



## Etude de copolymères piézoélectriques fluorés

M. GIRARDOT<sup>1\*</sup>, A. ADDAD<sup>1</sup>, J. F. TAHON<sup>1</sup>, A. FADEL<sup>2</sup>, J. LYSKAWA<sup>1</sup>, S. BARRAU<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Université de Lille, Unité Matériaux et Transformations, F-59000 Lille, France*

<sup>2</sup> *Université de Lille, Institut Michel-Eugène Chevreul, F-59000 Lille, France*

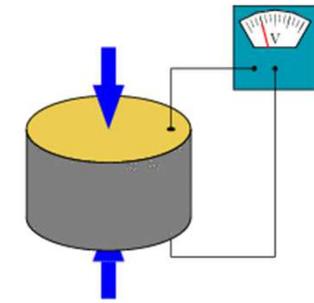
[melanie.girardot@univ-lille.fr](mailto:melanie.girardot@univ-lille.fr)

**49<sup>èmes</sup> Journées  
d'Etudes des Polymères  
(JEPOs 2022)**

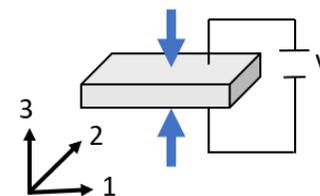
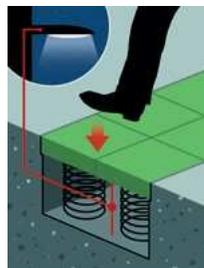
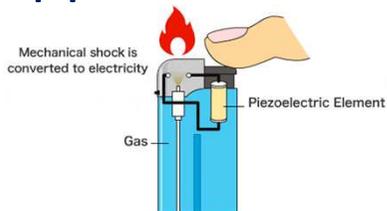
**Du 2 au 7 octobre 2022  
À Bussang (Vosges)**

# Les matériaux piézoélectriques

- Matériau piézoélectrique

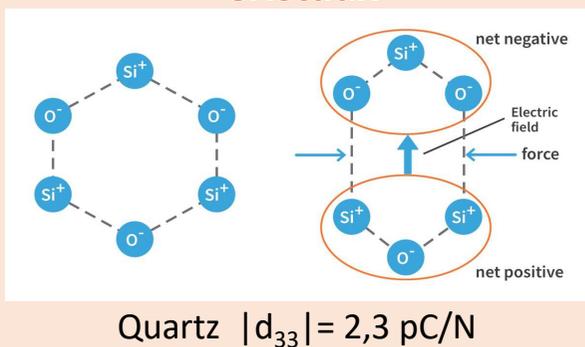


- Applications

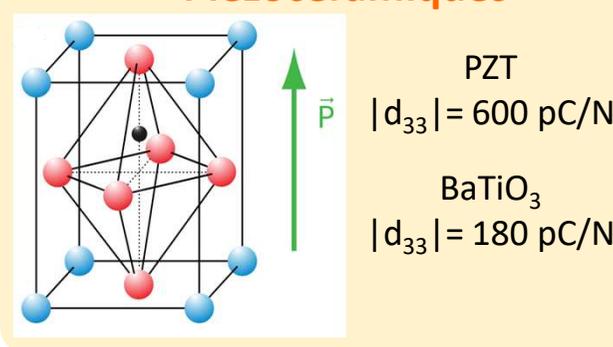


- Coefficient piézoélectrique :  $d_{33} = \left( \frac{\delta P_3}{\delta \sigma_3} \right)$

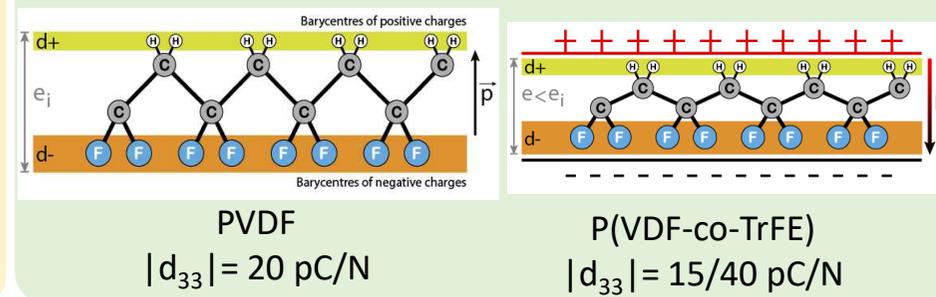
## Cristaux



## Piézocéramiques



## Piézopolymères



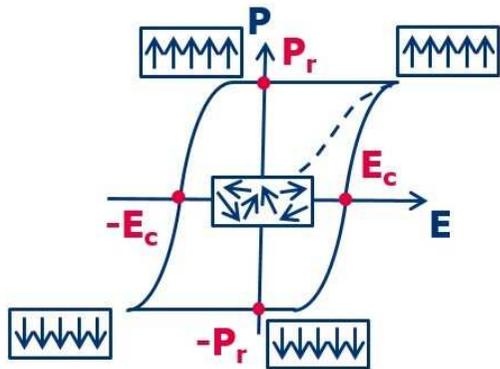
# Les polymères fluorés piézoélectriques

- Matériaux ferroélectriques sous classe des matériaux piézoélectriques

Comportement de type hystérésis

Matériaux ferroélectriques

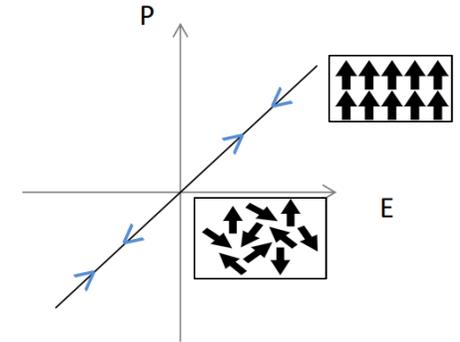
Température de Curie



Ferroélectrique



Paraélectrique



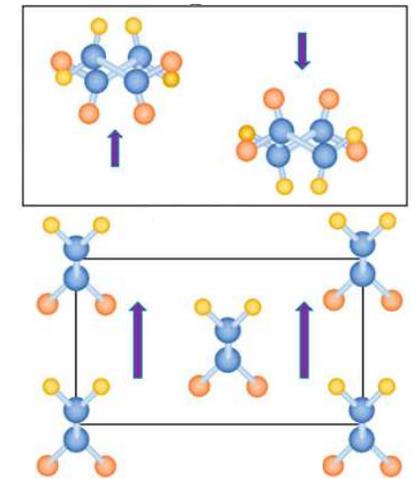
- Polymères fluorés : meilleurs propriétés piézoélectriques

PVDF

Polymorphe

Phase  $\alpha$  : la plus stable et apolaire

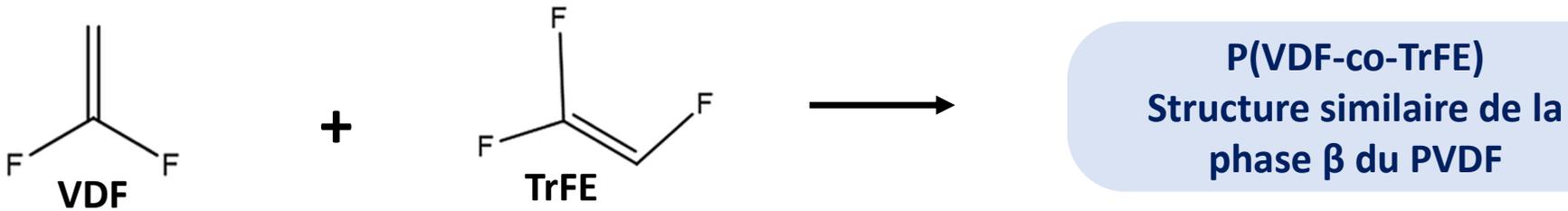
Phase  $\beta$  : la plus polaire



[1] Thèse Juliette DEFEBVIN, 2015  
[2] T. Soulestin, V. Ladmiral, F. Domingues, D. Santos and B. Améduri, Prog. Polym. Sci., 2017, 72, 16–60.  
[3] campus.mines-douai.fr

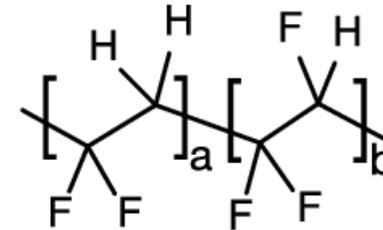
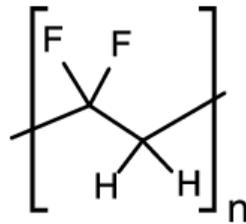
# Etude comparatif des différents polymères piézoélectriques

- P(VDF-co-TrFE)



- Matériaux :

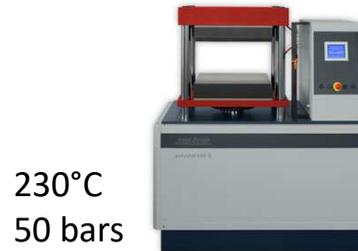
PVDF
P(VDF-co-TrFE) 80-20
P(VDF-co-TrFE) 55-45



- Elaboration d'un film : **Granulés**



→ **Thermocompressés**



→ **Films**

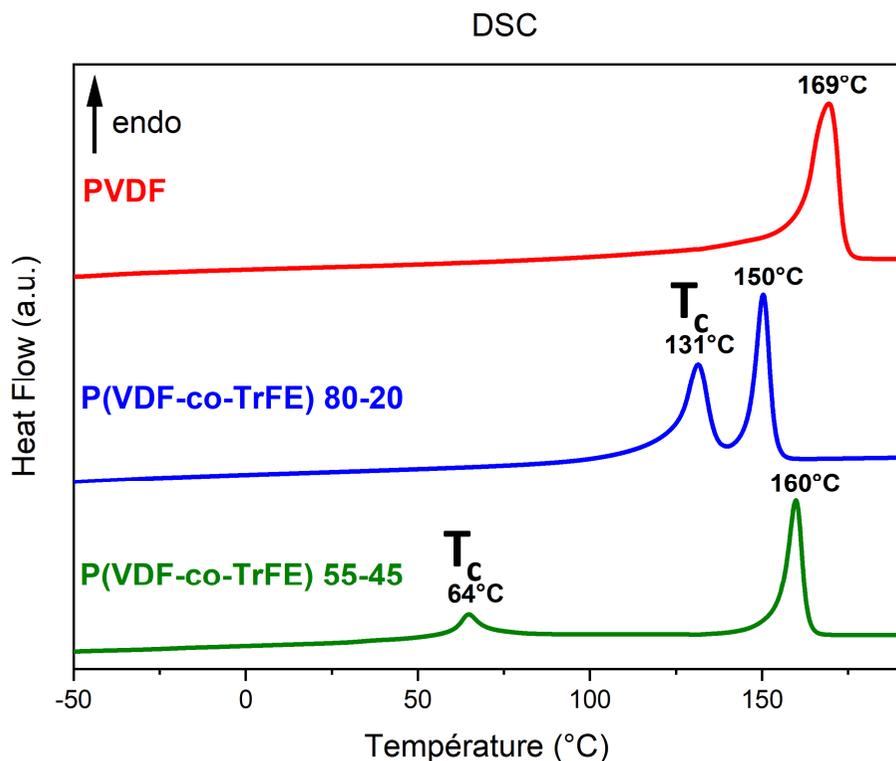


200 μm d'épaisseur  
12 x12 cm<sup>2</sup>

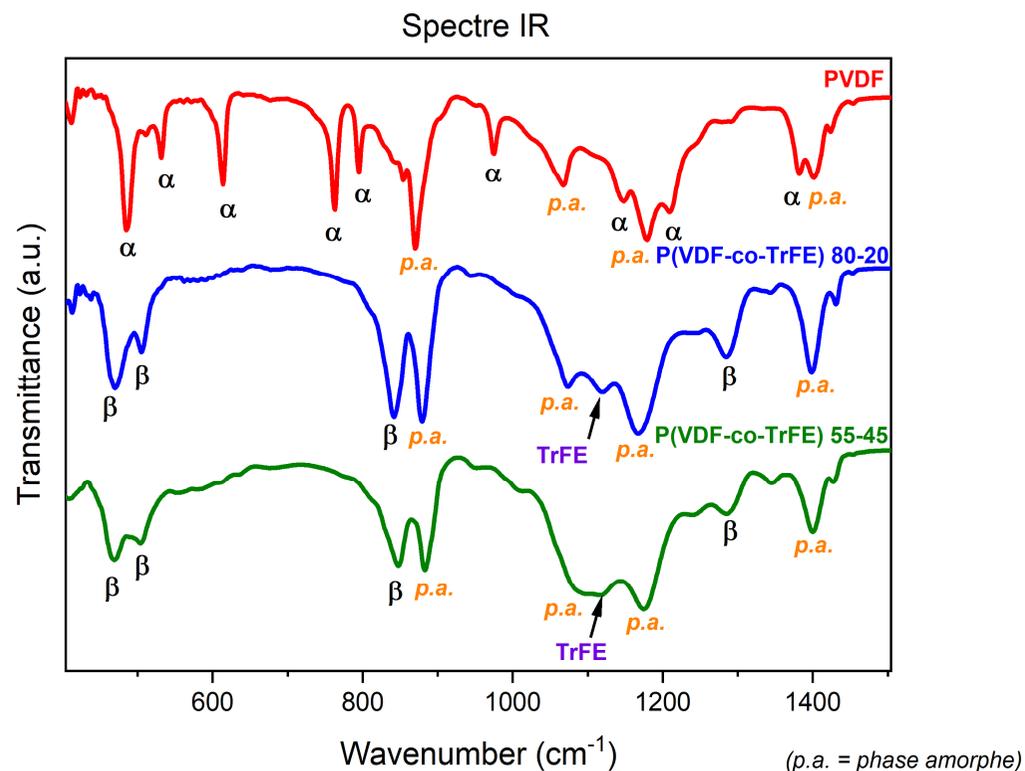
[1] Thèse Juliette DEFEBVIN, 2015  
 [2] T. Soulestin, V. Ladmiraal, F. Domingues, D. Santos and B. Améduri, Prog. Polym. Sci., 2017, 72, 16–60.  
 [3] campus.mines-douai.fr  
 [4] <https://www.maxicours.com/se/cours/les-nanotubes-de-carbone/>

# Structure cristalline

Température ambiante



$T_c$  modulable en fonction du pourcentage de TrFE

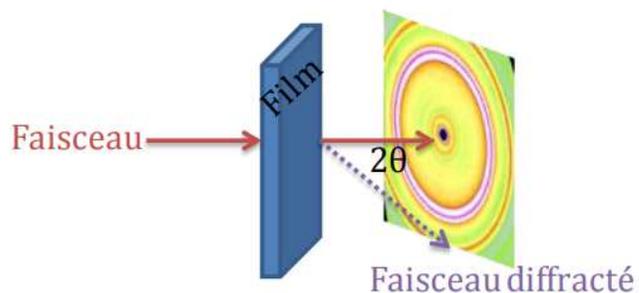


PVDF en phase  $\alpha$  et P(VDF-co-TrFE) 80-20 et P(VDF-co-TrFE) 55-45 en phase  $\beta$

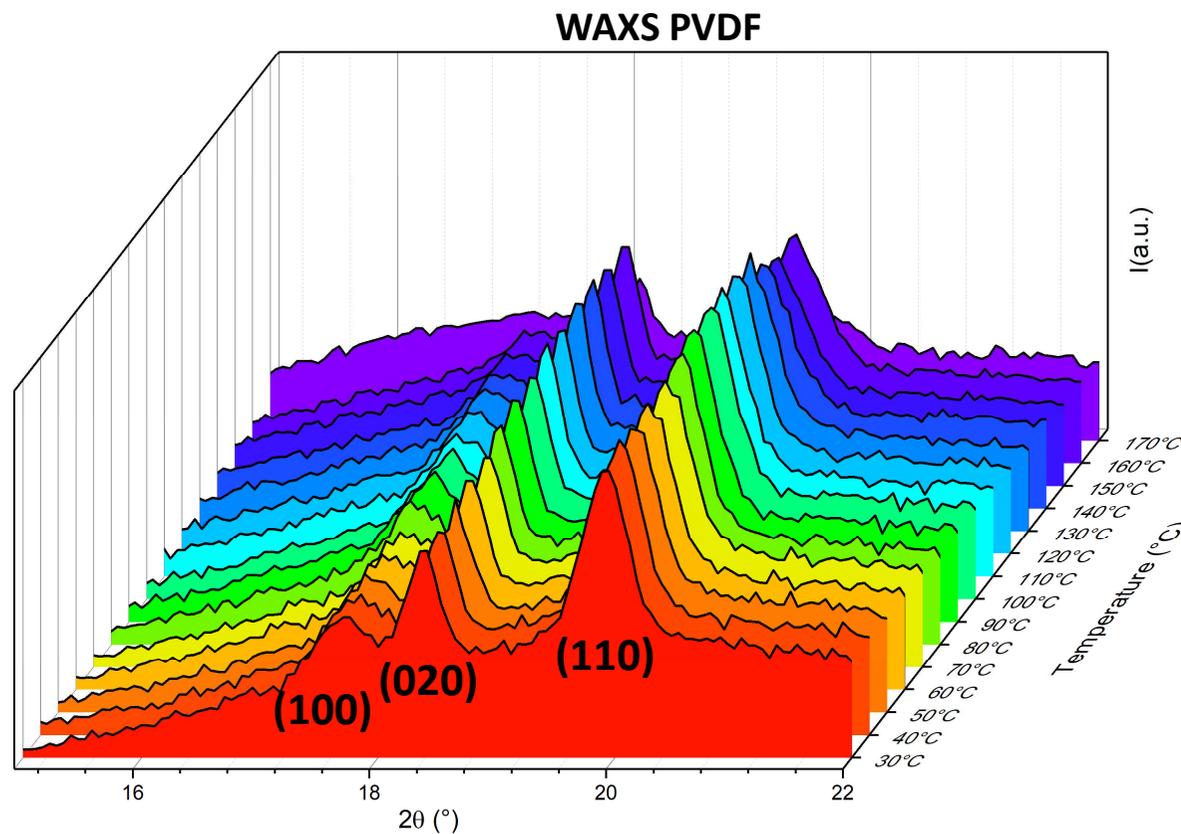
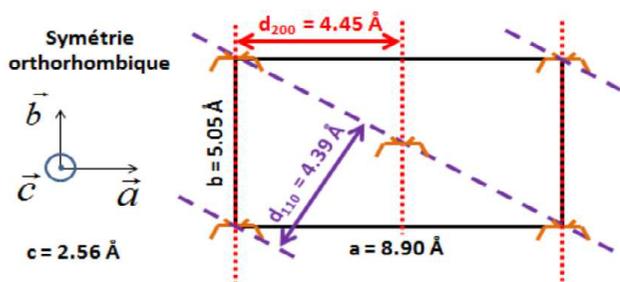
# Structure cristalline

En température

Principe de la diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS)



Loi de Bragg :  $2d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda$



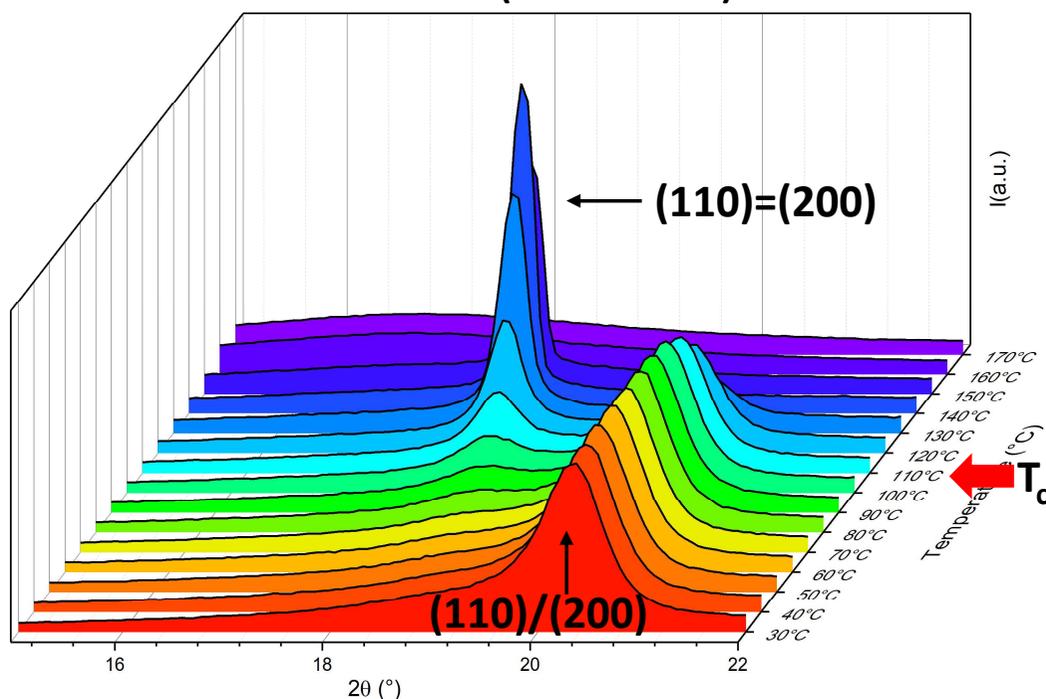
PVDF en phase  $\alpha$  : phase apolaire  
Symétrie monoclinique

# Structure cristalline

## En température

Monoclinique :  $a \neq b \neq c$   $\alpha = \gamma = 90^\circ$   $\beta > 90^\circ$   
 Orthorhombique :  $a \neq b \neq c$   $\alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$   
 Hexagonale :  $a = b \neq c$   $\alpha = \beta = 90^\circ$   $\gamma = 120^\circ$

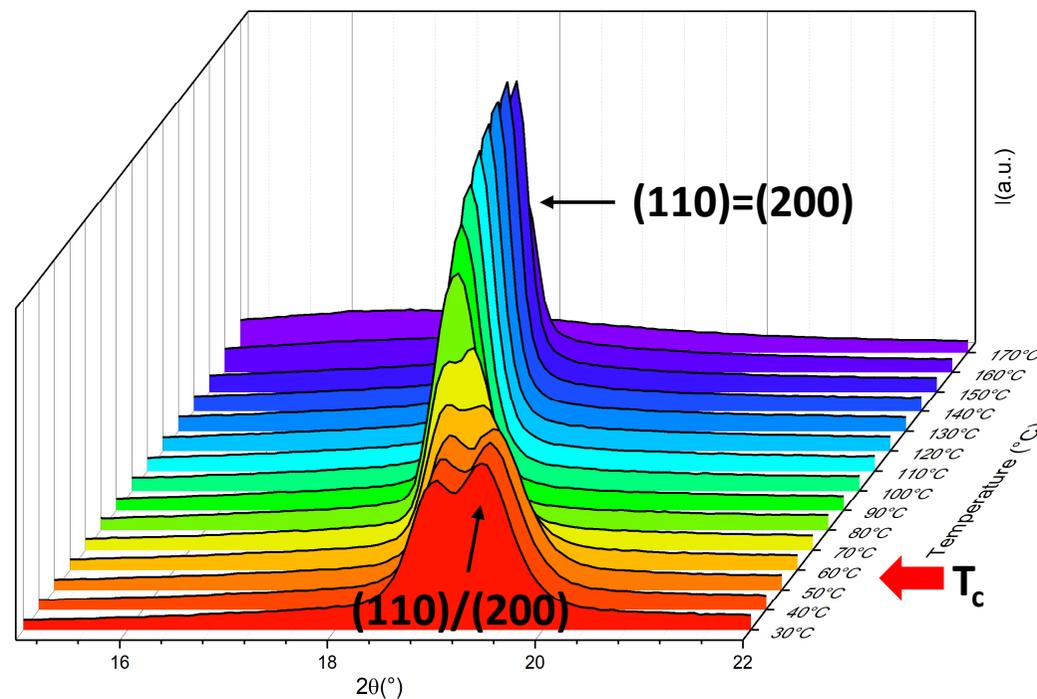
WAXS P(VDF-co-TrFE) 80-20



Phase ferroélectrique  
Symétrie orthorhombique

Phase paraélectrique  
Symétrie hexagonale

WAXS P(VDF-co-TrFE) 55-45



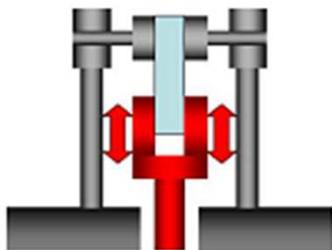
Phase ferroélectrique  
Symétrie monoclinique

Phase paraélectrique  
Symétrie hexagonale

# Relaxations

## En température

### Principe de la spectroscopie mécanique dynamique



Tension

Déformation sinusoïdale :  $\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t)$



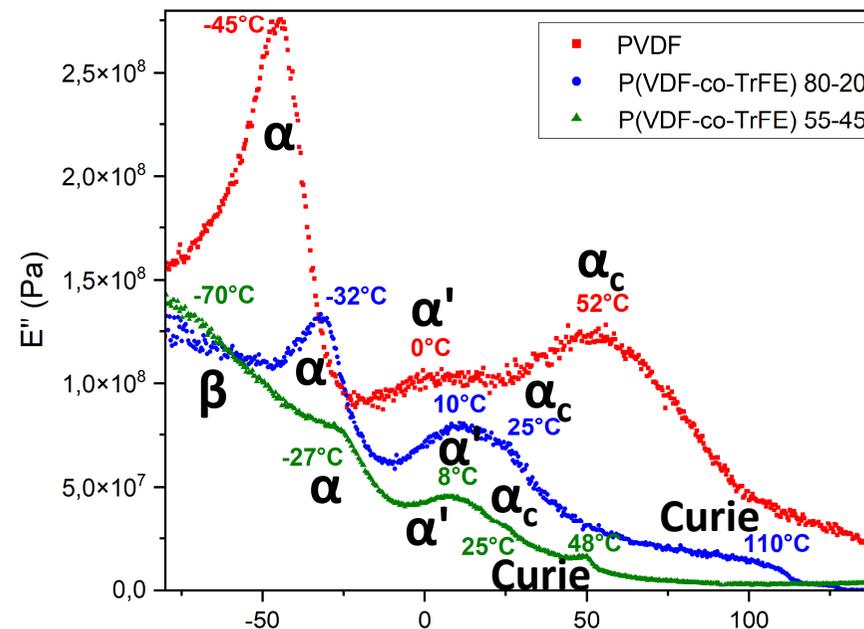
Contrainte résultante :  $\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta)$

### 2 paramètres dynamique

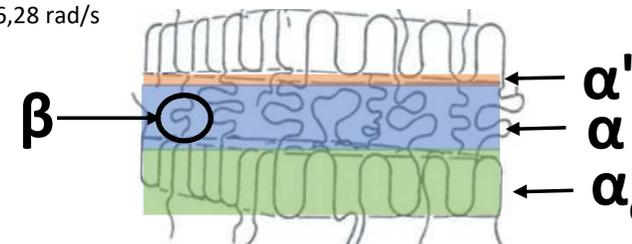
**E'** module de conservation

**E''** module de perte

### Spectroscopie mécanique dynamique



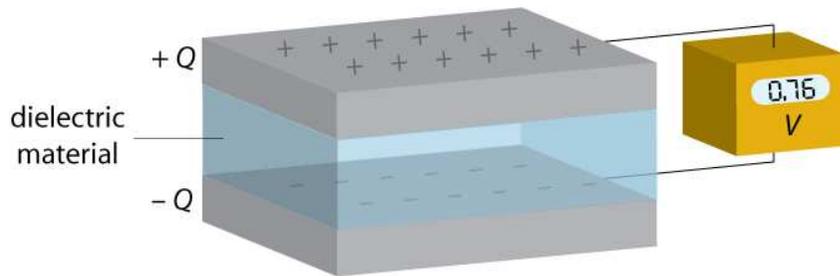
Strain = 0,05 %  
Ramp rate = 2°C/min  
Frequency = 6,28 rad/s



# Relaxations

En température

Principe de la spectroscopie diélectrique dynamique



Tension sinusoïdale :  $U^*(\omega) = U_0 \exp(i\omega t)$



Réponse diélectrique :  $I^*(\omega) = I_0 \exp(i\omega t + \delta)$

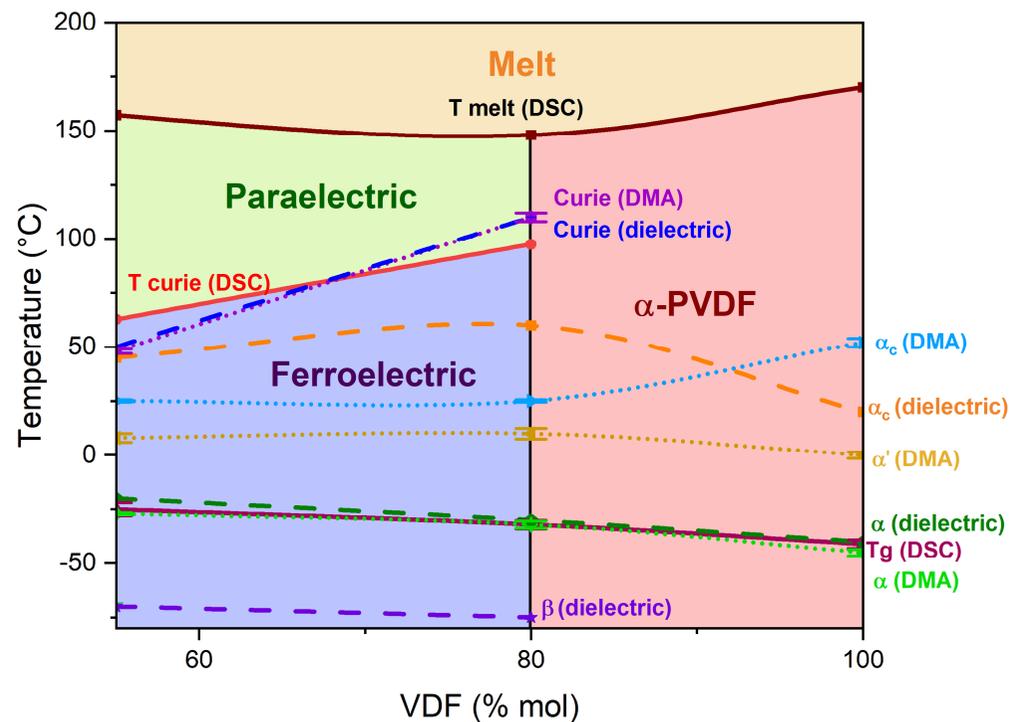
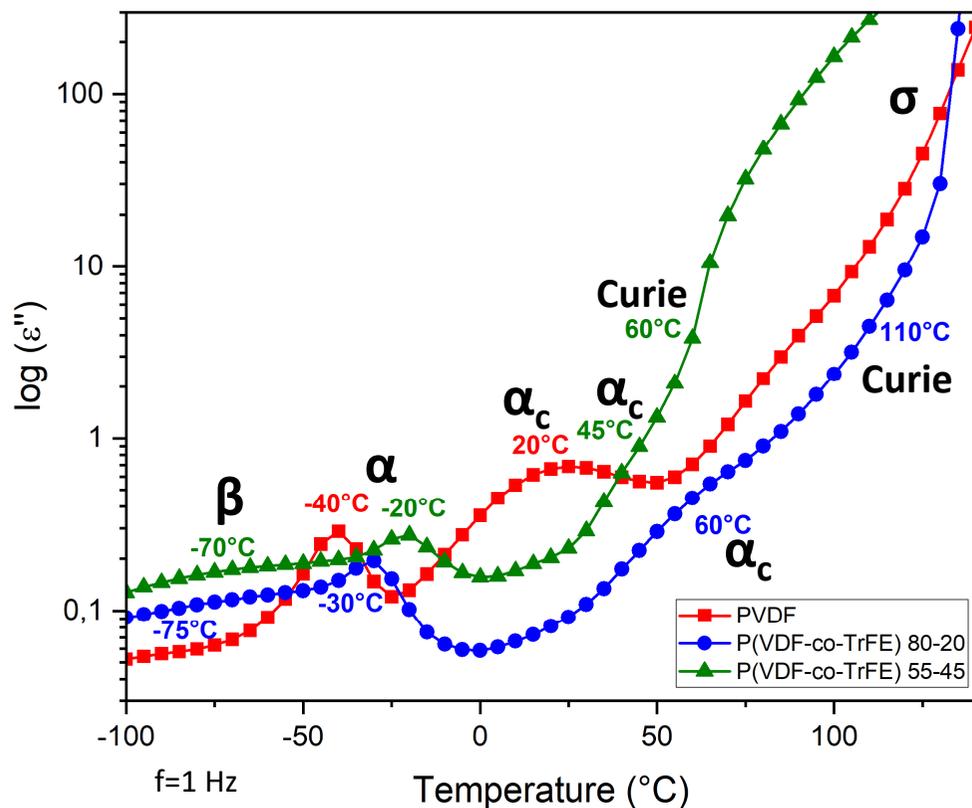
La permittivité  
 $\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega)$

$\epsilon'$  permittivité réelle

$\epsilon''$  facteur de perte

# Relaxations

## En température

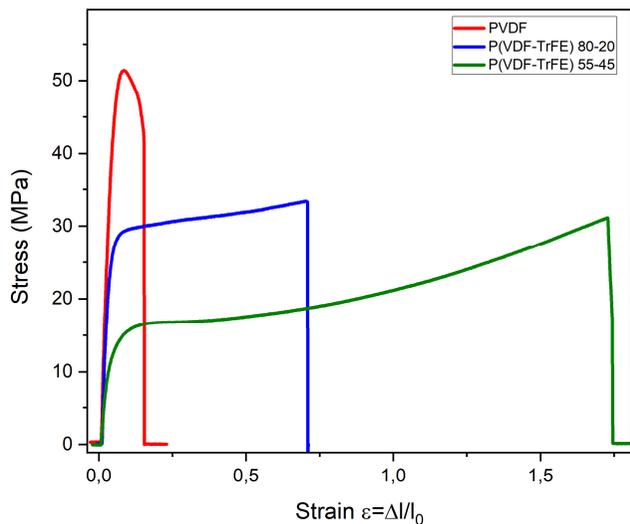


Présence de différentes relaxations à travers des analyses de spectroscopie mécanique dynamique et spectroscopie diélectrique dynamique

# Propriétés physiques

Température ambiante

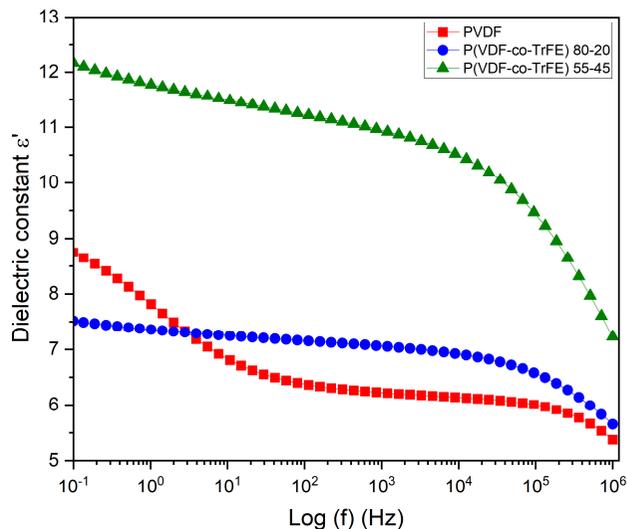
Analyse mécanique



14,1 mm/s in tension

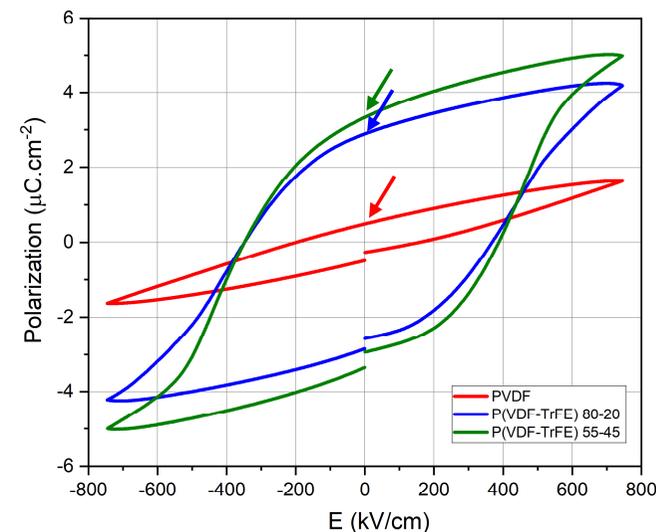
**Plus grande déformation pour le P(VDF-co-TrFE) 55-45**

Constante diélectrique



**Constante diélectrique élevée pour le P(VDF-co-TrFE) 55-45**

Analyse ferroélectrique



**Meilleures propriétés ferroélectriques pour le P(VDF-co-TrFE) 55-45**

## Mesures piézoélectriques

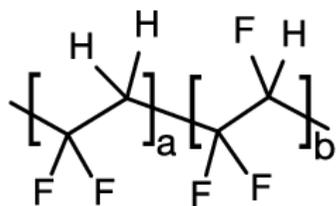
Polarisation pendant 20 minutes à 35 mV/m

Matériaux	PVDF	P(VDF-co-TrFE) 80-20	P(VDF-co-TrFE) 55-45
$ d_{33} $ (pC/N)	0	12	20

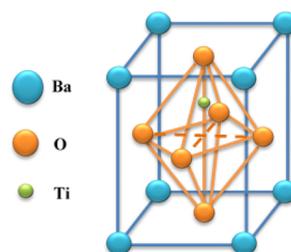
## Conclusions

- Les copolymères P(VDF-co-TrFE) présentent différentes phases cristallines en fonction de la température et du rapport molaire VDF/TrFE
- Observation de différentes relaxations à travers des analyses de DMA et SDD
- Grand intérêt du P(VDF-co-TrFE) 55-45 pour ses propriétés physiques

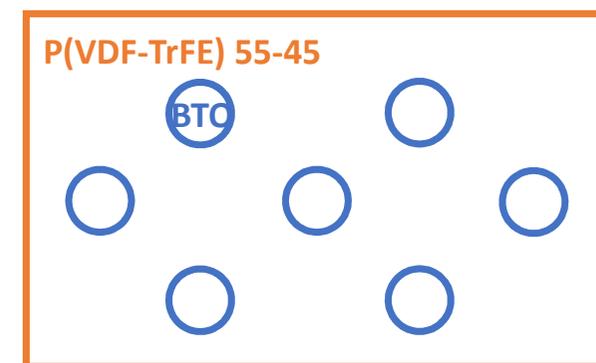
## Perspectives



**P(VDF-co-TrFE) 55-45**  
 $|d_{33}| = 20 \text{ pC/N}$



**BTO**  
 $|d_{33}| = 180 \text{ pC/N}$



**Composite piézoélectrique**  
Matériau flexible avec un  
coefficient piézoélectrique élevé



**Merci pour votre attention !**