement diminue également lorsque la teneur en VDF diminue^[11]. De plus, l'intensité de ce pic augmente avec la proportion croissante de TrFE traduisant une amélioration des propriétés diélectriques du matériau.

La permittivité diélectrique en fonction de la température, montre que dans la phase ferroélectrique (FE), la permittivité diélectrique (ϵ') augmente d'abord légèrement, puis elle augmente brusquement au niveau de la température de Curie, pour ensuite décroître dans la phase paraélectrique (PE). Ce comportement thermique de ϵ' dans les polymères ferroélectriques est similaire à celui observé dans les céramiques ^[11] et suit la loi de Curie-Weiss :

$$\epsilon' = \frac{C}{T - T_c}$$

où C représente la constante de Curie, dépendante du matériau ferroélectrique. Dans les copolymères P(VDF-co-TrFE), cette constante de Curie se situe dans la plage de 3000-4000, ce qui est caractéristique d'un ferroélectrique de type II, témoignant d'une transition ordre-désordre (**Table 1**)^[11].

Table 1. Classification des matériaux ferroélectriques en fonction de la constante de Curie (C), de la température de Curie (T_c) et de la polarisation rémanente (P_r)^[11]

<i>Ferroelectrics</i>		$C(K)$	$T_c(K)$	P_r (mC/m ²)	
BaTiO ₃	I	170,000	381	260	1-D
PbTiO ₃		110,000	763	500	
NaNO ₂	II	5,130	436	80	2-D
P(VDF/TrFE)		3,200	~343	100	
(NH ₂ CH ₂ COOH) ₃ H ₂ SO ₄		3,290	320	28	
KH ₂ PO ₄		3,260	~123	48	
NaKC ₄ H ₄ O ₆ ·4H ₂ O	III	1,700	297	2.5	3-D
CaSr(C ₂ H ₅ CO ₂) ₆		53	281	3.0	
(NH ₄) ₂ SO ₄		9	224	6.2	
DOBAMBC			366	0.3	

D'après Liu et al., les copolymères P(VDF-co-TrFE) contenant entre 49% et 55% en mole de TrFE, présentent un comportement rappelant une limite de phase morphotrope (MPB), où le pic de la permittivité diélectrique ϵ' (constante diélectrique) présente une dépendance en fonction de la fréquence, caractéristique d'un relaxeur ferroélectrique (**Figure 4.a**)^{[6][13][14]}. Ce comportement peut être décrit par la loi de Vogel-Folcher (voir encadré de la **Figure 4.a**). De

plus, la permittivité diélectrique mesurée à température ambiante est maximisée pour les copolymères P(VDF-co-TrFE) se situant dans la région MPB comme illustré dans la **Figure 4.b**.

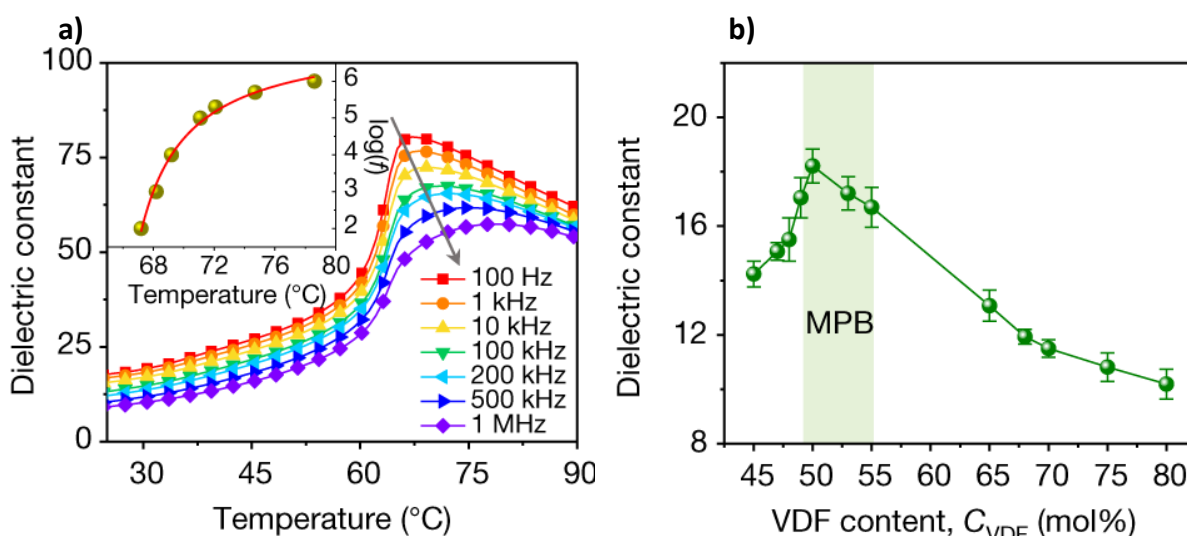


Figure 4. (a) Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température pour différentes fréquences pour le P(VDF-co-TrFE) 50/50. La flèche montre la dépendance de la permittivité diélectrique avec la fréquence et l'encadré montre l'ajustement de la constante diélectrique mesurée avec la loi de Vogel-Folcher (courbe rouge) où $\ln f = \ln f_0 - U/[k_B(T_{max} - T_f)]$ avec f la fréquence, f_0 la fréquence de « tentative », U énergie d'activation, k_B constante de Boltzmann et T_f température fictive (qui représente la température liquide qui est dans le même état structural que le solide). **(b)** Evolution de la constante diélectrique en fonction de la fraction de VDF dans le P(VDF-co-TrFE). ^[6]

III.2. Comportement ferroélectrique des P(VDF-co-TrFE)

Le comportement ferroélectrique des P(VDF-co-TrFE) peut être caractérisé à travers des cycles de polarisation (P-E). Jiang et al. ont mesuré des cycles de polarisation en fonction du champ électrique appliqué pour différentes compositions de P(VDF-co-TrFE) : 70 mol%, 55 mol%, et 50 mol% de VDF (**Figure 5.a**) ^[1]. Les résultats ont montré que la polarisation rémanente et le champ coercitif diminuent avec la réduction de la fraction en VDF, ce qui entraîne une diminution de l'hystérésis du cycle. Liu et al. ont illustré la polarisation rémanente (P_r) et le champ coercitif (E_c) en fonction de la teneur en VDF pour les copolymères P(VDF-co-TrFE) (**Figure 5.b** et **5.c**) ^[6]. Entre 49 mol% et 65 mol% de VDF, la polarisation

rémanente et le champ coercitif diminuent progressivement avec la réduction de la fraction de VDF. Cependant, au-delà de 49 mol% de VDF, la polarisation rémanente et le champ coercitif chutent brusquement en raison de la perte du comportement ferroélectrique du P(VDF-co-TrFE).

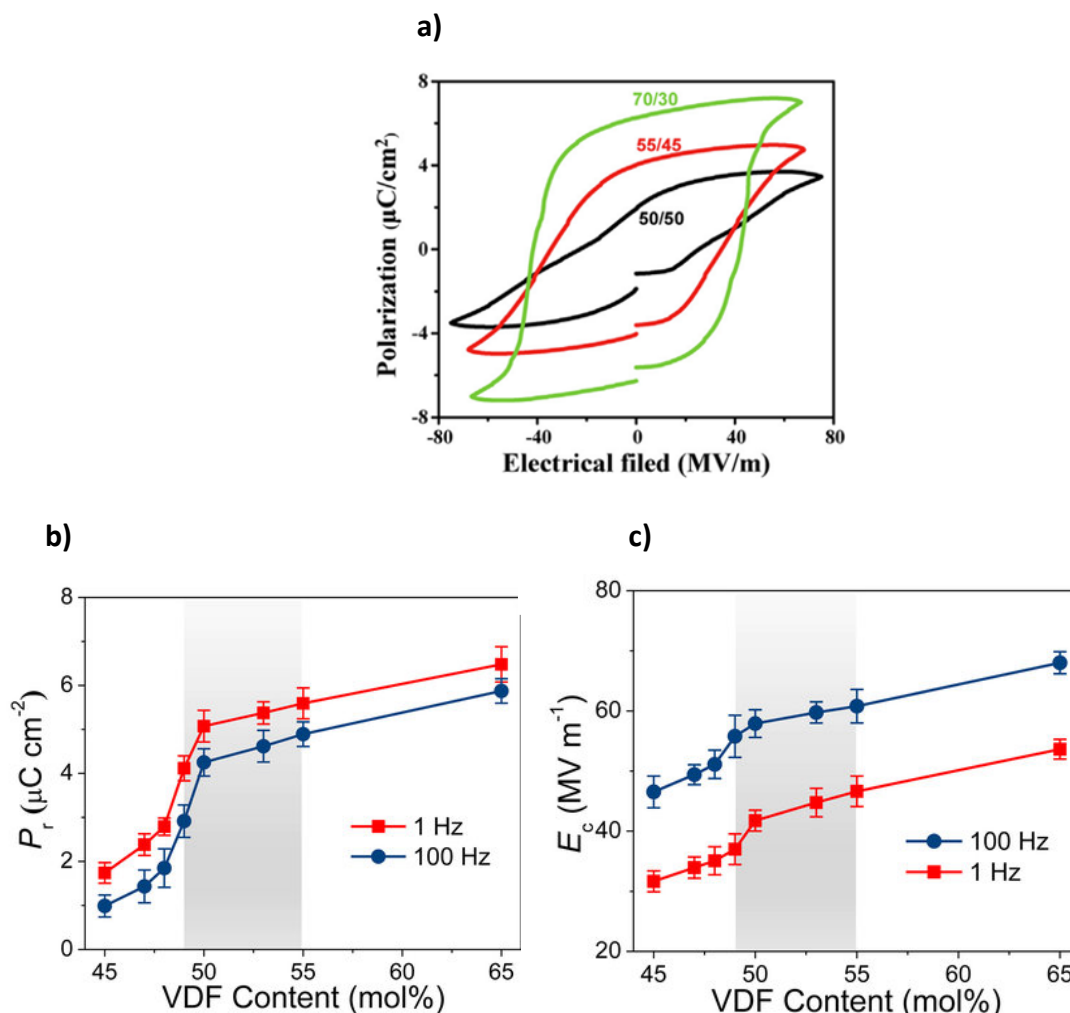


Figure 5. (a) Cycles d'hystérésis de la polarisation en fonction du champ électrique pour des copolymères P(VDF-co-TrFE)^[1]. Evolution (b) de la polarisation rémanente (P_r) et (c) du champ coercitif (E_c) en fonction de la fraction en VDF, mesurés à 1 Hz et 100 Hz^[6].

Furukawa a étudié l'évolution de polarisation rémanente (P_r) et du champ coercitif (E_c) en fonction de la température au cours d'une chauffe et d'un refroidissement du P(VDF-co-TrFE) 65/35. Sur la **Figure 6**, P_r et E_c décroissent légèrement avec l'augmentation de la température puis une chute des deux paramètres est visible à la température du Curie T_c du

P(VDF-co-TrFE) 65/35 et s'explique comme précédemment par la perte du comportement ferroélectrique du copolymère.

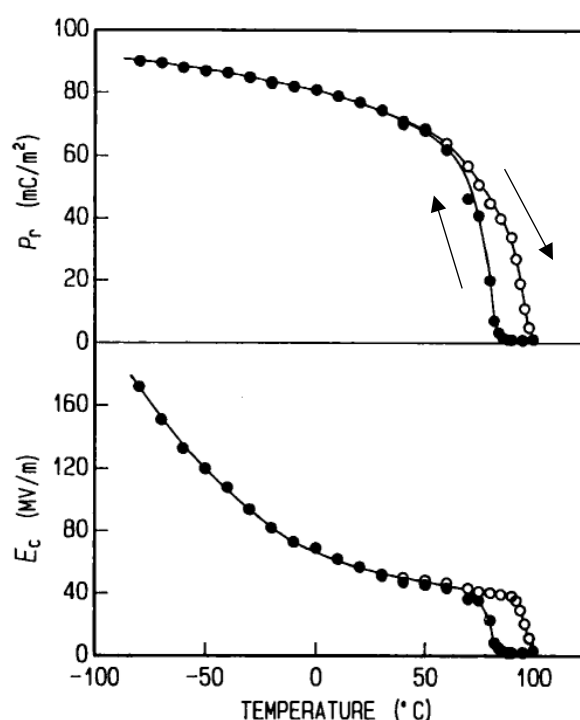


Figure 6. Evolution de la polarisation rémanente P_r et du champ coercitif E_c en fonction de la température pour le P(VDF-co-TrFE) 65/35 en chauffage et en refroidissement ^[11].

III.3. Comportement piézoélectrique des P(VDF-co-TrFE)

Après polarisation, les copolymères P(VDF-co-TrFE) acquièrent des propriétés piézoélectriques. Liu et al. ont mis en évidence une variation des propriétés piézoélectriques du P(VDF-co-TrFE) en fonction de la teneur en VDF^[6]. Le coefficient piézoélectrique d_{33} augmente de manière progressive avec la diminution de la teneur en VDF (**Figure 7**). Les P(VDF-co-TrFE) avec une composition comprise entre 49% et 55% de VDF, et se trouvant dans la région de la limite de phase morphotrope (MPB), présentent les meilleurs coefficients piézoélectriques d_{33} avec une valeur maximale pouvant atteindre -63.5 pC/N. Ensuite, le coefficient piézoélectrique d_{33} chute pour les copolymères P(VDF-co-TrFE) possédant moins de 49% de VDF en raison de la perte du comportement ferroélectrique du P(VDF-co-TrFE).

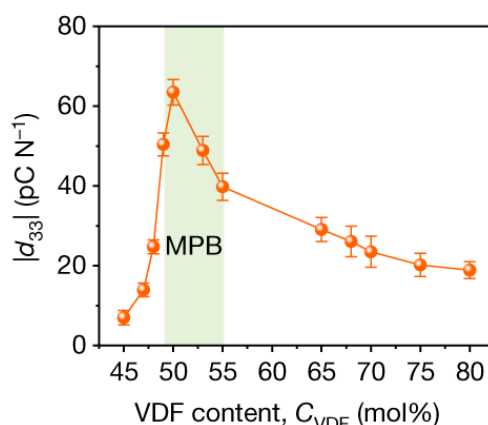


Figure 7. Coefficient piézoélectrique d_{33} du P(VDF-co-TrFE) en fonction de C_{VDF} (mol%)^[6]

Liu et al. ont étudié la déformation de P(VDF-co-TrFE) pour différentes compositions en fonction du champ électrique (**Figure 8.a**). Ils ont mis en évidence une amélioration significative de la réponse à la déformation pour les copolymères avec une teneur en VDF $\leq 55\%$ en moles. Ces copolymères possèdent un comportement relaxeur qui est connu pour présenter une déformation d'électrostriction remarquablement plus importante que les ferroélectriques classiques^[15].

Ils ont notamment étudié la déformation de P(VDF-co-TrFE) en fonction de la polarisation au carré (P^2) (**Figure 8.b**). Ils ont constaté que pour les copolymères avec une fraction de VDF supérieure à 65%, la courbe présente une hystérésis, indiquant que la déformation n'évolue pas de la même manière avec l'augmentation ou la diminution de la polarisation. De plus, la polarisation maximale est plus élevée pour ces copolymères, phénomène attribuable à leur comportement ferroélectrique. En revanche, pour les copolymères P(VDF-co-TrFE) avec une fraction de VDF inférieure à 65%, la déformation évolue de manière similaire avec l'augmentation ou la diminution de la polarisation, ce qui résulte de l'introduction du comportement relaxeur dans leur structure^[16].

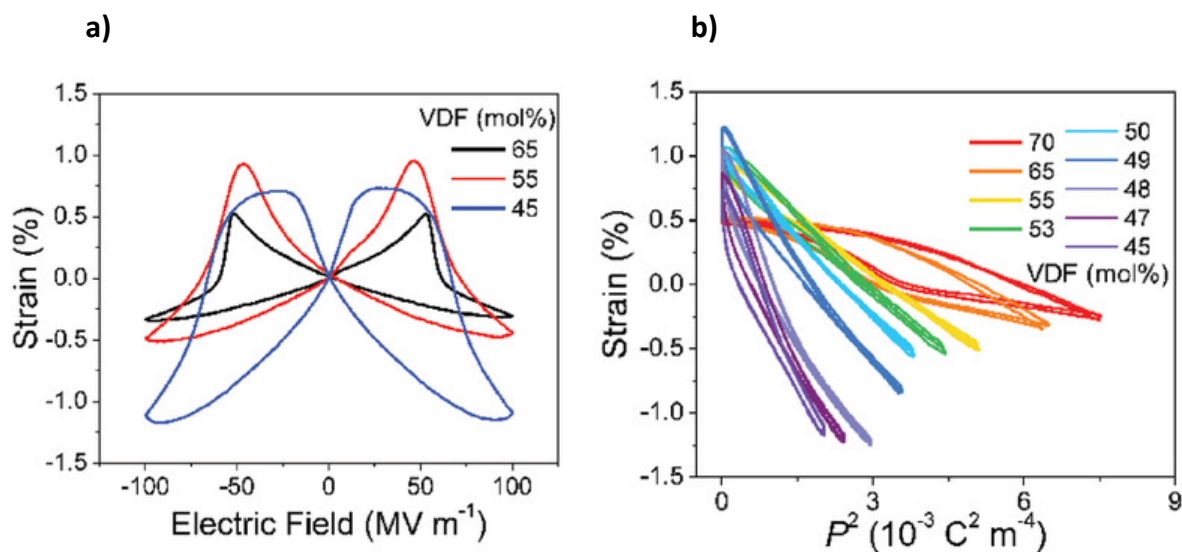


Figure 8. (a) Réponse simultanée à la déformation et au champ électrique. **(b)** Déformation en fonction de la polarisation au carré^[15].

D'après Liu and Wang^[15], la polarisation et la déformation jouent un rôle crucial dans l'amélioration du coefficient piézoélectrique d_{33} du copolymère P(VDF-co-TrFE). Les copolymères P(VDF-co-TrFE) avec une fraction en VDF comprise entre 49% et 55% en mole, présentent une déformation élevée tout en restant polarisable, bénéficiant ainsi d'un coefficient piézoélectrique d_{33} élevé ^[6].

IV. Conclusions

Pour résumer, les propriétés des copolymères P(VDF-co-TrFE) sont fortement influencées par sa composition et sa température, affectant sa stabilité thermique, ses caractéristiques mécaniques, diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques. Les copolymères P(VDF-co-TrFE) avec des fractions molaires importantes de TrFE montrent une diminution de la polarisation rémanente en raison de la perte de leur comportement ferroélectrique. Cependant, les copolymères avec une teneur en VDF comprise entre 49% et 55% présentent une constante diélectrique importante et des propriétés piézoélectriques d_{33} optimisée en raison de leur comportement relaxeur et ferroélectrique, qui permet une déformation élevée du matériau tout en restant polarisable.

Références

- (1) Jiang, H.; Yang, J.; Xu, F.; Wang, Q.; Liu, W.; Chen, Q.; Wang, C.; Zhang, X.; Zhu, G. VDF-Content-Guided Selection of Piezoelectric P(VDF-TrFE) Films in Sensing and Energy Harvesting Applications. *Energy Conversion and Management* **2020**, *211*, 112771. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.112771>.
- (2) Faria, L. O.; Welter, C.; Moreira, R. L. CocrySTALLIZATION in Ternary Blends of Ferroelectric Copolymers. *J Polym Sci B Polym Phys* **2010**, *48* (6), 621–626. <https://doi.org/10.1002/polb.21916>.
- (3) Septiyani Arifin, D. E.; Ruan, J. J. Study on the Curie Transition of P(VDF-TrFE) Copolymer. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **2018**, *299*, 012056. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/299/1/012056>.
- (4) Liu, Y.; Zhang, B.; Haibibu, A.; Xu, W.; Han, Z.; Lu, W.; Bernholc, J.; Wang, Q. Insights into the Morphotropic Phase Boundary in Ferroelectric Polymers from the Molecular Perspective. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123* (14), 8727–8730. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b01220>.
- (5) Oliveira, F.; Leterrier, Y.; Månson, J.; Sereda, O.; Neels, A.; Dommann, A.; Damjanovic, D. Process Influences on the Structure, Piezoelectric, and Gas-barrier Properties of PVDF-TrFE Copolymer. *J Polym Sci B Polym Phys* **2014**, *52* (7), 496–506. <https://doi.org/10.1002/polb.23443>.
- (6) Liu, Y.; Aziguli, H.; Zhang, B.; Xu, W.; Lu, W.; Bernholc, J.; Wang, Q. Ferroelectric Polymers Exhibiting Behaviour Reminiscent of a Morphotropic Phase Boundary. *Nature* **2018**, *562* (7725), 96–100. <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0550-z>.
- (7) Teyssedre, G.; Bernes, A.; Lacabanne, C. DSC and TSC Study of a VDF/TrFE Copolymer. *Thermochimica Acta* **1993**, *226*, 65–75. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(93\)80207-Q](https://doi.org/10.1016/0040-6031(93)80207-Q).
- (8) Yagi, T.; Tatemoto, M.; Sako, J. Transition Behavior and Dielectric Properties in Trifluoroethylene and Vinylidene Fluoride Copolymers. *Polym J* **1980**, *12* (4), 209–223. <https://doi.org/10.1295/polymj.12.209>.
- (9) Teyssedre, G.; Bernes, A.; Lacabanne, C. Cooperative Movements Associated with the Curie Transition in P(VDF-TrFE) Copolymers. *J Polym Sci B Polym Phys* **1995**, *33* (6), 879–890. <https://doi.org/10.1002/polb.1995.090330603>.
- (10) Ngoma, J. B.; Cavaille, J. Y.; Paletto, J.; Perez, J. Curie Transition Study in a 7030mol% Copolymer of Vinylidene Fluoride and Trifluoroethylene by Mechanical Spectrometry. *Polymer* **1991**, *32* (6), 1044–1048. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(91\)90590-F](https://doi.org/10.1016/0032-3861(91)90590-F).
- (11) Furukawa, T. Ferroelectric Properties of Vinylidene Fluoride Copolymers. *Phase Transitions* **1989**, *18* (3–4), 143–211. <https://doi.org/10.1080/01411598908206863>.

- (12) Furukawa, T. Structure and Functional Properties of Ferroelectric Polymers. *Advances in Colloid and Interface Science* **1997**, 71–72, 183–208. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(97\)90017-8](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(97)90017-8).
- (13) Zhang, Q. M.; Bharti, V.; Zhao, X. Giant Electrostriction and Relaxor Ferroelectric Behavior in Electron-Irradiated Poly(Vinylidene Fluoride-Trifluoroethylene) Copolymer. *Science* **1998**, 280 (5372), 2101–2104. <https://doi.org/10.1126/science.280.5372.2101>.
- (14) Liu, Y.; Han, Z.; Xu, W.; Haibibu, A.; Wang, Q. Composition-Dependent Dielectric Properties of Poly(Vinylidene Fluoride-Trifluoroethylene)s Near the Morphotropic Phase Boundary. *Macromolecules* **2019**, 52 (17), 6741–6747. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b01403>.
- (15) Liu, Y.; Wang, Q. Ferroelectric Polymers Exhibiting Negative Longitudinal Piezoelectric Coefficient: Progress and Prospects. *Advanced Science* **2020**, 7 (6), 1902468. <https://doi.org/10.1002/advs.201902468>.
- (16) Bauer, F. Relaxor Fluorinated Polymers: Novel Applications and Recent Developments. *IEEE Trans. Dielect. Electr. Insul.* **2010**, 17 (4), 1106–1112. <https://doi.org/10.1109/TDEI.2010.5539681>.

Partie 2 : Influence of crystal phases and their response to poling on the properties of P(VDF-co-TrFE)

I. Introduction

P(VDF-co-TrFE) or poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene) copolymers are polymeric materials that have garnered considerable interest due to their remarkable electroactive properties^[1]. These materials are particularly valued for their ferroelectric^{[2][3]}, piezoelectric^[4], and pyroelectric behavior^[5], making them suitable for a multitude of technological applications, such as sensors, actuators, and energy harvesting devices^{[6][1]}. A comprehensive understanding of their thermal, mechanical, dielectric, ferroelectric, and piezoelectric properties is therefore essential for their development in various fields.

The electroactive properties of P(VDF-co-TrFE) copolymers can be directly influenced by the TrFE content due to its impact on the fractions of ferroelectric (FE), defect ferroelectric (DFE) and relaxor ferroelectric (RFE) phases. Copolymers containing a low content of TrFE (20-30%) exhibit a significant fraction of ferroelectric phase at room temperature^{[7][2]}. The FE phase is characterized by an all-trans chain conformation, with a high dipole moment at the crystalline level responsible for the electroactive properties observed at the macroscopic scale^{[7][8][9]}. When the TrFE content exceeds 20 mol% but remains below 50 mol%, the FE phase can coexist with the DFE phase at room temperature^[7]. At TrFE contents higher than 50 mol%, only the DFE phase is observed^[7]. The DFE phase is characterized predominantly by trans chain conformations with some gauche defects, resulting in a lattice expansion compared to the FE lattice^{[10][7]}. This phase is typically present after annealing, transitioning through the PE (paraelectric) phase^[11]. The incorporation of these defects can induce a relaxor ferroelectric behavior, observed in copolymers with TrFE contents higher than 45 mol%, according to some authors^{[12][13][14]}. The RFE phase is characterized by TGTG' helical chain conformations, exhibiting strong electrostriction^{[15][16]}.

The presence of TrFE in P(VDF-co-TrFE) also influences the Curie transition temperature, which corresponds to the transition from the ferroelectric phase to the paraelectric phase. This temperature decreases with the increase in TrFE content due to the

higher proportion of TrFE groups along the chains^{[7][17]}. The TrFE groups reduce intrachain dipole-dipole interactions, thereby destabilizing the FE phase at lower temperatures.

To induce the electroactive properties of P(VDF-co-TrFE), a poling step is necessary. The response of P(VDF-co-TrFE) copolymers to an external electric field varies significantly with the VDF/TrFE ratio, and the proportions of the RFE, DFE, and FE phases. Choi et al.^[18] used X-ray diffraction technic in situ under applied electric fields to directly study the structural changes induced by the poling in P(VDF-co-TrFE). It was observed that the DFE phase has a greater sensitivity to the electric field compared to the FE phase. When the dipoles of monomer units present an orientation opposed to the direction of the electric field, they tend to flip by 180°. During this process, they pass through an intermediate stage where some units adopt a gauche conformation. This transition is more energy-consuming for the FE phase, which has a fully trans conformation, compared to the DFE phase, which already contains gauche conformations. Additionally, poling can induce structural modifications. According to Bargain et al.^[11], the DFE phase could transform into the FE phase under the influence of an electric field, wherein the low proportion of gauche conformations is converted into trans conformations due to the field's action. In contrast, the RFE phase exhibits an almost null remnant poling and is therefore not polarizable^[19].

Finally, the poling of a material is dependent on the applied temperature. For instance, the coercive field, which is the electric field necessary to reverse the poling, decreases as the temperature increases^[20]. This decrease is due to the reduced energy required to induce chain rotation in the crystalline phase, which is strongly related to macromolecular chain mobility. Moreover, the increased mobility of the chains in the crystalline phase with temperature can be partially explained by the volumetric expansion of the crystalline unit cell and the emergence of a disorder in the trans and gauche conformations along the macromolecular chains^[21].

The electroactive properties of P(VDF-co-TrFE) therefore directly depend on the TrFE content, influencing the presence of the FE, DFE, and RFE phases. These phases respond differently to an applied electric field during poling, and this response is modulated by the poling temperature as well as the mobility of the macromolecular chains. The aim of this study is to correlate the resulting properties of P(VDF-co-TrFE) to the presence of different crystal

phases and their behavior in response to an electric field. The impact of the TrFE content in P(VDF-co-TrFE) will therefore be examined first on its overall properties. The thermal, mechanical, dielectric, ferroelectric, and piezoelectric properties of the P(VDF-co-TrFE) compositions 80/20 and 55/45 will be investigated and compared. Piezoelectric properties being sensitive to poling temperature, poling time, applied electric field, and cooling conditions with or without an electric field, these parameters will be studied in detail. The crystalline structure of the two copolymers will then be examined to identify their different crystal phases, and the impact of poling at different temperatures on these phases. Finally, the influence of chain conformation on their mobility will be discussed. This approach aims to better understand the impact of each phase on the properties of the obtained P(VDF-co-TrFE) copolymer.

II. Experimental section

II.1. Materials and sample preparation

Materials and film preparation

P(VDF-co-TrFE) 80/20 mol% and P(VDF-co-TrFE) 55/45 mol% polymer powder were supplied by Piezotech (Arkema). Tests were carried out on films obtained by compression molding. Polymer powder was melted at 240°C under a progressively increasing pressure, reaching up to 50 bars for 10 minutes, followed by a rapid cooling to room temperature.

Poled films

Each film was poled for 15 minutes at 350 kV/cm at one temperature of the range [25°C – 130°C], followed by a cooling with or without an electric field application.

II.2. Techniques

Differential scanning calorimetry (DSC) measurements was performed on a DSC Q20 (TA instruments) calibrated with indium under nitrogen atmosphere. Samples of

approximately 10 mg were put in aluminum pans and were analyzed between -70°C and 200°C at a heating rate of 10°C.min⁻¹ under nitrogen gas flow.

Uniaxial stretching tests were achieved at room temperature on an Instron 4466 tensile machine. The specimens used are dumbbell-shaped with a cross-sectional area of 14x4 mm² and a thickness of 700 µm. The tests were conducted at an initial strain rate of $\dot{\epsilon} = 10^{-3} s^{-1}$.

Dielectric measurements were performed on a Broadband Dielectric Spectrometer (Novocontrol BDS400 system). P(VDF-co-TrFE) films (thickness 700 µm) were placed between two gold planar electrodes (diameter of 20 mm). Complex permittivity was measured in the frequency range from 10⁶ to 10⁻¹ Hz, for a temperature range from -100°C to 140°C with a step of 10°C.

Ferroelectric properties were measured using a Radiant Technologies Precision LCII and Precision 10kV HVI-SC setup with an electric field of 750 kV/cm and a hysteresis period of 1000 ms on samples (0.2 cm² in surface and 700 µm in thickness) placed between two gold-plated electrodes.

Piezoelectric response was recorded on poled P(VDF-co-TrFE) copolymer films. The piezoelectric coefficient d_{33} was measured using a PM300 piezometer from Piezotest, which was previously calibrated with reference ceramics. The tests were executed with an applied force of 10 N at a frequency of 110 Hz.

Wide-angle X-ray scattering (WAXS) measurements were carried out on a Xeuss 2.0 (Xenocs) operating under vacuum with a GeniX3D microsource ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) at 0.6 mA and 50 kV and a 2D Pilatus 3 R 200 K detector. The WAXS patterns were acquired performed in transmission mode with a sample-to-detector distance of 160 mm. For the temperature in-situ experiments, a Linkam hot-stage was used. The acquisition time is 600s. Peak fit software was used for diffractogram deconvolution by using a combination of Gaussian and Lorentzian functions. The interplanar distance d_{hkl} was determined from $2\theta_{hkl}$ using Bragg's law: $2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = \lambda$.

The degree of crystallinity (X_c) was calculated for 2θ values between 10° and 46° using the equation:

$$X_c(\%) = \frac{A_c}{A_c + A_a} \times 100$$

where A_c and A_a represent the total integrated intensity of crystalline and amorphous peaks, respectively.

III. Results and discussion

III.1. Unpoled P(VDF-co-TrFE) copolymers

III.1.1. Properties of unpoled P(VDF-co-TrFE) copolymers

III.1.1.a. Thermal Transitions

DSC analysis was conducted to compare the thermograms recorded during the first heating of P(VDF-co-TrFE) 80/20 and P(VDF-co-TrFE) 55/45 (**Figure 1**).

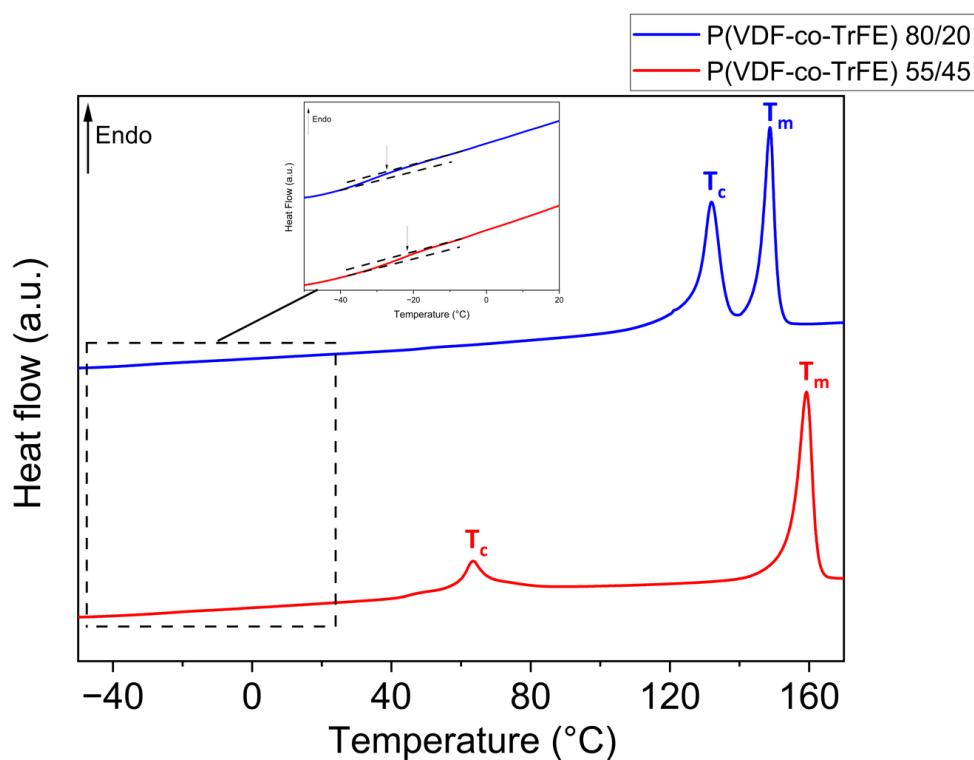


Figure 1. Differential Scanning Calorimetry (DSC) thermograms for P(VDF-co-TrFE) 80/20 and for P(VDF-co-TrFE) 55/45 during heating ramp at $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

A characteristic heat capacity jump associated with the glass transition temperature (T_g) is observed at around -26°C for P(VDF-co-TrFE) 80/20 and at around -20°C for P(VDF-co-TrFE) 55/45.

Additionally, the DSC thermogram of the P(VDF-co-TrFE) 80/20 film (**Figure 1**) reveals a first endothermic peak corresponding to the Curie transition temperature at $T_c = 132^\circ\text{C}$ (transition between the ferroelectric and paraelectric phases), followed by a second endothermic peak corresponding to the melting temperature at $T_m = 149^\circ\text{C}$. In contrast, the DSC thermogram of the P(VDF-co-TrFE) 55/45 film (**Figure 1**) indicates a significantly lower Curie transition temperature at $T_c = 63^\circ\text{C}$ with a fusion temperature of $T_m = 159^\circ\text{C}$.

These results demonstrate a decrease in the Curie temperature with the increasing content of TrFE and an increase in T_g and in T_f , consistent with the existing literature^{[9][22]}.

III.1.1.b. Mechanical properties

To evaluate the mechanical behavior of P(VDF-co-TrFE) 80/20 and P(VDF-co-TrFE) 55/45 films, uniaxial stretching tests were performed at room temperature. As a reminder, the glass transition temperature of both copolymers is around -23°C , indicating that the amorphous phase, at room temperature, is in a rubbery state for both copolymers.

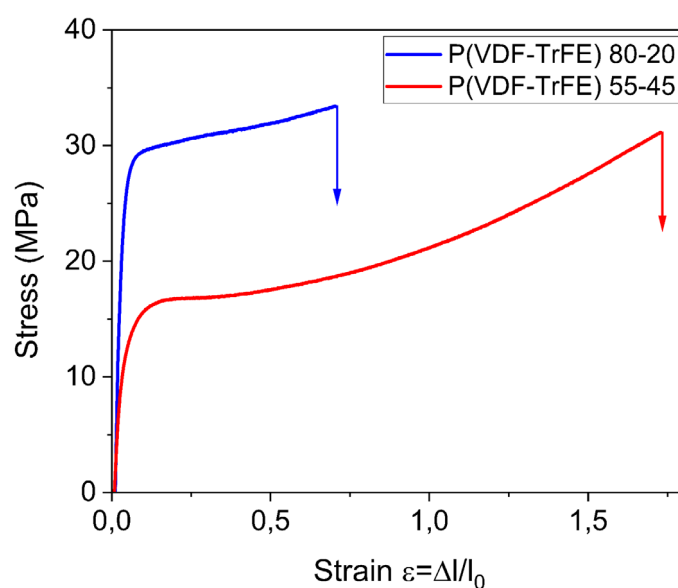


Figure 2. Stress-strain curves for P(VDF-co-TrFE) 80/20 and P(VDF-co-TrFE) 55/45 films with $\dot{\epsilon} = 10^{-3}\text{s}^{-1}$ at room temperature.

The stress-strain curves of P(VDF-co-TrFE) 80/20 and P(VDF-co-TrFE) 55/45 are depicted in **Figure 2**, while the mechanical properties extracted from these tests are presented in **Table 1**.

Table 1. Mechanical properties of P(VDF-co-TrFE) 80/20 and P(VDF-co-TrFE) 55/45 at room temperature

	P(VDF-co-TrFE) 80/20	P(VDF-co-TrFE) 55/45
Young's modulus (MPa)	1524 ± 9	455 ± 13
Limit of elasticity (MPa)	15 ± 3	8 ± 4
Ultimate tensile strength (MPa)	34 ± 4	31 ± 3
Elongation at break	0.7 ± 0.1	1.7 ± 0.1

The P(VDF-co-TrFE) 80/20 exhibits a Young's modulus of approximately 1524 MPa and a limit of elasticity of about 15 MPa, significantly higher than the P(VDF-co-TrFE) 55/45, which has a Young's modulus of 455 MPa and a limit of elasticity of about 8 MPa. The ultimate tensile strength is roughly equivalent, with a value of around 33 MPa, for both copolymers. Finally, the P(VDF-co-TrFE) 55/45 exhibits a significantly higher elongation at break, with a value of approximately 1.7 compared to 0.7 for P(VDF-co-TrFE) 80/20.

III.1.1.c. Dielectric properties

Dielectric measurements were conducted on the copolymers P(VDF-co-TrFE) 80/20 and P(VDF-co-TrFE) 55/45. **Figure 3** presents the evolution of the real permittivity (ϵ') as a function of the frequency for both copolymers at room temperature. The real permittivity of P(VDF-co-TrFE) 55/45 is higher than that of P(VDF-co-TrFE) 80/20 at all the frequencies. For example, at 1Hz, the permittivity of P(VDF-co-TrFE) 55/45 is approximately 12, whereas for P(VDF-co-TrFE) 80/20, it is around 7.

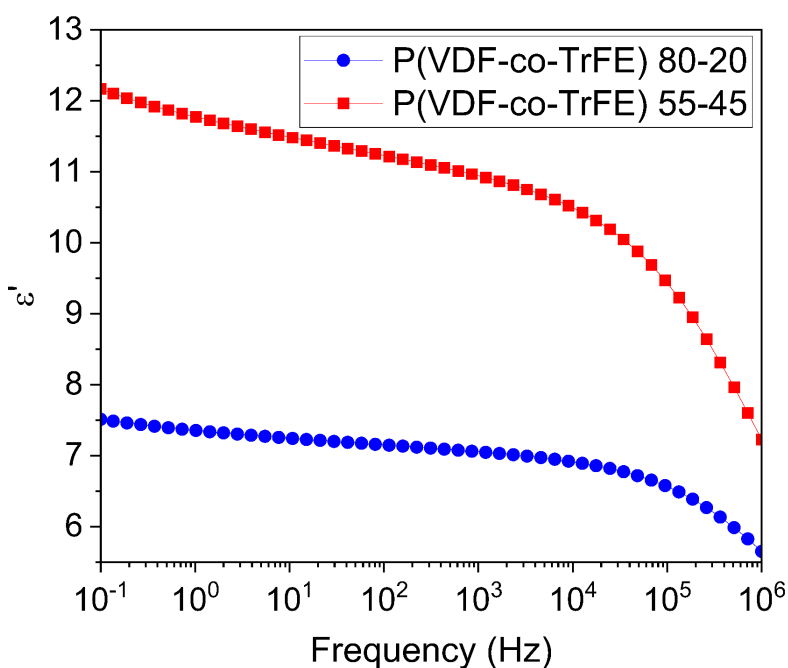


Figure 3. Real permittivity of P(VDF-co-TrFE) 80/20 and P(VDF-co-TrFE) 55/45 as a function of frequency at room temperature

III.1.1.d. Ferroelectric properties

The ferroelectric properties of the copolymers P(VDF-co-TrFE) 80/20 and P(VDF-co-TrFE) 55/45 were investigated experimentally. **Figure 4** illustrates the P-E loops of both copolymers at room temperature. The P(VDF-co-TrFE) 80/20 exhibits a coercive field of 462 kV/cm, a remanent polarisation of $4.4 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ and a maximum polarisation of $5.8 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, which are higher than those of P(VDF-co-TrFE) 55/45, which has a coercive field of 348 kV/cm, a remanent polarisation of $3.3 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ and a maximum polarisation of $5.0 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ (**Table 1**). The P(VDF-co-TrFE) 80/20 thus exhibits a better polarisation but a higher coercive field than the P(VDF-co-TrFE) 55/45.

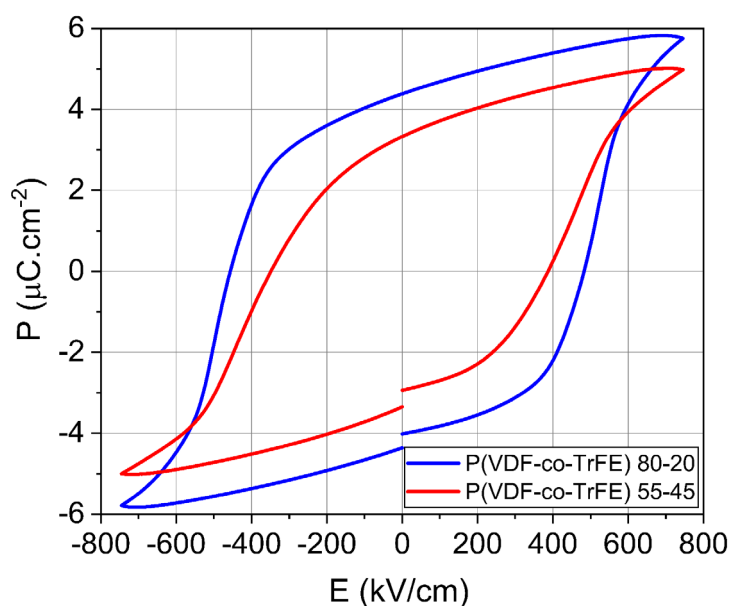


Figure 4. Polarisation-electric field (P - E) hysteresis loop for $P(\text{VDF-co-TrFE})$ 80/20 and for $P(\text{VDF-co-TrFE})$ 55/45 with hysteresis period of 1000 ms at room temperature.

Table 2. Ferroelectric properties of $P(\text{VDF-co-TrFE})$

	$P(\text{VDF-co-TrFE})$ 80/20	$P(\text{VDF-co-TrFE})$ 55/45
Maximum polarisation P_m ($\mu\text{C.cm}^{-2}$)	5.8 ± 0.5	5.0 ± 0.6
Remanent polarisation P_r ($\mu\text{C.cm}^{-2}$)	4.4 ± 0.4	3.3 ± 0.7
Coercive field E_c (kV/cm)	462 ± 32	348 ± 29

The $P(\text{VDF-co-TrFE})$ 55/45 exhibits superior dielectric properties, as well as better elongation at break, compared to the $P(\text{VDF-co-TrFE})$ 80/20. However, it has inferior ferroelectric properties and the disadvantage of a lower Curie temperature. This lower Curie temperature limits the maximum temperature for ferroelectric and piezoelectric applications, as beyond this temperature, the copolymer loses its electroactive properties. To explain these differences in properties, the crystalline structure of both copolymers will be studied in the following section of this article.

III.1.2. Crystalline structure of P(VDF-co-TrFE) copolymers

The crystalline structure of P(VDF-co-TrFE) 80/20 and P(VDF-co-TrFE) 55/45 films was analyzed at room temperature using WAXS.

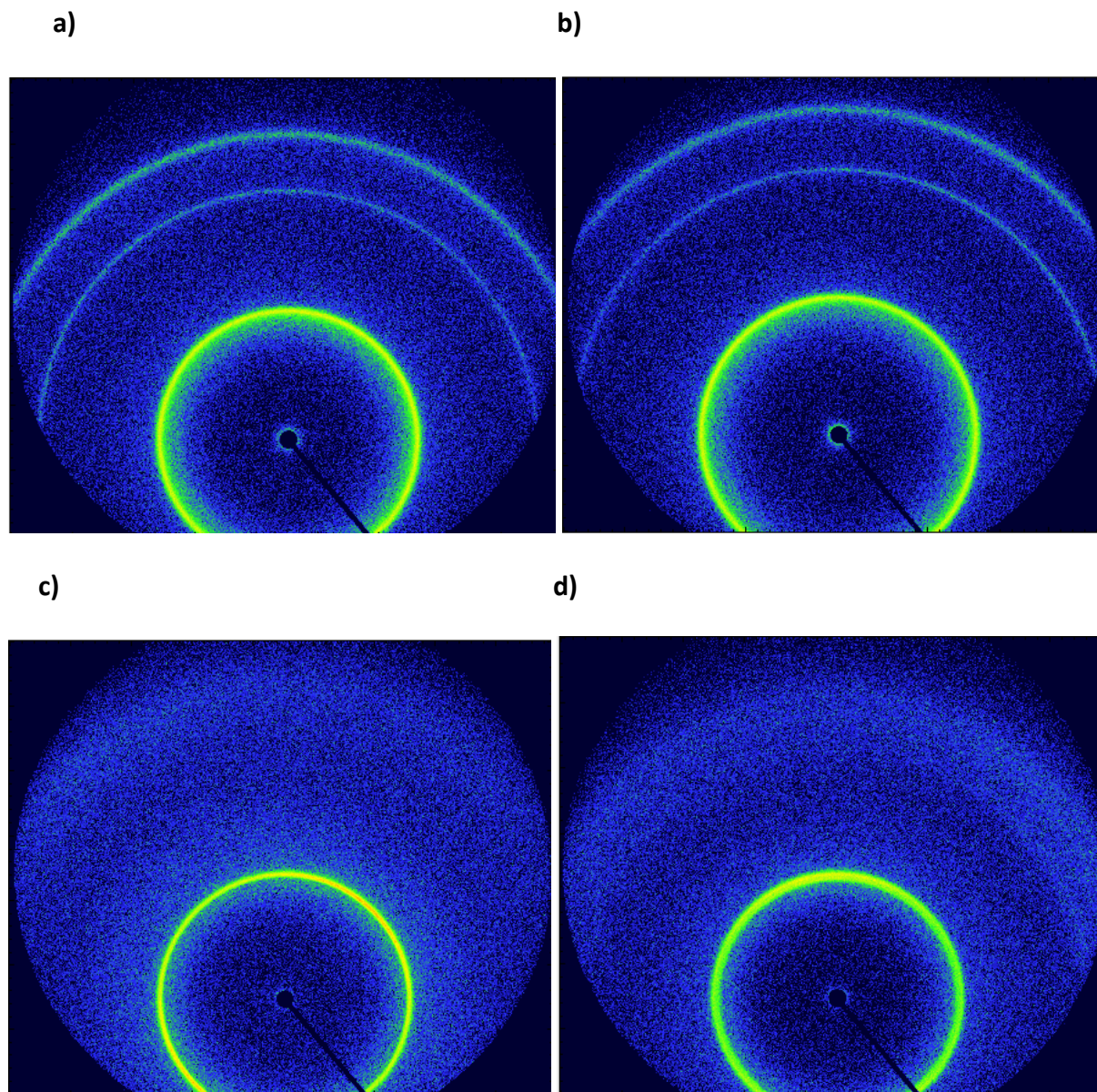


Figure 5. WAXS diffraction patterns at room temperature for **(a,b)** P(VDF-co-TrFE) 80/20 and **(c,d)** P(VDF-co-TrFE) 55/45 films **(a,c)** before and **(b,d)** after poling.

Figure 5.a-c shows the WAXS diffraction patterns for both P(VDF-co-TrFE) 80/20 and P(VDF-co-TrFE) 55/45 copolymers before poling. The patterns depict isotropic rings indicating the crystals are distributed isotropically within the films for both samples.

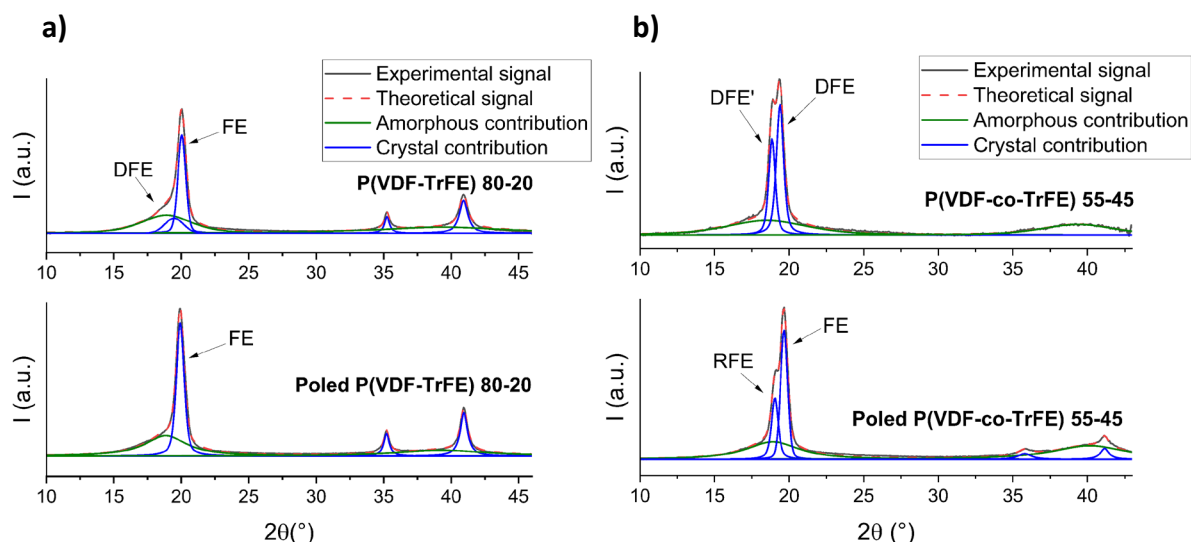


Figure 6. Integrated intensity profiles and their deconvolutions for **(a)** the P(VDF-co-TrFE) 80/20 and **(b)** P(VDF-co-TrFE) 55/45 films unpoled and poled at 25°C for 15 minutes at 350 kV/cm.

Figure 6 presents the integrated intensity WAXS profile registered at 25°C for the unpoled P(VDF-co-TrFE) 80/20 (**Figure 6.a**) and P(VDF-co-TrFE) 55/45 (**Figure 6.b**). The P(VDF-co-TrFE) 80/20 (**Figure 6.a**) exhibits a defective ferroelectric (DFE) crystal phase and a ferroelectric (FE) crystal phase as already reported in literature^[11]. The crystallinities calculated from diffractogram deconvolution are 14% and 35% for DFE and FE phases respectively. The results are presented in **Table 3**. The calculated interplanar distance of the DFE phase is greater than that of the FE phase (**Table 3**). Indeed the DFE phase contains chains with gauche conformations that enlarge the interplanar distance compared to the FE phase with all-trans chain conformations^[10].

The P(VDF-co-TrFE) 55/45 presents two defective ferroelectric phases. Both phases, DFE' and DFE, contains macromolecular chains with trans and gauche conformations^[14]. However, the main distinction lies in the higher fractions of gauche conformations within the DFE' phase^[12], resulting in a much larger interplanar distance compared to the DFE phase (**Table 3**).

Table 3. Crystallinity (X) and interplanar distance (d_{hkl}) of both P(VDF-co-TrFE) 80/20 and P(VDF-co-TrFE) 55/45 copolymers for unpoled and poled films.

Crystallinity rate X_c (%)				
	P(VDF-co-TrFE) 80/20		P(VDF-co-TrFE) 55/45	
Unpoled film	Total		Total	
	48.6 ± 2.1		45.8 ± 1.2	
	DFE	FE	DFE'	DFE
	13.6 ± 3.8	35.0 ± 0.9	16.2 ± 1.6	29.6 ± 1.6
Poled film at T_{amb}	Total		Total	
	50.5 ± 2.0		43.5 ± 1.3	
	DFE	FE	RFE	FE
	0 ± 0	50.5 ± 2.8	13.3 ± 2.2	30.2 ± 2.0
Interplanar distance d_{hkl} (Å)				
	P(VDF-co-TrFE) 80/20		P(VDF-co-TrFE) 55/45	
Unpoled film	DFE	FE	DFE'	DFE
	4.64 ± 0.2	4.41 ± 0.1	4.70 ± 0.1	4.57 ± 0.1
Poled at T_{amb}	DFE	FE	RFE	FE
		4.41 ± 0.1	4.65 ± 0.1	4.51 ± 0.1

III.1.3. Correlation between the structure and the properties

The evolution of the DFE/FE phase ratio based on the composition of P(VDF-co-TrFE) may explain some of the variations in the thermal, mechanical and electroactive properties observed in the copolymers.

The P(VDF-co-TrFE) 55/45 initially exhibits two DFE phases, whereas P(VDF-co-TrFE) 80/20 shows one FE and one DFE phase. The introduction of a higher proportion of TrFE thus disturbs the regularity of dipole arrangement in the crystalline structure^[7], potentially degrading the ferroelectric phase and leading to a decrease in the Curie temperature as observed in **Figure 1**.

Furthermore, it is well known that stretching a DFE phase can transform it into an FE phase, where gauche conformations rearrange into trans conformations^{[11][10][27]}. Given that P(VDF-co-TrFE) 55/45 contains more DFE phases, it is likely to undergo more conformational changes, potentially resulting in greater elongation at break as observed in **Figure 2**.

The resulting dipole moments of crystal phases in P(VDF-co-TrFE) 55/45, which contain more gauche conformation defects and a higher proportion of TrFE (with a lower dipole moment than VDF)^[28], are lower compared to the resulting dipole moments of P(VDF-co-TrFE) 80/20 phases. At room temperature, the real permittivity (ϵ') is mainly influenced by the mobility of dipoles in the amorphous phase and the rigid amorphous phase near the crystalline domains. Therefore, lower dipole moments in the crystalline lamellae may induce less constrained dipole movements in the rigid amorphous phase for P(VDF-co-TrFE) 55/45 compared to P(VDF-co-TrFE) 80/20, thereby contributing to better dielectric properties for P(VDF-co-TrFE) 55/45 as discussed in **Figure 3**.

The higher remnant polarization of P(VDF-co-TrFE) 80/20 compared to P(VDF-co-TrFE) 55/45 can also be partially explained by the higher resulting dipole moments of the crystal phases in P(VDF-co-TrFE) 80/20.

III.2. Poled P(VDF-co-TrFE) copolymers

III.2.1. Piezoelectric properties of P(VDF-co-TrFE) copolymers

Following the examination of the thermal, mechanical, dielectric, and ferroelectric properties, the investigation shifted towards evaluating the piezoelectric properties of P(VDF-co-TrFE). These copolymers to exhibit piezoelectricity must undergo a poling process. The resulting piezoelectric properties are then influenced by the applied electric field, the poling time and the poling temperature. Consequently, the optimization of the poling parameters was conducted to achieve the highest piezoelectric properties for both P(VDF-co-TrFE) 80/20 and P(VDF-co-TrFE) 55/45 copolymers before comparing their piezoelectric properties.

Effect of poling temperature

Figure 7. illustrates the piezoelectric coefficient d_{33} as a function of the poling temperature for both P(VDF-co-TrFE) 80/20 (**Figure 7.a**) and P(VDF-co-TrFE) 55/45 (**Figure 7.b**). To maximize film poling, the highest electric field of 350 kV/cm was applied. Beyond this electric field threshold, the copolymer experiences electric breakdown phenomena. A poling time of 15 min was initially selected to compare poling temperatures. Subsequently, after 15 min, the film was cooled down to room temperature while maintaining the electric field.

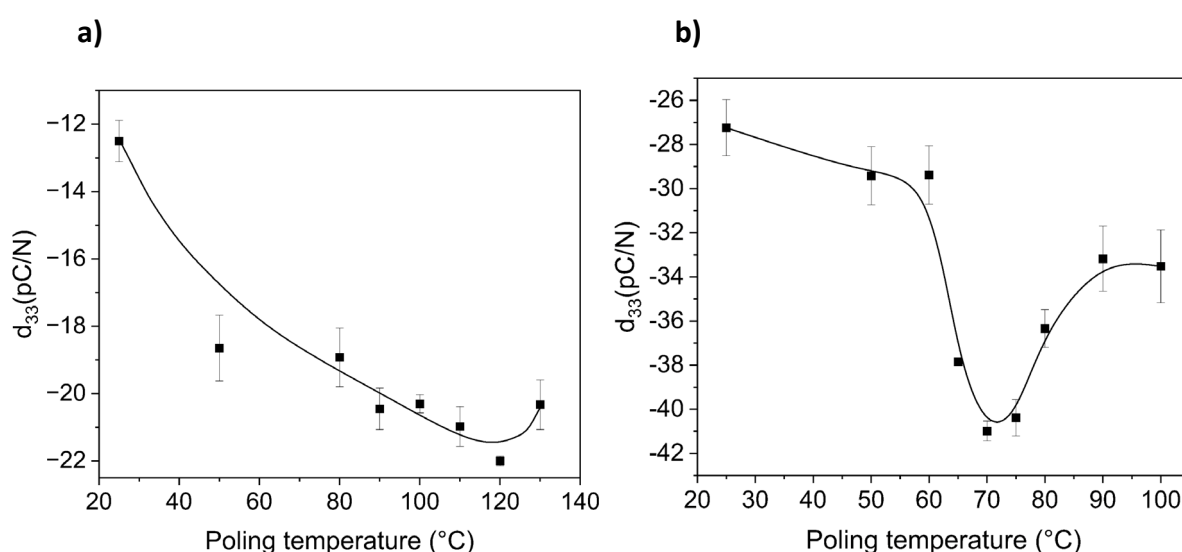


Figure 7. Piezoelectric coefficient d_{33} of **a)** P(VDF-co-TrFE) 80/20 and **b)** P(VDF-co-TrFE) 55/45 after poling at 350 kV/cm for 15 min at different temperatures. Note the cooling was performed under poling.

For P(VDF-co-TrFE) 80/20 (**Figure 7.a**), the optimal poling temperature is 120°C, resulting in a d_{33} of approximately -22 pC/N. For P(VDF-co-TrFE) 55/45 (**Figure 7.b**), the optimal poling temperature is 70°C, yielding a d_{33} value of -41 pC/N. These optimal poling temperatures correspond to the respective Curie temperatures of the films as previously discussed from DSC thermograms (**Figure 1**).

Effect of poling time

The piezoelectric coefficients were subsequently analyzed as a function of poling time, using the optimal poling temperatures specific to each P(VDF-co-TrFE) copolymer. As illustrated in **Figure 8**, the piezoelectric coefficient d_{33} remains constant regardless of poling time for both copolymers, with a value around -22 pC/N for P(VDF-co-TrFE) 80/20 and a value around -41 pC/N for P(VDF-co-TrFE) 55/45, indicating that a poling time of 5 min is sufficient to achieve optimal poling for both materials.

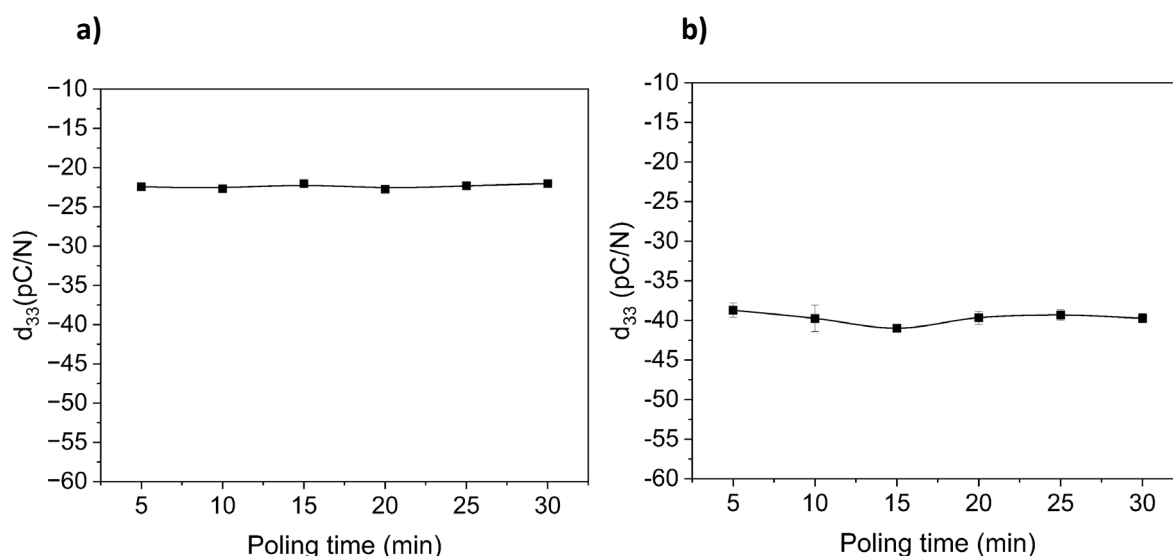


Figure 8. Piezoelectric coefficient d_{33} as a function of poling time for **(a)** P(VDF-co-TrFE) 80/20 and **(b)** P(VDF-co-TrFE) 55/45. The films were poled under an electric field of 350 kV/cm at 120°C for P(VDF-co-TrFE) 80/20 and at 70°C for P(VDF-co-TrFE) 55/45.

Importance of cooling under electric fields

To assess the impact of maintaining the electric field during the cooling of samples poled at various temperatures, a poling time of 15 min was applied at different poling temperatures, followed by the cooling the samples without maintaining the electric field for the P(VDF-co-TrFE) 55/45.

Figure 9 illustrates the piezoelectric coefficient d_{33} of P(VDF-co-TrFE) 55/45 films versus the poling temperature. For a poling temperature of around 25°C, the piezoelectric coefficient is almost null and starts to increase (in ultimate value) from poling temperatures of 40°C. The piezoelectric coefficient reaches its maximum at approximately 55°C, around the Curie

temperature, with a value of approximately -17 pC/N. Then, the piezoelectric coefficient decreases again starting from 65°C until it becomes completely null for temperatures above 70°C. This decrease is attributed to the paraelectric behavior of P(VDF-co-TrFE) 55/45 above the Curie temperature, rendering the copolymer non-polarizable.

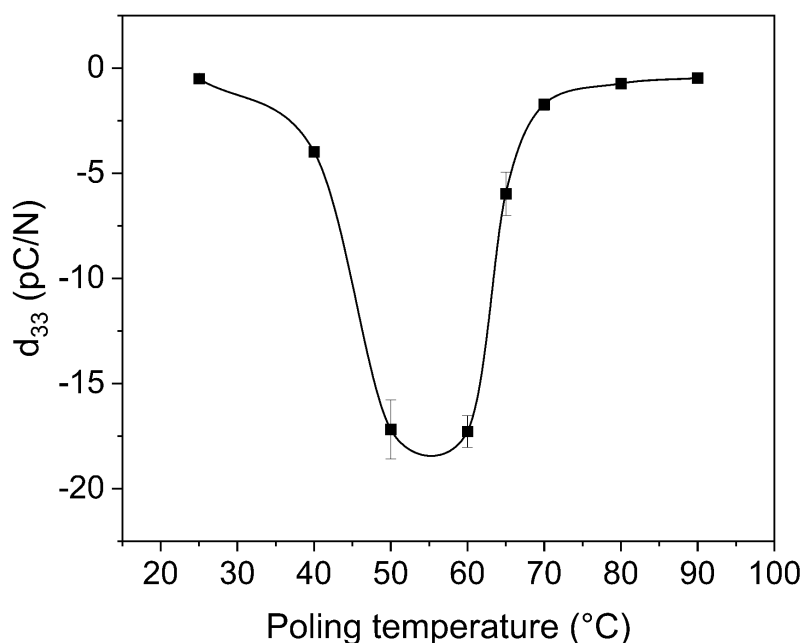


Figure 9. Piezoelectric coefficient d_{33} of P(VDF-co-TrFE) 55/45 measured after poling at 350 kV/cm for 15 min at different poling temperatures. Note the cooling was performed without poling.

The comparison between **Figure 9** and **Figure 7.b** reveals that the piezoelectric coefficient d_{33} reaches -41 pC/N (**Figure 7.b**) when the sample is cooled under poling, compared to -17 pC/N (**Figure 9**) without poling. Indeed when the temperature increases, the macromolecular chains become more mobile, so without cooling under poling, the chains may not remain aligned according to the direction of the electric field.

Therefore, for poling at 350 kV/cm for 15 minutes either at 120°C for P(VDF-co-TrFE) 80/20 or at 70°C for P(VDF-co-TrFE) 55/45, followed by cooling under poling, P(VDF-co-TrFE) 55/45 exhibits better piezoelectric properties than P(VDF-co-TrFE) 80/20.

Poling therefore plays a crucial role in inducing the piezoelectric properties of P(VDF-co-TrFE) by aligning the electric dipoles in the direction of the applied electric field. To gain a better understanding of these piezoelectric properties, a detailed study of the impact of poling

at room temperature and at different temperature on the copolymers' crystalline structure and macromolecular mobility was performed in the following section.

III.2.2. Impact of poling at room temperature on crystalline structure and correlation with piezoelectric properties

III.2.2. a. Impact of room temperature on crystalline structure

The P(VDF-co-TrFE) 80/20 and P(VDF-co-TrFE) 55/45 films were analyzed using WAXS after poling at room temperature for 15 minutes at 350 kV/cm to highlight the structural differences induced by the poling process. **Figure 5.b-c** shows the WAXS diffraction patterns for both P(VDF-co-TrFE) 80/20 and P(VDF-co-TrFE) 55/45 copolymers after poling. The patterns depict isotropic rings indicating the crystals are distributed isotropically within the films for both samples. **Figure 6** presents the integrated intensity WAXS profile registered at 25°C for the unpoled and poled P(VDF-co-TrFE) 80/20 (**Figure 6.a**) and P(VDF-co-TrFE) 55/45 (**Figure 6.b**) films.

After poling P(VDF-co-TrFE) 80/20, the FE phase remains unchanged and the DFE phase completely transforms into the FE phase. The gauche conformations of macromolecular chains in the DFE phase change to trans conformations^{[11][29]}. The intensity of the characteristic peaks at 35° and 40° (**Figure 6.a**), indicative of the FE phase, increases after poling due to the augmentation of the ferroelectric phase fraction. These observations on the crystalline structure of P(VDF-co-TrFE) 80/20 are consistent with previous investigations, where similar behaviors have been observed^{[17][11]}.

After poling P(VDF-co-TrFE) 55/45, the DFE phase transforms into the FE phase. This change is accompanied by a decrease in the interplanar distance (**Table 3**) and the emergence of two characteristic peaks at 35° and 40°, indicative of the FE phase (**Figure 6.b**).

Instead of observing a single FE peak after poling, as seen with P(VDF-co-TrFE) 80/20, two distinct crystal phase peaks persist for P(VDF-co-TrFE) 55/45. This indicates that the DFE' phase has not been transformed into the FE phase. The DFE' phase could be associated to a relaxor-ferroelectric (RFE) phase, as recently described by Zanchi et al.^[30]. Indeed, under the application of an electric field, the gauche conformations of this phase switch to trans

conformations but once the electric field is removed, the trans conformations revert to gauche conformation. Therefore, the RFE phase is non-polarizable and persists after poling^[19], unlike the DFE phase, which is polarizable and transforms into the FE phase after poling^[11]. However, the decrease in the interplanar distance of the DFE' phase after poling (**Table 3**) suggests that it may undergo rearrangements from gauche to trans conformations, even if not all of them are transformed. Furthermore, the crystallinity of the DFE' phase decreased from 16.2% to 13.3% after poling. This reduction contributed to an overall decrease in the crystallinity of P(VDF-co-TrFE) 55/45 from 45.8% to 43.5% after poling, indicating that approximately 3% of the DFE' phase became amorphous due to poling. In this study, the DFE' phase can be identified as a RFE phase. However, in some cases a portion of the DFE' phase can transform into FE, thereby creating a mixture of RFE and FE, as observed in study of Sarah et al.^[30].

III.2.2. b. Correlation with piezoelectric properties

It was observed that under room temperature poling, P(VDF-co-TrFE) 55/45 exhibited a piezoelectric coefficient d_{33} of -27 pC/N, compared to -12 pC/N for P(VDF-co-TrFE) 80/20 (**Figure 7**). The variation in piezoelectric properties between P(VDF-co-TrFE) 80/20 and P(VDF-co-TrFE) 55/45 can be partly explained by the greater dipole mobility in P(VDF-co-TrFE) 55/45. Initially, P(VDF-co-TrFE) 55/45 contains 29.1% of DFE phase, which is fully polarizable and energetically more favorable for chain orientation in the direction of the electric field^[18]. Additionally, this copolymer has 16.2% of DFE' phase, which is mainly non-polarizable, and presents a RFE behavior, but with high dipole mobility^[12]. In contrast, P(VDF-co-TrFE) 80/20 contains only 13.6% of DFE phase and a ferroelectric phase that, although it presents a higher macroscopic poling of the crystals, does not favor the alignment of dipoles in the direction of the electric field. Consequently, P(VDF-co-TrFE) 55/45 exhibits significantly higher chain mobility, facilitated by its DFE and DFE' phases, which promotes easier alignment of dipoles in the direction of the electric field. Furthermore, RFE phases of T_3GT_3G' conformation have the ability to change from gauche to all-trans chain conformations when an electric field is applied^[31]. This transition can induce significant thickness strain in the film, a phenomenon known as the electrostrictive effect, thereby contributing to a high piezoelectric coefficient d_{33} ^{[15][16]}.

Note that the presence of an RFE phase in P(VDF-co-TrFE) 55/45, characterized as a defective and non-polarizable phase, might be the main factor contributing to this polymer's lower remnant polarization compared to P(VDF-co-TrFE) 80/20, as illustrated in **Figure 4**. Furthermore, the presence of the DFE'/DFE phases in P(VDF-co-TrFE) 55/45 could explain the lower coercive field of this copolymer compared to P(VDF-co-TrFE) 80/20. Indeed, the greater mobility of the dipoles allows them to be oriented with a weaker electric field.

III.2.3. Impact of poling temperature on crystalline structure and correlation with properties

III.2.3.a. Impact of poling temperature on crystalline structure

To gain deeper insights into the dependency of the piezoelectric coefficient on poling temperature, we investigated the crystalline structure of P(VDF-co-TrFE) 55/45 films poled at different temperatures by WAXS experiments. We specifically selected P(VDF-co-TrFE) 55/45 for this investigation due to its higher piezoelectric coefficient compared to P(VDF-co-TrFE) 80/20.

Wide-Angle X-ray Scattering (WAXS) measurements were conducted on the poled P(VDF-co-TrFE) 55/45 films during 15 minutes at different temperatures without cooling under an electric field, as illustrated in **Figure 9**. **Figure 10.a** shows the WAXS spectra and their deconvolutions at different poling temperatures.

The ratio of peak areas corresponding to the DFE' and DFE phases (**Figure 10.b**) and the interplanar distance calculated for these phases (**Figure 10.c**) is reported as a function of poling temperature. While **Figure 10.b** does not seem to show a correlation between the ratio of peak areas of the DFE' and DFE phases and the poling temperature, **Figure 10.c** reveals a correlation between the interplanar distance of the DFE' and DFE phases and the poling temperature. Specifically, the interplanar distance initially increases up to 70°C and then decreases. Notably, a relationship appears between the evolution of the interplanar distance of the DFE' and DFE phases (**Figure 10.c**) and the variation of the piezoelectric coefficient d_{33} of P(VDF-co-TrFE) 55/45 presented in **Figure 9**.

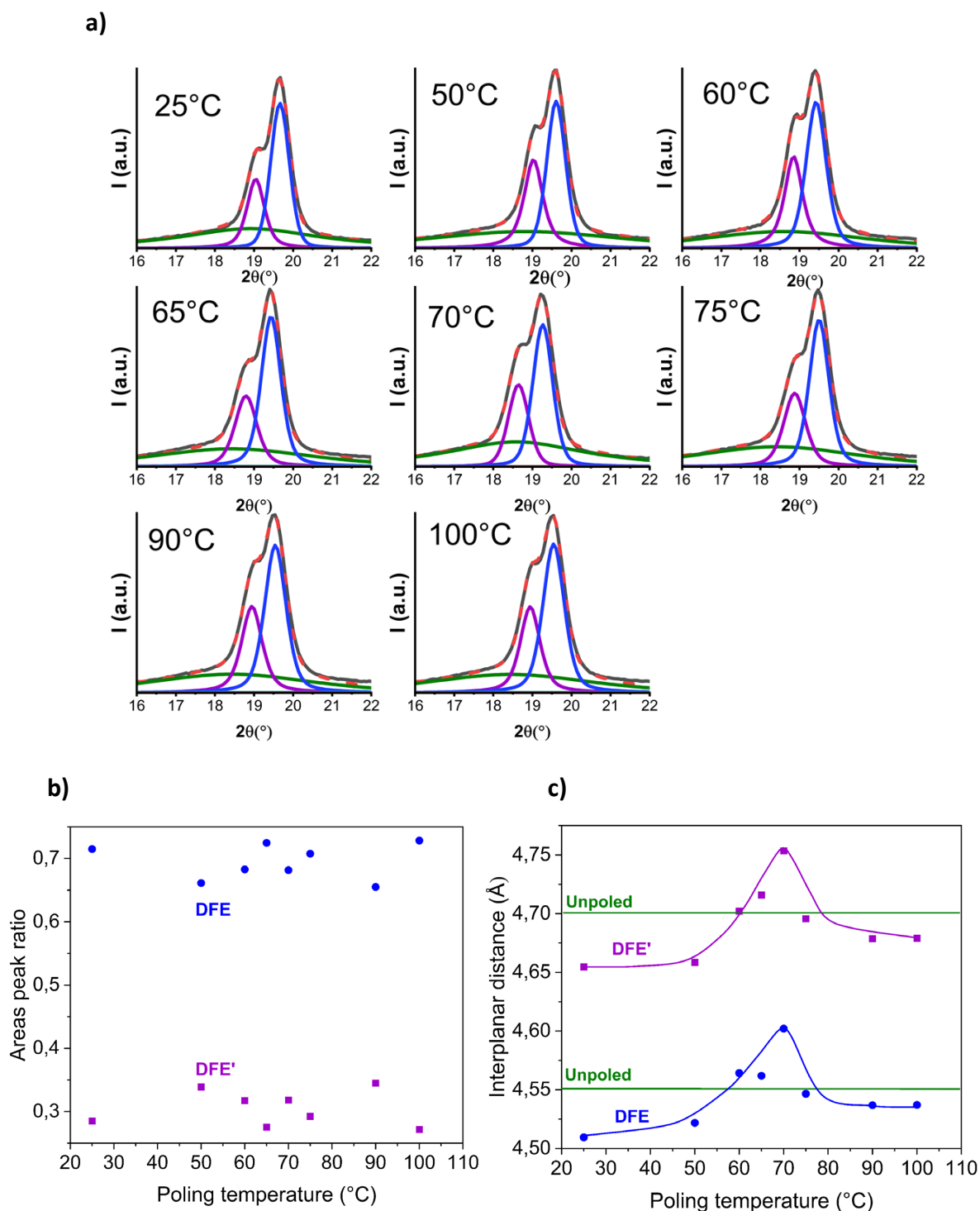


Figure 10. (a) Integrated profiles of WAXS spectra for P(VDF-co-TrFE) 55/45 at 25°C poled at different temperatures and their deconvolutions, **b)** ratio of peak areas of DFE and DFE' phases and **(c)** interplanar distance of DFE and DFE' phases versus the poling temperature. The green line corresponds to the interplanar distance of DFE' and DFE phases of a unpoled P(VDF-co-TrFE) film.

III.2.3.b. Correlation with piezoelectric properties

Based on the evolution of the interplanar distance (**Figure 10.c**), a schematic representation of the crystal unit cell and the corresponding macromolecular chain conformation at the origin of the contraction/dilatation of the unit cell, are presented in **Figure 11**. The resulting dipole moment in the unit cell and the distribution of the dipoles in the copolymer film induced by the poling temperature during and after the stop of the electric field application are also shown in **Figure 11**. The correlation between dipole moments resulting from each unit cell, dipole orientation, and piezoelectric properties are only studied for the DFE phase. The dipoles of the DFE' phase, which is an RFE, cannot remain oriented after the field application, unlike the dipoles of the DFE phase which remain partially oriented depending on the poling temperature. Thus, the dipoles of the DFE' phase do not contribute to the piezoelectric properties of the copolymer, thereby precluding any correlation between these dipoles and the piezoelectric properties.

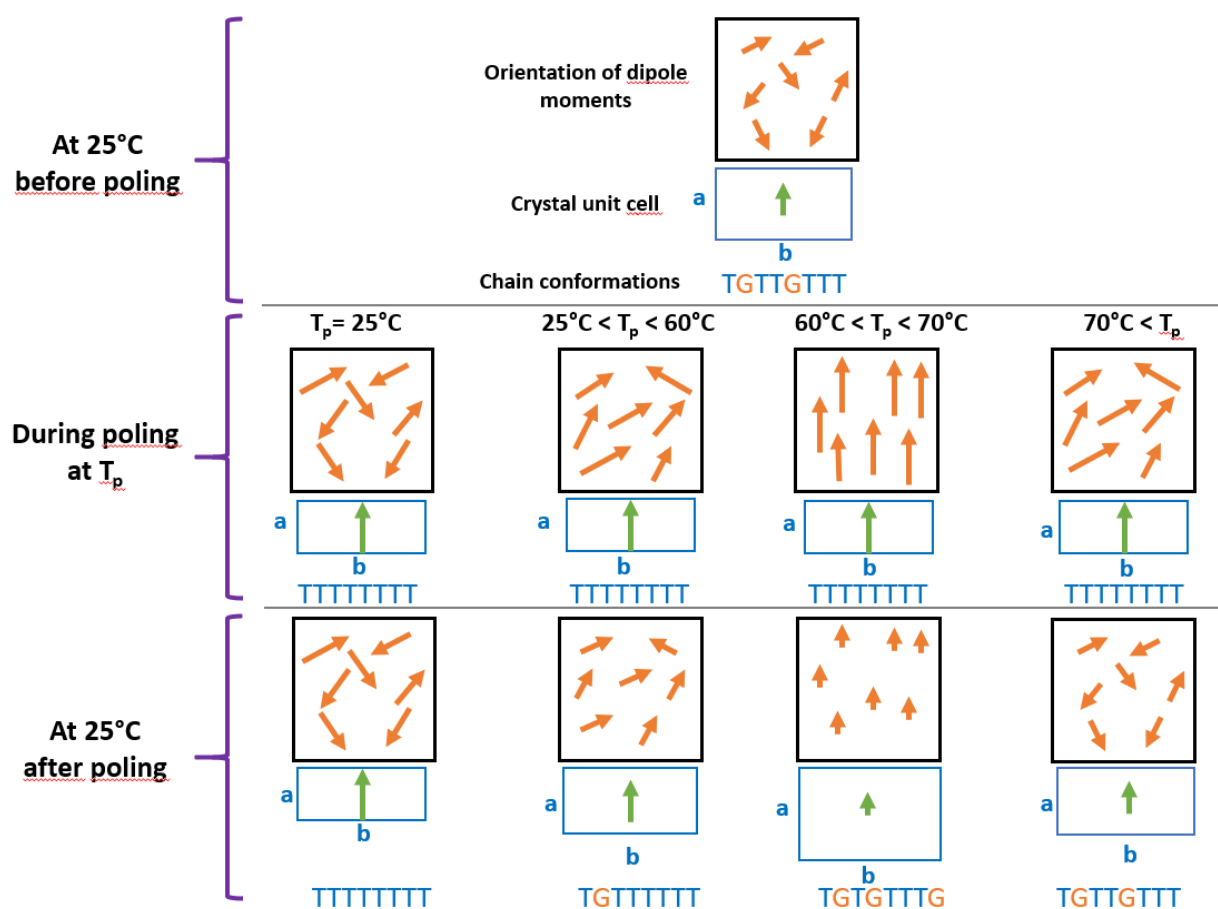


Figure 11. Schematic illustration of the DFE phase at room temperature before poling, at temperature poling during poling, and at room temperature after poling.

At a poling temperature of 25°C, the interplanar distances of the DFE phase decreases compared to the characteristic distances of the unpoled copolymer, maybe due to the transformation of gauche conformations of DFE phases into trans conformations (**Figure 10.c**) giving a FE phase as shown in **Figure 6**. This transformation results in an increase in the resulting dipole moment within the crystal unit cell (**Figure 11**). However, despite the increase in dipole moment, the piezoelectric coefficient d_{33} remains approximately of -1 pC/N for poling at room temperature (**Figure 9**). This result is explained by the difficulty in orienting the dipoles in the direction of the applied electric field due to the low mobility of the polymer chains at 25°C (**Figure 11**).

For a poling temperature between 25°C and 60°C, the DFE phase exhibits an increase of the interplanar distance (**Figure 10.c**). This phenomenon may be partly explained by the reversion of some trans conformations to gauche conformations when the electric field application stops, due to the excessive mobility of the chains at these temperatures (**Figure 11**). However, this phase exhibits fewer gauche conformation defects than unpoled DFE phases, implying a decrease in their interplanar distances compared to the latter (**Figure 10 c**). Furthermore, the increase in gauche conformation defects at these temperatures leads to a decrease of the resulting dipole moment in the crystal unit cell (**Figure 11**). However, the high mobility of the macromolecular chains at these temperatures promotes the alignment of dipoles in the direction of the electric field, resulting in an increase in the piezoelectric coefficient d_{33} (**Figure 9**).

Between 60°C and 70°C, the DFE phase begins to partially transform into the PE phase, as the Curie temperature of P(VDF-co-TrFE) 55/45 is reached (**Figure 1**). At the end of the poling, the coexistence of the phases DFE and PE induces high chain mobility, promoting the transformation of many trans conformations into gauche conformations. This results in an increase in interplanar distance and a decrease in the resulting dipole moment within the crystal unit cell of these phases (**Figure 11**). However, this high mobility enables the right alignment of dipoles in the direction of the electric field (**Figure 11**), further increasing the piezoelectric coefficient (**Figure 9**). To prevent the reversion of trans conformations of DFE phases to gauche conformations, poling must be maintained during sample cooling, further maximizing the piezoelectric coefficient d_{33} (**Figure 7.b**).

When the poling temperature exceeds 70°C, the copolymer only presents a PE phase. Therefore, the P(VDF-co-TrFE) 55/45 is unpoled and has a zero piezoelectric coefficient (**Figure 9**). In the paraelectric phase, dipoles can align when an electric field is applied, but as soon as the field ceases, the dipoles orient themselves randomly again. Therefore, at room temperature, its crystalline structure after poling is approximately equivalent to that of P(VDF-co-TrFE) 55/45 before poling (**Figure 11**).

In summary, this experiment highlights the primary factors influencing the piezoelectric coefficient. Firstly, it is affected by the presence and the fraction of DFE and FE phases. The dipole moments of chains in FE phases are larger than in DFE phases, which could potentially increase the piezoelectric coefficient d_{33} . Conversely, DFE phases exhibit greater chain mobility, facilitating the alignment of dipoles in the direction of the electric field and also leading to an increase in the piezoelectric coefficient d_{33} . Therefore, a higher fraction of DFE phases may be more advantageous than FE phases. Furthermore, chain mobility can be influenced by the poling temperature and is maximum at the Curie temperature. Finally, maintaining polarization during sample cooling is essential to prevent trans conformations from reverting to gauche conformations after poling, thereby maximizing the resulting dipole moment of the crystal phases.

It is important to note that although DFE' is a weakly polarizable RFE phase, the interplanar distance of this phase evolves similarly to that of the DFE phase after poling (**Figure 10.c**). Thus, cooperative effects between these two phases under the influence of an electric field appear to exist. Finally, even though the RFE phase is non-polarizable, it contributes significantly to the piezoelectric properties through its important electrostriction deformation^{[15][16]}.

III.2.4. Impact of poling on molecular mobility

To explore the impact of the poling on macromolecular chain mobilities, dielectric spectroscopy was performed on P(VDF-co-TrFE) 80/20 and P(VDF-co-TrFE) 55/45 copolymers. **Figure 12** presents a 3D map illustrating the dielectric loss of both poled and unpoled P(VDF-co-TrFE) 80/20 and P(VDF-co-TrFE) 55/45 for a temperature range from -100°C to 140°C.

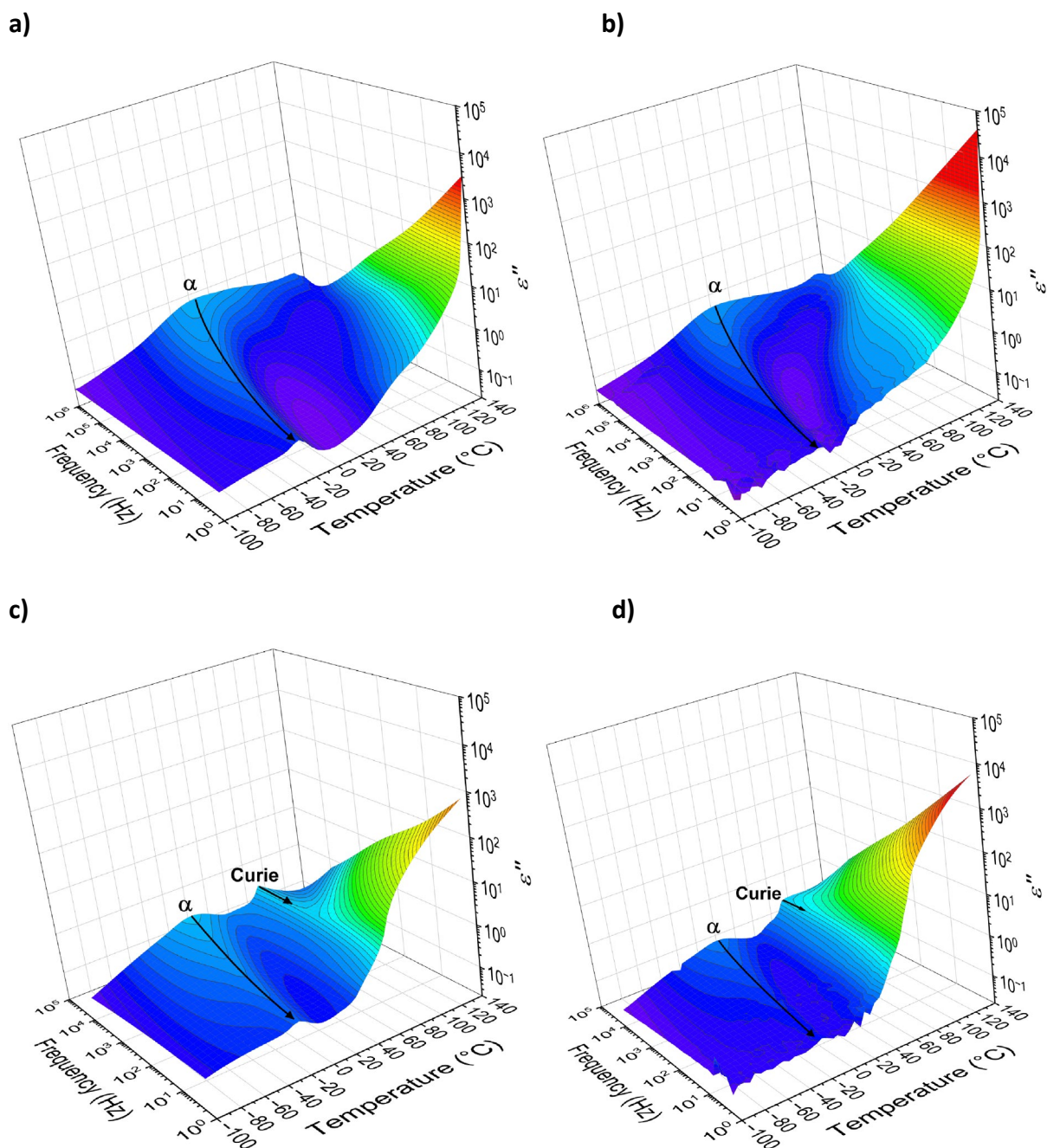


Figure 12. Dielectric relaxation map of **(a)** unpoled and **(b)** poled P(VDF-co-TrFE) 80/20 and **(c)** unpoled and **(d)** poled P(VDF-co-TrFE) 55/45.

For both copolymers, the α relaxation is observed. This relaxation is attributed to the movements of macromolecular chains in amorphous regions and corresponds to the dielectric manifestation of the glass transition of the copolymer^{[32][32]}. Additionally, the signature of the Curie transition is visible for P(VDF-co-TrFE) 55/45. For both copolymers, the dielectric maps of unpoled and poled films exhibit relatively similar characteristics. The apparent relaxation

times of the different relaxation modes and phenomena, such as the signature of Curie transition, were determined using the following equation:

$$\tau_{max} = \tau = \frac{1}{2 \times \pi \times f_{max}}$$

where f_{max} denotes the frequency corresponding to the peak maximum of relaxations or the signature of other phenomena.

The evolution of relaxation times τ is plotted versus the inverse of temperature in **Figure 13.a-b** for both P(VDF-co-TrFE) 80/20 and P(VDF-co-TrFE) 55/45 poled and unpoled samples.

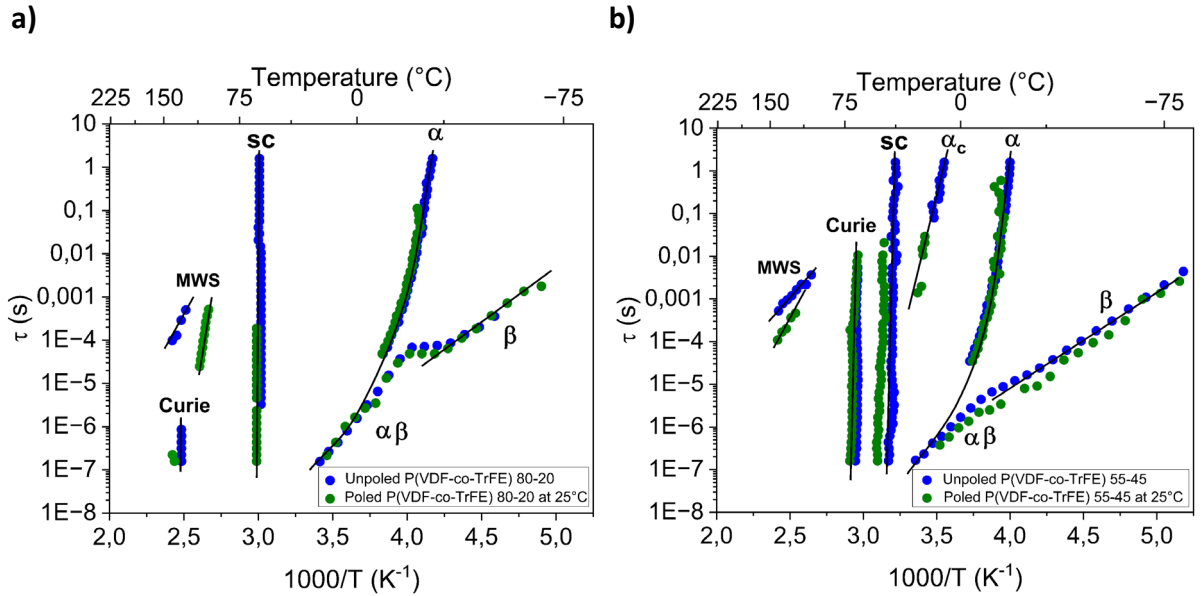


Figure 13. Map of dielectric relaxation time as a function of the inverse of temperature for **(a)** P(VDF-co-TrFE) 80/20 and **(b)** P(VDF-co-TrFE) 55/45 copolymers unpoled and poled at room temperature.

In addition to the α relaxation and the signature of the Curie transition, the maps reveal the presence of three other relaxation modes: β , α_c and MWS relaxations, as well as the signature of secondary crystal melting (sc). The β relaxation is associated with the local motions of macromolecular chains^{[33][34]} and the α_c relaxation is attributed to the mobility of chains in the crystalline phase^{[35][36]}. The α_c relaxation is not observable for P(VDF-co-TrFE) 80/20, likely due to the presence of secondary crystals that hinder chain mobility within the

crystal, as observed in the previous chapter. MWS relaxation corresponds to Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) interfacial poling^[34], which is attributed to the heterogeneity of charges within the material^[37]. The relaxation times for the various relaxations are nearly identical for both unpoled and poled copolymers.

Figures 14.a-b depict dielectric loss as a function of temperature at a frequency of 100Hz for both unpoled and poled P(VDF-co-TrFE) 80/20 and P(VDF-co-TrFE) 55/45 copolymer films.

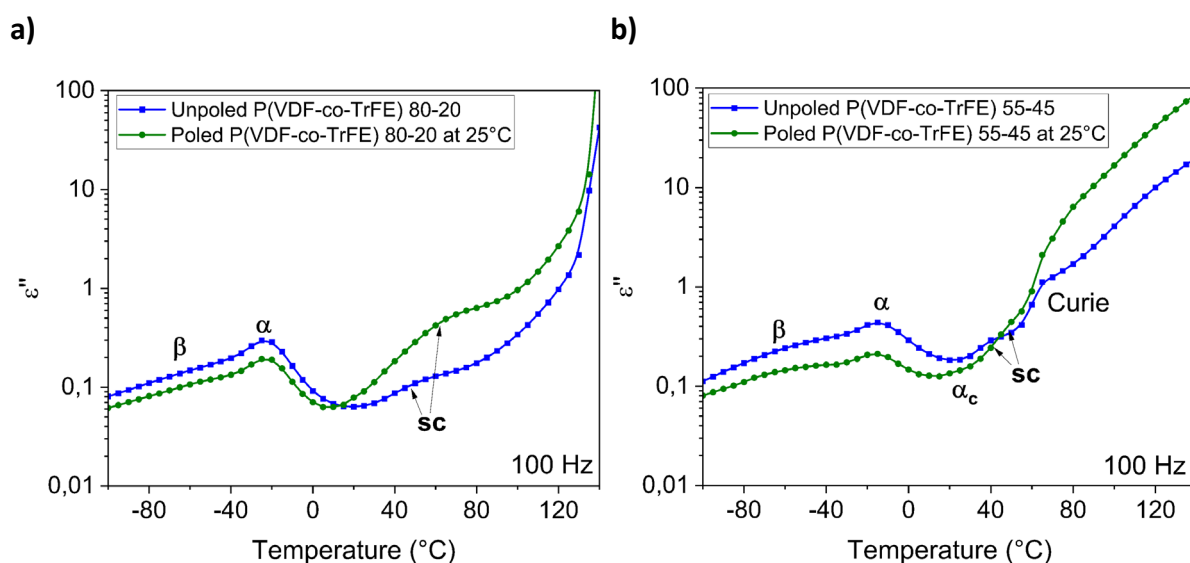


Figure 14. Dielectric loss at 100 Hz as a function of temperature for P(VDF-co-TrFE) 80/20 **(a)** and P(VDF-co-TrFE) 55/45 **(b)** copolymers poled at room temperature and unpoled.

The β and α relaxations exhibit higher dielectric losses in the unpoled copolymers. According to A. Rogerro et al.^[38], who studied poled and unpoled P(VDF-co-TrFE) 70/30, this difference is attributed to the reduction in the proportion of free amorphous phase responding to the alternating electric field of dielectric spectroscopy, caused by the poling of the crystalline lamellae which transformed part of free phase into constrained amorphous phase. Beyond the α relaxation, the dielectric loss of the poled copolymers increases. This is attributed to the increased mobility of the constrained amorphous phase at these temperatures, the fraction of which increased after poling.

Therefore, copolymer poling mainly changes the amplitude of the relaxations because it modifies the fractions of the free or restricted amorphous phases, but does not change the dynamics of the different relaxations. This study confirms that the crystalline phase can influence the mobility of the amorphous phase, and consequently that the ratio of RFE/DFE and FE phases can play a role in this mobility as well as in the dielectric properties, as previously mentioned.

IV. Conclusions

The evolution of the FE/DFE/RFE phase ratio in P(VDF-co-TrFE) copolymers significantly influences their thermal, mechanical, and electroactive properties. The RFE and DFE phases allow for greater deformation of the material and increase chain mobility in the amorphous phase, thereby improving the dielectric properties of the material. They also enhance chain mobility in the crystal phase, facilitating the alignment of dipoles in the direction of the electric field. The RFE phase imparts significant electrostriction properties, thereby improving the piezoelectric properties of the material. However, an increase in the DFE and RFE phases at the expense of the FE phase tends to lower the Curie temperature. Additionally, the RFE phase, being non-polarizable, reduces the ferroelectric properties of the material. Finally, poling at the Curie temperature followed by cooling under poling facilitates the orientation of chains in the direction of the electric field and maintains this orientation, resulting in a higher piezoelectric response.

References

- (1) Costa, C. M.; Cardoso, V. F.; Martins, P.; Correia, D. M.; Gonçalves, R.; Costa, P.; Correia, V.; Ribeiro, C.; Fernandes, M. M.; Martins, P. M.; Lanceros-Méndez, S. Smart and Multifunctional Materials Based on Electroactive Poly(Vinylidene Fluoride): Recent Advances and Opportunities in Sensors, Actuators, Energy, Environmental, and Biomedical Applications. *Chem. Rev.* **2023**, *123* (19), 11392–11487. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.3c00196>.
- (2) Furukawa, T. Ferroelectric Properties of Vinylidene Fluoride Copolymers. *Phase Transitions* **1989**, *18* (3–4), 143–211. <https://doi.org/10.1080/01411598908206863>.
- (3) Legrand, J. F. Structure and Ferroelectric Properties of P(VDF-TrFE) Copolymers. *Ferroelectrics* **1989**, *91* (1), 303–317. <https://doi.org/10.1080/00150198908015747>.
- (4) Koga, K.; Ohigashi, H. Piezoelectricity and Related Properties of Vinylidene Fluoride and Trifluoroethylene Copolymers. *Journal of Applied Physics* **1986**, *59* (6), 2142–2150. <https://doi.org/10.1063/1.336351>.
- (5) Furukawa, T.; Wen, J. X.; Suzuki, K.; Takashina, Y.; Date, M. Piezoelectricity and Pyroelectricity in Vinylidene Fluoride/Trifluoroethylene Copolymers. *Journal of Applied Physics* **1984**, *56* (3), 829–834. <https://doi.org/10.1063/1.334016>.
- (6) Kobayashi, A.; Koshiba, Y.; Ueno, Y.; Kajihara, T.; Tsujiura, Y.; Morimoto, M.; Horike, S.; Fukushima, T.; Kanno, I.; Ishida, K. Orientation Dependence of Power Generation on Piezoelectric Energy Harvesting Using Stretched Ferroelectric Polymer Films. *J. Phys.: Conf. Ser.* **2018**, *1052*, 012112. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1052/1/012112>.
- (7) Tashiro, K.; Kobayashi, M. Structural Phase Transition in Ferroelectric Fluorine Polymers: X-Ray Diffraction and Infrared/Raman Spectroscopic Study. *Phase Transitions* **1989**, *18* (3–4), 213–246. <https://doi.org/10.1080/01411598908206864>.
- (8) Belletamalric, E. Ferroelectric Transition under Hydrostatic Pressure in Poly(Vinylidene Fluoride-Trifluoroethylene) Copolymers. *Polymer* **1994**, *35* (1), 34–46. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(94\)90046-9](https://doi.org/10.1016/0032-3861(94)90046-9).
- (9) Gregorio, R.; Botta, M. M. Effect of Crystallization Temperature on the Phase Transitions of P(VDF/TrFE) Copolymers. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **1998**, *36* (3), 403–414. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(199802\)36:3<403::AID-POLB2>3.0.CO;2-S](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(199802)36:3<403::AID-POLB2>3.0.CO;2-S).
- (10) Tashiro, K.; Takano, K.; Kobayashi, M.; Chatani, Y.; Tadokoro, H. Structure and Ferroelectric Phase Transition of Vinylidene Fluoride-Trifluoroethylene Copolymers: 2. VDF 55% Copolymer. *Polymer* **1984**, *25* (2), 195–208. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(84\)90326-4](https://doi.org/10.1016/0032-3861(84)90326-4).
- (11) Bargain, F.; Panine, P.; Domingues Dos Santos, F.; Tencé-Girault, S. From Solvent-Cast to Annealed and Poled Poly(VDF-Co-TrFE) Films: New Insights on the Defective Ferroelectric Phase. *Polymer* **2016**, *105*, 144–156. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.10.010>.
- (12) Liu, Y.; Aziguli, H.; Zhang, B.; Xu, W.; Lu, W.; Bernholc, J.; Wang, Q. Ferroelectric Polymers Exhibiting Behaviour Reminiscent of a Morphotropic Phase Boundary. *Nature* **2018**, *562* (7725), 96–100. <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0550-z>.
- (13) Liu, Y.; Chen, X.; Han, Z.; Zhou, H.; Wang, Q. Defects in Poly(Vinylidene Fluoride)-Based Ferroelectric Polymers from a Molecular Perspective. *Applied Physics Reviews* **2022**, *9* (3), 031306. <https://doi.org/10.1063/5.0097446>.
- (14) Resende, P. M.; Isasa, J.-D.; Hadzioannou, G.; Fleury, G. Deciphering TrFE Fingerprints in P(VDF-TrFE) by Raman Spectroscopy: Defect Quantification and Morphotropic Phase

- Boundary. *Macromolecules* **2023**, 56 (23), 9673–9684. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.3c01700>.
- (15) Qiao, B.; Wang, X.; Tan, S.; Zhu, W.; Zhang, Z. Synergistic Effects of Maxwell Stress and Electrostriction in Electromechanical Properties of Poly(Vinylidene Fluoride)-Based Ferroelectric Polymers. *Macromolecules* **2019**, 52 (22), 9000–9011. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b01580>.
- (16) Liu, Y.; Zhang, B.; Haibibu, A.; Xu, W.; Han, Z.; Lu, W.; Bernholc, J.; Wang, Q. Insights into the Morphotropic Phase Boundary in Ferroelectric Polymers from the Molecular Perspective. *J. Phys. Chem. C* **2019**, 123 (14), 8727–8730. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b01220>.
- (17) Tashiro, K.; Takano, K.; Kobayashi, M.; Chatani, Y.; Tadokoro, H. Structural Study on Ferroelectric Phase Transition of Vinylidene Fluoride-Trifluoroethylene Copolymers (III). Dependence of Transitional Behavior on VDF Molar Content. *Ferroelectrics* **1984**, 57 (1), 297–326. <https://doi.org/10.1080/00150198408012770>.
- (18) Choi, A. C.; Pramanick, A.; Misture, S. T.; Paterson, A. R.; Jones, J. L.; Borkiewicz, O. C.; Ren, Y. Polarization Mechanisms in P(VDF-TrFE) Ferroelectric Thin Films. *Physica Rapid Research Ltrs* **2018**, 12 (10), 1800340. <https://doi.org/10.1002/pssr.201800340>.
- (19) Bargain, F.; Thuau, D.; Hadzioannou, G.; Domingues Dos Santos, F.; Tencé-Girault, S. Phase Diagram of Poly(VDF-Ter-TrFE-Ter-CTFE) Copolymers: Relationship between Crystalline Structure and Material Properties. *Polymer* **2021**, 213, 123203. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.123203>.
- (20) Furukawa, T.; Date, M.; Fukada, E. Hysteresis Phenomena in Polyvinylidene Fluoride under High Electric Field. *Journal of Applied Physics* **1980**, 51 (2), 1135–1141. <https://doi.org/10.1063/1.327723>.
- (21) Ngoma, J. B.; Cavaille, J. Y.; Paletto, J.; Perez, J. Curie Transition Study in a 7030mol% Copolymer of Vinylidene Fluoride and Trifluoroethylene by Mechanical Spectrometry. *Polymer* **1991**, 32 (6), 1044–1048. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(91\)90590-F](https://doi.org/10.1016/0032-3861(91)90590-F).
- (22) Teyssède, G.; Lacabanne, C. Study of the Thermal and Dielectric Behavior of P(VDF-TrFE) Copolymers in Relation with Their Electroactive Properties. *Ferroelectrics* **1995**, 171 (1), 125–144. <https://doi.org/10.1080/00150199508018427>.
- (23) Furukawa, T. Structure and Functional Properties of Ferroelectric Polymers. *Advances in Colloid and Interface Science* **1997**, 71–72, 183–208. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(97\)90017-8](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(97)90017-8).
- (24) Zhang, Q. M.; Bharti, V.; Zhao, X. Giant Electrostriction and Relaxor Ferroelectric Behavior in Electron-Irradiated Poly(Vinylidene Fluoride-Trifluoroethylene) Copolymer. *Science* **1998**, 280 (5372), 2101–2104. <https://doi.org/10.1126/science.280.5372.2101>.
- (25) Liu, Y.; Han, Z.; Xu, W.; Haibibu, A.; Wang, Q. Composition-Dependent Dielectric Properties of Poly(Vinylidene Fluoride-Trifluoroethylene)s Near the Morphotropic Phase Boundary. *Macromolecules* **2019**, 52 (17), 6741–6747. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b01403>.
- (26) Park, J.; Lim, Y.; Cho, S. Y.; Byun, M.; Park, K.; Lee, H. E.; Bu, S. D.; Lee, K.; Wang, Q.; Jeong, C. K. Ferroelectric Polymer Nanofibers Reminiscent of Morphotropic Phase Boundary Behavior for Improved Piezoelectric Energy Harvesting. *Small* **2022**, 18 (15), 2104472. <https://doi.org/10.1002/sml.202104472>.
- (27) Lovinger, A. J.; Davis, G. T.; Furukawa, T.; Broadhurst, M. G. Crystalline Forms in a Copolymer of Vinylidene Fluoride and Trifluoroethylene (52/48 Mol %). *Macromolecules* **1982**, 15 (2), 323–328. <https://doi.org/10.1021/ma00230a024>.

- (28) María, N.; Le Goupil, F.; Cavallo, D.; Maiz, J.; Müller, A. J. Effect of the TrFE Content on the Crystallization and SSA Thermal Fractionation of P(VDF-Co-TrFE) Copolymers. *IJMS* **2022**, *23* (18), 10365. <https://doi.org/10.3390/ijms231810365>.
- (29) Tashiro, K.; Kobayashi, M. Structural Study of the Ferroelectric Phase Transition of Vinylidene Fluoride-Trifluoroethylene Copolymers: 4. Poling Effect on Structure and Phase Transition. *Polymer* **1986**, *27* (5), 667–676. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(86\)90122-9](https://doi.org/10.1016/0032-3861(86)90122-9).
- (30) Zanchi, S. Du Polymère Fluoré Électroactif à l'actionneur, 2023. <http://www.theses.fr/2023HESAE004/document>.
- (31) Bauer, F. Relaxor Fluorinated Polymers: Novel Applications and Recent Developments. *IEEE Trans. Dielect. Electr. Insul.* **2010**, *17* (4), 1106–1112. <https://doi.org/10.1109/TDEI.2010.5539681>.
- (32) Teyssède, G.; Bernès, A.; Lacabanne, C. Investigation of Dielectric Relaxations Associated with the Glass Transition of Vinylidene Fluoride and Trifluoroethylene Copolymers by Thermally Stimulated Current. *J Polym Sci B Polym Phys* **1995**, *33* (17), 2419–2428. <https://doi.org/10.1002/polb.1995.090331713>.
- (33) Sencadas, V.; Lanceros-Méndez, S.; Sabater I Serra, R.; Andrio Balado, A.; Gómez Ribelles, J. L. Relaxation Dynamics of Poly(Vinylidene Fluoride) Studied by Dynamical Mechanical Measurements and Dielectric Spectroscopy. *Eur. Phys. J. E* **2012**, *35* (5), 41. <https://doi.org/10.1140/epje/i2012-12041-x>.
- (34) Pipertzis, A.; Asadi, K.; Floudas, G. P(VDF-TrFE) Copolymer Dynamics as a Function of Temperature and Pressure in the Vicinity of the Curie Transition. *Macromolecules* **2022**, *55* (7), 2746–2757. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.2c00280>.
- (35) Yano, S. Dielectric Relaxation and Molecular Motion in Poly(Vinylidene Fluoride). *J. Polym. Sci. A-2 Polym. Phys.* **1970**, *8* (7), 1057–1072. <https://doi.org/10.1002/pol.1970.160080704>.
- (36) Carbeck, J. D.; Rutledge, G. C. A Method for Studying Conformational Relaxations by Molecular Simulation: Conformational Defects in α -Phase Poly(Vinylidene Fluoride). *Macromolecules* **1996**, *29* (15), 5190–5199. <https://doi.org/10.1021/ma960165l>.
- (37) Samet, M.; Levchenko, V.; Boiteux, G.; Seytre, G.; Kallel, A.; Serghei, A. Electrode Polarization vs. Maxwell-Wagner-Sillars Interfacial Polarization in Dielectric Spectra of Materials: Characteristic Frequencies and Scaling Laws. *The Journal of Chemical Physics* **2015**, *142* (19), 194703. <https://doi.org/10.1063/1.4919877>.
- (38) Roggero, A.; Dantras, E.; Lacabanne, C. Poling Influence on the Mechanical Properties and Molecular Mobility of Highly Piezoelectric P(VDF-TrFE) Copolymer. *J Polym Sci B Polym Phys* **2017**, *55* (18), 1414–1422. <https://doi.org/10.1002/polb.24396>.

Chapitre V

Composites

BTO/P(VDF-co-TrFE)

Chapitre V : Composites BTO/P(VDF-co-TrFE)

Table des matières

PARTIE 1 : ÉTAT DE L'ART SUR LES COMPOSITES CERAMIQUES ELECTROACTIVES/POLYMERE FLUORE	
PIEZOELECTRIQUE	185
I. COMPOSITES BTO/POLYMERE FLUORE DE CONNECTIVITE 0-3.....	185
I.1. Concept de connectivité des matériaux composites.....	185
I.2. Structure cristalline du BTO.....	186
I.3. Impact de l'ajout des particules de BTO sur les propriétés piézoélectriques d'une matrice polymère fluorée	187
I.3.1. Effet de la quantité de charge de BTO	187
I.3.2. Impact du BTO sur la structure cristalline de la matrice polymère fluoré	188
II. AGENTS DE COUPLAGE POUR AMELIORER LA COMPATIBILITE A L'INTERFACE BTO/POLYMERE FLUORE	189
II.1. Avantages des agents de couplage	189
II.2. Agents de couplage à base de silane et de titanate	190
II.3. Agents de couplage à base d'acides.....	191
II.4. Agents de couplage à base de dopamine	191
II.4.1. Principe d'interaction.....	191
II.4.2. Effets des agents de couplage sur les propriétés du composite	194
III. POLARISATION PARALLELE ET ANTIPARALLELE ENTRE LES CONSTITUANTS CERAMIQUES ET POLYMERES FLUORES DES COMPOSITES	197
III.1. Polarisation parallèle.....	197
III.2. Polarisation antiparallèle	198
IV. CONCLUSIONS	200
RÉFÉRENCES	201
PARTIE 2: IMPACT OF THE UTILIZATION OF COUPLING AGENTS ON THE ELECTROACTIVE PROPERTIES OF BTO/P(VDF-CO-TRFE) 55/45 COMPOSITES.....	205
I. INTRODUCTION.....	205
II. EXPERIMENTAL SECTION	208
II.1. Materials	208
II.2. Methods	208
II.3. Coupling agent synthesis.....	211
II.4. Synthesis of functionalized BTO (denoted BTO-x).....	216
II.5. Elaboration of BTO-x/cop composite.....	217
III. RESULTS AND DISCUSSION	218
III.1. BTO-x characterization	218
III.2. BTO-x/cop composites morphology and structure	222
III.3. Properties of BTO-x/cop composites	228
III.3.1. Dielectric properties	228
III.3.2. Ferroelectric properties	229
III.3.2. Piezoelectric properties	232
IV. CONCLUSIONS	238
REFERENCE.....	239
APPENDICES	243

Partie 1 : État de l'art sur les composites céramiques électroactives/polymère fluoré piézoélectrique

L'utilisation de céramiques piézoélectriques dans une matrice polymère électroactive telle que le PVDF ou le P(VDF-co-TrFE) présente l'avantage de combiner les propriétés piézoélectriques élevées des céramiques avec la légèreté et les propriétés mécaniques de la matrice polymère. Des études ont démontré que l'incorporation de charges piézoélectriques telles que le PZT dans une matrice active comme le P(VDF-co-TrFE) 70/30 peut augmenter la permittivité diélectrique du composite^[1]. Par ailleurs, d'autres études ont montré que l'incorporation du PZT dans une matrice polymère passive telle que l'époxy donne lieu à des propriétés piézoélectriques très élevées ($d_{33} > 500$ pC/N)^[2]. Toutefois, la présence de plomb dans le PZT restreint son utilisation. Ainsi, des céramiques électroactives sans plomb comme le BNT (titanate de baryum néodyme), le KNN (niobate de potassium et de sodium) et le BTO (titanate de baryum) peuvent constituer une alternative. Le BTO est fréquemment utilisé du fait de sa disponibilité commerciale.

I. Composites BTO/polymère fluoré de connectivité 0-3

I.1. Concept de connectivité des matériaux composites

Les composites biphasés peuvent être classés selon leur niveau d'auto-connectivité. Newnham et al.^[3] définissent la connectivité à l'aide du couple « $a-b$ », où a désigne le niveau d'auto-connectivité de la charge dans le composite et b indique celui de la matrice. La **Figure 1** illustre ces différents types de connectivité. Par exemple, un composite composé de particules de céramique incorporées dans une matrice polymère est désigné comme un composite 0-3, car les particules de céramique ne sont pas connectées entre elles ($a = 0$), tandis que la matrice polymère est connectée dans les trois dimensions de l'espace ($b = 3$). Un composite 1-3, quant à lui, est constitué d'objets auto-connectés dans une direction dans une matrice connectée à 3D.

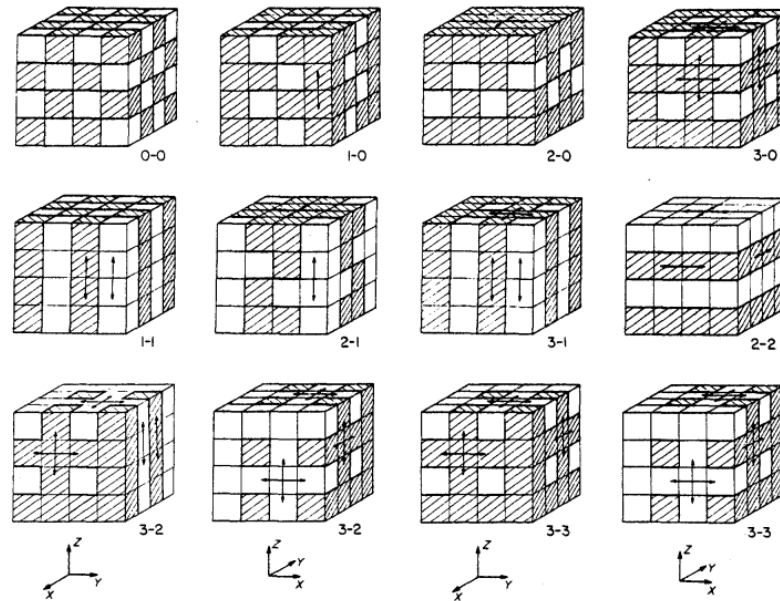


FIG. 2
Ten connectivity patterns for a diphasic solid. Each phase has zero-, one-, two- or three-dimensional connectivity to itself. In the 3-1 composite, for instance, the shaded phase is three-dimensionally connected and the unshaded phase is one-dimensionally connected. Arrows are used to indicate the connected directions. Two views of the 3-3 and 3-2 patterns are given because the two interpenetrating networks are difficult to visualize on paper. The views are related by 90° counterclockwise rotation about Z.

Figure 1. Représentation des différents types de connectivité décrits par Newnham et al. [3]

Cet état de l'art se concentrera sur les composites de type 0-3, notamment constitués de charges de BTO dispersées dans une matrice de polymère fluoré. Une première partie présentera la structure cristalline du BTO et l'impact de l'ajout de ces charges dans une matrice polymère fluorée. L'influence de la teneur des particules sera discutée, ainsi que leur effet sur les propriétés piézoélectriques des composites.

I.2. Structure cristalline du BTO

Le titanate de baryum (BTO) est un oxyde cristallin de structure pérovskite, dont la structure cristalline varie en fonction de la température^[4]. La **Figure 2** illustre les différentes mailles cristallines.

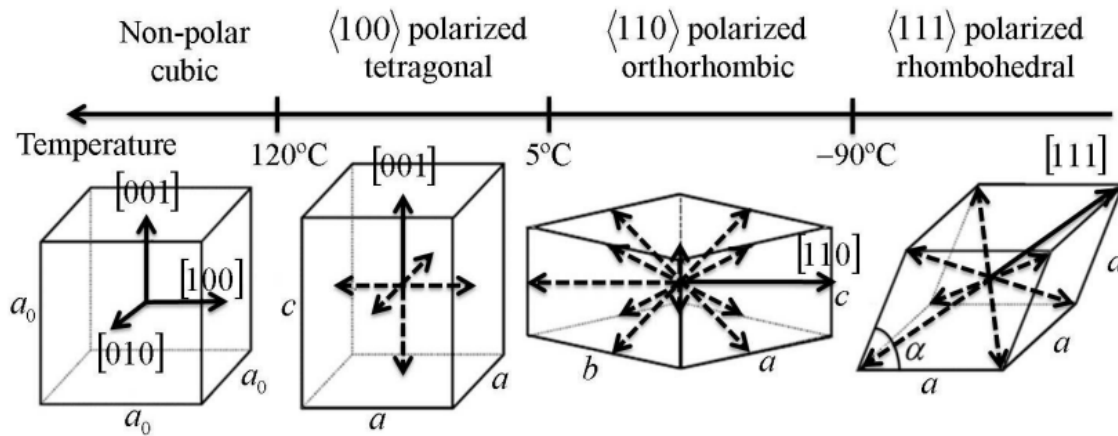


Figure 2. Différentes structures cristallines du BTO selon la température ^[4]

Le BTO présente un comportement ferroélectrique avec une température de Curie de 120°C. Au-dessus de 120°C, le BTO est paraélectrique avec une structure cubique. En dessous de 120°C, il adopte une structure quadratique. A des températures inférieures à 5°C, le BTO présente une structure orthorhombique, et en dessous de -90°C, il a une structure rhomboédrique. Ces trois dernières structures sont ferroélectriques car elles sont non centrosymétriques et polaires.

I.3. Impact de l'ajout des particules de BTO sur les propriétés piézoélectriques d'une matrice polymère fluorée

I.3.1. Effet de la quantité de charge de BTO

Vacche et al.^[5] ont étudié l'influence de la teneur en particules de BTO dans une matrice de P(VDF-co-TrFE). Ils ont montré que le coefficient piézoélectrique d_{33} , obtenu après polarisation des composites à 100 kV/cm pendant 30 minutes à 110 °C, puis refroidi sous champ, augmente linéairement avec l'augmentation de la teneur massique en BTO, passant de -5 pC/N avec 0% de charges à 34 pC/N avec 60% en masse de charges.

Men et al.^[6] ont analysé l'influence de la teneur en particules de BTO sur les propriétés ferroélectriques d'une matrice P(VDF-co-TrFE). Ils ont constaté que l'augmentation de la teneur en BTO de 0 à 1 % en masse entraîne une augmentation de la polarisation de 3 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ jusqu'à atteindre 14 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Au-delà de cette teneur de 1% en masse, la polarisation diminuait, en raison de la formation d'agrégats de BTO.

Mayeen et al.^[7] ont examiné l'influence de différentes teneurs volumiques de BTO dans une matrice P(VDF-co-TrFE) sur les propriétés diélectriques. Ils ont observé que le film P(VDF-co-TrFE) non chargé présentait une constante diélectrique nettement plus faible à température ambiante par rapport aux films composites BTO/P(VDF-co-TrFE). De plus, ils ont noté que cette valeur augmentait proportionnellement avec la teneur volumique en BTO.

1.3.2. Impact du BTO sur la structure cristalline de la matrice polymère fluoré

L'incorporation de nanoparticules de BTO dans une matrice polymère fluorée peut influencer son taux de cristallinité et sa phase cristalline. Mendes et al.^[8] ont démontré que l'introduction de particules de BTO d'environ 10 nm de diamètre dans le PVDF pouvait agir comme un agent de nucléation pour la phase β , permettant d'atteindre 80% de cette phase au sein de la matrice polymère. Buzarovska et al.^[9] ont montré que l'ajout de 10 et 20% en masse de BTO dans le PVDF augmentait la teneur en phase β de 64% à respectivement 72.1% et 73.8%. Gong et al.^[10] ont observé que l'incorporation de 2% en masse de BTO dans le PVDF améliorait la cristallinité de 37.8 % à 55.4% par rapport au PVDF sans BTO, tout en augmentant également la phase β du polymère. Vacche et al. ont montré au contraire que l'incorporation de BTO dans le P(VDF-co-TrFE) pouvait conduire à une diminution de la cristallinité de la matrice polymère^[11].

Shi et al.^[12] ont observé les mêmes phénomènes et ont expliqué que l'augmentation de la phase β provient d'une interaction par liaisons hydrogène entre les atomes de fluor du PVDF et les atomes d'hydrogène des groupes hydroxyles présents à la surface de BTO.

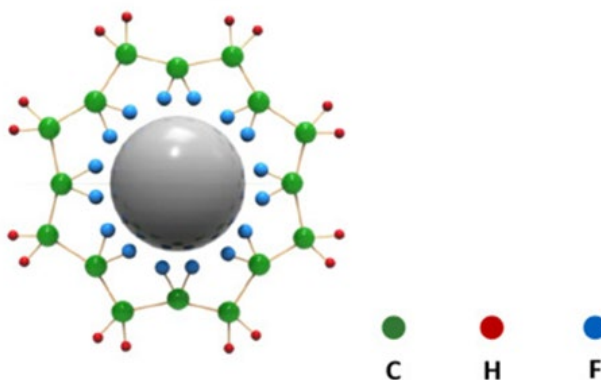


Figure 3. Formation de la phase β du PVDF sur les nanoparticules de BTO^[12]

La **Figure 3** illustre la formation de la phase β à la surface des nanoparticules de BTO. Le BTO interagit avec le PVDF, favorisant une conformation de chaînes polymères de type all-trans à leur surface des nanoparticules qui implique la transformation de la fraction amorphe locale et de la phase α en phase β .

II. Agents de couplage pour améliorer la compatibilité à l'interface BTO/polymère fluoré

II.1. Avantages des agents de couplage

La qualité de l'interface BTO/polymère est essentielle pour optimiser les propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques des matériaux composites. Pour atteindre cet objectif, l'interface doit être dépourvue de cavités et être capable de résister aux contraintes électriques et mécaniques. Pour améliorer cette interface, de nombreuses études mettent en évidence l'utilisation d'agents de couplage immobilisés à la surface des particules de céramique et formant ainsi une couche organique fonctionnelle à l'extrême surface.

Les agents de couplage désignent des petites molécules ou des macromolécules capables d'établir des liaisons ou des interactions entre les céramiques et la matrice polymère du composite. L'utilisation d'agent de couplage à la surface du BTO peut ainsi améliorer la dispersion des particules dans le solvant, renforcer leur stabilité en suspension et réduire l'énergie de surface du BTO empêchant ainsi les phénomènes d'agglomération de ces nanoparticules^{[13][14]}.

Enfin une meilleure cohésion à l'interface céramique/polymère permet d'éviter des phénomènes de claquage qui sont favorisés par la présence de cavités, lors de l'application d'un champ électrique pendant la polarisation ^[15].

Dans la littérature, différents types d'agents de couplage sont utilisés pour ces composites, notamment des agents de couplage à base de dopamine^{[16][6]}, de silane^{[17][18]}, de titanate^{[14][19]} ... Cet état de l'art fournira une brève description de l'ensemble des agents de couplage, puis se concentrera principalement sur les agents de couplage à base de dopamine qui seront utilisés dans la suite de ce travail.

II.2. Agents de couplage à base de silane et de titanate

Des groupes silanes peuvent être utilisés sur la céramique mais aussi sur le polymère pour améliorer les propriétés du composite. Généralement, les silanes sont greffés aux charges céramiques pour améliorer leur dispersion (**Figure 4**).

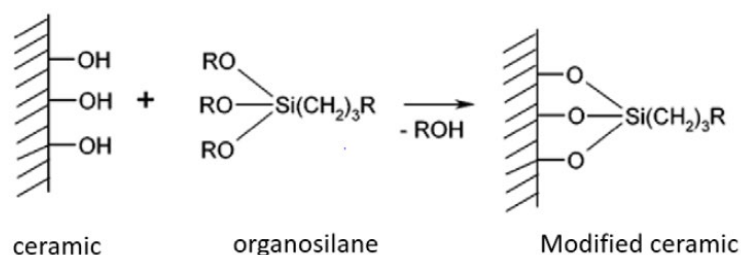


Figure 4. Réaction des agents de couplage avec les groupes hydroxyles à la surface des céramiques. Le mécanisme est le même pour les agents de couplage à base de titanate.^[20]

En effet, les oxydes inorganiques comme les silanes (portant un groupe $-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3-$) ou les titanates (portant un groupe $-\text{Ti}(\text{OCH}_3)_3-$) sont connus pour leurs bonnes propriétés de liaisons avec les céramiques. Runt et al.^[21] ont montré que les agents de couplage de type silane amélioraient le transfert de contrainte et l'activité piézoélectrique dans les composites PZT/époxy. Yu et al.^[17] ont utilisé des nanoparticules de BTO enrobées de silane dans une matrice de PVDF, pour améliorer la réponse diélectrique et les propriétés de stockage d'énergie avec une faible quantité d'agent de couplage.

Dalle Vacche et al.^{[18][22]} ont utilisé deux types d'agents de couplage silane dans un système BTO/P(VDF-co-TrFE) : un fluorosilane, le (3,3,3-trifluoropropyl)triméthoxysilane, et un aminosilane, le (3-aminopropyl)triéthoxysilane. Ces deux agents ont augmenté le coefficient piézoélectrique des films et réduit l'aggrégation des particules. Ainsi, l'aminosilane induit des liaisons hydrogène avec le polymère fluoré tandis que le fluorosilane minimise la différence de polarité entre les particules de BTO et le polymère fluoré. En revanche, Li et al.^[23] ont trouvé que les groupes silane n'amélioraient pas l'activité piézoélectrique dans les composites PZT/PVDF car ils agissent comme une couche isolante, réduisant la conductivité et les performances piézoélectriques.

Ces travaux montrent que les agents de couplage basés sur les silanes doivent être choisis avec soin pour réellement améliorer les propriétés piézoélectriques des composites.

Li et al.^[23] ont utilisé des agents de couplage titanate qui ont surpassé l'efficacité observée avec les silanes. Les agents de couplage titanate ont permis une bonne dispersion du PZT au sein du composite. De plus, ils ont conduit à une amélioration du coefficient piézoélectrique des composites pour atteindre 19 pC/N lorsque les particules de PZT étaient enrobées d'agent de couplage titanate contre 16 pC/N pour les particules de PZT non traitées.

II.3. Agents de couplage à base d'acides

Certaines études rapportent l'utilisation d'acides comme agent de couplage pour l'élaboration de composites céramiques/polymères fluorés. Niu et al.^[24] ont utilisé de l'acide fluorocarboxylique comme agent de couplage pour un composite BTO/PVDF. Ils ont constaté une augmentation de la résistance à la rupture de 81.3% par rapport au composite constitué de 40% de nanoparticules de BTO non modifiées. Dans une autre étude, ils ont comparé quatre acides phthaliques différents^[14] dans un composite BTO/PVDF : l'acide 2,3,4,5-tétrafluorobenzoïque (F4C), l'acide 4-(trifluorométhyl)phthaliq (F3C2), l'acide tétrafluorophthaliq (F4C2) et l'acide phthaliq (C2). Pour tous les agents de couplage testés, la dispersion des particules dans la matrice fluorée était améliorée, mais dans le cas de F3C2-BT et F4C2-BT, des cavités ont été observées sur les images TEM. Les auteurs ont expliqué ces observations par le caractère hygroscopique des particules modifiées. Les particules absorbent de l'eau qui est incompatible avec le PVDF et créent ainsi des cavités à l'interface céramique/polymère. Les agents de couplage F4C et C2 ont permis, quant à eux, une bonne dispersion et une bonne compatibilité céramiques/polymère.

II.4. Agents de couplage à base de dopamine

II.4.1. Principe d'interaction

Un agent de couplage doit posséder des groupements fonctionnels capables d'interagir ou de se lier à la fois à la céramique et au polymère. La molécule de dopamine répond à ces critères grâce à sa fonction catéchol que l'on retrouve dans certaines molécules naturelles synthétisées par les organismes vivants et qui leur permet d'adhérer à une large

gamme de substrats. En particulier, les protéines adhésives sécrétées par les moules marinières (Mussel Adhesive Proteins, MAPs) contiennent en grandes proportions ces motifs catéchols où ils y jouent un rôle primordial dans le mécanisme d'adhésion du byssus de moule sur les surfaces ^[25]. Par ailleurs, en condition basique et en présence d'oxygène, la dopamine s'oxyde en quinone et s'auto-polymérise en polymère de polydopamine dont la structure est proche de celle de la mélanine^[26]. Haeshin Lee et al. ont ainsi démontré qu'il est possible de greffer la polydopamine directement sur une large gamme de surfaces tels que la silice^[27], les surfaces métalliques^{[28][29]}, les céramiques^[30] mais également certains polymères hydrophobes comme le PTFE^[31] et de contrôler l'épaisseur de la couche greffée en ajustant la concentration en dopamine et le temps de polymérisation^[32].

Bien que le mécanisme spécifique d'adhésion de ces motifs ne soit pas totalement éclairci sur certains substrats,^[33] il semblerait que les catéchols adhèrent à la surface d'oxyde minéraux par chélation et/ou qu'ils interagissent très fortement avec la surface à travers des liaisons hydrogènes^{[34][35]}. Dans le cas des oxydes de titane et de BTO, l'interaction entre la dopamine et la céramique s'opère principalement via la formation de ponts bidentates avec les oxydes de surface (**Figure 5**).

Les liaisons formées entre les matériaux à base de titane et les catéchols s'avèrent stables en milieu aqueux dans une gamme de pH comprise entre 3 et 10, avec un maximum d'absorption situé entre pH = 6 et pH = 8 ^[36]. Parmi les différents motifs catéchols disponibles commercialement, la dopamine est sans doute la plus employée. De plus, cette molécule présente une fonction amine primaire au sein de sa structure qui peut interagir avec les polymères fluorés via la formation de liaisons hydrogènes (**Figure 5**) ou être utilisée pour introduire une entité réactive via la formation de liaisons amides^[16].

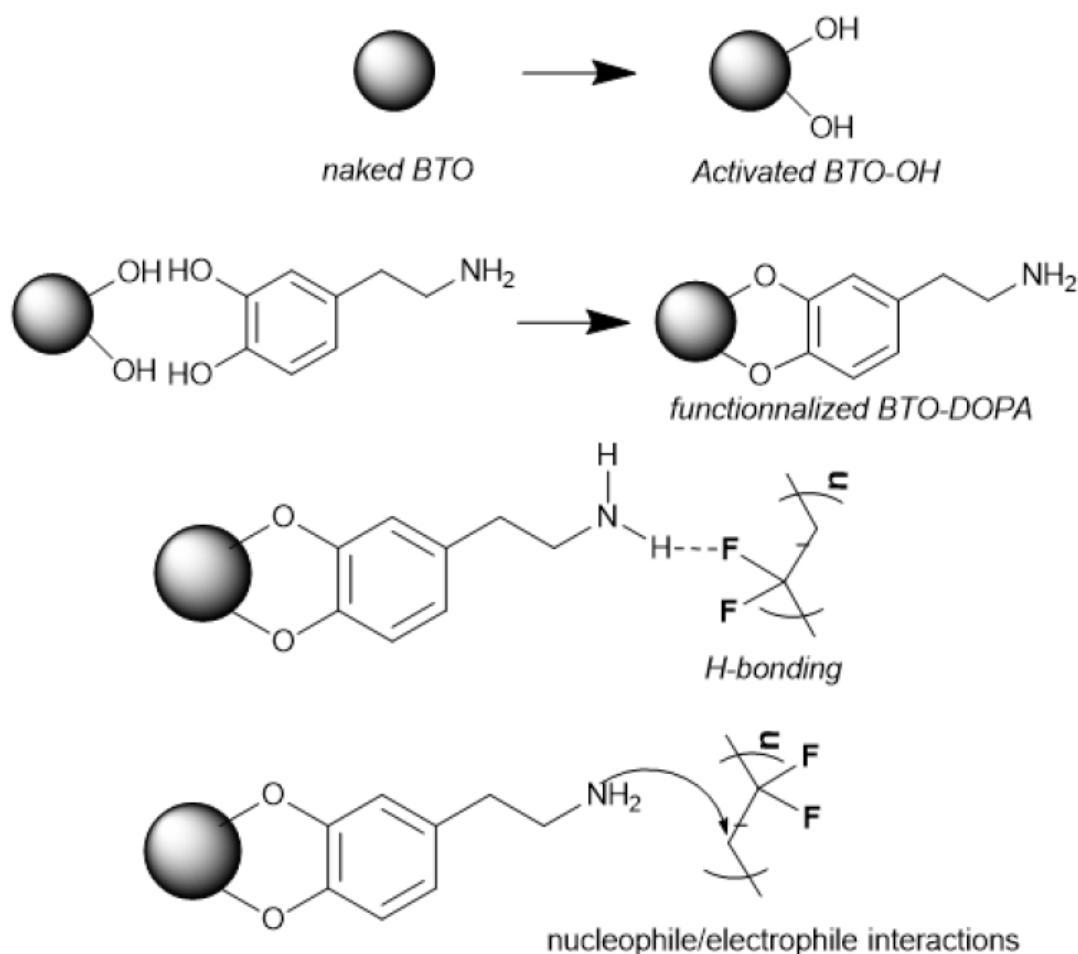


Figure 5. Illustration de la fonctionnalisation des particules de BTO et de l'interaction possible entre le BTO fonctionnalisé de dopamine avec le PVDF^[16].

L'un des atouts majeurs de la stratégie de fonctionnalisation par les catéchols repose sur les conditions d'immobilisation extrêmement douces qui font intervenir une simple étape de dip-coating à température ambiante, le plus souvent en milieu aqueux (ou protique). La procédure générale pour synthétiser les particules BTO fonctionnalisées avec des agents de couplage consiste donc à plonger les particules dans un solvant polaire contenant les agents de couplage à base de dopamine pendant 24h à température ambiante (**Figure 5**). Les particules ainsi fonctionnalisées sont ensuite lavées plusieurs fois avec le solvant par centrifugation pour éliminer l'excès de dopamine non greffée^{[37][20]}.

La dopamine peut être utilisée comme agent de couplage sous différentes formes : sous sa forme commerciale^{[16][38][7][39][40]}, sous forme polymérisée (PDA)^{[41][42][43][44]}, ou encore fonctionnalisée avec des groupements chimiques comme le groupement nitro^{[45][46]} sur la

partie aromatique pour limiter l'auto-polymérisation ou encore avec des groupements fonctionnels introduits via la fonction amine par réaction de couplage.

Li et al.^[44] ont été les premiers à fonctionnaliser des particules de BTO avec de la dopamine. En modulant la concentration de dopamine dans la solution (0.2, 0.5 et 1 mg/mL), ils ont observé, par analyse thermogravimétrique (ATG), une perte de masse de 0.7%, 2% et 6% des particules de BTO fonctionnalisées. Cette perte de masse correspond à la fraction massique de dopamine greffée. Les observations par microscopie électronique à transmission (TEM) ont révélé des couches de dopamine de 5.5, 8 et 30 nm d'épaisseur respectivement, en accord avec les concentrations de dopamine utilisées. Ces résultats soulignent que l'augmentation de la concentration en dopamine influence significativement l'épaisseur de la couche de dopamine ou de polydopamine sur les particules de BTO.

II.4.2. Effets des agents de couplage sur les propriétés du composite

Comme mentionné précédemment, l'utilisation d'agents de couplage permet une meilleure dispersion des particules de BTO dans la matrice polymère et améliore l'interface céramique/polymère au sein du composite, conduisant à des propriétés ferroélectriques, diélectriques et piézoélectriques optimisées.

Dans ce contexte, Jia et al.^{[43][42]} ont comparé la structure cristalline de la matrice polymère et les propriétés piezoélectriques des composites à base de PVDF contenant du BTO et à base de PVDF contenant du BTO enrobé de polydopamine. Ils ont constaté, d'une part, que les fractions de phase β dans le composite étaient de 59.6%, 89.8% et 94.4% respectivement. Ces résultats indiquent que la phase α a pratiquement disparu grâce à l'utilisation d'agents de couplage à base de polydopamine (**Figure 6**). D'autre part, ils ont montré que le coefficient piézoélectrique d_{33} passe de 27.7 pC/N pour des composites à base de BTO/PVDF sans agent de couplage à 34.4 pC/N pour des composites à base de BTO/PVDF avec des agents de couplage à base de polydopamine.

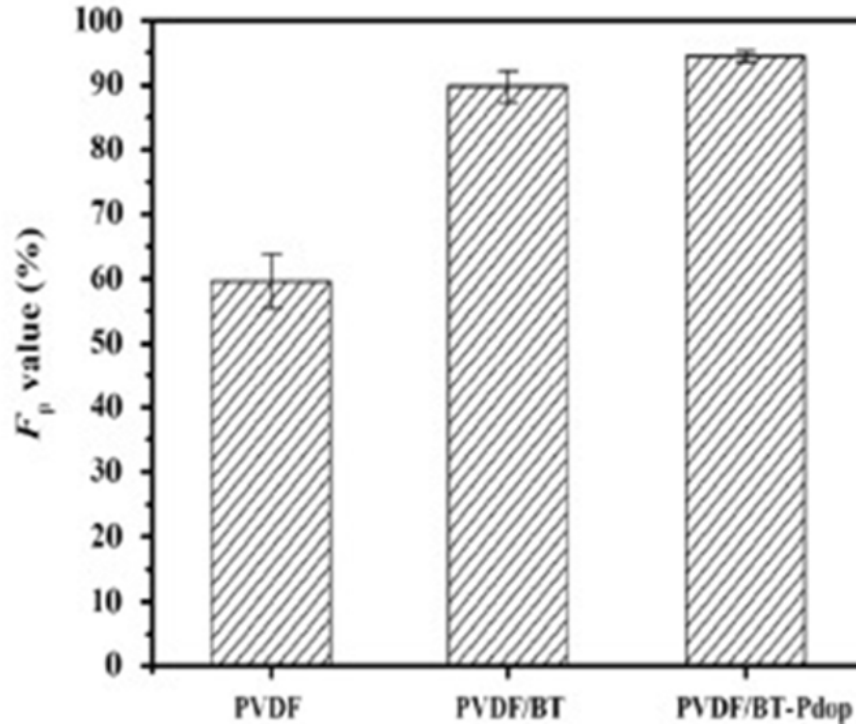
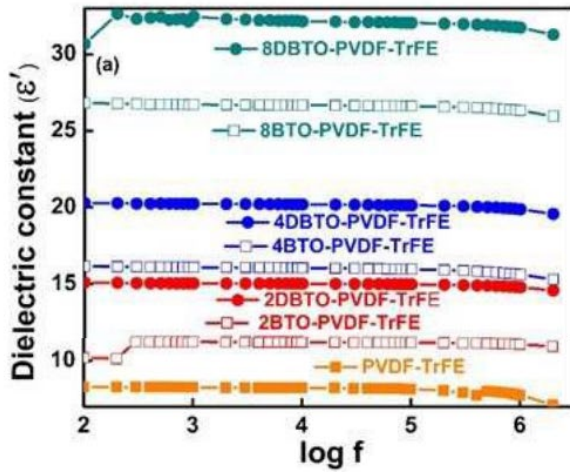


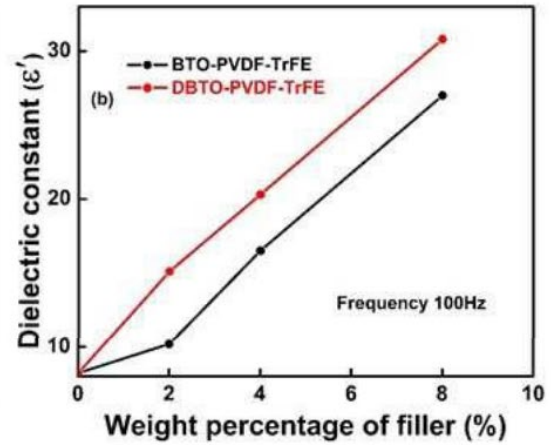
Figure 6. Fraction de phase β dans le PVDF, BTO/PVDF et BTO_f_{polydopamine}/PVDF^[42]

Mayeen et al.^[7] ont obtenu des résultats similaires en étudiant des composites constitués de particules de BTO enrobées de polydopamine dans une matrice P(VDF-co-TrFE). Dans cette étude, le P(VDF-co-TrFE) a été chargé de particules de BTO, avec ou sans enrobage de polydopamine, à différentes teneurs massiques de 2%, 4% et 8%. Les composites contenant des particules non enrobées ont affiché des valeurs piézoélectriques d_{33} de -20, -23 et -26 pC/N, contre des valeurs piézoélectriques d_{33} de -22, -25 et -28 pC/N pour les particules de BTO fonctionnalisées par la polydopamine, dans les mêmes proportions. De plus, ils ont montré que l'enrobage des particules de BTO par de la polydopamine améliorerait significativement la constante diélectrique (**Figure 7.a-b**) et les propriétés ferroélectriques (**Figure 7.c**), quelle que soit la fréquence utilisée.

a)



b)



c)

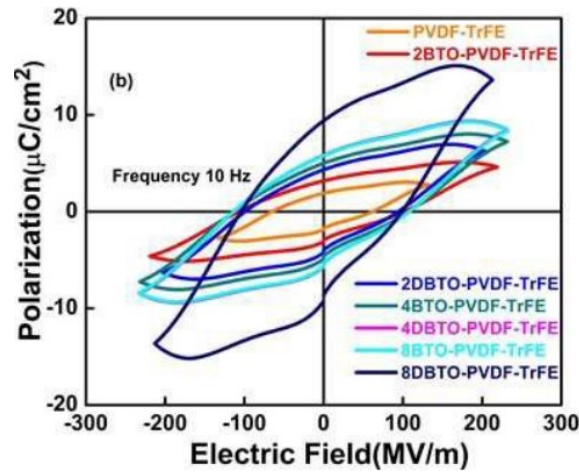


Figure 7. **a)** Constante diélectrique en fonction de la fréquence pour le P(VDF-co-TrFE) 70-30 et les composites BTO/P(VDF-co-TrFE) sans enrobage (noté BTO-PVDF-TrFE) ainsi que les composites BTO/P(VDF-co-TrFE) avec enrobage de polydopamine (noté DBTO-PVDF-TrFE) avec des concentrations en BTO de 2, 4 et 8% en volume. **b)** Constante diélectrique en fonction du pourcentage de BTO, avec ou sans enrobage de polydopamine. **c)** Boucle d'hystérésis ferroélectrique pour le P(VDF-co-TrFE) 70-30 et les composites BTO-PVDF-TrFE, DBTO-PVDF-TrFE avec des teneurs massique en BTO de 2, 4 et 8%.^[7]

III. Polarisation parallèle et antiparallèle entre les constituants céramiques et polymères fluorés des composites

III.1. Polarisation parallèle

Lors d'une polarisation parallèle, les particules de céramique et la matrice polymère fluorée sont polarisées dans la même direction sous l'application d'un champ électrique, alignant ainsi les dipôles des deux matériaux dans la même direction. Toutefois, le coefficient piézoélectrique d_{33} des polymères fluorés est négatif tandis que celui des charges céramiques est positif. Par conséquent, les réponses piézoélectriques des deux matériaux se compensent ou s'annulent dans les conditions de polarisation parallèle.

Defebvin et al.^[45] ont étudié l'évolution du coefficient piézoélectrique d_{33} en fonction de la teneur en BTO fonctionnalisé par de la nitrodopamine incorporée dans une matrice PVDF étirée. Pour le PVDF en phase β non chargé, le coefficient piézoélectrique d_{33} est de -14 pC/N (**Figure 8**). Lorsque la teneur en BTO augmente, le coefficient piézoélectrique d_{33} s'accroît, car le BTO possède un coefficient piézoélectrique positif. Pour une certaine teneur en BTO incorporé, les contributions des particules céramiques et du polymère s'équilibrent, aboutissant à un d_{33} nul. Par la suite, la contribution des particules céramiques devient prédominante, entraînant un d_{33} positif. En conséquence, cette étude indique que pour des composites à faible teneur en charges céramiques, le coefficient piézoélectrique peut être faible.

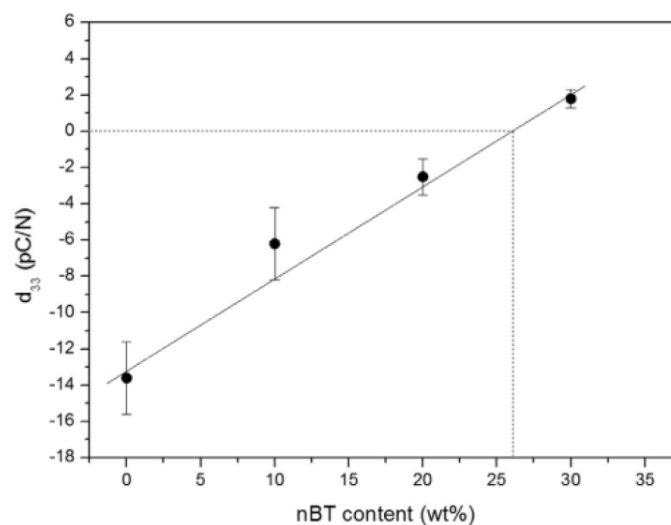


Figure 8. Evolution du coefficient piézoélectrique d_{33} en fonction de la quantité de BTO fonctionnalisé par de la nitrodopamine incorporée dans une matrice PVDF^[45]

III.2. Polarisation antiparallèle

Pour additionner les réponses piézoélectriques des deux constituants, céramiques et polymère, il est nécessaire d'appliquer une polarisation antiparallèle, comme illustré sur la **Figure 9d**. Dans ce cas, les dipôles sont orientés dans des directions opposées ^{[47][48]}.

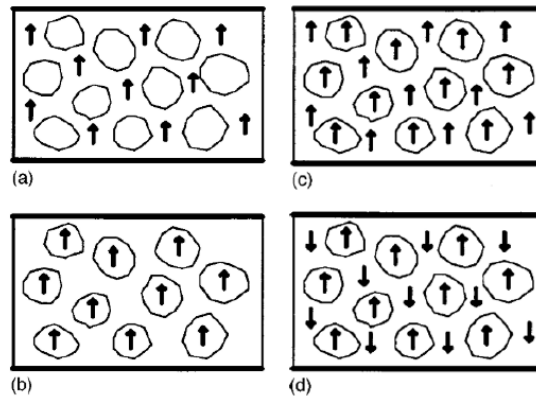


Figure 9. a) Seule la matrice polymère est polarisée ; b) seules les particules de céramiques sont polarisées ; c) les deux phases sont polarisées dans la même direction ; d) les deux phases sont polarisées dans des directions opposées.^[48]

Ploss et al.^[48] ont réalisé une polarisation antiparallèle sur un composite PZT/P(VDF-co-TrFE). Ils ont procédé d'abord à une première étape de polarisation des céramiques à 100°C à 80 MV/m. Cette température se situant au-dessus de la température de Curie du polymère (phase paraélectrique), celui-ci n'est donc pas polarisé. Ensuite, ils ont effectué une seconde étape de polarisation à température ambiante, c'est-à-dire en dessous de la transition de Curie du polymère, à 55 MV/m dans une direction opposée pour polariser le polymère. La **Figure 10** compare les coefficients piézoélectriques d_{33} qu'ils obtiennent dans différents scénarios de polarisation : polarisation uniquement des particules de céramique, polarisation uniquement de la matrice polymère, polarisation parallèle des deux composants, et polarisation antiparallèle des deux composants. Lors de la polarisation antiparallèle des deux constituants, ils obtiennent le meilleur coefficient piézoélectrique d_{33} , montrant ainsi que la polarisation antiparallèle permet de cumuler les effets piézoélectriques des deux céramiques électroactives et de la matrice polymère piézoélectrique.

Polarization direction		$d_{33} \left(\frac{\text{pC}}{\text{N}} \right)$
Ceramic inclusions	Copolymer matrix	
...	↑	-9
↑	...	12
↑	↑	1
↑	↓	20

Figure 10. Coefficients piézoélectriques du PT/P(VDF-co-TrFE) mesurés à température ambiante dans quatre états de polarisation différents^[48]

Dietze et Es-souni^[49] ont, quant à eux, étudié la polarisation antiparallèle de particules de PNN-PZT ($\text{Pb}(\text{Nb},\text{Ni})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$) incorporées dans une matrice P(VDF-co-TrFE). Dans un premier temps, ils ont polarisé les particules de céramique à 110°C (au-dessus de la température de Curie du polymère) avec un champ électrique de 18 kV. Ensuite, ils ont polarisé le copolymère à température ambiante pendant 1 minute avec un champ électrique variant de 0 à 12 kV.

Ils soulignent qu'un laps de temps très court est nécessaire pour polariser la matrice polymère sans perturber l'orientation de polarisation des céramiques. Ils ont constaté que le meilleur coefficient piézoélectrique est obtenu avec une tension de 9 kV (**Figure 11**). Au-delà de cette valeur, le coefficient piézoélectrique diminue en raison de la dépolarisation des céramiques.

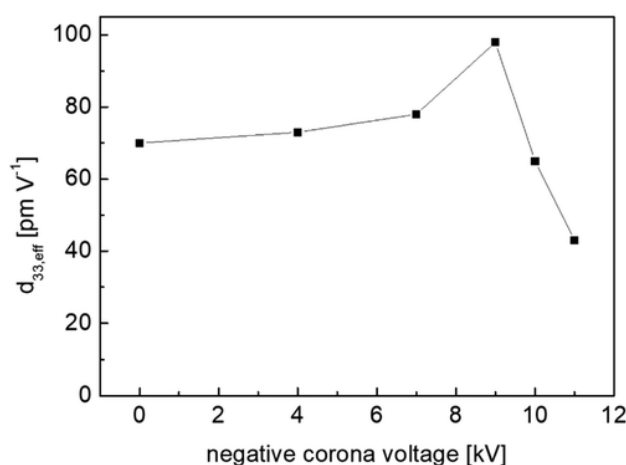


Figure 11. Coefficient piézoélectrique d_{33} en fonction des conditions de polarisation de la matrice polymère^[49].

IV. Conclusions

L'incorporation de céramiques électroactives dans une matrice polymère fluorée améliore les propriétés piézoélectriques des composites dans la plupart des cas. Cependant, cette optimisation est fortement dépendante du processus de fabrication du composite. Une dispersion homogène des particules et une adhésion interfaciale efficace entre la céramique et la matrice polymère sont essentielles pour obtenir de bonnes propriétés piézoélectriques.

L'utilisation d'agents de couplage tels que la dopamine et ses dérivés favorise non seulement la dispersion des particules céramiques dans la matrice polymère, mais crée également des liaisons entre la céramique et le polymère fluoré.

Par ailleurs, les composites piézoélectriques sont influencés par de nombreux paramètres, notamment le champ électrique, la durée et la température de polarisation, ainsi que la teneur en charges dans la matrice fluorée.

Enfin, étant donné que la matrice polymère possède un coefficient piézoélectrique positif et que les particules de BTO ont un coefficient piézoélectrique négatif, il est nécessaire d'utiliser la polarisation antiparallèle pour optimiser le coefficient piézoélectrique d_{33} .

Références

- (1) Belovickis, J.; Ivanov, M.; Svirskas, Š.; Samulionis, V.; Banys, J.; Solnyshkin, A. V.; Gavrilov, S. A.; Nekludov, K. N.; Shvartsman, V. V.; Silibin, M. V. Dielectric, Ferroelectric, and Piezoelectric Investigation of Polymer-Based P(VDF-TrFE) Composites. *Physica Status Solidi (b)* **2018**, 255 (3), 1700196. <https://doi.org/10.1002/pssb.201700196>.
- (2) Liu, D.; Yao, W.; Zhou, C.; Zhang, J. Electromechanical Properties and Temperature Stability of 1-3 Type PZT/Epoxy Piezoelectric Composite. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **2019**, 678 (1), 012136. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/678/1/012136>.
- (3) Newnham, R. E.; Skinner, D. P.; Cross, L. E. Connectivity and Piezoelectric-Pyroelectric Composites. *Materials Research Bulletin* **1978**, 13 (5), 525–536. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(78\)90161-7](https://doi.org/10.1016/0025-5408(78)90161-7).
- (4) Potnis, P.; Tsou, N.-T.; Huber, J. A Review of Domain Modelling and Domain Imaging Techniques in Ferroelectric Crystals. *Materials* **2011**, 4 (2), 417–447. <https://doi.org/10.3390/ma4020417>.
- (5) Dalle Vacche, S.; Leterrier, Y.; Michaud, V.; Damjanovic, D.; Aebbersold, A. B.; Månson, J.-A. E. Effect of Interfacial Interactions on the Electromechanical Response of Poly(Vinylidene Fluoride-Trifluoroethylene)/BTO Composites and Its Time Dependence after Poling. *Composites Science and Technology* **2015**, 114, 103–109. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2015.04.012>.
- (6) Men, T.; Liu, X.; Jiang, B.; Long, X.; Guo, H. Ferroelectric β -Crystalline Phase Formation and Property Enhancement in Polydopamine Modified BTO/Poly (Vinylidene Fluoride-Trifluoroethylene) Nanocomposite Films. *Thin Solid Films* **2019**, 669, 579–587. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.11.051>.
- (7) Mayeen, A.; M. S., K.; Jayalakshmy, M. S.; Thomas, S.; Rouxel, D.; Philip, J.; Bhowmik, R. N.; Kalarikkal, N. Dopamine Functionalization of BaTiO₃ : An Effective Strategy for the Enhancement of Electrical, Magnetoelectric and Thermal Properties of BaTiO₃ -PVDF-TrFE Nanocomposites. *Dalton Trans.* **2018**, 47 (6), 2039–2051. <https://doi.org/10.1039/C7DT03389C>.
- (8) Mendes, S. F.; Costa, C. M.; Caparros, C.; Sencadas, V.; Lanceros-Méndez, S. Effect of Filler Size and Concentration on the Structure and Properties of Poly(Vinylidene Fluoride)/BTO Nanocomposites. *J Mater Sci* **2012**, 47 (3), 1378–1388. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5916-7>.
- (9) Bužarovska, A.; Kubin, M.; Makreski, P.; Zanoni, M.; Gasperini, L.; Selleri, G.; Fabiani, D.; Gualandi, C. PVDF/BTO Composite Foams with High Content of β Phase by Thermally Induced Phase Separation (TIPS). *J Polym Res* **2022**, 29 (7), 272. <https://doi.org/10.1007/s10965-022-03133-z>.
- (10) Gong, X.; Chen, Y.; Tang, C. -Y.; Law, W. -C.; Chen, L.; Wu, C.; Hu, T.; Tsui, G. C. P. Crystallinity and Morphology of Barium Titanate Filled Poly(Vinylidene Fluoride) Nanocomposites. *J of Applied Polymer Sci* **2018**, 135 (48), 46877. <https://doi.org/10.1002/app.46877>.
- (11) Vacche, S. D.; Oliveira, F.; Leterrier, Y.; Michaud, V.; Damjanovic, D.; Månson, J.-A. E. The Effect of Processing Conditions on the Morphology, Thermomechanical, Dielectric, and Piezoelectric Properties of P(VDF-TrFE)/BTO Composites. *J Mater Sci* **2012**, 47 (11), 4763–4774. <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6362-x>.
- (12) Shi, K.; Sun, B.; Huang, X.; Jiang, P. Synergistic Effect of Graphene Nanosheet and BTO Nanoparticles on Performance Enhancement of Electrospun PVDF Nanofiber Mat for Flexible Piezoelectric Nanogenerators. *Nano Energy* **2018**, 52, 153–162. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.07.053>.
- (13) Xie, L.; Huang, X.; Yang, K.; Li, S.; Jiang, P. “Grafting to” Route to PVDF-HFP-GMA/BTO Nanocomposites with High Dielectric Constant and High Thermal Conductivity for Energy Storage and Thermal Management Applications. *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2 (15), 5244. <https://doi.org/10.1039/c3ta15156e>.
- (14) Niu, Y.; Bai, Y.; Yu, K.; Wang, Y.; Xiang, F.; Wang, H. Effect of the Modifier Structure on the Performance of Barium Titanate/Poly(Vinylidene Fluoride) Nanocomposites for Energy Storage

- Applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (43), 24168–24176. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b07486>.
- (15) Song, Y.; Shen, Y.; Liu, H.; Lin, Y.; Li, M.; Nan, C.-W. Improving the Dielectric Constants and Breakdown Strength of Polymer Composites: Effects of the Shape of the BTO Nanoinclusions, Surface Modification and Polymer Matrix. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (32), 16491. <https://doi.org/10.1039/c2jm32579a>.
- (16) Mayeen, A.; Kala, M. S.; Sunija, S.; Rouxel, D.; Bhowmik, R. N.; Thomas, S.; Kalarikkal, N. Flexible Dopamine-Functionalized BTO/BaTiZrO₃/BaZrO₃-PVDF Ferroelectric Nanofibers for Electrical Energy Storage. *Journal of Alloys and Compounds* **2020**, *837*, 155492. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155492>.
- (17) Yu, K.; Niu, Y.; Bai, Y.; Zhou, Y.; Wang, H. Poly(Vinylidene Fluoride) Polymer Based Nanocomposites with Significantly Reduced Energy Loss by Filling with Core-Shell Structured BTO/SiO₂ Nanoparticles. *Applied Physics Letters* **2013**, *102* (10), 102903. <https://doi.org/10.1063/1.4795017>.
- (18) Dalle Vacche, S.; Michaud, V.; Damjanovic, D.; Månson, J.-A. E.; Leterrier, Y. Improved Mechanical Dispersion or Use of Coupling Agents? Advantages and Disadvantages for the Properties of Fluoropolymer/Ceramic Composites. *Polymer* **2018**, *154*, 8–16. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.08.061>.
- (19) Gao, L.; He, J.; Hu, J.; Li, Y. Large Enhancement in Polarization Response and Energy Storage Properties of Poly(Vinylidene Fluoride) by Improving the Interface Effect in Nanocomposites. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (2), 831–838. <https://doi.org/10.1021/jp409474k>.
- (20) Bouad, V.; Girardot, M.; Ladmira, V.; Barrau, S. Piezoelectric Fluorinated Polymer Composites: A Review on Coupling Agents at the Filler/Matrix Interface. *Polymer Composites* **2024**, *45* (5), 3861–3882. <https://doi.org/10.1002/pc.28064>.
- (21) Runt, J.; Safari, A.; Galgocsi, E. C.; Newnham, R. E. The Influence of Interfacial Adhesion on the Piezoelectric Response of Electroceramic/Polymer Composites. *Ferroelectrics Letters Section* **1985**, *5* (1), 15–20. <https://doi.org/10.1080/07315178508202461>.
- (22) Dalle Vacche, S.; Oliveira, F.; Leterrier, Y.; Michaud, V.; Damjanovic, D.; Månson, J.-A. E. Effect of Silane Coupling Agent on the Morphology, Structure, and Properties of Poly(Vinylidene Fluoride–Trifluoroethylene)/BTO Composites. *J Mater Sci* **2014**, *49* (13), 4552–4564. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8155-x>.
- (23) Li, R.; Zhang, L.; Shi, Z.; Pei, J. Effects of Coupling Agents on the Structure and Electrical Properties of PZT-Poly (Vinylidene Fluoride) Composites. *Applied Sciences* **2016**, *6* (10), 282. <https://doi.org/10.3390/app6100282>.
- (24) Niu, Y.; Yu, K.; Bai, Y.; Xiang, F.; Wang, H. Fluorocarboxylic Acid-Modified Barium Titanate/Poly(Vinylidene Fluoride) Composite with Significantly Enhanced Breakdown Strength and High Energy Density. *RSC Adv.* **2015**, *5* (79), 64596–64603. <https://doi.org/10.1039/C5RA09023G>.
- (25) Ai, Y.; Nie, J.; Wu, G.; Yang, D. The DOPA-functionalized Bioadhesive with Properties of Photocrosslinked and Thermoresponsive. *J of Applied Polymer Sci* **2014**, *131* (22), app.41102. <https://doi.org/10.1002/app.41102>.
- (26) Liu, Y.; Ai, K.; Lu, L. Polydopamine and Its Derivative Materials: Synthesis and Promising Applications in Energy, Environmental, and Biomedical Fields. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (9), 5057–5115. <https://doi.org/10.1021/cr400407a>.
- (27) Brault, N. D.; Gao, C.; Xue, H.; Piliarik, M.; Homola, J.; Jiang, S.; Yu, Q. Ultra-Low Fouling and Functionalizable Zwitterionic Coatings Grafted onto SiO₂ via a Biomimetic Adhesive Group for Sensing and Detection in Complex Media. *Biosensors and Bioelectronics* **2010**, *25* (10), 2276–2282. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2010.03.012>.
- (28) Zobrist, C.; Sobocinski, J.; Lyskawa, J.; Fournier, D.; Miri, V.; Traisnel, M.; Jimenez, M.; Woisel, P. Functionalization of Titanium Surfaces with Polymer Brushes Prepared from a Biomimetic RAFT Agent. *Macromolecules* **2011**, *44* (15), 5883–5892. <https://doi.org/10.1021/ma200853w>.

- (29) Xu, L. Q.; Pranantyo, D.; Liu, J. B.; Neoh, K.-G.; Kang, E.-T.; Ng, Y. X.; Lay-Ming Teo, S.; Fu, G. D. Layer-by-Layer Deposition of Antifouling Coatings on Stainless Steel via Catechol-Amine Reaction. *RSC Adv.* **2014**, *4* (61), 32335–32344. <https://doi.org/10.1039/C4RA04336G>.
- (30) Comas, H.; Laporte, V.; Borcard, F.; Miéville, P.; Krauss Juillerat, F.; Caporini, M. A.; Gonzenbach, U. T.; Juillerat-Jeanneret, L.; Gerber-Lemaire, S. Surface Functionalization of Alumina Ceramic Foams with Organic Ligands. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4* (2), 573–576. <https://doi.org/10.1021/am201638a>.
- (31) Lee, H.; Lee, K. D.; Pyo, K. B.; Park, S. Y.; Lee, H. Catechol-Grafted Poly(Ethylene Glycol) for PEGylation on Versatile Substrates. *Langmuir* **2010**, *26* (6), 3790–3793. <https://doi.org/10.1021/la904909h>.
- (32) Lee, H.; Dellatore, S. M.; Miller, W. M.; Messersmith, P. B. Mussel-Inspired Surface Chemistry for Multifunctional Coatings. *Science* **2007**, *318* (5849), 426–430. <https://doi.org/10.1126/science.1147241>.
- (33) Faure, E.; Falentin-Daudré, C.; Jérôme, C.; Lyskawa, J.; Fournier, D.; Woisel, P.; Detrembleur, C. Catechols as Versatile Platforms in Polymer Chemistry. *Progress in Polymer Science* **2013**, *38* (1), 236–270. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.06.004>.
- (34) Ye, Q.; Zhou, F.; Liu, W. Bioinspired Catecholic Chemistry for Surface Modification. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (7), 4244. <https://doi.org/10.1039/c1cs15026j>.
- (35) Jackman, M. J.; Syres, K. L.; Cant, D. J. H.; Hardman, S. J. O.; Thomas, A. G. Adsorption of Dopamine on Rutile TiO₂ (110): A Photoemission and Near-Edge X-Ray Absorption Fine Structure Study. *Langmuir* **2014**, *30* (29), 8761–8769. <https://doi.org/10.1021/la501357b>.
- (36) Martin, S. T.; Kesselman, J. M.; Park, D. S.; Lewis, N. S.; Hoffmann, M. R. Surface Structures of 4-Chlorocatechol Adsorbed on Titanium Dioxide. *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *30* (8), 2535–2542. <https://doi.org/10.1021/es950872e>.
- (37) Mishra, M.; Roy, A.; Dash, S.; Mukherjee, S. Flexible Nano-GFO/PVDF Piezoelectric-Polymer Nano-Composite Films for Mechanical Energy Harvesting. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **2018**, *338*, 012026. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/338/1/012026>.
- (38) Luo, B.; Wang, X.; Wang, Y.; Li, L. Fabrication, Characterization, Properties and Theoretical Analysis of Ceramic/PVDF Composite Flexible Films with High Dielectric Constant and Low Dielectric Loss. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (2), 510–519. <https://doi.org/10.1039/C3TA14107A>.
- (39) Wang, Z.; Wang, T.; Wang, C.; Xiao, Y.; Jing, P.; Cui, Y.; Pu, Y. Poly(Vinylidene Fluoride) Flexible Nanocomposite Films with Dopamine-Coated Giant Dielectric Ceramic Nanopowders, Ba(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O₃, for High Energy-Storage Density at Low Electric Field. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (34), 29130–29139. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b08664>.
- (40) Lin, M.-F.; Thakur, V. K.; Tan, E. J.; Lee, P. S. Surface Functionalization of BTO Nanoparticles and Improved Electrical Properties of BTO/Polyvinylidene Fluoride Composite. *RSC Adv.* **2011**, *1* (4), 576. <https://doi.org/10.1039/c1ra00210d>.
- (41) Yang, Y.; Pan, H.; Xie, G.; Jiang, Y.; Chen, C.; Su, Y.; Wang, Y.; Tai, H. Flexible Piezoelectric Pressure Sensor Based on Polydopamine-Modified BTO/PVDF Composite Film for Human Motion Monitoring. *Sensors and Actuators A: Physical* **2020**, *301*, 111789. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2019.111789>.
- (42) Jia, N.; Xing, Q.; Xia, G.; Sun, J.; Song, R.; Huang, W. Enhanced β -Crystalline Phase in Poly(Vinylidene Fluoride) Films by Polydopamine-Coated BTO Nanoparticles. *Materials Letters* **2015**, *139*, 212–215. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.10.069>.
- (43) Jia, N.; Xing, Q.; Liu, X.; Sun, J.; Xia, G.; Huang, W.; Song, R. Enhanced Electroactive and Mechanical Properties of Poly(Vinylidene Fluoride) by Controlling Crystallization and Interfacial Interactions with Low Loading Polydopamine Coated BaTiO₃. *Journal of Colloid and Interface Science* **2015**, *453*, 169–176. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.05.002>.
- (44) Li, Y.; Yuan, J.; Xue, J.; Cai, F.; Chen, F.; Fu, Q. Towards Suppressing Loss Tangent: Effect of Polydopamine Coating Layers on Dielectric Properties of Core–Shell Barium Titanate Filled Polyvinylidene Fluoride Composites. *Composites Science and Technology* **2015**, *118*, 198–206. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2015.09.004>.

- (45) Defebvin, J.; Barrau, S.; Lyskawa, J.; Woisel, P.; Lefebvre, J.-M. Influence of Nitrodopamine-Functionalized Barium Titanate Content on the Piezoelectric Response of Poly(Vinylidene Fluoride) Based Polymer-Ceramic Composites. *Composites Science and Technology* **2017**, *147*, 16–21. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2017.05.001>.
- (46) Ferri, A.; Barrau, S.; Bourez, R.; Da Costa, A.; Chambrier, M.-H.; Marin, A.; Defebvin, J.; Lefebvre, J. M.; Desfeux, R. Probing the Local Piezoelectric Behavior in Stretched Barium Titanate/Poly(Vinylidene Fluoride) Nanocomposites. *Composites Science and Technology* **2020**, *186*, 107914. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2019.107914>.
- (47) Kar Lai Ng; Helen Lai Wa Chan; Chung Loong Choy. Piezoelectric and Pyroelectric Properties of PZT/P(VDF-TrFE) Composites with Constituent Phases Poled in Parallel or Antiparallel Directions. *IEEE Trans. Ultrason., Ferroelect., Freq. Contr.* **2000**, *47* (6), 1308–1315. <https://doi.org/10.1109/58.883519>.
- (48) Ploss, B.; Ploss, B.; Shin, F. G.; Chan, H. L. W.; Choy, C. L. Pyroelectric or Piezoelectric Compensated Ferroelectric Composites. *Applied Physics Letters* **2000**, *76* (19), 2776–2778. <https://doi.org/10.1063/1.126472>.
- (49) Dietze, M.; Es-Souni, M. Large Area Thick Films of PVDF-TrFE and Relaxor-Ceramics for Piezo- and Pyroelectric Applications. *Macro Materials & Eng* **2019**, *304* (12), 1900538. <https://doi.org/10.1002/mame.201900538>.

Partie 2: Impact of the utilization of coupling agents on the electroactive properties of BTO/P(VDF-co-TrFE) 55/45 composites

I. Introduction

Piezoelectric ceramics such as for instance PZT (lead zirconate titanate)^[1] and BTO (barium titanate)^[2] are known for their high piezoelectric responses. PZT has been widely investigated but its lead content limits its use due to toxicity concerns. The incorporation of piezoelectric (nano)particles into a polymer matrix allows for the fabrication of flexible materials while maintaining high piezoelectric properties^[3]. The advantage of using a piezoelectric polymer matrix rather than a passive polymer matrix lies in the ability to obtain composites with significantly enhanced electroactive properties^{[4][5]}. In this context, PVDF and its copolymer P(VDF-co-TrFE) are commonly used as polymer matrix due to their intrinsic piezoelectric properties^{[6][7]}. The copolymer P(VDF-co-TrFE) offers the advantage of directly crystallizing into an electroactive phase similar to the β -crystal phase of PVDF^[8] whereas PVDF requires specific treatments such as stretching^{[9][10]} or the use of particular solvents to favor the predominance of the crystalline β -phase^[11]. Additionally, as previously observed, P(VDF-co-TrFE) containing 55 mol% VDF may exhibit particularly high piezoelectric properties ($d_{33} = -63.5$ pC/N) compared to other polymers^[12].

Nevertheless, piezoelectric composites based on ceramic and fluorinated polymer are often limited by the low affinity between fluoropolymers and ceramic (nano)particles which can lead to the formation of cavities at the interface^[13] resulting in significant dielectric losses, reduced polarization of the composites and even breakdown events during polarization. In this context, the addition of a coupling agent on the (nano)particles surface^[14] can enhance interfacial compatibility by generating interactions between the two phases of the composite and by modifying the surface energy of the particles. In addition, the functionalization improves the dispersion of (nano)particles in the solvent, prevents the formation of ceramic particle aggregates within the polymer matrix^{[15][16]} and thereby reduces dielectric losses. Furthermore, the use of coupling agents can minimize the permittivity gap between the ceramic nanoparticles and the polymer matrix enabling a more uniform distribution of the

electric field in the composite^{[17][18]} which in turn enhances the ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of the material^[14].

Among the molecular coupling agents used to enhance interfacial adhesion in ceramic/polymer composites, dopamine derivatives have garnered significant interest^[14]. Indeed, this molecule inspired by the mussel adhesive proteins (MAPs) possesses adhesive properties on various substrates and can form multiple interactions with ceramics such as coordination or hydrogen bonds^{[19][20][21]} owing to the presence of hydroxyl groups on the ceramic surface^{[22][23]}. In addition, dopamine features a primary amine function capable of interacting with fluoropolymers via the formation of hydrogen bonds or Michael addition reaction^[24]. Moreover, dopamine exhibits the ability to self-polymerize in aqueous and basic solutions ($\text{pH} > 8$)^[25] to form a robust thin polydopamine (PDA) film, which adheres on almost any type of materials^[26]. However, the introduction of a chemical group such as $-\text{NO}_2$ (nitro) to form nitrodopamine can inhibit this polymerization process^[19]. Consequently, dopamine can be employed as naturel molecule^{[24][27][19][28]}, as polymer^{[29][16][30][31]} or as derivative according to its ability to be functionalized with nitro groups^{[20][32]} or via its amine group through coupling reactions^[33]. Furthermore, several studies have revealed that incorporating dopamine or its derivatives on the ceramic surface can significantly enhance the piezoelectric response in various composites compared to uncoated particles. For instance, Jia et al.^[16] demonstrated an increase in the d_{33} value from 27.6 pC/N for a BTO/PVDF composite to 34.3 pC/N for the same composite with BTO particles coated with polydopamine. Similarly, Mayeen et al.^[19] reported analogous outcomes in a BTO/P(VDF-co-TrFE) composite. Thus, dopamine and its derivatives possess all the requisite properties to be regarded as an ideal coupling agent in piezoelectric composites applications.

On the other hand, polypyrrole (PPy) is of particular interest as a coupling agent. Indeed, PPy exhibits notable properties, such as electrical conductivity, physicochemical stability, and relatively low cost^[34]. Due to its molecular architecture characterized by alternating single and double bonds, it promotes electron mobility along the polymer chains, thereby inducing electrical conductivity, which makes it a conductive polymer^[35]. It has been shown that grafting PPy onto nanoparticles significantly improves their conductivity^{[36][37]}, consequently resulting in an enhancement of the composite's dielectric properties^[38]. Xie et al.^[39] compared BTO/PVDF composites loaded with 20 wt% of BTO functionalized with PPy.

The composites containing PPy coupling agents exhibit, at a frequency of 1000 Hz, a dielectric constant of 434 while a constant of 20 was observed for composites without coupling agents. This work demonstrates that assembling conductive polymer nanoparticles on insulating dielectric ceramics is an effective way to prepare dielectric composites with excellent dielectric properties.

Different chemical structures of coupling agents can therefore induce significant variations in composites by influencing several critical aspects of the final material. On one hand, coupling agents presenting specific functional groups can interact more effectively with both BTO surfaces and P(VDF-co-TrFE) chains, thereby enhancing particle adhesion and dispersion. On the other hand, the chemical structure of coupling agents can affect the electroactive properties of the composite by the improvement of the BTO/P(VDF-co-TrFE) interface and by the effective alignment of the dipoles of P(VDF-co-TrFE) and BTO due to their distinct properties such as polarity or conductivity.

This study aims to explore the effects of various coupling agents with distinct chemical structures on composite properties. For this purpose, eight different coupling agents were selected. Commercial dopamine derivatives such as DA (dopamine), DAac (3,4-dihydroxyphenylacetic acid) and DOPA (3,4-dihydroxyphenylalanine) ^{[40][41]} were first chosen owing to its adhesive properties towards various surfaces including BTO and the capacity of their functional groups (NH₂ and COOH) to interact with fluorinated polymers such as PVDF^{[24][29][42]} or P(VDF-co-TrFE)^{[19][43][18][16]}. Dopamine derivatives including niDA (4-(2-aminoethyl)-5-nitrobenzene-1,2-diol), niDAsul (N-(4,5-dihydroxy-2-nitrophenethyl)-4-(methylsulfonyl)butanamide), DAsul (N-(3,4-dihydroxyphenethyl)-4-(methylsulfonyl)butanamide) were specifically designed for this study. They combine the adhesive properties of the catechol unit and the presence of various dipoles that may potentially impact the dielectric, ferroelectric, and piezoelectric properties of the composite. Indeed, the use of niDA has previously demonstrated an improvement of the dispersion of BTO nanoparticles in the PVDF matrix and an increase of the piezoelectric performance of the resulting composite^[20]. The presence of sulfonyl groups increases the dielectric constant of the composite due to its high polarity^[44]. Finally, DAPy (N-(3,4-dihydroxyphenethyl)-3-(1H-pyrrol-1-yl)propanamide) and PPy (polypyrrole) were chosen as coupling agent to improve the

electrical conductivity of the composite according to the conductive properties of the polypyrrole.

These coupling agents were grafted onto BTO nanoparticles via a simple dipping method. The BTO nanoparticles were then incorporated into a P(VDF-co-TrFE) 55/45 matrix via a solvent processing method to form piezoelectric composites. The structure of the composites was studied and compared with composites containing unfunctionalized BTO nanoparticles. Finally, the ferroelectric, dielectric, and piezoelectric properties on these different composites were measured and compared.

II. Experimental section

II.1. Materials

All reagents were purchased from Sigma-Aldrich and used without further purification. Barium titanate (BTO) Powder (99.95%, electronic grade, average particle size 0.2 μm) were purchased from Inframat. P(VDF-co-TrFE) (TrFE content = 45 mol%) (denoted cop) was supplied from Piezotech - Arkema.

II.2. Methods

Nuclear Magnetic Resonance (NMR)

NMR spectra were recorded on a Bruker 300 MHz Avance 300 spectrometer at room temperature. Deuterium oxide (D_2O), deuterated chloroform (CDCl_3) and deuterated methanol (MeOD) from Sigma-Aldrich were used as the solvent, and chemical shifts (δ) were given in parts per million (ppm).

Transmission Electron Microscopy (TEM)

TEM images were recorded on a Tecnai G2 20 (FEI) operated at 200 kV. The nanoparticles were deposited on the copper grid coated with holed carbon film.

Thermogravimetric analysis (TGA)

TGA experiments were performed with a TGA Q50 apparatus (TA Instruments) from ambient temperature to 600°C with a heating rate of 10°C/min. The sample was placed in an open platinum high temperature pan and the oven was flushed with highly pure nitrogen gas (90 mL/min, 10%) and oxygen (90 mL/min, 90%).

Specific surface measurements

The instrument used is a 3-Flex from Micromeritics. Prior to adsorption measurements, the BTO particles were degassed for 12h at 100°C. The adsorption of the nitrogen was made at 77K for relative pressure between 0.00057 and 0.9892. The specific surface was measured using Brunauer–Emmett–Teller (BET) theory and the BET equation was applied between the interval of relative pressure [0,05 - 0.3]. In this interval, the linear regression coefficient is 0.9998371 and the C constant is 90.24.

X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

XPS analyses were performed on a Kratos Axis Ultra DLD system (Kratos Analytical) using a nonmonochromatic Al K α X-ray source ($h\nu = 1486.6$ eV). The emission voltage and the current of this source were set to 12 kV and 3 mA, respectively. The vacuum in the analyzing chamber was maintained at 5×10^{-9} mbar or lower during analysis. Survey (0–1320 eV) and high-resolution spectra were recorded at pass energies of 160 and 40 eV, respectively. XPS analyses were performed with a takeoff angle of 90° relative to the sample surface. The core-level spectra were referenced with the C 1s binding energy at 284.8 eV. Data treatment and peak fitting procedures were performed using Casa XPS software.

Scanning Electron Microscopy (SEM)

SEM images in secondary electron mode were recorded on carbon coated surface (~20 nm thick deposit) using a JEOL JSM-7800F LV. To acquire better images, the samples were tilted to 20°. In order to avoid beam damage, the analytical conditions were 2 kV accelerating voltage, low probe current (value set to 7), the minimal aperture (value 4) and 7 mm working distance.

Fourier transform Infrared (FTIR)

FTIR spectra were collected after 16 scans (resolution of 2 cm^{-1}) using ATR (attenuated total reflection) on a PerkinElmer Spectrum Two spectrometer.

Wide Angle X-ray Scattering (WAXS)

WAXS measurements were carried out on a Xeuss 2.0 (Xenocs) operating under vacuum with a GeniX3D microsource ($\lambda = 1.54\text{ \AA}$) at 0.6 mA and 50 kV and a 2D Pilatus 3 R 200 K detector. The WAXS patterns were acquired with a sample-to-detector distance of 160 mm. Analyses were performed in transmission mode. From the patterns, scattered intensities were integrated and plotted against the scattering angle 2θ . The experiments were carried out at room temperature.

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Thermal characterization of copolymer films was performed on a DSC Q20 (TA instruments) calibrated with indium under nitrogen atmosphere. Samples of approximately 10 mg were put in aluminum pans and were analyzed between -70°C and 200°C at a heating rate of $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ under nitrogen gas flow.

Broadband Dielectric Spectroscopy (BDS)

The investigation was conducted utilizing a Novocontrol BDS400 system. P(VDF-co-TrFE) films (thickness $100\text{ }\mu\text{m}$) were positioned between two gold planar electrodes, each measuring 10 mm in diameter. Permittivity measurements were performed under the application of a sinusoidal voltage (1V), creating an alternating electrical field. These measurements were executed at room temperature with frequency scans from 10^6 to 10^{-1} Hz .

Measurement of ferroelectric properties

The ferroelectric measurements were performed using a Radiant Technologies Precision LCII and Precision 10kV HVI-SC setup with an electric field of 700 kV/cm and a hysteresis period of 1000 ms on samples measuring 0.2 cm^2 in area and $100\text{ }\mu\text{m}$ in thickness.

Measurement of piezoelectric properties

Measurements were conducted using a PM300 piezometer from Piezotest, which was previously calibrated with reference ceramics. The tests were executed with an applied force

of 10 N at a frequency of 110 Hz. Piezoelectric coefficient (d_{33}) was examined on composite films previously poled at 350 kV/cm (time and temperature were varied according to the study) in parallel poling (ceramic particles and polymer matrix are poled in the same direction).

II.3. Coupling agent synthesis

4-(2-aminoethyl)-5-nitrobenzene-1,2-diol (denoted niDA)

This protocol was adapted from the publication by Rodenstein et al.^[45]. 3-Hydroxytyramine hydrochloride (1.90 g, 10 mmol) and sodium nitrite (1.52 g, 22 mmol) were dissolved in water (25 mL) and cooled to 0 °C. Sulfuric acid (17.4 mmol in 10 mL of water) was added slowly to the mixture and a yellow precipitate was formed. After stirring at room temperature overnight, the precipitate was filtered and recrystallized from water. The product was dried under high vacuum to yield a hemisulfate salt. Yield: 1.389 g (58%).

¹H NMR (D₂O, 300 MHz, ppm): 7.62 (s, 1H, Ar), 6.83 (s, 1H, Ar), 3.24 (t, 2H CH₂), 3.12 (t, 2H CH₂).

N-(3,4-dihydroxyphenethyl)-3-(1H-pyrrol-1-yl)propanamide (denoted DAPy)

(1) In a flask, pyrrole (3.8 mL, 54 mmol) and a 40% solution of benzyltrimethylammonium hydroxide (0.3 mL) (Titon B) were successively introduced (**Figure 1**). Acrylonitrile (2.9 mL, 43 mmol) was added dropwise while maintaining the temperature of the reaction mixture below 40°C. The mixture was stirred overnight at room temperature. 10 mol.L⁻¹ solution of potassium hydroxide (50 mL) was then added and the mixture is refluxed for an additional 12 hours. After cooling to room temperature, the pH of the solution was adjusted to 2 by dropwise addition of concentrated hydrochloric acid. The resulting solution was washed with distilled water (4 x 50 mL). The aqueous phase was extracted with ethyl acetate (4 x 30 mL). The organic phases were combined, washed with a saturated solution of NaCl (75 mL) and dried over MgSO₄. The solution was filtered and the solvent was evaporated to obtain a brown solid. Yield: 4.50 g (75%).

¹H NMR (CDCl₃, ppm): 2.81 (t, 2H, -CH₂-COOH), 4.17 (t, 2H, NCH₂), 6.14 (s, 2H, CH pyrrole), 6.66 (s, 2H, N-CH pyrrole).

^{13}C NMR (CDCl_3 , ppm): 36.4 ($\text{CH}_2\text{-C}$); 44.5($\text{CH}_2\text{-N}$); 108.7 (CH-CH-N); 120.7 (N-CH); 177.8 ($(\text{C=O})\text{OH}$).

(2) A suspension of *N*-hydroxysuccinimide (NHS) (2.48 g, 2.16×10^{-2} mol) in 60 mL of anhydrous dichloromethane was slowly introduced into a solution of anhydrous dichloromethane (100 mL) containing acid **1** (2.00 g, 1.44×10^{-2} mol) and 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide (EDCI) (4.13 g, 2.16×10^{-2} mol) (**Figure 1**). The reaction mixture was placed in an ice bath at 0°C under a nitrogen atmosphere and stirred overnight. The organic phase was washed with distilled water (3×100 mL) and dried over MgSO_4 . After filtration, the solvent was evaporated to yield an orange-yellow oil. Yield: 3.00 g (86%)

^1H NMR (CDCl_3 , ppm): 2.84 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C=O}$), 3.07 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$), 4.30 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3\text{-N}$), 6.16 (t, 2H, $\text{CH} = \text{pyrrole}$), 6.70 (t, 2H, $\text{N-CH} = \text{pyrrole}$).

(3) Compound **2** (3.45 g, 1.44×10^{-2} mol) and dopamine hydrochloride (3.27 g, 1.73×10^{-2} mol) were dissolved in 100 mL of anhydrous methanol (**Figure 1**). After 20 minutes of stirring, triethylamine (2.75 mL, 2.07×10^{-2} mol) was added dropwise and the solution was left stirring for 24 hours, protected from light. The solvent was evaporated under reduced pressure. The resulting orange oil was introduced into distilled water with vigorous stirring. After 30 minutes, a white precipitate forms which was filtered through a frit and the product was washed with water (4×20 mL). A white powder is obtained. Yield: 2.66 g (67%).

^1H NMR (CDCl_3 , ppm): 2.44 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-Ar}$ et $\text{CH}_2\text{-C=O}$), 3.20 (q, 2H, NH-CH_2), 4.03 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-N-pyrrole}$), 5.83 (t, 2H, $\text{CH} = \text{pyrrole}$), 6.35 (dd, 1H, C-CH-CH), 6.53 (t, 2H, $\text{N-CH} = \text{pyrrole}$), 6.55 (m, 1H, Ar), 6.58 (d, 1H, Ar), 6.98 (m, 1H, NH)

^{13}C NMR (CDCl_3 , ppm) : 34.95 ($\text{CH}_2\text{-C=O}$) ; 38,04 ($\text{CH}_2\text{-Ar}$) ; 40.79 (NH-CH_2) ; 45.24 ($\text{CH}_2\text{-N-pyrrole}$) ; 107.62 (CAr-CH-CH) ; 115.17 (Ar) ; 115.69 (CAr-CH-C) ; 120.00 ($\text{CH} = \text{pyrrole}$) ; 120.24 ($\text{N-CH} = \text{pyrrole}$) ; 131.11 (CAr) ; 143.38 (C-OH) ; 144.91 (C-OH) ; 169,82 (C=O).

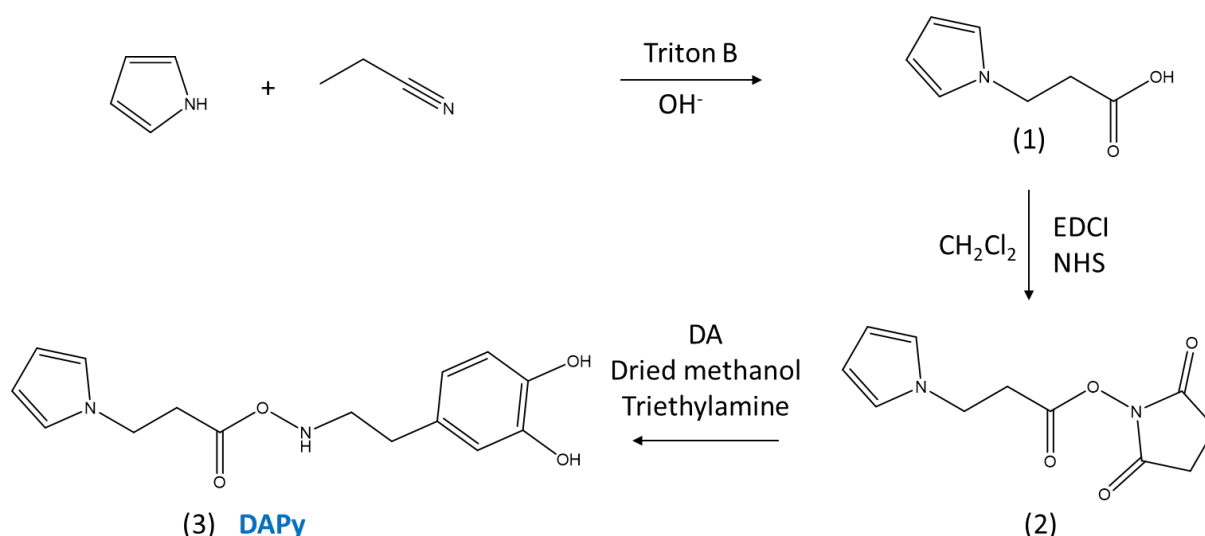


Figure 1. Synthesis scheme of DAPy

***N*-(4,5-dihydroxy-2-nitrophenethyl)-4-(methylsulfonyl)butanamide (denoted niDAsul) and *N*-(3,4-dihydroxyphenethyl)-4-(methylsulfonyl)butanamide (denoted DAsul)**

The synthesis of these two coupling agents involves five steps, with the first four being common to both coupling agents and then differing for the final two reactions. The first two steps were adapted from the procedure by Wang et al.^[44] and the third step was adapted from the procedure by Tran et al.^[46].

(1) *Ethyl-4-(methylthio)-butanoate*: Ethyl 4-bromobutanoate (25.0 g; 13.0 mol), sodium thiomethoxide (61.0 g; 13 mol) diluted in water to 15wt% and 90 mL of DMF were introduced into a 250 mL flask and the mixture was stirred at room temperature for 48h (**Figure 2**). The reaction was quenched with 60 mL of cold water and then was extracted three times with diethyl ether. The organic phase was washed with brine, dried with anhydrous magnesium sulfate and filtered through filter paper. The solvent was evaporated to obtain a colorless oil product (18.0 g). Yield: 20%

¹H NMR (CDCl₃, ppm): 1.26 (3H, CH₃-CH₂), 1.91 (2H, CH₂-CH₂-CH₂), 2.09 (3H, S-CH₃), 2.43 (2H, CO-CH₂-CH₂), 2.53 (2H, CH₂-CH₂-S), 4.12 (2H, CH₃-CH₂-O)

(2) *4-(methylthio)butanoic acid* : Ethyl 4-(methylthio)-butanoate (13.0 g; 0.080 mol) and 23 mL of ethanol were added into 200 mL of 2M NaOH solution and stirred at 40°C for

24h (**Figure 2**). The reaction was cooled using an ice bath and then neutralized with hydrochloric acid. The mixture was then extracted three times with diethyl ether. The organic phase was washed with brine, dried with anhydrous magnesium sulfate and filtered through filter paper. The solvent was evaporated to obtain a colorless oil product (6.0 g) Yield: 54%

^1H NMR (CDCl_3 , ppm): 1.94 (2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 2.10 (3H, S- CH_3), 2.50 (2H, $\text{CO-CH}_2\text{-CH}_2$), 2.56 (2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}$)

(3) *4-(methylsulfonyl)butanoic acid* : 4-(methylthio)butanoic acid (4.5 g; 0.040 mol) and Amberlyst-15 (1.85 g) were charged into a 250 mL flask containing acetic acid (150 mL). 35 wt% H_2O_2 (22mL) was added with vigorous stirring (**Figure 2**). The reaction was stirred for 2h and then filtered. The filtrate was evaporated to obtain a white solid (4.6 g). Yield: 98%

^1H NMR (CDCl_3 , ppm): 2.18 (2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 2.62 (2H, $\text{CO-CH}_2\text{-CH}_2$), 2.95 (3H, S- CH_3), 3.14 (2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}$)

(4) *2,5-dioxopyrrolidin-1-yl 4-(methylsulfonyl)butanoate (NHS-sulfonyl):* 4-(methylsulfonyl)butanoic acid (3.0 g, 0.018 mol) was dissolved in 100 mL of dried dichloromethane (DCM) in a three-neck round-bottom flask. 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide (EDCI, 5.17 g, 0.027 mol) and *N*-hydroxysuccinimide (NHS, 3.10 g, 0.027 mol) were subsequently added to the flask at 0°C and the reaction mixture was stirred for 24h at room temperature under a nitrogen atmosphere (**Figure 2**). Then, the organic phase was washed three times with water and dry with anhydrous magnesium sulfate. The solution was then filtered and evaporated to obtain a white solid (3.0 g). Yield: 26%

^1H NMR (CDCl_3 , ppm): 2.32 (2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 2.86 (4H, $\text{CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}$), 2.87 (2H, $\text{CO-CH}_2\text{-CH}_2$), 2.95 (3H, S- CH_3), 3.19 (2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}$)

(5.a) niDAsul: 2,5-dioxopyrrolidin-1-yl 4-(methylsulfonyl)butanoate (1g, 0.0038 mol) and nitrodopamine (1.13g, 0.0057 mol) were dissolved in 100 mL of dried methanol (**Figure 2**). The mixture was stirred at room temperature under a nitrogen atmosphere. After 20 minutes, triethylamine (0.789 mL, 0.0057 mol) was added dropwise to the solution and the mixture was stirred for an additional 24h. A fraction of the solution precipitated corresponding to the excess nitrodopamine. The precipitate was removed by filtering the solution. Then, the solution was evaporated followed by the addition of a small amount of water to induce

precipitation of the product. The mixture was then filtered to recover the product as white solid (800 mg). Yield: 37%

¹H NMR (MeOD, ppm, **Figure S1**): 2.07 (2H, CH₂-CH₂-CH₂), 2.36 (2H, CO-CH₂-CH₂), 3.00 (3H, S-CH₃), 3.06 (2H, Ar-CH₂-CH₂), 3.12 (2H, CH₂-CH₂-NH), 3.49 (2H, CH₂-CH₂-S), 6.74 (1H, CH-Ar), 7.57 (1H, CH-Ar)

¹³C NMR (MeOD, ppm, **Figure S2**): 18.4 (CH₂-CH₂-CH₂), 32.7 (Ar-CH₂-CH₂), 33.5 (CO-CH₂-CH₂), 39.2 (S-CH₃), 39.5 (CH₂-CH₂-NH), 53.1 (CH₂-CH₂-S), 111.8 (Ar), 118.1 (Ar), 127.9 (Ar-C-CH₂), 140.4 (Ar-C-NO₂), 143.9 (Ar-C-OH), 151.0 (Ar-C-OH), 172.7 (NH-CO-CH₂)

(5.b) DASul: 2,5-dioxopyrrolidin-1-yl 4-(methylsulfonyl)butanoate (1.0 g; 3.80 mmol) and dopamine hydrochloride (0.86g; 4.56 mmol) were placed in a 250 mL three-neck flask and 200 mL of methanol were added. Triethylamine (0.37 mL; 4.56 mmol) was added (**Figure 2**). The solution was stirred for 24 h under a nitrogen atmosphere and the solvent was evaporated. The product was transferred to a separatory funnel and the aqueous phase was washed three times with dichloromethane. The aqueous solution was evaporated under vacuum and the residue was purified by column chromatography (SiO₂: CH₂Cl₂ 10/methanol 1). After chromatography, triethylamine and NHS are still present. The product was dissolved in methanol and precipitated twice in diethyl ether. The product was obtained as a white solid. Yield : 35%

¹H NMR (MeOD, ppm, **Figure S5**): 2.13 (CH₂-CH₂-CH₂); 2.31 (CO-CH₂-CH₂); 2.63 (Ar-CH₂-CH₂); 2.92 (S-CH₃); 3.03 (CH₂-CH₂-NH); 3.36 (CH₂-CH₂-S); 6,51 (Ar); 6.63 (Ph); 6.67 (Ar)

¹³C NMR (MeOD, ppm, **Figure S6**): 18.10 (CH₂-CH₂-CH₂); 33.67 (CO-CH₂-CH₂); 34.40 (Ar-CH₂-CH₂); 39.26 (S-CH₃); 40.64 (CH₂-CH₂-NH); 52.94 (CH₂-CH₂-S); 114.95 (Ar); 115.59 (Ar); 119.72 (Ph); 130.73 (Ar); 143.44 (Ar-C-OH); 144.90 (Ar-C-OH); 172.82 (NH-CO-CH₂)

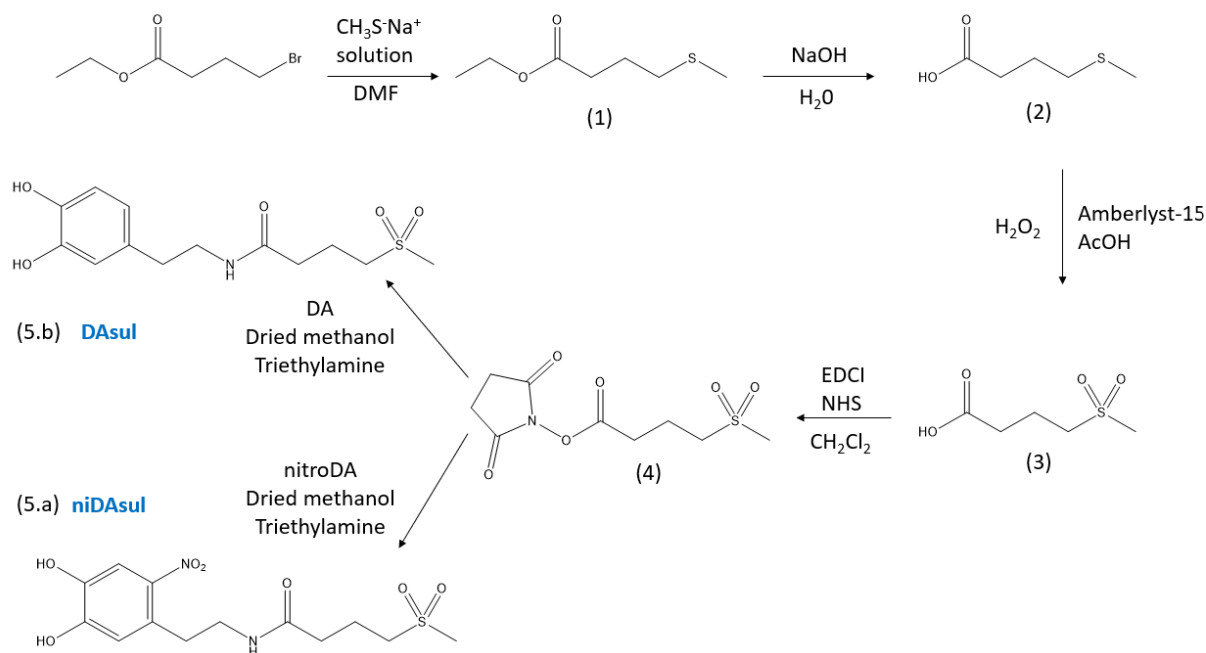


Figure 2. Synthesis scheme of niDASul and DASul

II.4. Synthesis of functionalized BTO (denoted BTO-x)

The functionalized BTO particles are designated as BTO-x, where x represents the type of coupling agent (DA, DAc, DOPA, niDA, DAPy, niDASul, DASul, and PPy).

BTO functionalized with dopamine derivatives

The protocol for the functionalization of BTO nanoparticles was adapted from the method developed by Song et al.^[47] The BTO nanoparticles (2.0 g) were placed in a beaker with 100 mL of water (50 mL of methanol and 50 mL of water were used for the BTO nanoparticles functionalized with DAPy). The mixture was stirred for 30 minutes at room temperature. Subsequently, the solution underwent ultrasonication for 1 hour to disperse the nanoparticles. Then, the coupling agent (0.01 mol/L) was added to the aqueous solution. The BTO and coupling agent mixture were stirred for 15 minutes and then subjected to ultrasonication for another 15 minutes. These two steps were repeated three times. To separate the BTO-x from the aqueous solution containing the excess of coupling agent, the mixture was centrifuged. Water was then added to the BTO-x, followed by another centrifugation to ensure thorough washing of the BTO-x. The washing process was repeated three times. Finally, the BTO-x were dried in a vacuum oven at 80°C for 48 hours.

BTO Functionalized with polypyrrole (PPy)

The protocol of functionalization described herein was adapted from the method developed by Fedorková et al.^[36] The BTO nanoparticles (2.0 g) were placed in 100 mL of water. The solution was stirred for 30 minutes at room temperature and then placed in ultrasonic bath for 1 hour to disperse the nanoparticles. Pyrrole (10 mg) was then introduced and the solution was stirred for 15 minutes. Hydrochloric acid (50 mL of 0.1mol/L) was added and the solution was stirred for a further 15 minutes before being placed in an ice bath. Meanwhile, FeCl₃ (55 mg) was diluted in 50 mL of water. The FeCl₃ solution was added dropwise to the solution containing the BTO nanoparticles and the mixture was stirred for 24 hours. The functionalized BTO nanoparticles were filtered and dried in a vacuum oven at 80°C for 48h.

II.5. Elaboration of BTO-x/cop composite

500 mg of P(VDF-co-TrFE) 55/45 (denoted cop) were poured into a vial containing 10 mL of acetone and the solution was stirred for 10 minutes. BTO-x were then added and the solution was subjected to 15 minutes of ultrasonication followed by 15 minutes of stirring. These steps were repeated three times. The solution was then poured into a mold and left at room temperature for 12 hours to evaporate the solvent. Finally, the samples were placed in a vacuum oven at 100°C for 24 h. The films were compression molded at a temperature of 210°C and at a pressure of 50 bars.

III. Results and discussion

III.1. BTO-x characterization

Dopamine derivatives (DA, Dac, DOPA, niDA, DAPy, niDAsul, DAsul) and PPy were grafted onto the surface of BTO according to the protocols outlined in the experimental section (**Figure 3**).

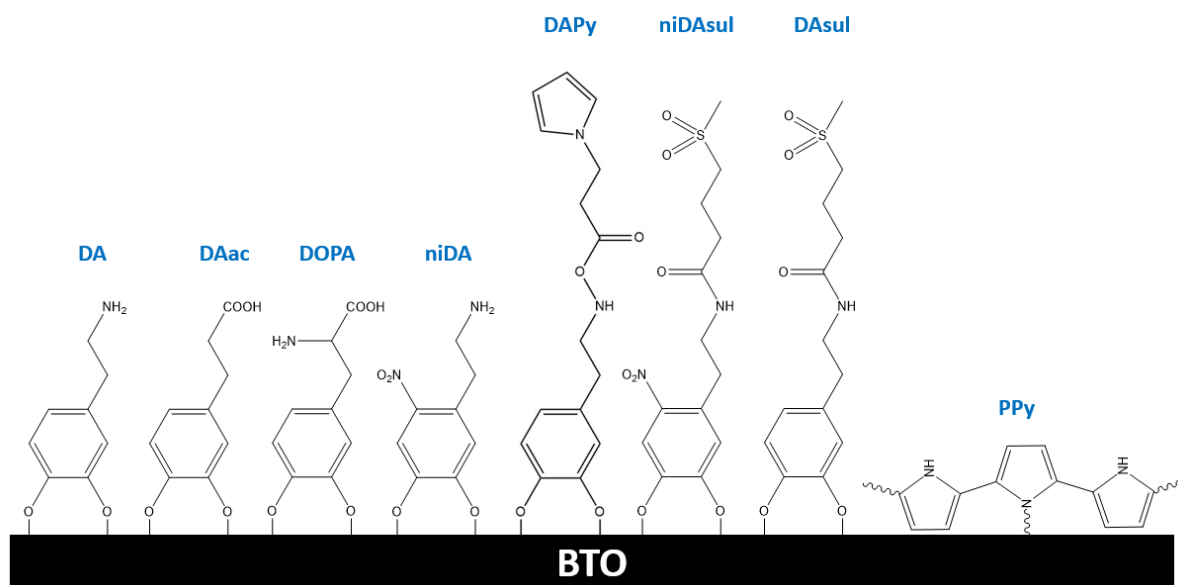


Figure 3. Chemical structure of the coupling agents used and their theoretical interactions on BTO nanoparticles.

After functionalization, the resulting BTO nanoparticles were observed using transmission electron microscopy (TEM) to assess the efficiency of the grafting process. The TEM images are presented in **Figure 4** and in **Figure S10**.

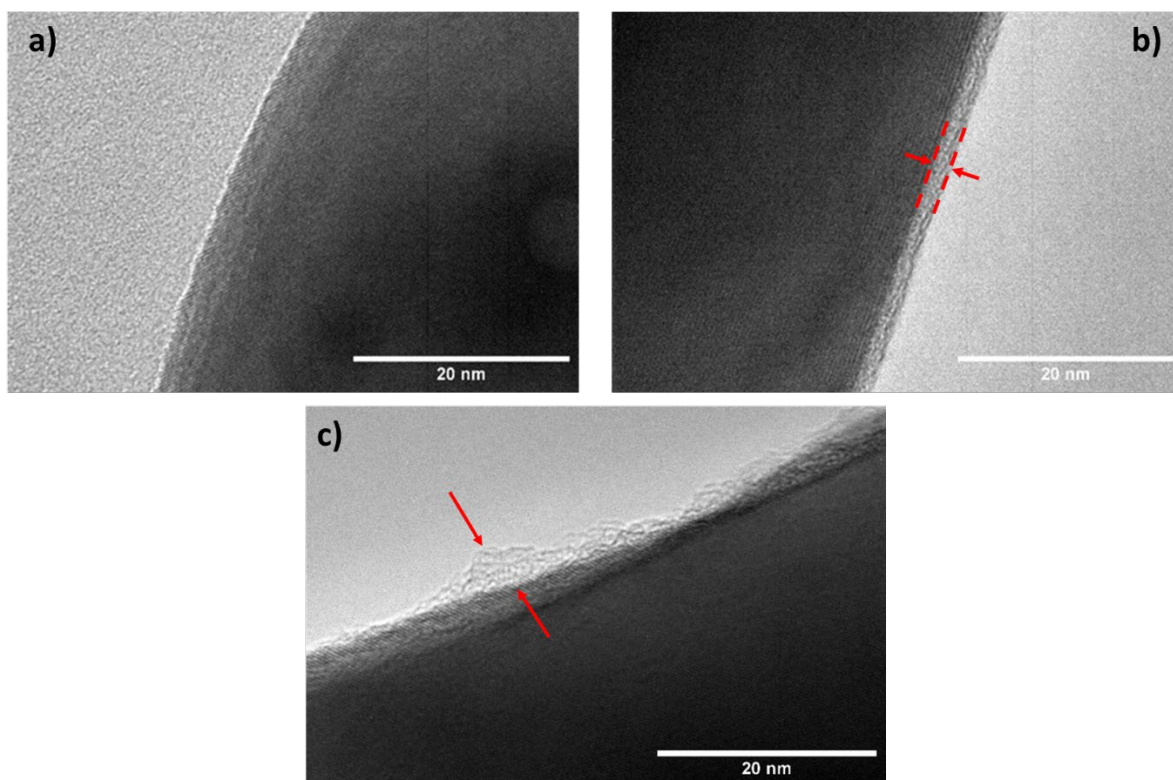


Figure 4. Transmission electron microscopy (TEM) images of **(a)** raw BTO particles, **(b)** BTO-DASul and **(c)** BTO-DA

The TEM images reveal a thin organic layer (≈ 2.5 nm) on the surface of BTO nanoparticles demonstrating the grafting of the dopamine-based coupling agents onto the BTO surface. Nevertheless, variations in thickness were observed depending on the coupling agent employed. For example, in the case of DA, DOPA and PPy (**Figure 4.c** and **Figure S10**), the grafting layer is heterogeneous and a thickness variation ranging from 1 to 4 nm was identified. These variations probably arise from the polymerization reaction of the dopamine and pyrrole units in oxidative conditions^{[25][39]}. On the contrary, BTO nanoparticles functionalized with DAac, niDA, niDASul, and DASul (**Figure 4** and **Figure S10**) exhibit a homogeneous layer of approximately 1 nm. In these cases, polymerization cannot occur as the amino group of the dopamine moiety is engaged in the amide function while the presence of the nitro groups in niDA prevents polymerization.

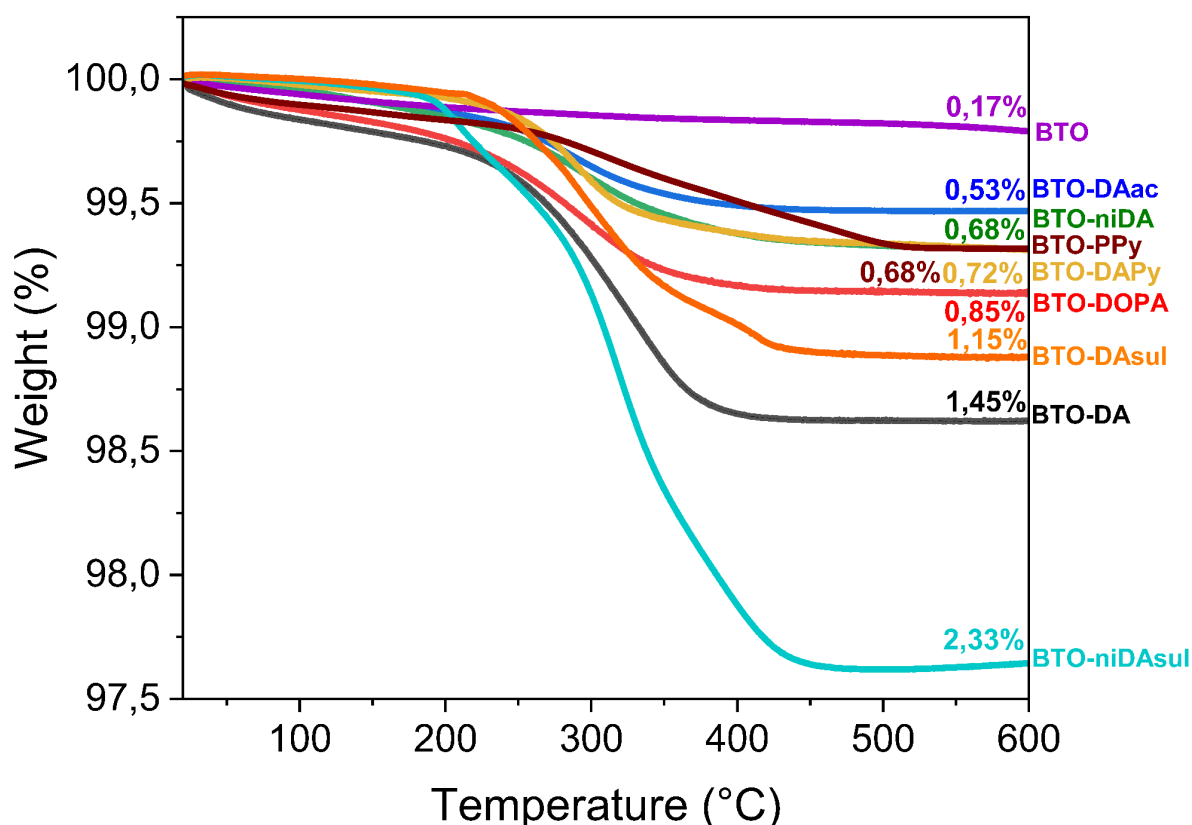


Figure 5. TGA thermograms of pristine BTO and BTO functionalized with various coupling agents

Figure 5 shows the TGA thermograms of pristine BTO and BTO functionalized with the various coupling agents. The unfunctionalized BTO shows a mass loss of 0.17% between room temperature and 600°C, likely due to moisture adsorption on its surface. The BTO-x samples exhibit a mass loss in the temperature range of 250°C to 450°C. The BTO-DAsul, BTO-DA and BTO-niDAsul nanoparticles exhibit the greatest weight losses with a value of 1.15%, 1.45% and 2.33% respectively. These observations are likely due to the higher molecular weight of the coupling agents in the case of the sulfonyl-functionalized dopamines and the polymerization of dopamine in the case of BTO-DA.

BET measurements were conducted on BTO nanoparticles, establishing the specific surface area of these nanoparticles at 4.54 m²/g. This value, combined with the difference in weight loss between pristine BTO and BTO-x and the molecular weights of the various coupling agents allowed for the calculation of the grafting density of each coupling agents (calculated using **Equation S1**). As observed in **Table 1**, the grafting density is higher for DA, niDAsul, and PPy with a value of 13.9, 11.1 and 10.1 molecules/nm² respectively. These observations are in

accordance with the previous results obtained by TEM and suggests that a multilayer was formed in the case of DA and PPy due to polymerization on the BTO surface. Concerning niDAsul, the high grafting density is likely due the formation of a compact layer resulting from the multiple interactions between the polar groups of this coupling agent.

Table 1. Grafting density of coupling agents on the BTO nanoparticles surface calculated using Equation S1

	Graft density (molecules/nm ²)
DA	13.9
DAac	2.6
DOPA	4.6
niDA	3.4
DAPy	2.7
niDAsul	11.1
DAsul	4.3
PPy	10.1

XPS studies were conducted on both BTO and BTO-x nanoparticles to confirm the presence of the coupling agents on the BTO surfaces. The survey spectra of BTO, BTO-DA and BTO-niDAsul are presented in **Figure 6** and **Table S1** illustrates the chemical composition on the surfaces of BTO and BTO-x. A significant decrease of Ba 3d and Ti 2p components for BTO-x, accompanied by a substantial increase in components of C 1s, N 1s (398.2 eV) for BTO-DA and BTO-niDAsul, and S 2p (175.1 eV) for BTO-niDAsul are observed suggesting the grafting of DA and niDAsul onto the BTO surface.

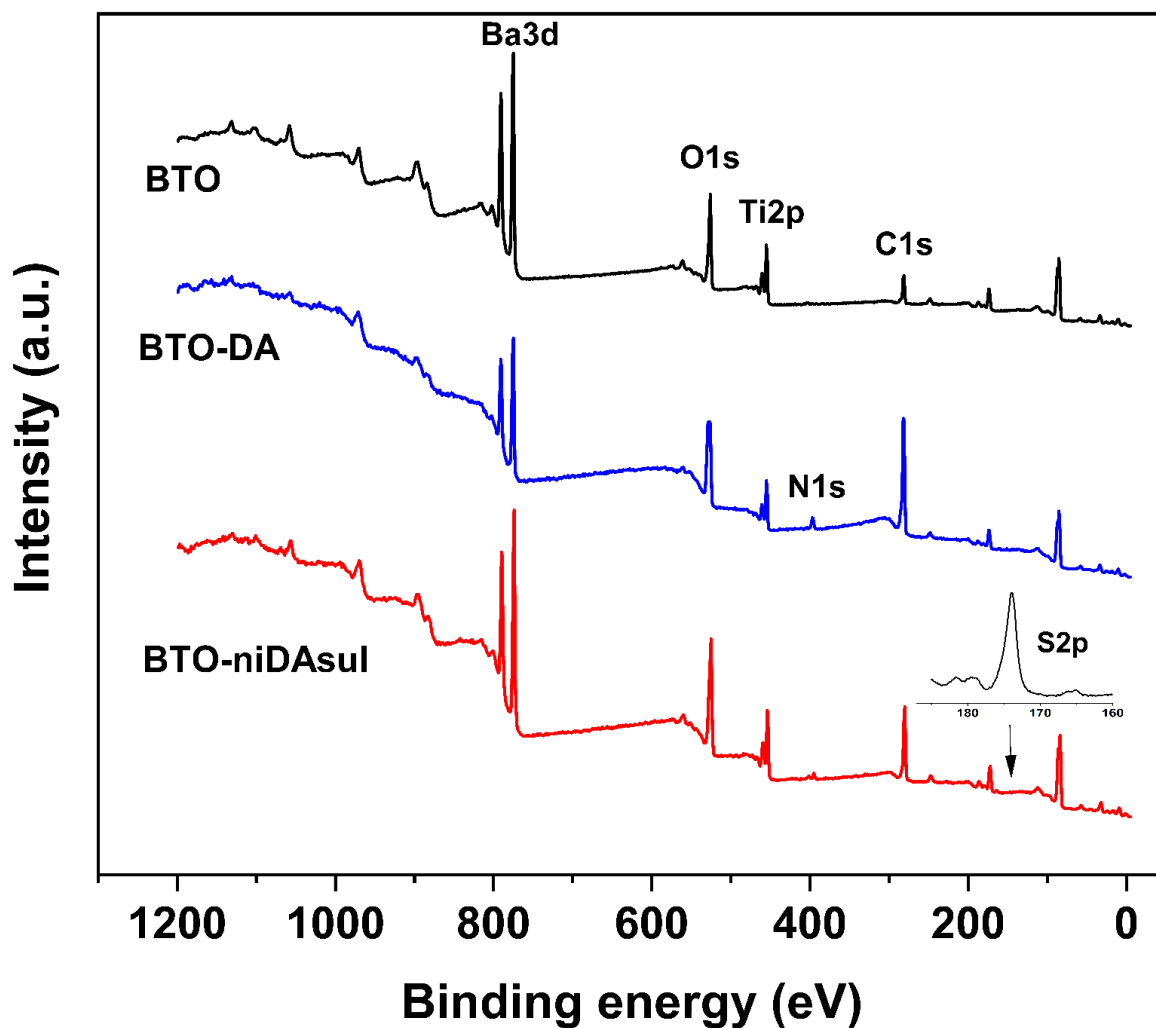


Figure 6. XPS survey spectra of BTO, BTO-DA and BTO-niDAsul

III.2. BTO-x/cop composites morphology and structure

The BTO-x nanoparticles were incorporated into the P(VDF-co-TrFE) 55/45 matrix following the protocol outlined in the experimental section to form the BTO-x/cop composites. For this purpose, 10 wt% of BTO-x were incorporated in the P(VDF-co-TrFE) matrix via the solvent casting method. **Figure 7** displays a photograph of the resulting BTO-x/cop composite films. The composites exhibit different colors, which confirms the presence of various coupling agents.

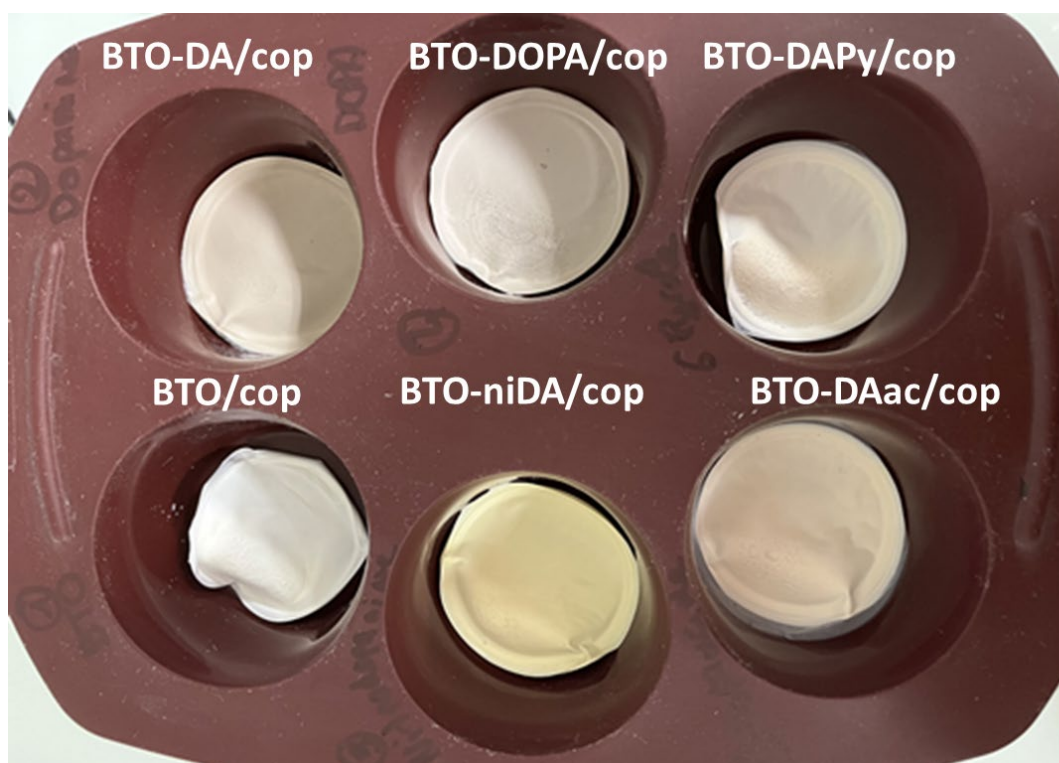


Figure 7. Photograph of the BTO-x/cop composites.

Thermogravimetric analyses (TGA) were achieved to estimate the mass of the fillers incorporated into the P(VDF-co-TrFE) matrix. **Figure 8** shows the TGA thermograms of cop and the BTO-x/cop composites. The latter indicate a complete thermal degradation of the copolymer while the composites display a residual mass attributed to the BTO nanoparticles. A ratio ranging from 8 to 17% of BTO nanoparticles was calculated depending on the type of coupling agent. This deviation from the 10% theoretical value is likely due to the experimental conditions.

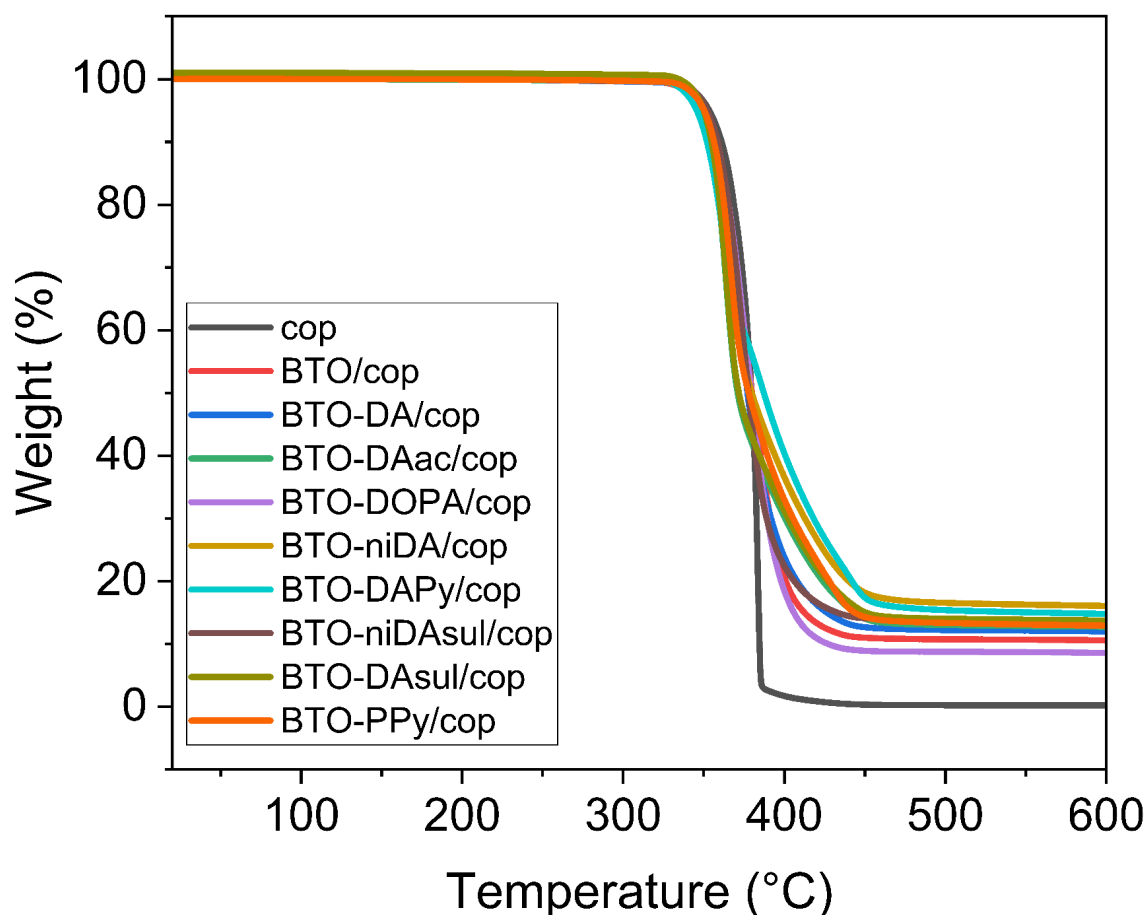


Figure 8. TGA thermograms of cop and BTO-x/cop

The morphology of the materials was observed by scanning electron microscopy (SEM) focusing on a cryofractured region of the composite films. As depicted in **Figure 9** and **Figure S11**, unfunctionalized BTO nanoparticles form large aggregates within the P(VDF-co-TrFE) polymer matrix (**Figure 9.a**) whereas the functionalization of BTO nanoparticles enhances their dispersion within the copolymer matrix irrespective of the coupling agent employed. The SEM images display the role of coupling agents in the dispersion of ceramic nanoparticles into the copolymer matrix.

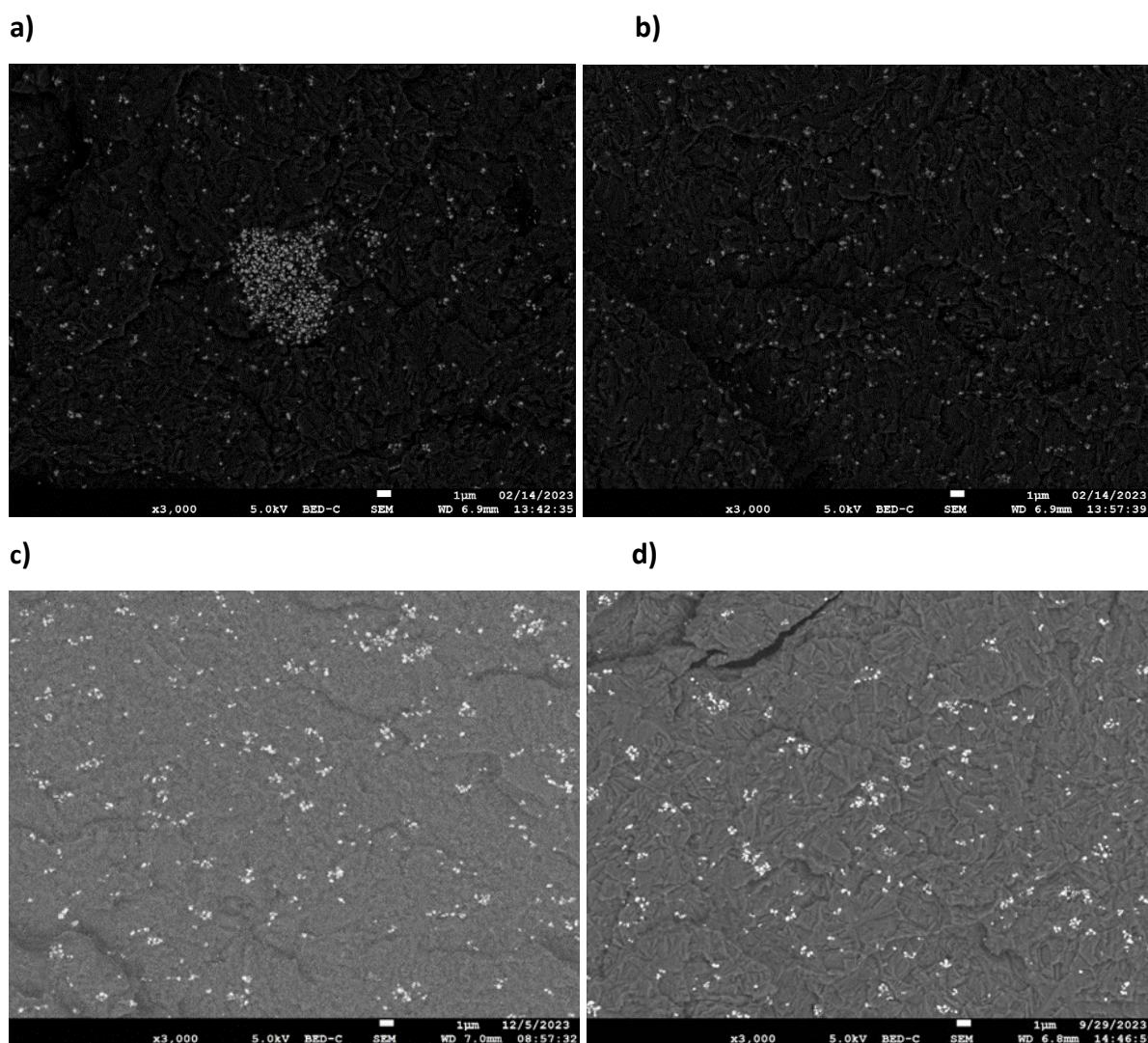


Figure 9. SEM images of **(a)** BTO/cop, **(b)** BTO-DA/cop, **(c)** BTO-DASul/cop and **(d)** BTO-niDASul/cop.

The impact of incorporating BTO nanoparticles on the structure of the P(VDF-co-TrFE) copolymer was thoroughly investigated via Transmission Fourier Transform (IRTF) and Wide-Angle X-Ray Scattering (WAXS) analyses.

The infrared spectra obtained from the different composite films are depicted in **Figure 10**. Spectra of BTO/cop and the BTO-x/cop composite films exhibit the same characteristic absorption bands at 849 cm^{-1} , 887 cm^{-1} , 1085 cm^{-1} and 1342 cm^{-1} corresponding to the β phase of the P(VDF-co-TrFE) as well as the same characteristic absorption bands at 1180 cm^{-1} , 1287 cm^{-1} and 1400 cm^{-1} attributed to the amorphous fraction of the copolymer. Therefore, the

insertion of 10 wt% of BTO nanoparticles does not affect the crystalline phase of P(VDF-co-TrFE).

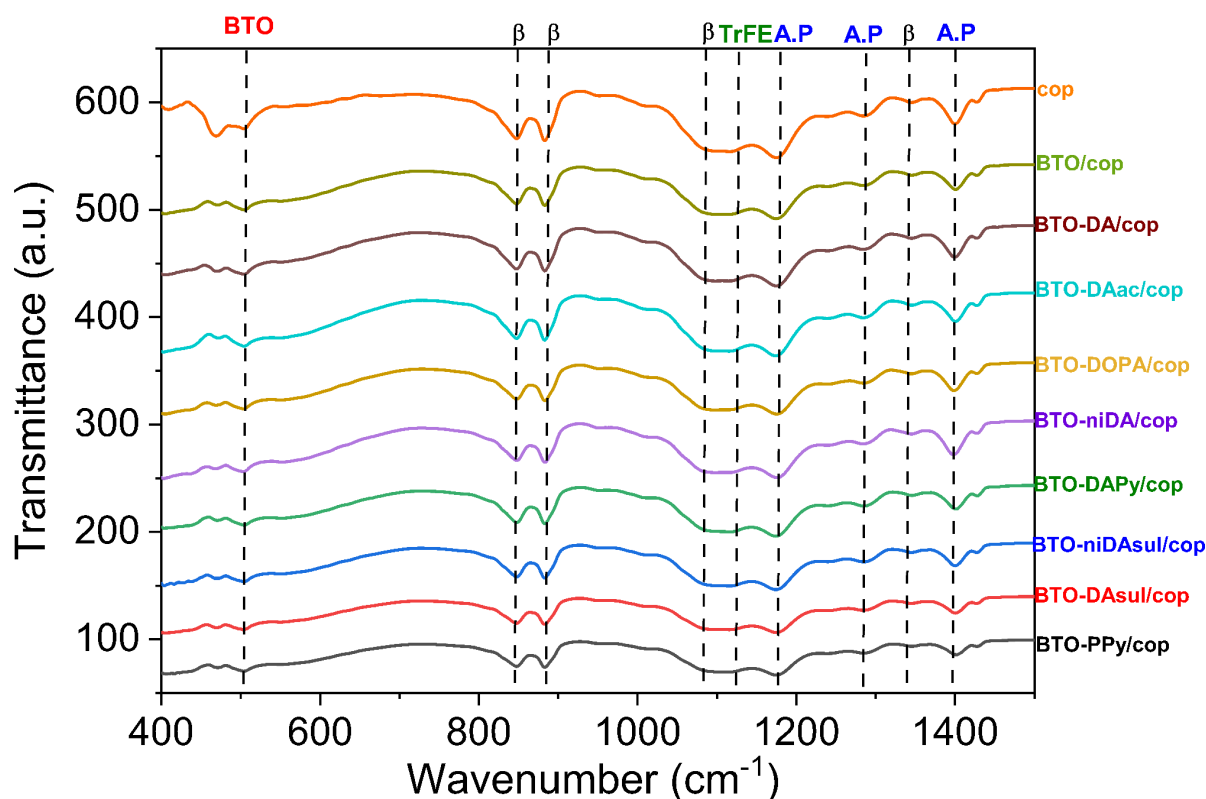


Figure 10. ATR-FTIR spectra of cop and BTO-x/cop composites. A.P. indicates the characteristic bands of the amorphous phases of cop.

Figure 11 presents the WAXS diffractograms obtained from cop, BTO/cop and BTO-x/cop composites. The two defective ferroelectric phases, characterized by predominantly trans conformations with a few gauche conformations at 18.8° and 19.3° are observed in all composites. In addition, the characteristic peaks of BTO at 22.4° , 31.8° and 39.2° are observed and the indexing of these peaks reveals that the crystalline structure of BTO is tetragonal, suggesting the piezoelectric behavior of these nanoparticles^[48]. The crystallinity determined from WAXS spectra and refined through deconvolution is measured at 44% for P(VDF-co-TrFE) 55/45 (**Figure S12**) and 45% for the BTO/cop composites (**Figure S13**). These values indicate a consistent crystallinity level following the introduction of BTO into the P(VDF-co-TrFE) matrix.

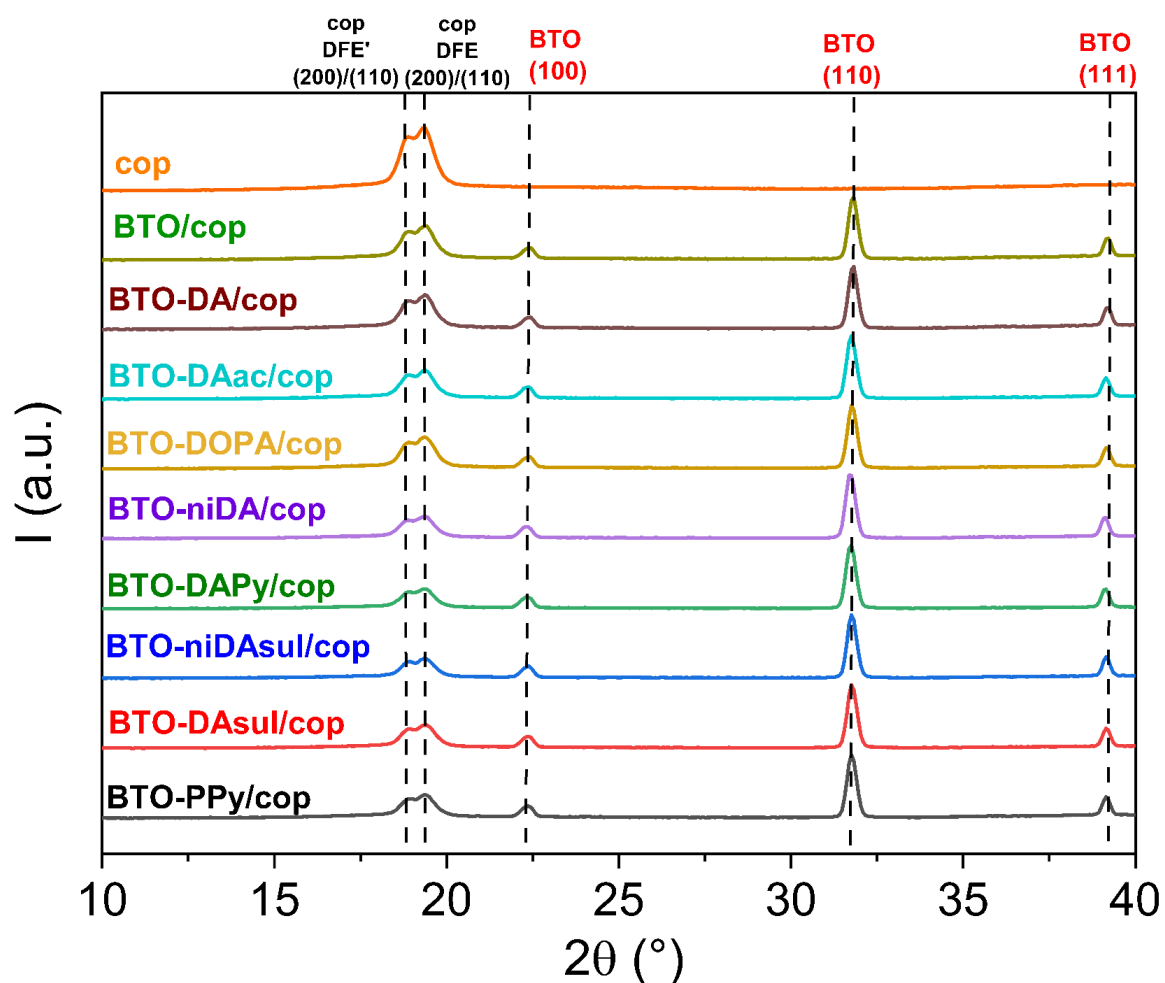


Figure 11. WAXS spectra of cop and BTO-x/cop composites.

The influence of unfunctionalized and functionalized BTO nanoparticles on the thermal properties of P(VDF-co-TrFE) was investigated by DSC at a heating rate of 10°C/min. The thermograms presented in **Figure 12** indicate that BTO nanoparticles have no significant effect on the Curie temperature (T_c) at 63°C and on the melt temperature (T_m) at 160°C of the copolymer matrix.

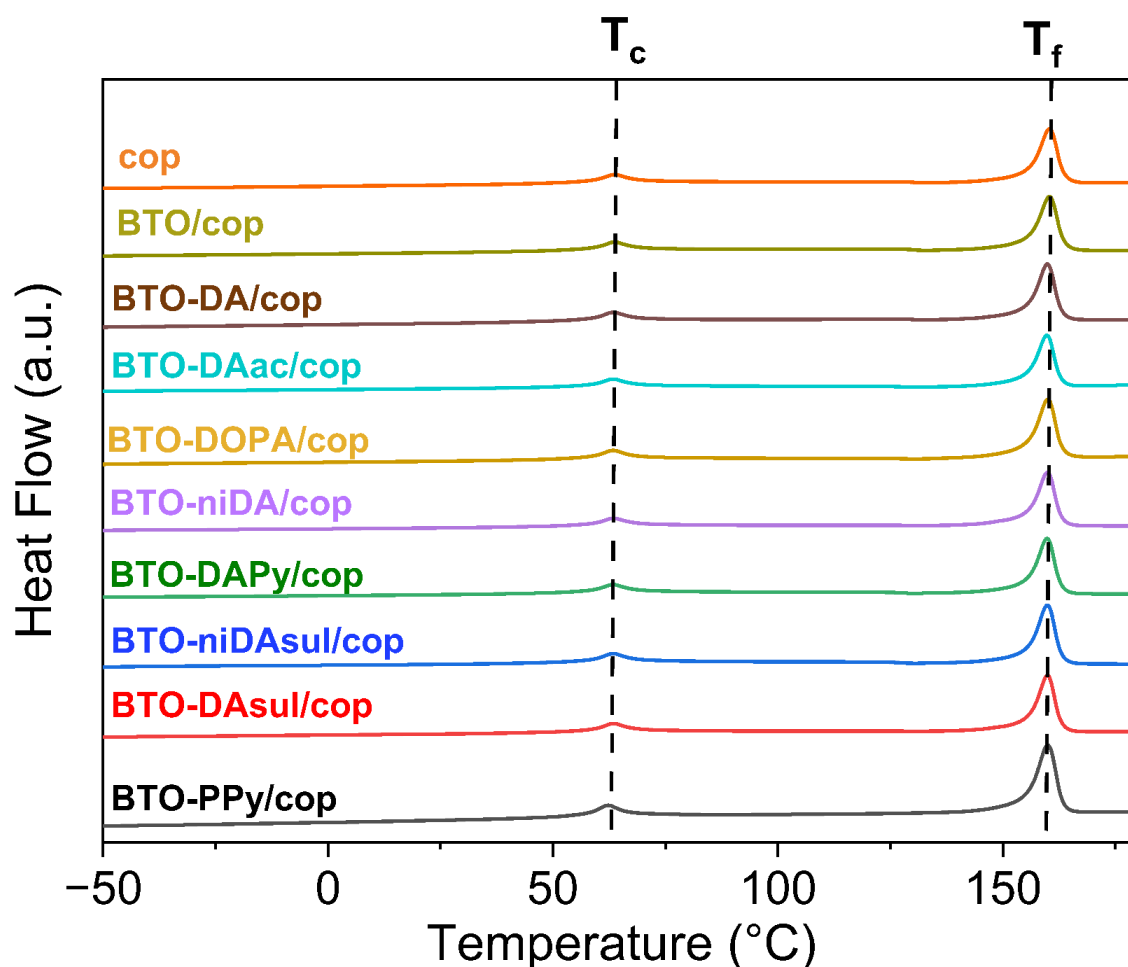


Figure 12. DSC thermograms of cop and BTO-x/cop composites.

III.3. Properties of BTO-x/cop composites

III.3.1. Dielectric properties

A comparative study of the dielectric properties of the BTO-x/cop composites was conducted using broadband dielectric spectroscopy (BDS).

Figure 13 displays the real permittivity of the BTO-x/cop composites as a function of frequency at room temperature. The BTO/cop composite exhibits a dielectric constant of 3.1 at a frequency of 1 Hz, while BTO-x/cop composites show higher dielectric constants ranging from 5.3 to 10.3, depending on the coupling agents. In particular, the BTO-niDAsul/cop and the BTO-DAsul/cop composites exhibit the best dielectric properties, with values of 10.3 and 8.2 at 1 Hz respectively. This suggests that the niDAsul and niDA coupling agents provide the most significant enhancement in the real permittivity of the composite.

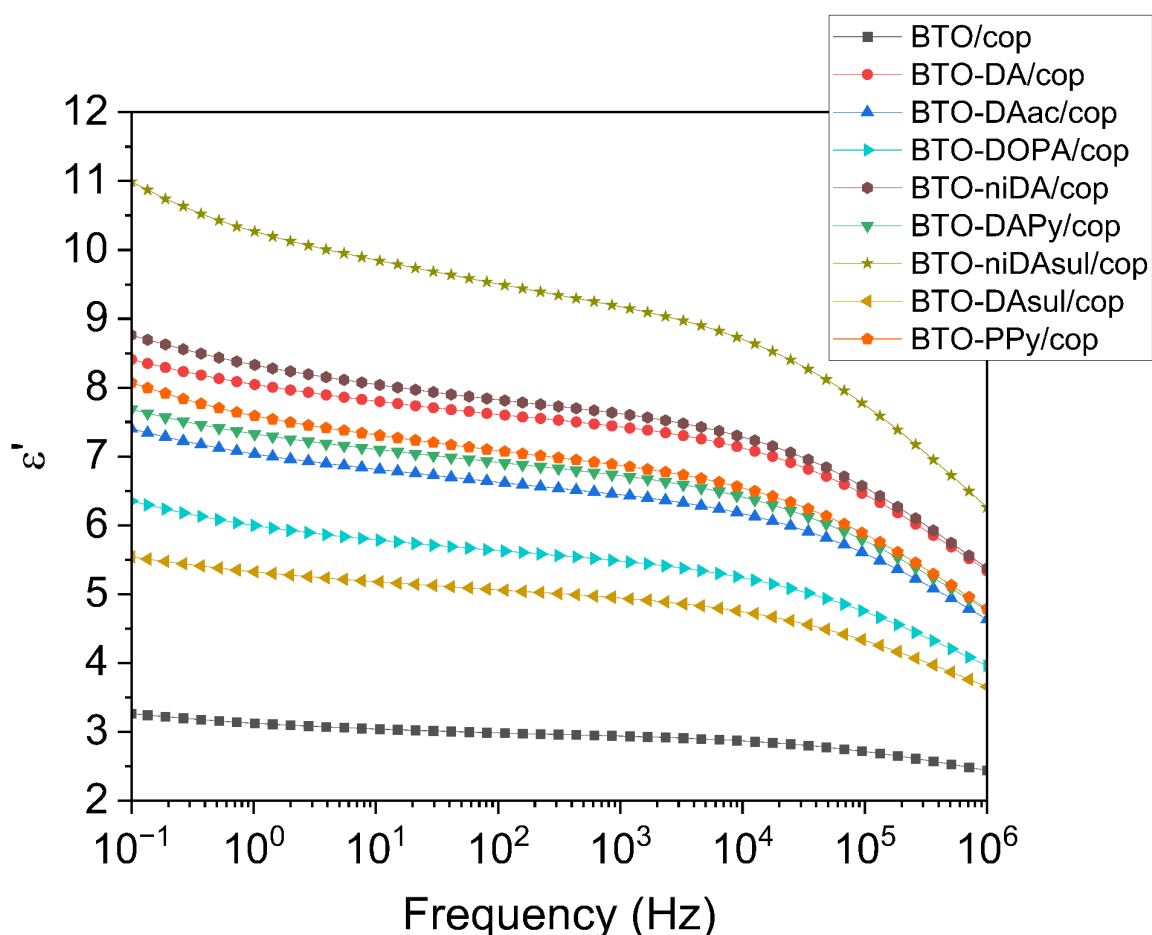


Figure 13. Real permittivity of BTO-x/cop at 25°C as a function of frequency.

III.3.2. Ferroelectric properties

Ferroelectric measurements were conducted on the BTO-x/cop composites. **Figure 15** illustrates the P-E loops of the composites and **Table 2** provides more details such as maximum polarization, remnant polarization, and coercive field values for each composite.

The hysteresis loop of the BTO/cop composite exhibits a remnant polarization of $1.9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ and a coercive field of $329.2 \text{ kV}/\text{cm}$. The BTO-DA/cop and BTO-PPy/cop composites exhibit lower remnant polarization compared to the BTO/cop composite with a value of $1.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ and $1.6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ respectively, indicating inferior ferroelectric properties. Thus, the presence of DA and PPy coupling agents appears to have a negative impact on the ferroelectric properties of the composite. This effect can be attributed to the polymerization of the DA on the BTO surface which, likely acts as an insulating layer around the BTO nanoparticles

impeding their polarization alignment with the electric field. On the contrary, the conductive nature of PPy may lead to current leakage compromising the composite's polarization^[49].

As observed in **Figure 14**, the other coupling agents appear to enhance the ferroelectric properties of the composite compared to the composites with unfunctionalized BTO. Furthermore, BTO-niDA/cop and BTO-niDAsul/cop composites exhibit the best ferroelectric properties with remanent polarizations of $4.0 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ and $3.2 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectively. This suggests that the niDA and the niDAsul agents bring about the most significant improvement in the ferroelectric properties as previously observed for the dielectric properties. It is important to note that the applied voltage for dielectric measurements is 0.1 kV/cm , which primarily involves the mobility of the amorphous phase of the copolymer. In contrast, the applied voltage for ferroelectric measurements is 700 kV/cm , involving the mobility of the dipoles of the entire composite, including both the BTO and the copolymer.

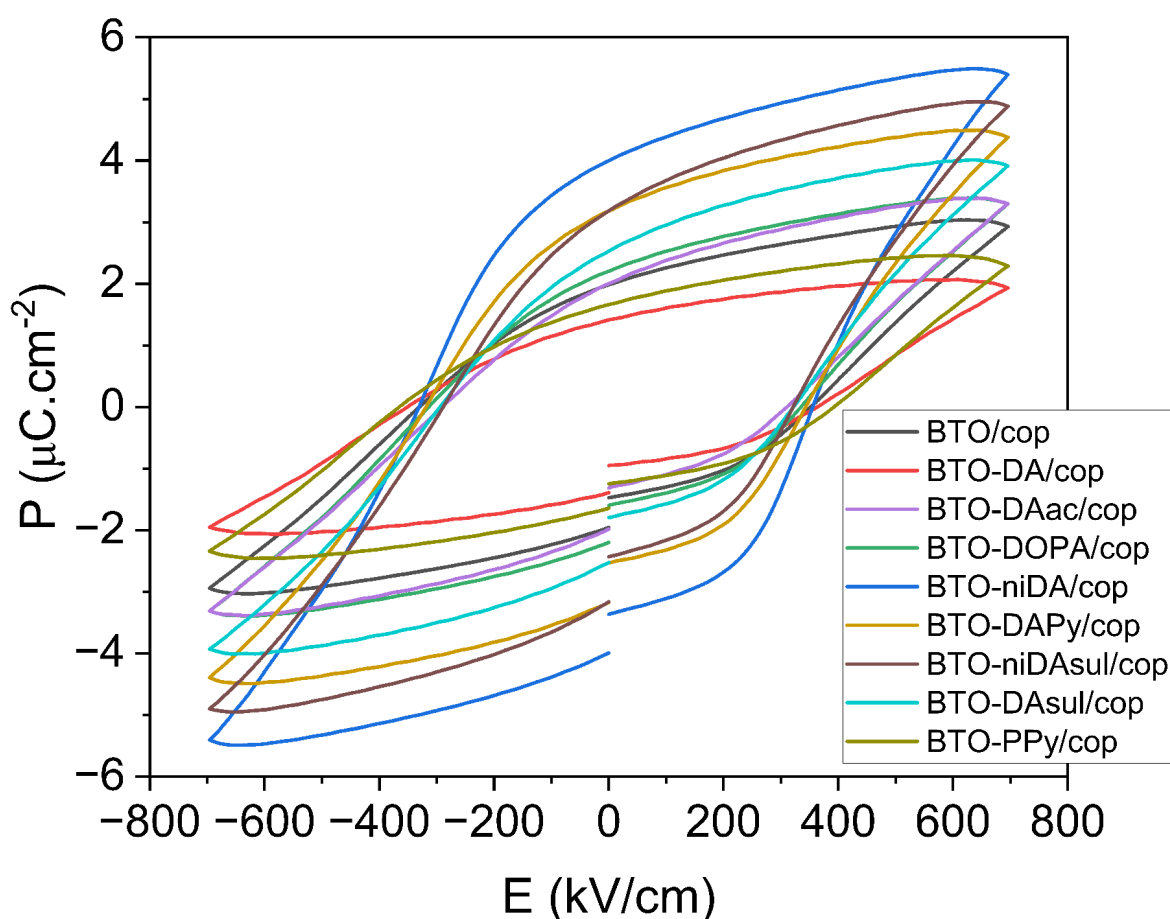


Figure 14. Polarization-electric field (P - E) hysteresis loop for BTO- x /cop composites with hysteresis of period of 1000 ms.

Table 2. *Ferroelectric properties of BTO-x/cop*

	Maximum polarization $P_m (\mu\text{C.cm}^{-2})$	Remanent polarization $P_r (\mu\text{C.cm}^{-2})$	Coercive field E_c (kV/cm)
BTO/cop	3.0±0.4	1.9±0.3	329.2±2.5
BTO-DA/cop	2.0±0.5	1.4±0.4	361.3±3.5
BTO-DAac/cop	3.3±0.7	1.9±0.3	290.6±2.1
BTO-DOPA/cop	3.9±0.8	2.2±0.4	315.2±2.3
BTO-niDA/cop	5.5±0.4	4.0±0.7	329.7±2.8
BTO-DAPy/cop	4.5±0.3	3.1±0.6	317.3±3.2
BTO-niDAsul/cop	4.9±0.6	3.2±0.5	290.2±4.0
BTO-DAsul/cop	4.0±0.5	2.5±0.4	288.5±30
BTO-PPy/cop	2.4±0.4	1.6±0.3	351.1±3.6

In order to explain the enhancement of dielectric and ferroelectric properties in the BTO/cop composites, the polarities of the different coupling agents has been investigated.

The dipole moment of each coupling agent was calculated via molecular modeling using the Avogadro software. **Table 3** presents the dipole moments of the various coupling agents, while **Figure S14** depicts the representation of the coupling agents along with their dipole moment.

Interestingly, the niDA and niDAsul coupling agents exhibit the highest dipole moments with values of 6.9 D and 5.3 D respectively, which likely accounts for their excellent dielectric and ferroelectric properties. On the contrary, DA and PPy, have nearly negligible dipole moment with values of 0.7 D and 0.5 D respectively and do not improve the ferroelectric properties of the composite. These results highlight the importance of the dipole moment of the coupling agent in enhancing the dielectric and ferroelectric properties of the composite. Elevated dipole moments can readily align with the electric field, thereby increasing the composite's real permittivity and reinforcing its ferroelectric properties.

Table 3. *Dipole moment of the different coupling agents.*

Coupling agents	Dipole moment μ (D)
DA	0.7
DAac	3.5
DOPA	3.6
niDA	6.9
DAPy	2.3
niDAsul	5.3
DAsul	3.9
Py	0.5

The addition of coupling agents to BTO nanoparticles can therefore reduce the permittivity mismatch between the polymer (with low permittivity) and BTO nanoparticles (with high permittivity)^[17]. By minimizing this discrepancy, the distribution of the electric field becomes more uniform throughout the composite. Consequently, during dielectric and ferroelectric measurements, the composite's properties are improved due to a more homogeneous electric field distribution^[18]. Furthermore, coupling agents containing chemical groups with high dipole moments can enhance the dielectric and ferroelectric properties of the composite due to the free rotation of these chemical groups. These dipoles can also influence and facilitate the alignment of neighboring dipoles within the P(VDF-co-TrFE) polymer matrix or BTO nanoparticles, further enhancing the properties of the composite.

III.3.2. Piezoelectric properties

The effect of the coupling agents on the piezoelectric properties of the BTO/cop composite was then investigated. **Figure 15** shows the piezoelectric coefficient d_{33} of the composites functionalized with the different coupling agents. To trigger the piezoelectric properties to the composite, polarization must be applied to align the dipoles of the composite in the direction of the electric field. For this purpose, the composites were poled in parallel poling for 15 minutes at 70°C and 350 kV/cm and then cooled to room temperature while maintaining the electric field.

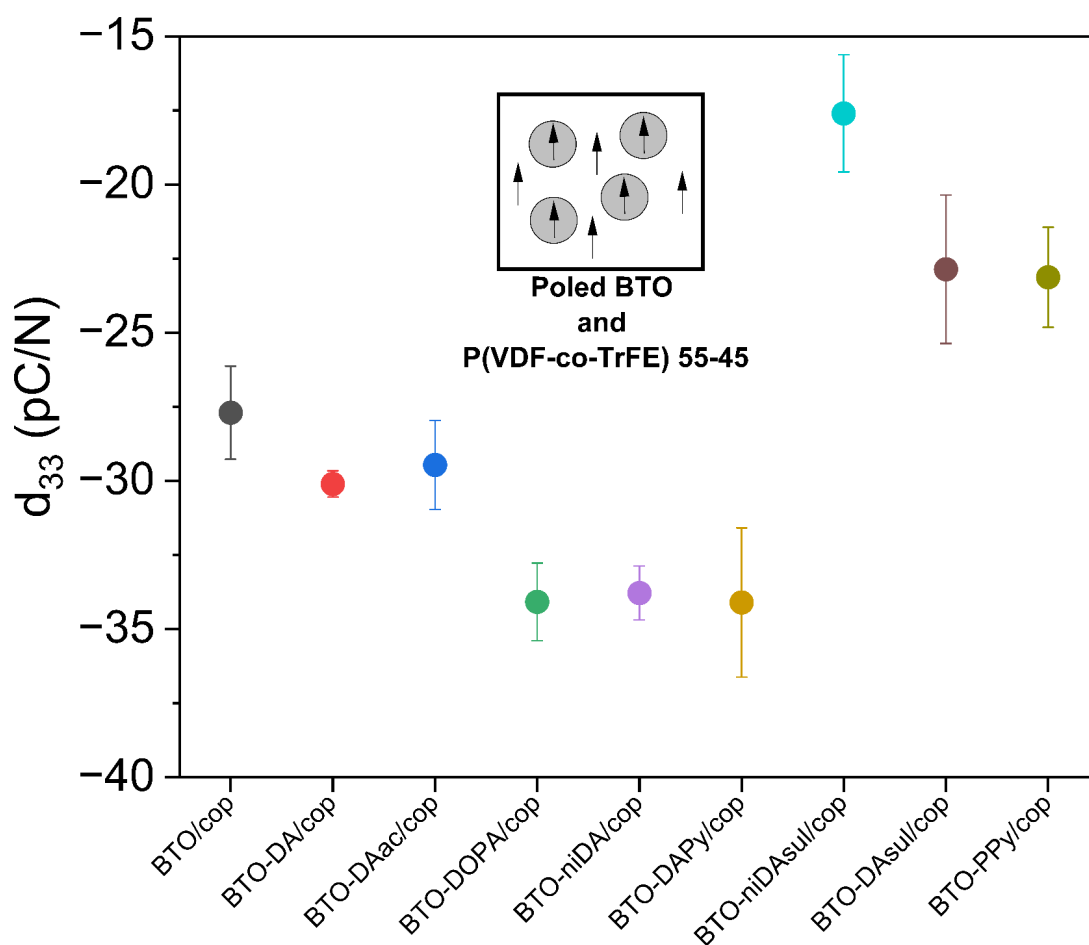


Figure 15. The piezoelectric coefficient of the BTO-x/cop composite with different coupling agents. The composite film was polarized for 15 minutes at 70°C under an electric field of 350 kV/cm, then cooled to room temperature while maintaining the electric field.

The BTO/cop composite exhibits a value of -27 pC/N and three trends are observed for the BTO-x/cop composites. DA and DAac have no significant effect on the composite's piezoelectric properties, with piezoelectric coefficients nearly identical (-28 pC/N) to the BTO/cop composite. On the other hand, niDA, DAPy, and DOPA increased the negative value of the composite's piezoelectric coefficient to -35 pC/N. As BTO nanoparticles exhibit a positive piezoelectric coefficient while the P(VDF-co-TrFE) matrix exhibits a negative coefficient, we hypothesize that these coupling agents improve the piezoelectric properties of the P(VDF-co-TrFE) matrix or may degrade those of BTO nanoparticles. Finally, DASul, niDAsul, and PPy, decreased the composite's piezoelectric coefficient to -20 pC/N. These results can probably be explained by the coupling agents that enhance the piezoelectric properties of BTO nanoparticles or reduce those of the polymer matrix.

To assess the role of BTO in the piezoelectric response of the composite, the piezoelectric behavior of BTO nanoparticles was measured on the same composites but with the unpoled P(VDF-co-TrFE) matrix. For this purpose, the composites were heated for 3 minutes at 90°C. At this temperature the P(VDF-co-TrFE) matrix is in a paraelectric crystal phase (non polar) while the BTO nanoparticles remain in a ferroelectric phase. **Figure 16** shows the different values of the resulting piezoelectric coefficient (d_{33}) which range between 0 and 1 pC/N. The piezoelectric response of the different composites is then nearly identical regardless of the coupling agents used. These results demonstrated, that the change of piezoelectric properties observed in **Figure 15** is mainly attributed to the P(VDF-co-TrFE) matrix. The coupling agents niDA, DAPy, and DOPA enhance the piezoelectric properties of P(VDF-co-TrFE) matrix rather than lowering those of the BTO nanoparticles. On the other hand, the coupling agents DASul, niDASul, and PPy seem to have an inverse effect on the piezoelectric properties of the P(VDF-co-TrFE) matrix.

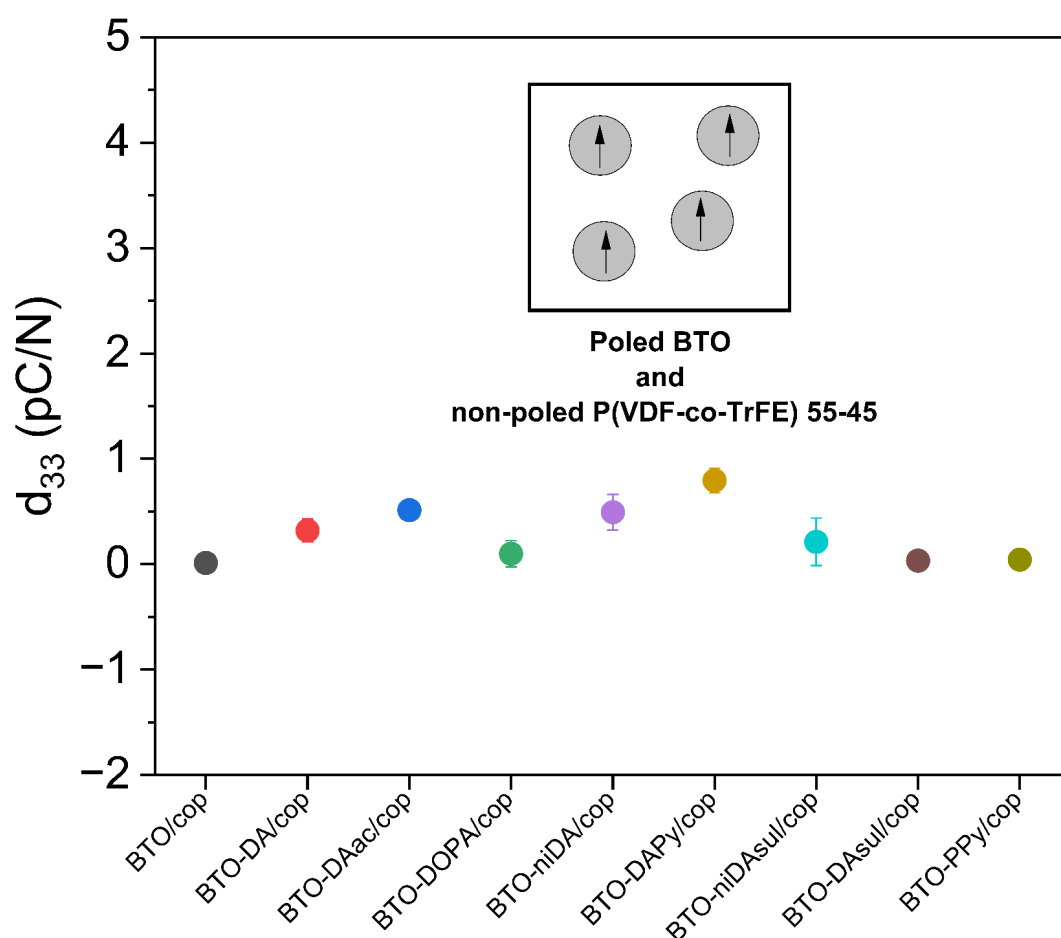


Figure 16. Piezoelectric coefficient of the same BTO-x/cop composites that underwent previous polarization after being heated for 3 minutes at 90°C

Another method to validate that some coupling agents (niDA, DAPy and DOPA) positively influence the piezoelectric properties of the polymer matrix while other (DASul, niDASul, and PPy) negatively affect them is to measure the piezoelectric properties of a BTO-x/cop containing 60 wt% of BTO. This content aims to accentuate the effects of BTO and then the impact of the coupling agents on the piezoelectric properties of the composites. Two coupling agents were selected for this study: niDA (positive influence) and niDASul (negative influence) (as observed in **Figure 15**).

For this purpose, the composites were initially poled for 10 minutes at 120°C after which their piezoelectric properties were measured at ambient temperature. This process was repeated by gradually lowering the temperature by step of 10°C. **Figure 17** shows the piezoelectric coefficient obtained for the BTO/cop, BTO-niDA/cop and BTO-niDASul/cop composites, at different poled temperatures ranging from 120°C to room temperature.

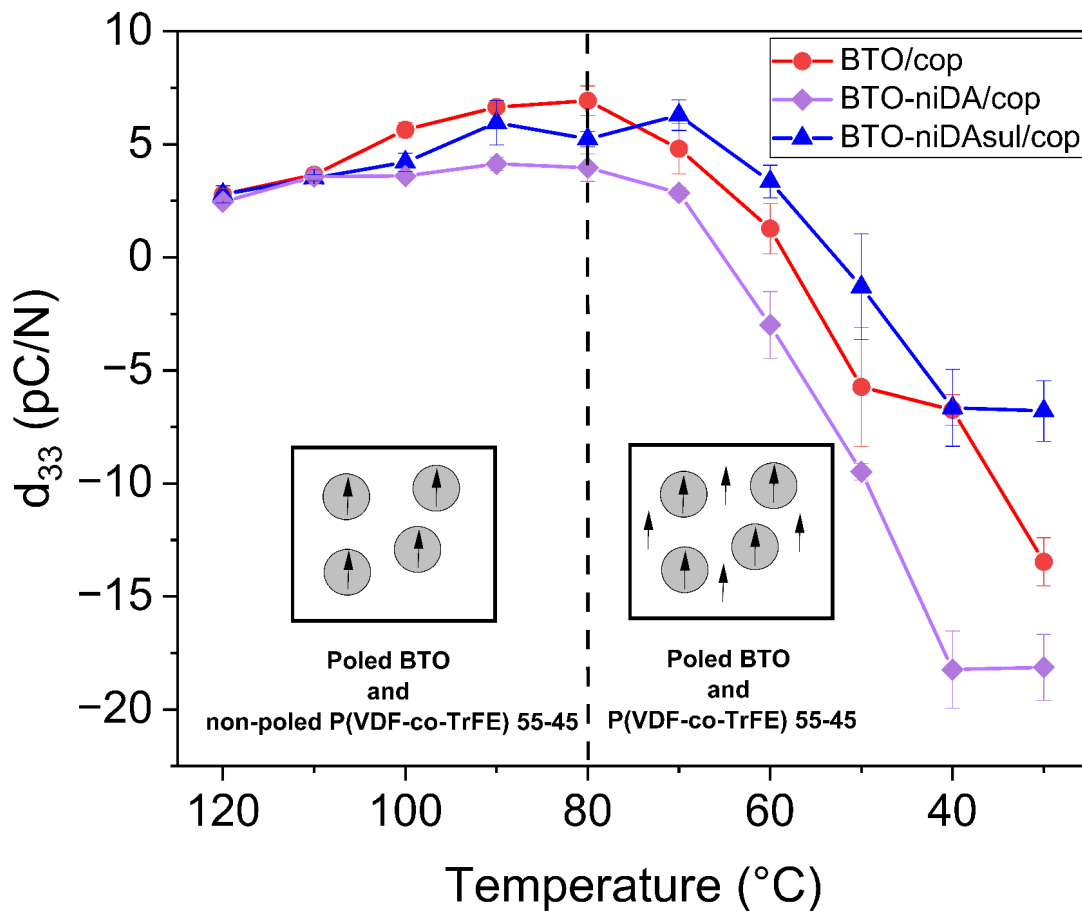


Figure 17. Piezoelectric coefficient (d_{33}) of the BTO/cop, BTO-niDASul/cop and BTO-niDA/cop composites as a function of the poled temperature.

As depicted in **Figure 17**, the piezoelectric coefficient of the composites slightly increases between 120°C and 80°C. This result is due to the increasing orientation of the dipoles in BTO nanoparticles in the temperature range. Since P(VDF-co-TrFE) is in a paraelectric phase, only BTO nanoparticles are poled. Furthermore, a slightly higher piezoelectric coefficient was observed for BTO/cop composites.

Between 80°C and 30°C, a substantial decrease of the piezoelectric coefficient of the composites was observed. Indeed, from 80°C, the P(VDF-co-TrFE) matrix is in its ferroelectric phase and becomes polarizable. Since the matrix has a negative piezoelectric coefficient and the dipoles of P(VDF-co-TrFE) gradually orient themselves during poling as the temperature decreases, the contribution of P(VDF-co-TrFE) becomes predominant. Consequently, the piezoelectric coefficient of the composite decreases and becomes negatives.

Nevertheless, the piezoelectric coefficient of the composite containing the niDA coupling agent decreases more sharply from 80°C to 30°C compared to unfunctionalized composites or those containing niDAsul suggesting that the niDA coupling agent enhances the piezoelectric properties of the P(VDF-co-TrFE) polymer matrix. On the other hand, the composite with niDAsul coupling agents shows a less pronounced decrease of d_{33} compared to the unfunctionalized composite confirming that this coupling agent has a detrimental effect on the piezoelectric properties of P(VDF-co-TrFE) polymer matrix.

The effect of coupling agents on piezoelectric properties of composites cannot be explained by their dipole moment, unlike dielectric and ferroelectric properties. For instance, niDAsul and niDA have the highest dipole moments but produce opposite effects: one enhances the piezoelectric properties of the P(VDF-co-TrFE) matrix, while the other deteriorates them. The effect of coupling agents on the piezoelectric properties of the composite could be attributed to the effectiveness of their interaction with P(VDF-co-TrFE). An optimal interaction between the grafting agents and P(VDF-co-TrFE) would enhance the adhesion between BTO nanoparticles and the polymer matrix, enabling more efficient transmission of mechanical stresses throughout the composite. This enhancement would be crucial to maximize the piezoelectric response of the material. Depending on the nature of the coupling agents, interactions could be dipole-dipole, hydrogen bonding, or hydrophobic interactions. Uniaxial tensile tests of the composites could be carried out to assess the

efficiency of the interaction between the coupling agent and the polymer matrix by identifying fracture zones. The formation of cavities primarily at the BTO/polymer interface would suggest a poor efficiency of the grafting agent, whereas their formation within the polymer would indicate effective grafting. Therefore, further research would be necessary to better understand the relationship between piezoelectric properties and coupling agents.

IV. Conclusions

Piezoelectric BTO nanoparticles were functionalized with different coupling agents including dopamine derivatives, PPy and were incorporated into a P(VDF-co-TrFE) 55/45 piezoelectric matrix. The microscopic evaluations of the resulting composites revealed that all coupling agents improved the dispersion of BTO nanoparticles within the P(VDF-co-TrFE) matrix.

Changes in the dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties of the BTO/cop composite have been observed with the use of coupling agents on the BTO surface. Most coupling agents enhance dielectric and ferroelectric properties of the composite and the changes vary depending on the type of coupling agent used. The coupling agents niDA and niDAsul provide the most significant improvements due to their substantial dipole moment. The dipole moments of the coupling agents therefore play a key role in enhancing the dielectric and ferroelectric properties of BTO-x/cop.

The impact of the coupling agents on piezoelectric properties of the composites was studied by using the parallel polarization and reveals that niDA, DOPA, and DAPy coupling agents resulted in the substantial improvement of the composite piezoelectric properties. Further piezoelectric investigations have point out that the coupling agents primarily influenced the piezoelectric properties of the polymer matrix while the functionalization had a slight impact on the piezoelectric properties of the BTO nanoparticles. However, a better understanding of the relationship between coupling agents and the piezoelectric properties of the composite would require further studies, particularly to assess the effectiveness of the interaction between P(VDF-co-TrFE) and the coupling agents.

Reference

- (1) Wersing, W.; Zorn, G.; Lubitz, K.; Mohaupt, J. Comparison of Piezoelectric Constants of PZT Ceramics with Values Calculated from Electrostrictive Coefficients. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1985**, 24 (S2), 724. <https://doi.org/10.7567/JJAPS.24S2.724>.
- (2) Ma, N.; Zhang, B.-P.; Yang, W.-G.; Guo, D. Phase Structure and Nano-Domain in High Performance of BTO Piezoelectric Ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* **2012**, 32 (5), 1059–1066. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.11.014>.
- (3) Wenger, M. P.; Almeida, P. L.; Das-Gupta, D. K.; Blanas, P.; Shuford, R. J. The Ferroelectric Properties of Piezoelectric Ceramic/Polymer Composites for Acoustic Emission Sensors. *Polymer Engineering & Sci* **1999**, 39 (3), 483–492. <https://doi.org/10.1002/pen.11438>.
- (4) Ploss, B.; Ploss, B.; Shin, F. G.; Chan, H. L. W.; Choy, C. L. Pyroelectric or Piezoelectric Compensated Ferroelectric Composites. *Applied Physics Letters* **2000**, 76 (19), 2776–2778. <https://doi.org/10.1063/1.126472>.
- (5) Dietze, M.; Es-Souni, M. Large Area Thick Films of PVDF-TrFE and Relaxor-Ceramics for Piezo- and Pyroelectric Applications. *Macro Materials & Eng* **2019**, 304 (12), 1900538. <https://doi.org/10.1002/mame.201900538>.
- (6) Kawai, H. The Piezoelectricity of Poly (Vinylidene Fluoride). *Jpn. J. Appl. Phys.* **1969**, 8 (7), 975. <https://doi.org/10.1143/JJAP.8.975>.
- (7) Lovinger, A. J. Ferroelectric Polymers. *Science* **1983**, 220 (4602), 1115–1121. <https://doi.org/10.1126/science.220.4602.1115>.
- (8) Jia, N.; He, Q.; Sun, J.; Xia, G.; Song, R. Crystallization Behavior and Electroactive Properties of PVDF, P(VDF-TrFE) and Their Blend Films. *Polymer Testing* **2017**, 57, 302–306. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2016.12.003>.
- (9) Martins, P.; Lopes, A. C.; Lanceros-Mendez, S. Electroactive Phases of Poly(Vinylidene Fluoride): Determination, Processing and Applications. *Progress in Polymer Science* **2014**, 39 (4), 683–706. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.07.006>.
- (10) Gebrekrstos, A.; Madras, G.; Bose, S. Journey of Electroactive β -Polymorph of Poly(Vinylidenefluoride) from Crystal Growth to Design to Applications. *Crystal Growth & Design* **2019**, 19 (9), 5441–5456. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b00381>.
- (11) Ma, W.; Zhang, J.; Chen, S.; Wang, X. Crystalline Phase Formation of Poly(Vinylidene Fluoride) from Tetrahydrofuran/N,N-dimethylformamide Mixed Solutions. *Journal of Macromolecular Science, Part B* **2008**, 47 (3), 434–449. <https://doi.org/10.1080/00222340801954811>.
- (12) Liu, Y.; Aziguli, H.; Zhang, B.; Xu, W.; Lu, W.; Bernholc, J.; Wang, Q. Ferroelectric Polymers Exhibiting Behaviour Reminiscent of a Morphotropic Phase Boundary. *Nature* **2018**, 562 (7725), 96–100. <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0550-z>.
- (13) Chon, J.; Ye, S.; Cha, K. J.; Lee, S. C.; Koo, Y. S.; Jung, J. H.; Kwon, Y. K. High- κ Dielectric Sol–Gel Hybrid Materials Containing Barium Titanate Nanoparticles. *Chem. Mater.* **2010**, 22 (19), 5445–5452. <https://doi.org/10.1021/cm100729d>.
- (14) Bouad, V.; Girardot, M.; Ladmiral, V.; Barrau, S. Piezoelectric Fluorinated Polymer Composites: A Review on Coupling Agents at the Filler/Matrix Interface. *Polymer Composites* **2024**, 45 (5), 3861–3882. <https://doi.org/10.1002/pc.28064>.
- (15) Lin, M.-F.; Thakur, V. K.; Tan, E. J.; Lee, P. S. Surface Functionalization of BTO Nanoparticles and Improved Electrical Properties of BTO/Polyvinylidene Fluoride Composite. *RSC Adv.* **2011**, 1 (4), 576. <https://doi.org/10.1039/c1ra00210d>.
- (16) Jia, N.; Xing, Q.; Xia, G.; Sun, J.; Song, R.; Huang, W. Enhanced β -Crystalline Phase in Poly(Vinylidene Fluoride) Films by Polydopamine-Coated BTO Nanoparticles. *Materials Letters* **2015**, 139, 212–215. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.10.069>.
- (17) Zhang, G.; Brannum, D.; Dong, D.; Tang, L.; Allahyarov, E.; Tang, S.; Kodweis, K.; Lee, J.-K.; Zhu, L. Interfacial Polarization-Induced Loss Mechanisms in Polypropylene/BaTiO₃ Nanocomposite

- Dielectrics. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (13), 4646–4660. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b01383>.
- (18) Sheng, Y.; Zhang, X.; Ye, H.; Liang, L.; Xu, L.; Wu, H. Improved Energy Density in Core–Shell Poly(Dopamine) Coated Barium Titanate/Poly(Fluorovinylidene-Co-Trifluoroethylene) Nanocomposite with Interfacial Polarization. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2020**, *585*, 124091. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124091>.
- (19) Mayeen, A.; M. S., K.; Jayalakshmy, M. S.; Thomas, S.; Rouxel, D.; Philip, J.; Bhowmik, R. N.; Kalarikkal, N. Dopamine Functionalization of BaTiO₃ : An Effective Strategy for the Enhancement of Electrical, Magnetoelectric and Thermal Properties of BaTiO₃ -PVDF-TrFE Nanocomposites. *Dalton Trans.* **2018**, *47* (6), 2039–2051. <https://doi.org/10.1039/C7DT03389C>.
- (20) Defebvin, J.; Barrau, S.; Lyskawa, J.; Woisel, P.; Lefebvre, J.-M. Influence of Nitrodopamine-Functionalized Barium Titanate Content on the Piezoelectric Response of Poly(Vinylidene Fluoride) Based Polymer-Ceramic Composites. *Composites Science and Technology* **2017**, *147*, 16–21. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2017.05.001>.
- (21) Ai, Y.; Nie, J.; Wu, G.; Yang, D. The DOPA-functionalized Bioadhesive with Properties of Photocrosslinked and Thermoresponsive. *J of Applied Polymer Sci* **2014**, *131* (22), app.41102. <https://doi.org/10.1002/app.41102>.
- (22) Mishra, M.; Roy, A.; Dash, S.; Mukherjee, S. Flexible Nano-GFO/PVDF Piezoelectric-Polymer Nano-Composite Films for Mechanical Energy Harvesting. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **2018**, *338*, 012026. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/338/1/012026>.
- (23) Li, Y.; Fan, M.; Wu, K.; Yu, F.; Chai, S.; Chen, F.; Fu, Q. Polydopamine Coating Layer on Graphene for Suppressing Loss Tangent and Enhancing Dielectric Constant of Poly(Vinylidene Fluoride)/Graphene Composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2015**, *73*, 85–92. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.02.015>.
- (24) Mayeen, A.; Kala, M. S.; Sunija, S.; Rouxel, D.; Bhowmik, R. N.; Thomas, S.; Kalarikkal, N. Flexible Dopamine-Functionalized BTO/BaTiZrO₃/BaZrO₃-PVDF Ferroelectric Nanofibers for Electrical Energy Storage. *Journal of Alloys and Compounds* **2020**, *837*, 155492. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155492>.
- (25) Liu, Y.; Ai, K.; Lu, L. Polydopamine and Its Derivative Materials: Synthesis and Promising Applications in Energy, Environmental, and Biomedical Fields. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (9), 5057–5115. <https://doi.org/10.1021/cr400407a>.
- (26) Lee, H.; Dellatore, S. M.; Miller, W. M.; Messersmith, P. B. Mussel-Inspired Surface Chemistry for Multifunctional Coatings. *Science* **2007**, *318* (5849), 426–430. <https://doi.org/10.1126/science.1147241>.
- (27) Luo, B.; Wang, X.; Wang, Y.; Li, L. Fabrication, Characterization, Properties and Theoretical Analysis of Ceramic/PVDF Composite Flexible Films with High Dielectric Constant and Low Dielectric Loss. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (2), 510–519. <https://doi.org/10.1039/C3TA14107A>.
- (28) Wang, Z.; Wang, T.; Wang, C.; Xiao, Y.; Jing, P.; Cui, Y.; Pu, Y. Poly(Vinylidene Fluoride) Flexible Nanocomposite Films with Dopamine-Coated Giant Dielectric Ceramic Nanopowders, Ba(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O₃, for High Energy-Storage Density at Low Electric Field. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (34), 29130–29139. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b08664>.
- (29) Yang, Y.; Pan, H.; Xie, G.; Jiang, Y.; Chen, C.; Su, Y.; Wang, Y.; Tai, H. Flexible Piezoelectric Pressure Sensor Based on Polydopamine-Modified BTO/PVDF Composite Film for Human Motion Monitoring. *Sensors and Actuators A: Physical* **2020**, *301*, 111789. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2019.111789>.
- (30) Jia, N.; Xing, Q.; Liu, X.; Sun, J.; Xia, G.; Huang, W.; Song, R. Enhanced Electroactive and Mechanical Properties of Poly(Vinylidene Fluoride) by Controlling Crystallization and Interfacial Interactions with Low Loading Polydopamine Coated BaTiO₃. *Journal of Colloid and Interface Science* **2015**, *453*, 169–176. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.05.002>.
- (31) Li, Y.; Yuan, J.; Xue, J.; Cai, F.; Chen, F.; Fu, Q. Towards Suppressing Loss Tangent: Effect of Polydopamine Coating Layers on Dielectric Properties of Core–Shell Barium Titanate Filled

- Polyvinylidene Fluoride Composites. *Composites Science and Technology* **2015**, *118*, 198–206. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2015.09.004>.
- (32) Ferri, A.; Barrau, S.; Bourez, R.; Da Costa, A.; Chambrier, M.-H.; Marin, A.; Defebvin, J.; Lefebvre, J. M.; Desfeux, R. Probing the Local Piezoelectric Behavior in Stretched Barium Titanate/Poly(Vinylidene Fluoride) Nanocomposites. *Composites Science and Technology* **2020**, *186*, 107914. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2019.107914>.
- (33) Laure, W.; Woisel, P.; Lyskawa, J. Switching the Wettability of Titanium Surfaces through Diels–Alder Chemistry. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (12), 3771–3780. <https://doi.org/10.1021/cm501354j>.
- (34) Deore, B. *Self-Doped Conducting Polymers*; Wiley: Chichester, England, 2010.
- (35) Wang, L.-X.; Li, X.-G.; Yang, Y.-L. Preparation, Properties and Applications of Polypyrroles. *Reactive and Functional Polymers* **2001**, *47* (2), 125–139. [https://doi.org/10.1016/S1381-5148\(00\)00079-1](https://doi.org/10.1016/S1381-5148(00)00079-1).
- (36) Fedorková, A.; Oriňáková, R.; Oriňák, A.; Kupková, M.; Wiemhöfer, H.-D.; Audinot, J. N.; Guillot, J. Electrochemical and XPS Study of LiFePO₄ Cathode Nanocomposite with PPY/PEG Conductive Network. *Solid State Sciences* **2012**, *14* (8), 1238–1243. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2012.06.010>.
- (37) Zhang, H.; Zhong, X.; Xu, J.-J.; Chen, H.-Y. Fe₃O₄/Polypyrrole/Au Nanocomposites with Core/Shell/Shell Structure: Synthesis, Characterization, and Their Electrochemical Properties. *Langmuir* **2008**, *24* (23), 13748–13752. <https://doi.org/10.1021/la8028935>.
- (38) He, Z.; Yu, X.; Yang, J.; Zhang, N.; Huang, T.; Wang, Y.; Zhou, Z. Largely Enhanced Dielectric Properties of Poly(Vinylidene Fluoride) Composites Achieved by Adding Polypyrrole-Decorated Graphene Oxide. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2018**, *104*, 89–100. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.10.029>.
- (39) Xie, X.; He, Z.; Qi, X.; Yang, J.; Lei, Y.; Wang, Y. Achieving High Performance Poly(Vinylidene Fluoride) Dielectric Composites *via in Situ* Polymerization of Polypyrrole Nanoparticles on Hydroxylated BaTiO₃ Particles. *Chem. Sci.* **2019**, *10* (35), 8224–8235. <https://doi.org/10.1039/C9SC01965K>.
- (40) Waite, J. H. Adhesion a La Moule. *Integrative and Comparative Biology* **2002**, *42* (6), 1172–1180. <https://doi.org/10.1093/icb/42.6.1172>.
- (41) Lee, B. P.; Messersmith, P. B.; Israelachvili, J. N.; Waite, J. H. Mussel-Inspired Adhesives and Coatings. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2011**, *41* (1), 99–132. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-062910-100429>.
- (42) Pu, Y.; Li, J.; Wang, X.; Shi, Y.; Shi, R.; Yang, M.; Wang, W.; Guo, X.; Peng, X. Strong Non-Volatile Voltage Control of Magnetization and the Magnetodielectric Properties in Polymer-Based Sandwich-Structured Composites. *Composites Science and Technology* **2020**, *186*, 107931. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2019.107931>.
- (43) Men, T.; Liu, X.; Jiang, B.; Long, X.; Guo, H. Ferroelectric β -Crystalline Phase Formation and Property Enhancement in Polydopamine Modified BTO/Poly (Vinylidene Fluoride-Trifluoroethylene) Nanocomposite Films. *Thin Solid Films* **2019**, *669*, 579–587. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.11.051>.
- (44) Wang, C.; Zhang, Z.; Pejić, S.; Li, R.; Fukuto, M.; Zhu, L.; Sauvé, G. High Dielectric Constant Semiconducting Poly(3-Alkylthiophene)s from Side Chain Modification with Polar Sulfanyl and Sulfonyl Groups. *Macromolecules* **2018**, *51* (22), 9368–9381. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b01895>.
- (45) Rodenstein, M.; Zürcher, S.; Tosatti, S. G. P.; Spencer, N. D. Fabricating Chemical Gradients on Oxide Surfaces by Means of Fluorinated, Catechol-Based, Self-Assembled Monolayers. *Langmuir* **2010**, *26* (21), 16211–16220. <https://doi.org/10.1021/la100805z>.
- (46) Tran, V. T.; Gurak, J. A.; Yang, K. S.; Engle, K. M. Activation of Diverse Carbon–Heteroatom and Carbon–Carbon Bonds via Palladium(II)-Catalysed β -X Elimination. *Nature Chem* **2018**, *10* (11), 1126–1133. <https://doi.org/10.1038/s41557-018-0110-z>.
- (47) Song, Y.; Shen, Y.; Liu, H.; Lin, Y.; Li, M.; Nan, C.-W. Improving the Dielectric Constants and Breakdown Strength of Polymer Composites: Effects of the Shape of the BTO Nanoinclusions,

- Surface Modification and Polymer Matrix. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22 (32), 16491. <https://doi.org/10.1039/c2jm32579a>.
- (48) Deng, Z.; Dai, Y.; Chen, W.; Pei, X.; Liao, J. Synthesis and Characterization of Bowl-Like Single-Crystalline BTO Nanoparticles. *Nanoscale Res Lett* **2010**, 5 (7), 1217–1221. <https://doi.org/10.1007/s11671-010-9629-7>.
- (49) Yang, J.; Xie, X.; He, Z.; Lu, Y.; Qi, X.; Wang, Y. Graphene Oxide-Tailored Dispersion of Hybrid Barium Titanate@polypyrrole Particles and the Dielectric Composites. *Chemical Engineering Journal* **2019**, 355, 137–149. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.152>.

Appendices

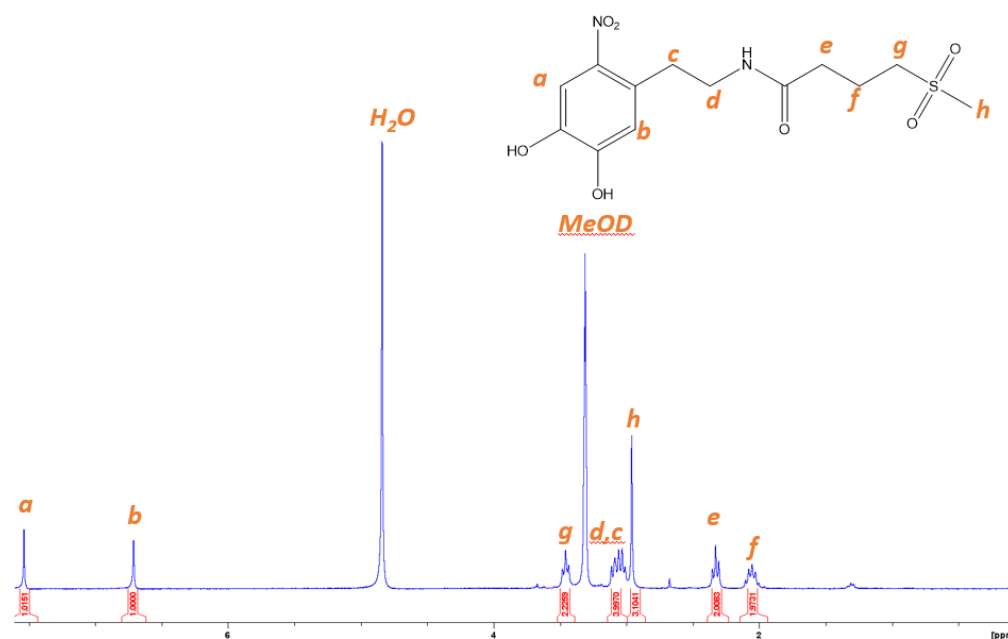


Figure S1. ^1H NMR spectrum of niDasul recorded in MeOD. Signal of residual water.

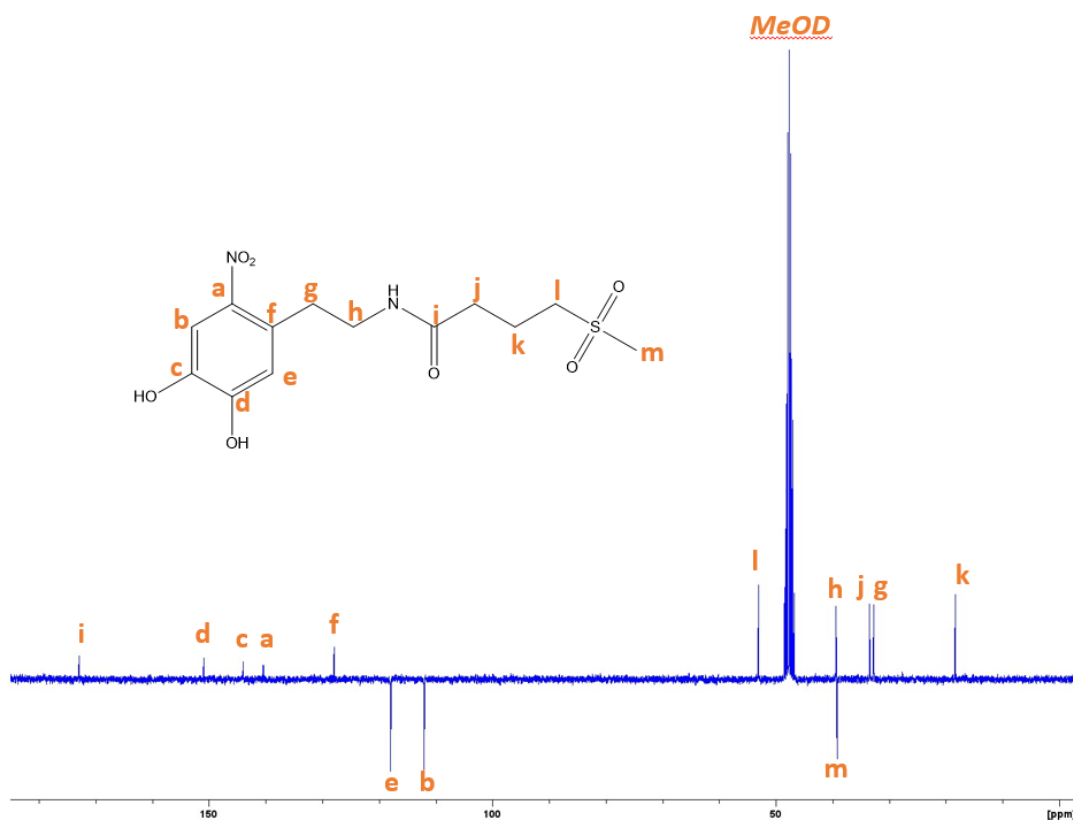


Figure S2. ^{13}C NMR spectrum of niDasul recorded in MeOD.

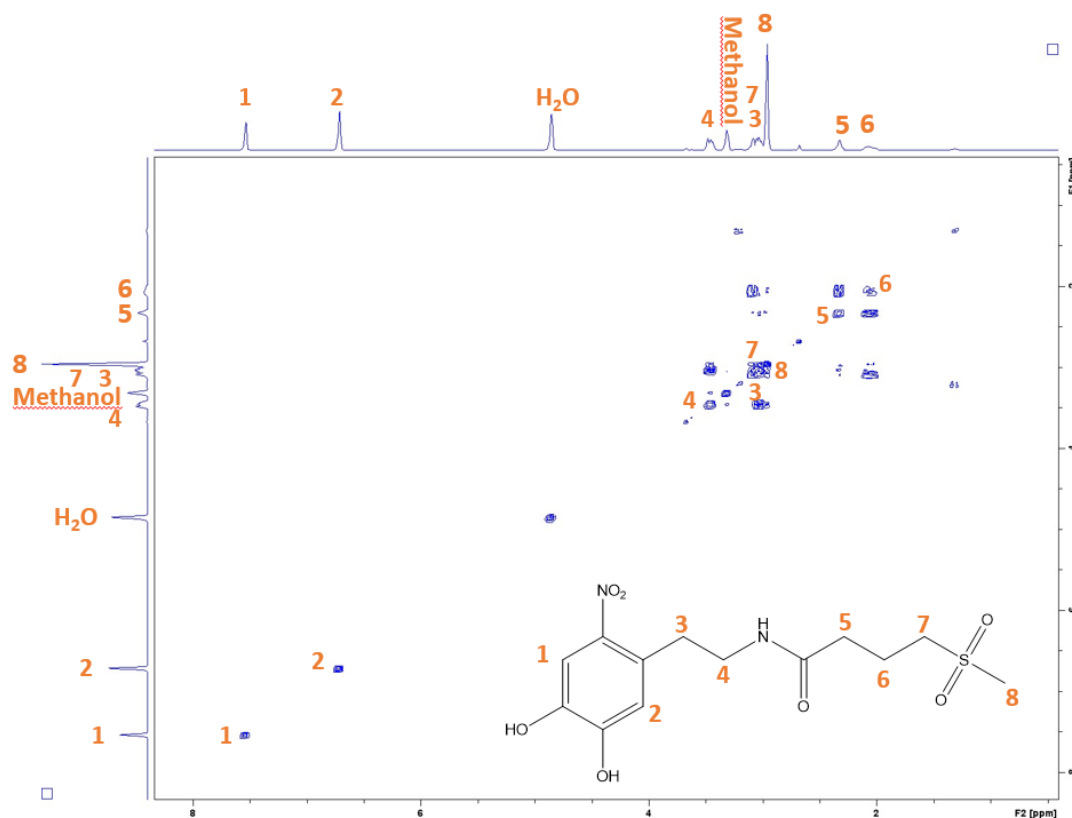


Figure S3. COSYGPSW spectrum of niDAsul recorded in MeOD.

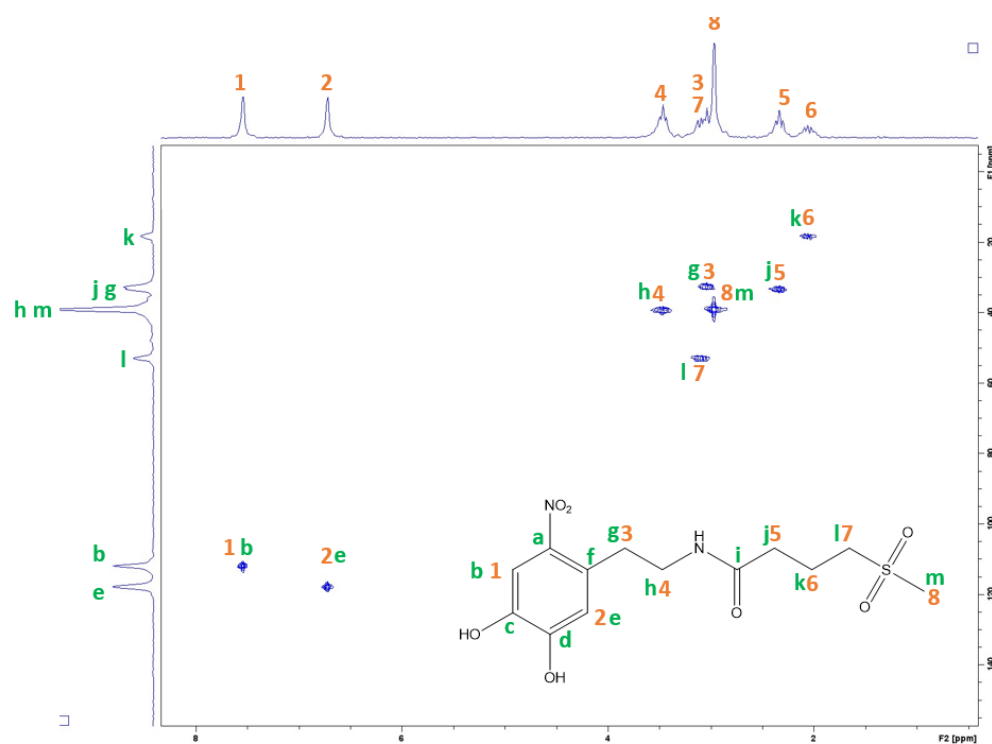


Figure S4. HMQCGP spectrum of niDAsul recorded in MeOD showing H/C correlations.

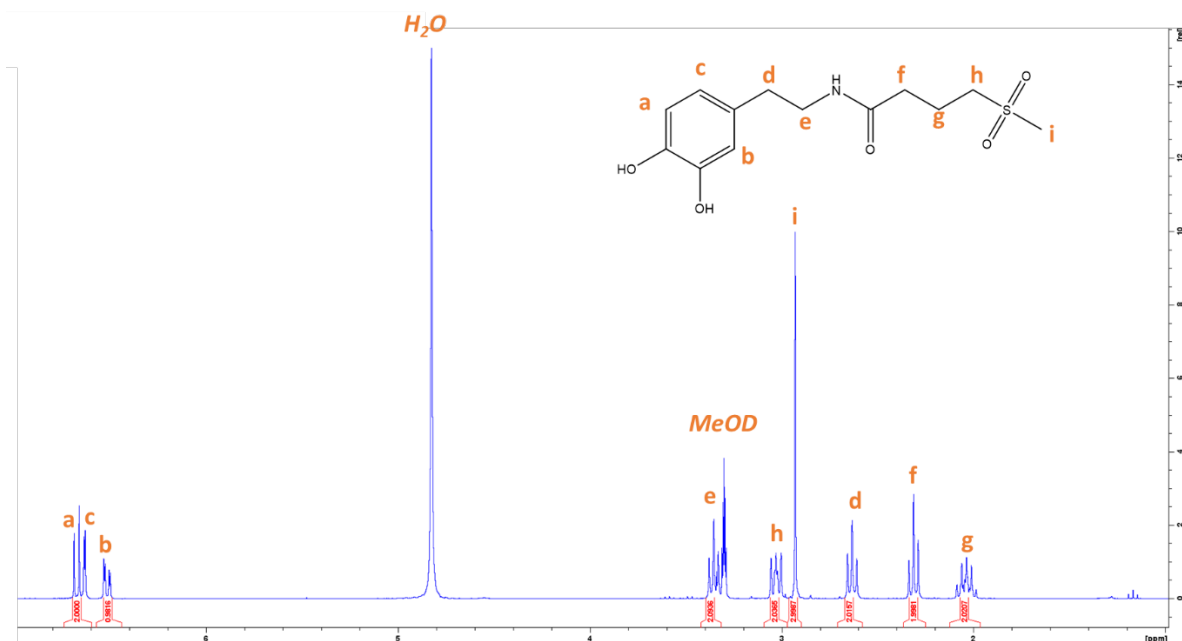


Figure S5. ^1H NMR spectrum of DASul recorded in MeOD.

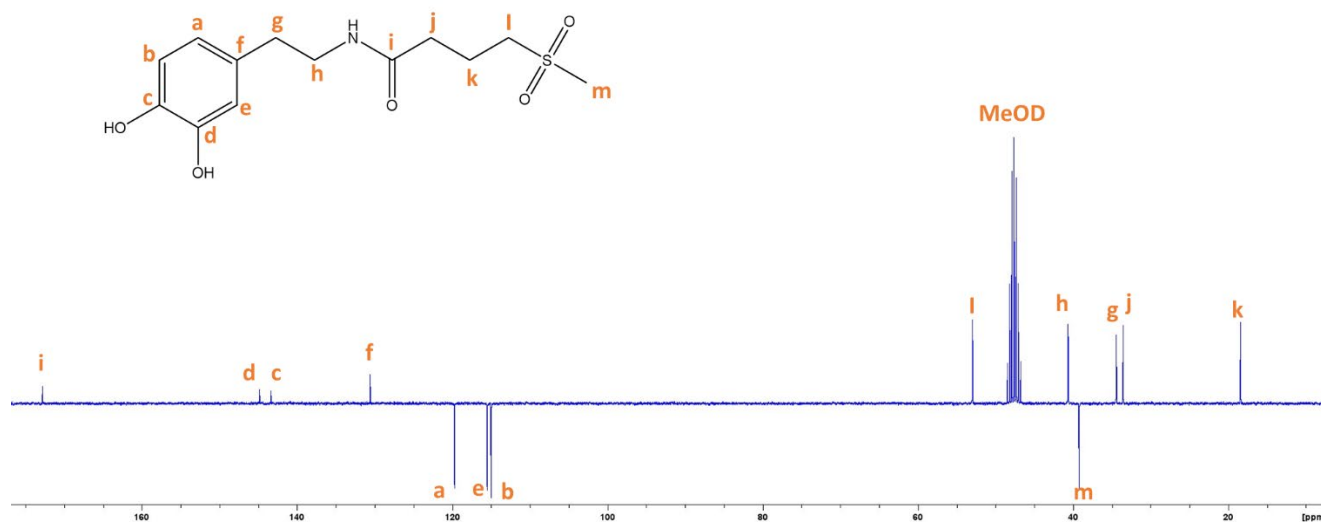


Figure S6. ^{13}C NMR spectrum of DASul recorded in MeOD.

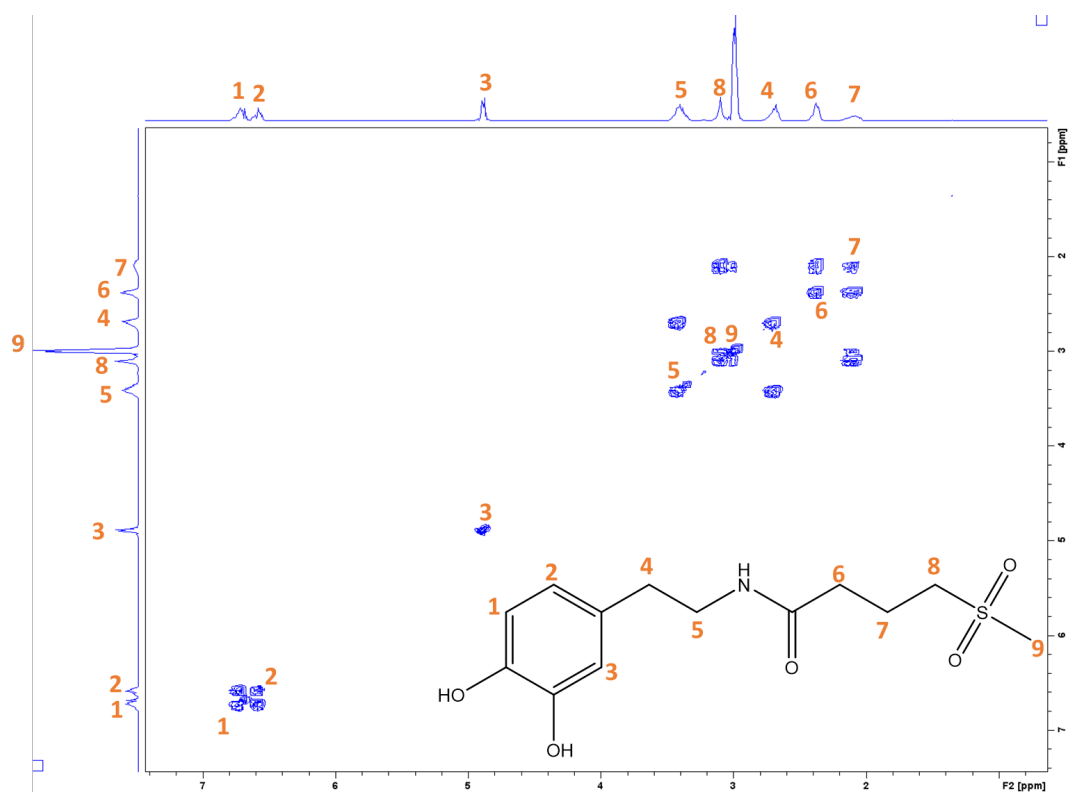


Figure S7. COSYGPSW spectrum of DASul recorded in MeOD.

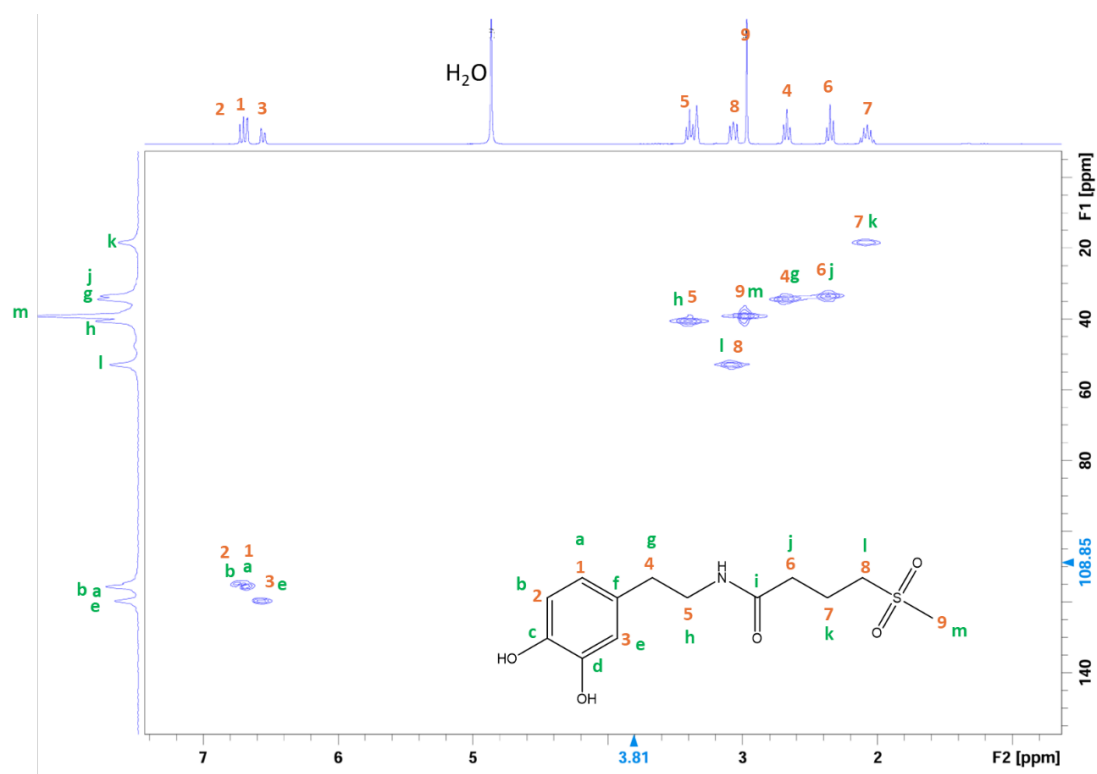


Figure S8. HMQC NMR spectrum of DASul recorded in MeOD.

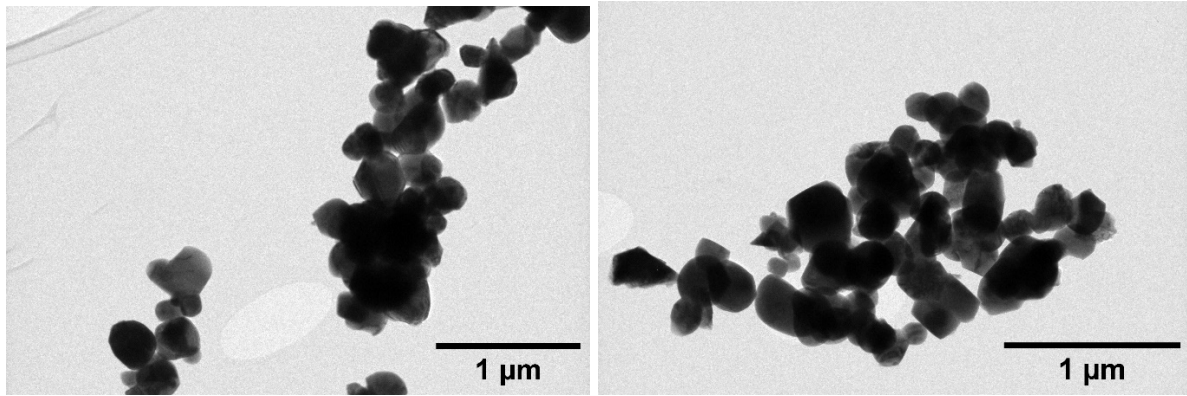


Figure S9. TEM images of BTO particles

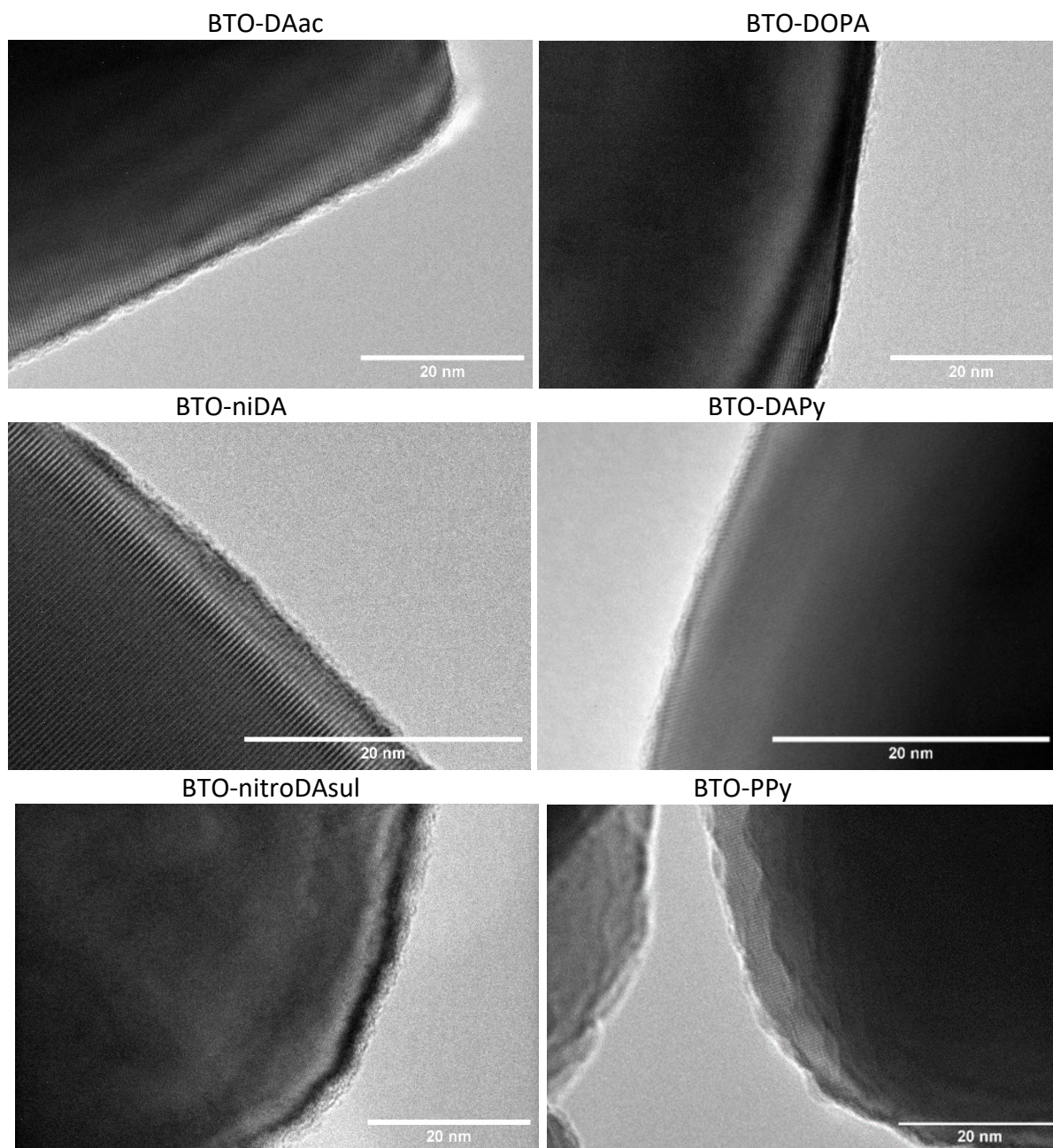


Figure S10. TEM images of BTO nanoparticles functionalized with various coupling agents

Equation S1 : Calculation of the grafting density of coupling agents (x) on the BTO nanoparticles. WL stands for Weight Loss and is calculated from TGA. Specific surface is calculated from BET measurement and is 4.54 m²/g.

$$\text{Graft density (x)} = \frac{N(x)}{S(BTO)}$$

$$\text{Graft density (x)} = \frac{n(x) \times Na}{S(BTO)}$$

$$\text{Graft density (x)} = \frac{m(x) \times Na}{S(BTO) \times M(x)}$$

$$\frac{m(x)}{m(BTO)} = \frac{WL(BTO) f_x - \frac{WL(BTO)}{100 - WL(BTO)} \times (100 - WL(BTO - x))}{100 - WL(BTO - x)}$$

$$\text{Graft density (x)} = \frac{m(BTO) \times Na}{S(BTO) \times M(x)} \times \frac{WL(BTO - x) - \frac{WL(BTO)}{100 - WL(BTO)} \times (100 - WL(BTO - x))}{100 - WL(BTO - x)}$$

$$\text{Graft density (x)} = \frac{Na}{M(x) \times \text{Specific surface (BTO)}} \times \frac{WL(BTO) - \frac{WL(BTO)}{100 - WL(BTO)} \times (100 - WL(BTO - x))}{100 - WL(BTO - x)}$$

Table S1. Percentage of chemical elements detected by XPS on BTO and BTO-x

	O 1s (%)	C 1s (%)	Ti 2p (%)	Ba 3 (%)	N 1s (%)	S 2p (%)
BTO	41.95	34.30	13.23	9.56	0.95	
BTO-DA	25.41	63.56	4.73	2.37	3.92	
BTO-DAac	37.79	44.29	11.13	6.11	0.69	
BTO-DOPA	33.22	49.86	8.46	5.68	2.79	
BTO-niDA	27.58	61.40	5.34	3.18	2.51	
BTO-DAPy	34.79	47.67	9.08	5.65	2.80	
BTO-niDAsul	27.58	48.86	6.16	4.01	3.02	10.37
BTO-DAsul	28.27	49.11	5.95	4.63	0.76	11.29
BTO-PPy	40.97	35.89	13.14	9.11	0.90	

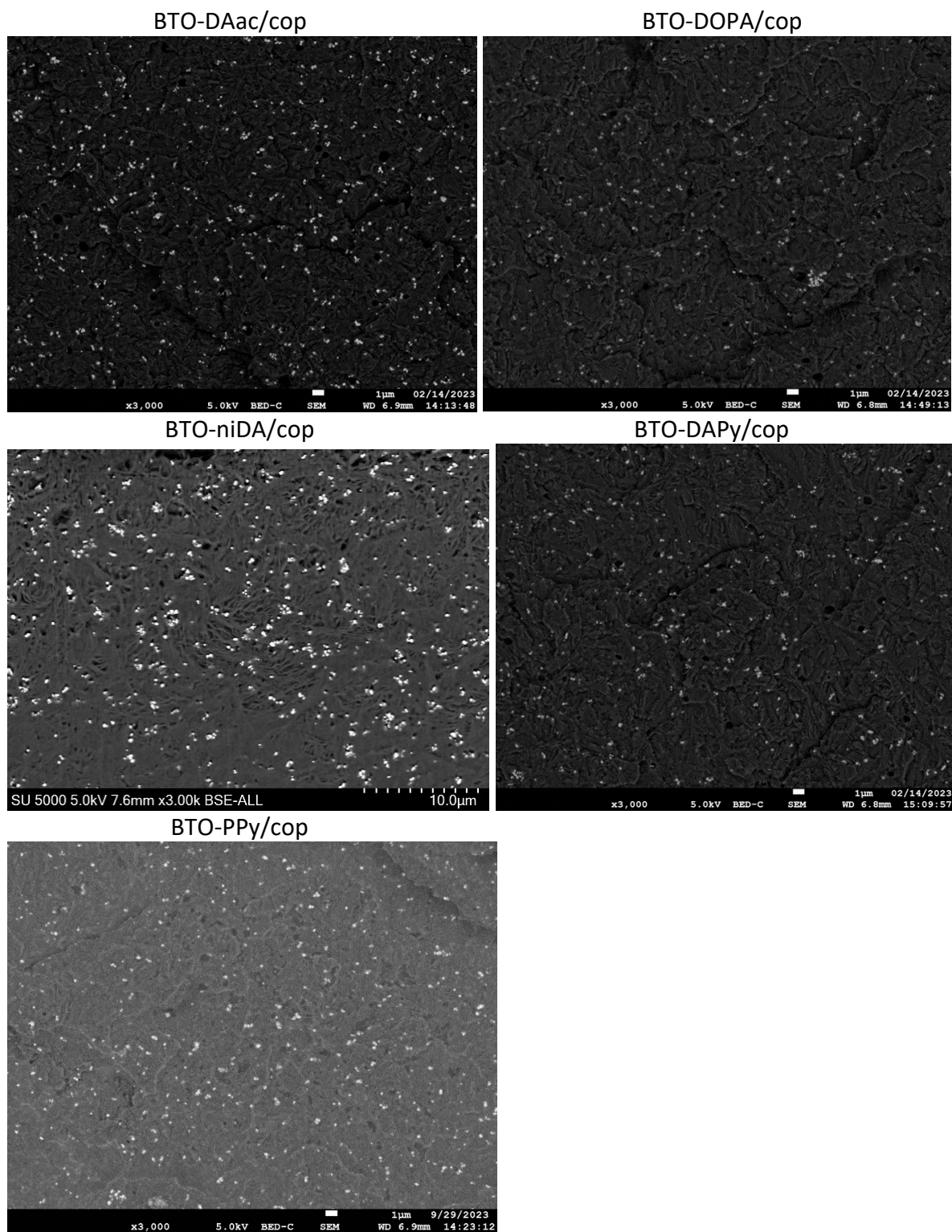
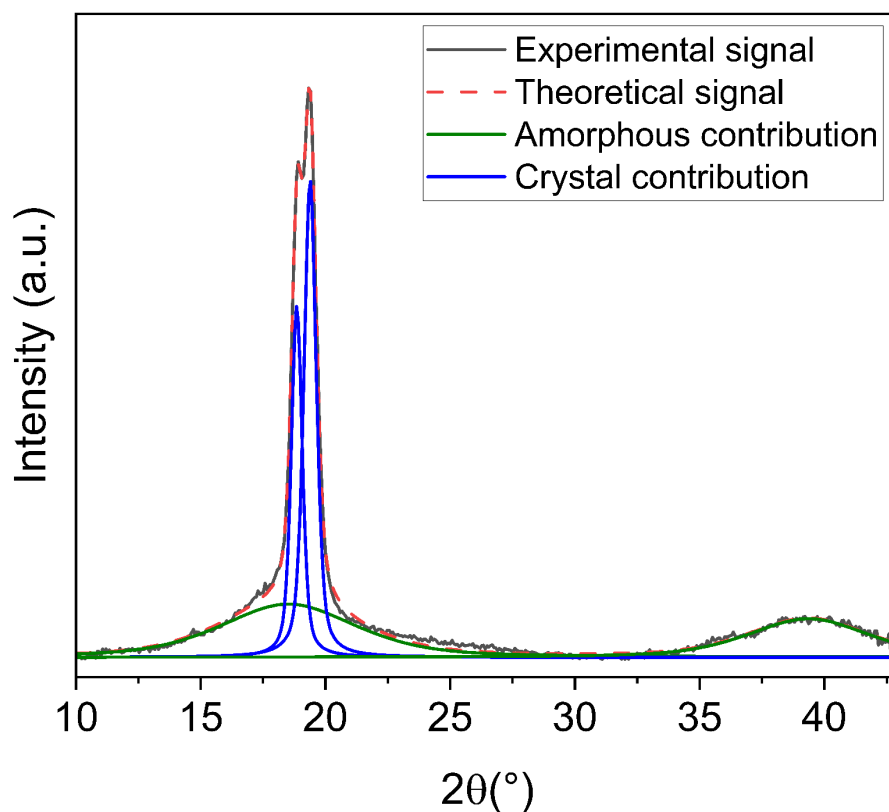
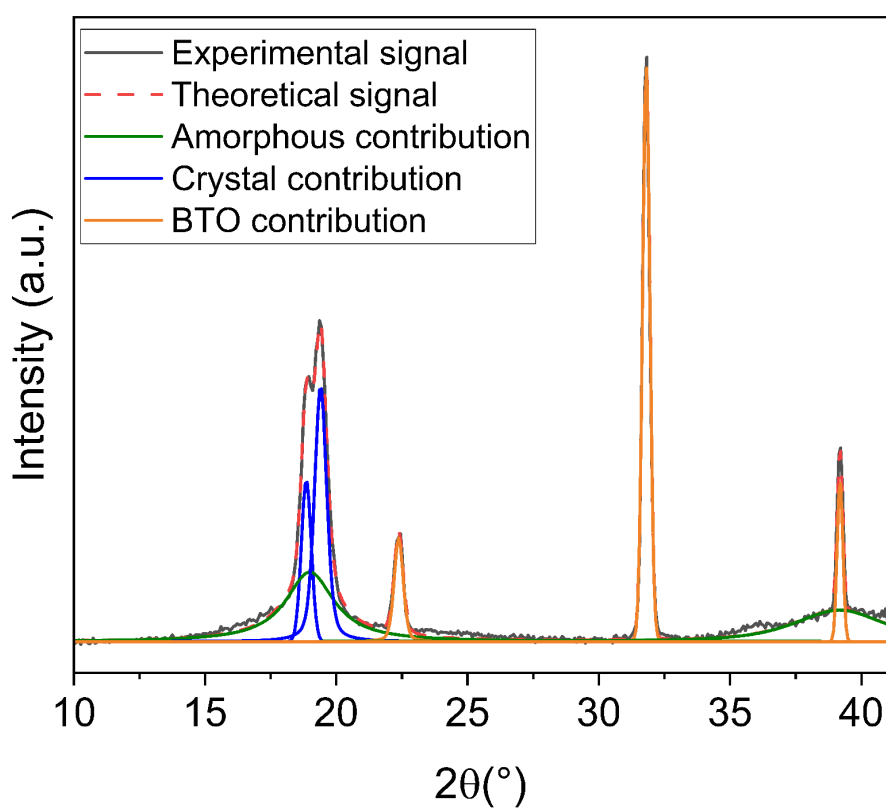


Figure S11. SEM images of BTO-x/cop

**Figure S12.** WAXS spectrum P(VDF-co-TrFE) 55-45**Figure S13.** WAXS spectrum BTO/cop

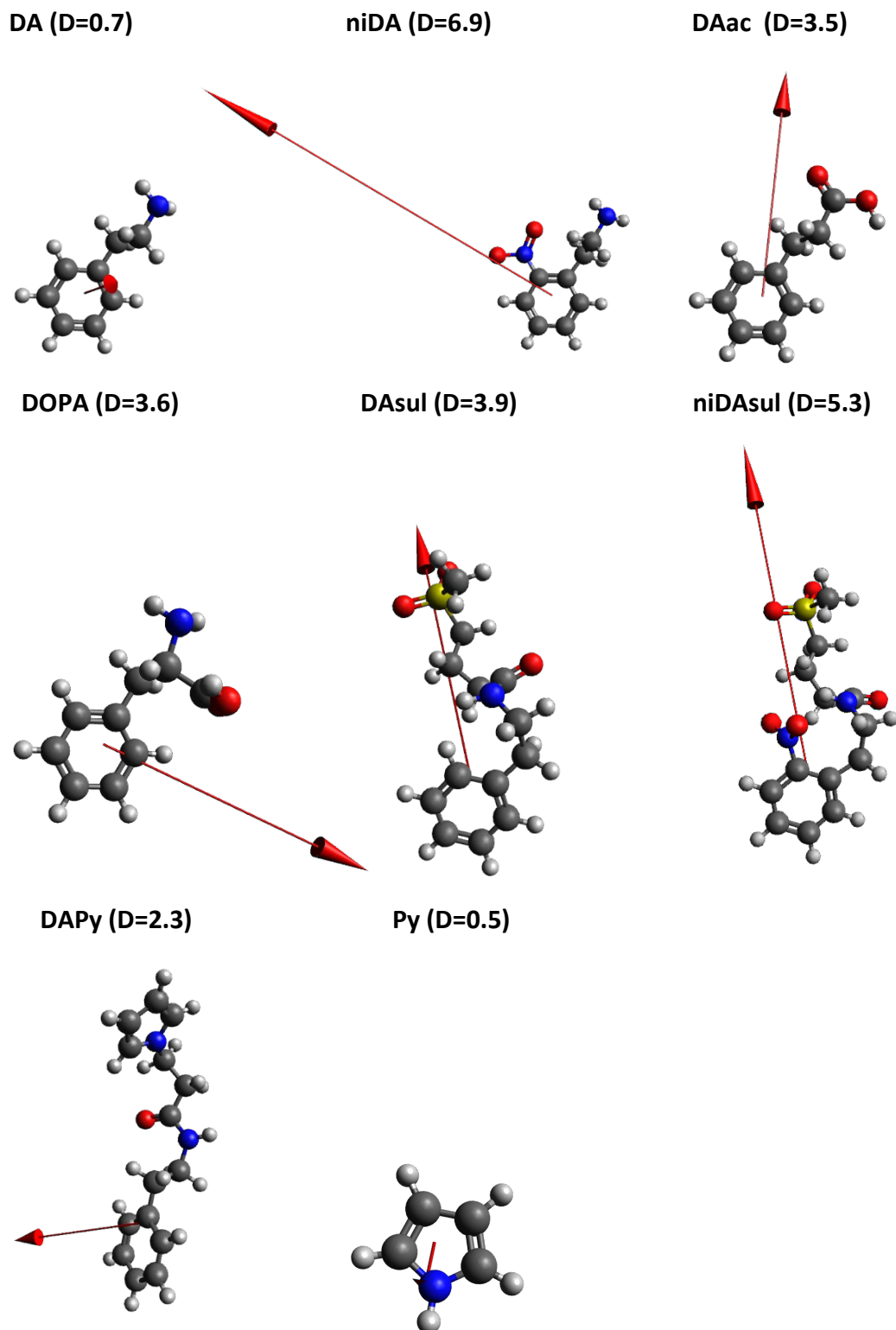


Figure S14. Dipole moment of the different coupling agents

Conclusions et perspectives

Cette étude avait pour objectif d'identifier les paramètres clés régissant les propriétés électroactives du P(VDF-co-TrFE). Le P(VDF-co-TrFE) a été choisi pour ses bonnes propriétés électroactives et sa capacité à cristalliser directement dans la phase polaire souhaitée.

Afin d'identifier les relations entre la structure cristalline et les propriétés piézoélectriques des copolymères P(VDF-co-TrFE), la phase cristalline du P(VDF-co-TrFE) 55/45 a été étudiée et comparée à celle du P(VDF-co-TrFE) 80/20. Il a été observé que le P(VDF-co-TrFE) 80/20 présentait une phase ferroélectrique et une phase ferroélectrique défectueuse, tandis que le P(VDF-co-TrFE) 55/45 présentait deux phases ferroélectriques défectueuses. Le P(VDF-co-TrFE) 55/45 affichait un coefficient piézoélectrique de -41 pC/N, largement supérieur à celui du P(VDF-co-TrFE) 80/20, qui était de -21 pC/N. Après étirage uniaxial, le P(VDF-co-TrFE) 55/45 présentait une structure cristalline similaire à celle du P(VDF-co-TrFE) 80/20 et un coefficient piézoélectrique réduit à -21 pC/N. Ces résultats ont montré qu'un coefficient piézoélectrique élevé était associé principalement à la présence de phases ferroélectriques défectueuses. La plus grande mobilité des chaînes dans cette phase ferroélectrique défectueuse, leur permettant de se polariser plus facilement sous l'application d'un champ électrique. De même, les propriétés mécaniques, ferroélectriques et diélectriques sont principalement influencées par la fraction de phases ferroélectriques, ferroélectriques défectueuses et ferroélectriques relaxeurs. Alors que la littérature se concentre principalement sur les copolymères P(VDF-co-TrFE) contenant entre 60% et 80% molaire de VDF, notre étude a révélé que les copolymères avec une teneur en VDF comprise entre 49% et 60% semblent beaucoup plus prometteurs en raison de la présence de leurs phases défectueuses. Ils présentent donc un fort potentiel d'utilisation comme matériaux polymères piézoélectriques.

La présence de cristaux secondaires dans la phase amorphe du P(VDF-co-TrFE) a également été confirmée. Ces cristaux secondaires, peuvent influencer les propriétés piézoélectriques du P(VDF-co-TrFE) et leur présence augmente avec le temps de recuit et la température de recuit. La fusion de ces cristaux secondaires a révélé la relaxation α_c du copolymère, qui est associée à la mobilité des chaînes à l'intérieur des cristaux primaires. Ce phénomène s'explique principalement par la proximité des cristaux secondaires avec les

lamelles cristallines primaires, restreignant la mobilité des chaînes de la phase amorphe à la périphérie des lamelles cristallines et empêchant ainsi la propagation de cette mobilité à l'intérieur du cristal. Cependant, en raison de la faible quantité de cristaux secondaires présents dans le matériau, ceux-ci ne peuvent pas être détectés par certaines techniques telles que le WAXS, rendant l'analyse de leur structure difficile.

La dernière partie de cette thèse s'est concentrée sur l'étude des composites BTO/P(VDF-co-TrFE) 55/45, en analysant l'effet de l'utilisation de différents agents de couplage, principalement à base de dérivés de dopamine, pour améliorer l'interface céramique/polymère. La dopamine est particulièrement intéressante en raison de son groupement catéchol, permettant des interactions fortes avec la surface du BTO. L'originalité de cette étude réside dans l'analyse comparative des agents de couplage ayant différentes structures chimiques, susceptibles d'induire des variations dans les propriétés électroactives finales du composite.

De manière générale, tous les agents de couplage utilisés améliorent l'interface céramique/polymère ainsi que les propriétés diélectriques et ferroélectriques. Cependant, les effets variaient en fonction du type d'agent de couplage. Les agents niDA (4-(2-aminoethyl)-5-nitrobenzene-1,2-diol) et niDAsul (*N*-(4,5-dihydroxy-2-nitrophenethyl)-4-(methylsulfonyl)butanamide), possédant des groupements chimiques avec des moments dipolaires les plus élevés, ont apporté les améliorations les plus significatives de ces propriétés. En effet, ces groupements chimiques peuvent effectuer une rotation libre, pouvant influencer et faciliter l'alignement des dipôles voisins au sein de la matrice P(VDF-co-TrFE) ou des nanoparticules de BTO, renforçant ainsi davantage les propriétés des composites.

L'effet des agents de couplage sur les propriétés piézoélectriques du composite varie en fonction du type d'agent utilisé. Cependant, aucune corrélation n'a été observée entre ces variations et le moment dipolaire des agents de couplage. Ce résultat pourrait être expliqué par l'efficacité de l'interaction entre l'agent de couplage et la matrice P(VDF-co-TrFE). Des tests de traction sur les films composites pourraient être envisagés afin d'évaluer cette efficacité en observant les zones de fractures.

De plus, étant donné que le copolymère P(VDF-co-TrFE) 55/45 présente un coefficient piézoélectrique négatif tandis que les nanoparticules de BTO affichent un coefficient

piézoélectrique positif, une des perspectives serait de réaliser une étude approfondie de la polarisation antiparallèle des composites dans le but d'évaluer les propriétés piézoélectriques résultantes de la combinaison des deux constituants piézoélectriques. Cependant, les résultats du dernier chapitre ont révélé que l'application d'une polarisation parallèle sur le composite BTO/P(VDF-co-TrFE) 55/45, avec une teneur massique de 10% de BTO, entraînait un coefficient piézoélectrique d_{33} relativement faible pour les nanoparticules de BTO montrant la difficulté à polariser les céramiques lorsqu'elles sont incorporées dans une matrice polymère. Cette observation est principalement due à la grande différence de permittivité relative entre le polymère et la céramique. Lorsqu'un champ électrique est appliqué, il se concentre principalement dans le polymère, qui présente une permittivité relative plus faible, ce qui limite la polarisation du BTO. Une perspective consisterait à augmenter la permittivité relative du polymère en le dopant avec des charges conductrices, ce qui pourrait favoriser une meilleure polarisation des céramiques. Enfin, contrairement aux propriétés piézoélectriques qui nécessitent une polarisation antiparallèle, les propriétés pyroélectriques requièrent une polarisation parallèle pour additionner les effets du BTO et du P(VDF-co-TrFE). Ces composites, ayant déjà montré leur capacité à subir une telle polarisation, pourraient ouvrir la voie à de nouvelles applications pyroélectriques.

Résumé

Les dispositifs piézoélectriques sont constitués de matériaux capables de convertir une énergie mécanique en énergie électrique (effet piézoélectrique direct) ou une énergie électrique en énergie mécanique (effet piézoélectrique inverse). Ces matériaux peuvent se présenter sous forme de monocristaux, de céramiques ou de polymères. Au cours des dernières décennies, le poly(flurorure de vinylidène) ou PVDF a suscité un intérêt croissant en raison de ses excellentes propriétés mécaniques (flexibilité), ainsi que ses propriétés ferroélectriques et piézoélectriques remarquables, faisant de lui un candidat de choix pour une utilisation dans des capteurs et actionneurs.

Le PVDF est un polymère semi-cristallin polymorphe dont la phase la plus polaire est principalement obtenue par étirage mécanique ou par cristallisation en solution de la phase non polaire la plus stable. Pour éliminer cette étape de post-traitement, un co-monomère fluoré tel que le trifluoroéthylène (TrFE) peut être ajouté au monomère VDF durant la polymérisation, permettant ainsi d'obtenir directement la phase polaire du copolymère P(VDF-co-TrFE) et d'atteindre une réponse piézoélectrique plus élevée.

Un premier objectif de la thèse concerne l'étude des relations entre la structure et les propriétés physiques et notamment piézoélectriques de deux copolymères P(VDF-co-TrFE) présentant des ratios molaires VDF/TrFE de 80/20 et 55/45. Dans un premier temps, une analyse fine de la structure des copolymères a été menée. L'étude approfondie des phases cristallines a été réalisée par diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS) *in situ* lors d'une chauffe en température ou sous étirage et ex-situ pour différentes polarisations de films. La mobilité de la phase amorphe a été sondée par spectroscopie diélectrique dynamique. Et la présence de cristaux secondaires a été mise en évidence par calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

Dans un deuxième temps, la réponse piézoélectrique des films de copolymères a été mesurée par l'intermédiaire du coefficient piézoélectrique d_{33} . Une analyse approfondie de l'évolution du d_{33} en fonction du type de P(VDF-co-TrFE) et de différents paramètres de polarisation a été réalisée. Nos résultats montrent que le P(VDF-co-TrFE) 55/45 présente des propriétés piézoélectriques significativement supérieures à celles du P(VDF-co-TrFE) 80/20 en raison d'une fraction plus élevée de phases défectueuses.

Pour optimiser les propriétés piézoélectriques du P(VDF-co-TrFE), des particules électroactives de BTO (titanate de baryum) peuvent être incorporées à la matrice polymère, formant ainsi un composite flexible aux propriétés piézoélectriques améliorées. Cependant, les nanoparticules de BTO et la matrice P(VDF-co-TrFE) sont connues pour avoir peu d'affinité physico-chimique, ce qui peut entraîner la formation de cavité à l'interface et perturber les propriétés électroactives du composite. Pour améliorer l'interface céramique/polymère, des agents de couplage tels que des dérivés de dopamine peuvent être utilisés. Ces agents de couplage sont capables d'une part d'interagir fortement avec les céramiques BTO grâce à leurs fonctions catéchol et d'autre part de former des liaisons faibles avec la matrice P(VDF-co-TrFE).

Ainsi un second objectif de la thèse porte sur l'impact de différents types d'agents de couplage sur la structure et les propriétés électroactives des composites, ainsi que sur la comparaison de leur efficacité respective. Nos résultats montrent que l'utilisation d'agents de

couplage améliore la dispersion des particules de BTO, et que la polarité de ces agents peut significativement influencer les propriétés électroactives des composites.

Abstract

Piezoelectric devices are constituted of materials capable of converting mechanical energy into electrical energy (direct piezoelectric effect) or electrical energy into mechanical energy (inverse piezoelectric effect). These materials can be single crystals, ceramics, or polymers. Over the past decades, poly(vinylidene fluoride) or PVDF has garnered increasing interest due to its excellent mechanical properties (flexibility) and remarkable ferroelectric and piezoelectric properties, making it a prime candidate for use in sensors and actuators.

PVDF is a semi-crystalline polymorphic polymer, in which the most polar crystal phase is classically obtained by mechanical stretching or solution crystallization from the most stable non-polar phase. To avoid the post-processing step, a fluorinated co-monomer such as trifluoroethylene (TrFE) can be added to the VDF monomer during polymerization to synthesize the P(VDF-co-TrFE) copolymer and to obtain the direct formation of the polar crystal phase and to achieve a higher piezoelectric response.

A primary objective of this thesis is to study the relationships between the structure and the physical, mainly piezoelectric, properties of two P(VDF-co-TrFE) copolymers with VDF/TrFE molar ratios of 80/20 and 55/45. Initially, a detailed analysis of the copolymer structure was conducted. An in-depth study of the crystal phases was carried out using wide-angle X-ray scattering (WAXS) in-situ during heating or stretching and ex-situ for various poled film. The mobility of the amorphous phase was probed by dynamic dielectric spectroscopy. The presence of secondary crystals was evidenced by differential scanning calorimetry (DSC).

Subsequently, the piezoelectric response of the copolymer films was measured using the piezoelectric coefficient d_{33} . A thorough analysis of the evolution of d_{33} as a function of the P(VDF-co-TrFE) copolymers and for different poling parameters was conducted. Our results show that P(VDF-co-TrFE) 55/45 exhibits significantly higher piezoelectric properties compared to P(VDF-co-TrFE) 80/20 due to a higher fraction of defective ferroelectric phases.

To optimize the piezoelectric properties of P(VDF-co-TrFE), electroactive BTO (barium titanate) particles can be incorporated, forming a flexible composite with improved piezoelectric properties. However, BTO nanoparticles and the P(VDF-co-TrFE) matrix are known to have low physico-chemical affinity, which can lead to the formation of cavities at the interface and then disrupt the electroactive properties of the composite. To enhance the ceramic/polymer interface, coupling agents such as dopamine derivatives can be used. These agents can, from one side, strongly interact with BTO ceramics via their catechol functions and, from the other side, form weak bonds with the P(VDF-co-TrFE) matrix.

Thus, a secondary objective of this thesis focuses on the impact of different types of coupling agents on the structural and electroactive properties of the composites, as well as the comparison of their respective efficiencies. Our results demonstrate that the use of coupling agents improves the dispersion of BTO particles and that the polarity of these agents can significantly influence the electroactive properties of the composite.