

Étude paramétrique des propriétés électroactives du P(VDF-TrFE-CFE) plastifié

Colin LESENNE^a, Jean-Fabien CAPSAL^a

^aLGEF (Laboratoire de Génie Électrique et Ferroélectricité), EA682, INSA Lyon, 69100 Villeurbanne, France

RESUMÉ – Au sein du projet européen Live-Mirror, développant un système d'optique active pour télescopes, le développement d'une encre à base de P(VDF-TrFE-CFE) plastifié a déjà prouvé son intérêt pour la fabrication additive d'un réseau d'actionneurs multicouches. L'étude des propriétés thermiques, mécaniques et diélectriques de terpolymères de différentes compositions a permis de déterminer qu'une base VDF:TrFE de 60:40 confère une température de Curie adaptable et une matrice souple pour l'électrostriction. L'analyse structurale a démontré l'importance du CFE dans la rétention du plastifiant, inégale d'une matrice à l'autre, notamment grâce aux liaisons halogènes. Tout en conservant des propriétés diélectriques intéressantes, la sélection d'un grade optimisé permettra d'obtenir de fortes déformations sous faible champ électrique ($< 20 \text{ V}/\mu\text{m}$), et sera employé pour l'impression 4D d'actionneurs.

Mots-clés — *P(VDF-TrFE-CFE), électrostriction, plastifiant, impression 4D, FTIR, Broadband Dielectric Spectroscopy*

1. INTRODUCTION

L'approche adoptée par Live-Mirror, une collaboration regroupant de multiples acteurs de la recherche, consiste à établir un processus de fabrication additive d'une structure multicouche à base de polymère électroactif (EAP) capable de courber localement un miroir de télescope [1]. Les actionneurs électromagnétiques ou à base de céramiques piézoélectriques étant coûteuses et lourdes, l'étude de dérivés du PVDF (polyfluorure de vinyldiène), initialement piézoélectrique, est entreprise. Alors que l'ajout de trifluoroéthylène (TrFE) permet l'obtention d'un P(VDF-TrFE) au comportement ferroélectrique nécessitant une pré-polarisation, l'incorporation d'un troisième monomère, tel que le chlorotrifluoroéthylène (CTFE) [2] ou le chlorofluoroéthylène (CFE) [3], a démontré des changements de conformation en un relaxeur-ferroélectrique à hystérésis minimisée. Avec leur forte permittivité (ϵ_r) par rapport à celle du vide (ϵ_0), il a été montré que l'électrostriction intrinsèque sous faible champ électrique E (inférieur au champ de saturation E_{sat}) est principalement induite par les forces de Maxwell [4] selon l'équation (1). Afin de la maximiser, il apparaît nécessaire de combiner une forte permittivité ainsi qu'un faible module de Young (Y). L'influence de nombreux facteurs (polymérisation, composition, cristallinité) sur ses propriétés électrostrictives a déjà fait l'objet de nombreuses études et a permis de déterminer certaines compositions idéales pour le stockage d'énergie [5] ou l'électrostriction [6]. Cependant, l'apport énergétique nécessaire pour de grandes déformations étant élevé ($> 100 \text{ V}/\mu\text{m}$), des alternatives en post-traitement ont été étudiées.

$$S_{33, E \ll E(sat)} = S_{Maxwell} = \epsilon_0 \times \epsilon_r \times E^2 / Y \quad (1)$$

Récemment, Capsal et al. ont rapporté des améliorations majeures dans leur réponse électromécanique grâce à l'incorporation de plastifiants [7]. L'influence de la composition du terpolymère sur l'impact du plastifiant n'a cependant été étudiée qu'à travers quelques teneurs en CFE et CTFE [8], observant que la présence du termonomère déclenchait à la fois un gain de souplesse supplémentaire (et la perte de cristallinité) et une démultiplication de la permittivité à basse fréquence. Toutefois, si les terpolymères à base de CTFE sont effectivement moins chers et davantage disponibles dans le commerce, leur contraste non-négligeable avec le CFE en termes de constitution moléculaire et de moment dipolaire (2.1 pour le CFE [9] contre 0.64 pour le CTFE [10]) suppose des résultats potentiellement inégaux au niveau diélectrique et mécanique. Par conséquent, l'objectif de cette étude est d'analyser différents terpolymères à base de CFE, de teneurs en VDF, TrFE et CFE variables, afin de valider ou de renouveler notre vision de l'impact du plastifiant sur les performances électromécaniques. L'empilement successif (impression 3D) par écriture directe à l'encre (Direct Ink Writing, DIW) de couches de terpolymères plastifiés et optimisés, intercalées d'électrodes, permettra à terme un actionnement basse fréquence modulable (4D) pour les miroirs primaires de télescopes.

2. MATÉRIAUX ET MÉTHODES

2.1. Matériaux

Les poudres de Poly(vinyldiène-trifluoroéthylène-chlorofluoroéthylène), P(VDF-TrFE-CFE) de différentes compositions, sont fournies par Piezotech (Arkema, France). Ils seront nommés à l'aide de leur taux de VDF et CFE, par exemple le T(79:13) aura environ 79% de VDF et 13% de CFE. Ils ont été synthétisés par polymérisation en suspension [11] et leur composition a été déterminée par spectroscopie ^{19}F RMN. Le Methyl-ethyl-ketone (MEK, AnalaR NORMAPUR® Reag. Ph.Eur., ACS, 100.0%) est fourni par VWR Chemicals, et le Cyclopentanone ($>99\%$) par Carl-Roth®. Le plastifiant Di-*n*-octyl phthalate (DNOP, $\geq 98\%$, GC) est fourni par Sigma-Aldrich, et les filtres en PVDF Durapore® $5\mu\text{m}$ par Merck.

2.2. Méthodes

Chaque terpolymère a été dissous dans un mélange MEK:Cyclopentanone de ratio 60:40 avec une fraction massique polymère-solvant de 16 % en poids, suivi de l'ajout de 10 % en poids (par rapport à la teneur en terpolymère) de plastifiant (DNOP). Une fois formulée, une étape de filtrage à travers une membrane PVDF de $5\mu\text{m}$ a permis d'éliminer tout gel résiduel

provenant de la polymérisation in-situ, améliorant ainsi la résistance au claquage des films [24].

3. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

3.1. Analyse thermique (DSC)

Les télescopes terrestres étant généralement placés en altitude pour s'affranchir des perturbations atmosphériques (seeing), la gamme de température envisagée peut être considérée comme partant de l'ambiante à 0°C. L'intégrité de la structure requiert donc une analyse thermique des polymères, ici menée à l'aide d'une *DSC 131 EVO* de *Seteram Instrumentation*. Comme anticipé par le rapport CFE/TrFE, la température de fusion (T_f) diminue de 130,4 °C pour le T(62:7), à 113,4 °C pour le T(52:13), et finalement 102,7 °C pour le T(79:13) (Figure 2). A l'inverse des terpolymères à base de CTFE, la détermination des températures de Curie en fonction de la teneur en CFE est encore floue. Pour des ratios VDF/TrFE similaires, l'augmentation du taux de CFE est responsable de la décohésion du cristal et d'une baisse de l'énergie nécessaire à la transition ferroélectrique/paraélectrique. Cependant, pour des ratios différents et un même taux de CFE, les T_c diffèrent grandement. Le T(79:8) voit en effet sa température de transition de Curie se rapprocher de sa fusion avec une T_c à 81 °C, tandis que le T(61:8), du fait de son fort taux de TrFE augmentant la mobilité de chaîne, s'abaisse à 41 °C. Afin de répondre aux exigences de l'application, un terpolymère de composition intermédiaire entre le T(54:9), de T_c à 24.5 °C, et le T(52:13), de T_c à -3.4 °C, apparaîtrait alors idéal.

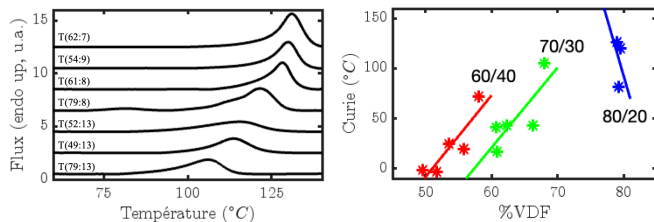


Figure 1 : Thermogrammes DSC des poudres de terpolymères et évolution des températures de Curie des différents ratios VDF:TrFE avec %VDF.

3.2. Analyse mécanique (traction)

Pour une permittivité similaire, alors que les terpolymères rigides fourniront la plus grande force de blocage, une déformation limitée empêchera l'obtention de grands déplacements. Afin de concéder un compromis entre électrostriction et force de blocage, il est nécessaire d'étudier l'influence du plastifiant sur les propriétés mécaniques. Très peu d'études ont rapporté les propriétés mécaniques du P(VDF-TrFE-CTFE). Une mesure en fréquence, de 100 mHz à 10 Hz, a pu être conduite grâce à un module de traction *NewPort* relié au logiciel d'acquisition *LabView*, illustré sur la Figure 2. Contrairement à ce qui est souvent affirmé pour le P(VDF-TrFE-CTFE) [12], la diminution du module d'Young d'un P(VDF-TrFE-CTFE) n'est pas uniquement expliquée par l'augmentation en termonomère, même si ce dernier est effectivement responsable de la décohésion de la phase cristalline. En effet, alors que le T(79:13) présente une teneur élevée en CFE, il apparaît comme l'un des matériaux les plus résistants testés ici

avec $Y_{100mHz} = 345$ MPa. Cela s'explique par la différence de composition microscopique des termonomères associée à leurs rayons de van der Waals (vdW) respectifs, avec ici le TrFE comme unité la plus volumineuse et déterminante. De plus, contrairement aux autres terpolymères, l'introduction de DNOP le rigidifie. Ceci est confirmé dans la section suivante où la mobilité supplémentaire de la chaîne donnée à la chaîne carbonée diminue l'énergie d'activation de la cristallisation. Quant aux autres terpolymères, le gain de souplesse apparaît légèrement plus marqué pour les fortes teneurs en TrFE du fait de leur mobilité importante. Il est pertinent de mentionner que si la souplesse du T(62:7) sature à 100 MPa quelle que soit la quantité de DNOP ajoutée, le T(52:13) atteint un module de Young de 17 MPa pour une concentration en DNOP de 20 wt.%. Bien que son champ de claquage subira une nette diminution [13], il pourrait trouver des applications dans des dispositifs ultra-souples sous faible sollicitation électrique.

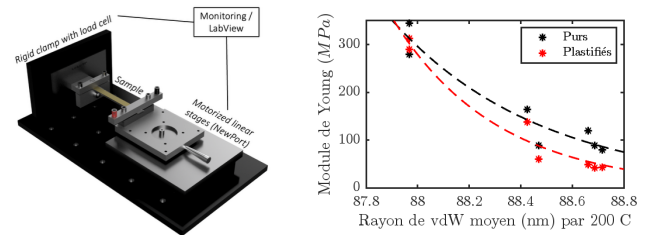


Figure 2 : Illustration du banc d'essai et évolution des propriétés mécaniques, $Y = f(\text{vdW})$, des terpolymères purs et plastifiés.

3.3. Analyse structurale (FTIR)

L'analyse sous FTIR des terpolymères plastifiés, conduite en ATR sur un *Nicolet iS50* de chez *ThermoFischer*, a permis de mettre en évidence plusieurs phénomènes structuraux. Tout d'abord, le T(62:7) présente l'absorbance la plus élevée (0.112) pour les configurations all-trans de par sa faible teneur en CFE, par opposition aux T(79:13) ($A = 0.067$) et T(52:13) ($A = 0.068$). La faible teneur en TrFE des T(79:8) et T(79:13) est identifiée par leur faible absorbance à 1091 cm^{-1} , correspondant à la phase β , et leur phase α proéminente à 604 – 615 cm^{-1} [14].

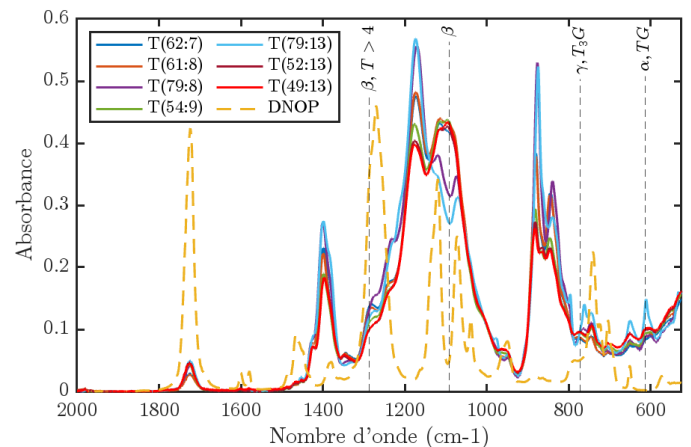


Figure 3 : FTIR des terpolymères plastifiés entre 525 – 2000 cm^{-1} .

L'influence du DNOP sur les conformations reste cependant limitée, car la reconstitution des spectres plastifiés, à partir de la

loi de Beer-Lambert, dévoile un chevauchement global précis témoignant d'une forte miscibilité. Sur la Figure 4 est représenté une telle reconstitution pour le T(52:13), à partir de 90% du spectre du terpolymère pur et de 10% du spectre du DNOP. Cependant, un écart entre le spectre reconstitué et mesuré est toujours mesurable au niveau du signal caractéristique du C – O de l'ester du DNOP, à 1271 cm^{-1} . La réponse modérée du signal suppose que cette liaison interagit potentiellement avec une entité du terpolymère.

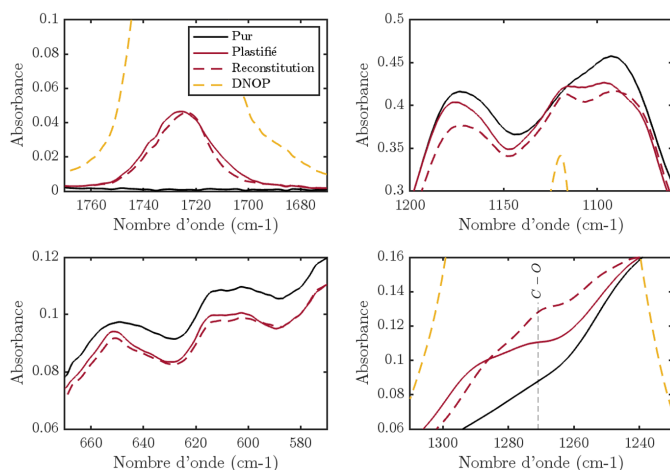


Figure 4 : Spectre infrarouge du T(52:13) pur, plastifié et reconstitué.

Afin d'y répondre, l'analyse de la rétention du DNOP peut également être quantifiée par FTIR. Un deuxième marqueur de l'ester est son pic net à 1723 cm^{-1} représentant l'étirement de ses groupements C = O. Après recuit et avant toute caractérisation, l'essuyage de la surface avec de l'éthanol élimine partiellement le DNOP non confiné, témoignant d'une teneur interne réduite en plastifiant par rapport à sa fraction initiale. La capacité de rétention de chaque terpolymère est approximée ici en utilisant la zone comprise entre $1650 - 1800\text{ cm}^{-1}$. Il est observé qu'un fort pourcentage de CFE favorise la teneur finale en DNOP, témoignant une accumulation du plastifiant aux interfaces cristallines – amorphes (Figure 3), et de l'importance du Cl dans cette interaction. La diminution du signal propre au C – O théorisée précédemment correspondrait alors à la participation de l'oxygène dans une liaison halogène avec le Cl, celle-ci étant limitée avec le fluor [15]. Les T(62:7) et T(52:13) ont ainsi été dopés avec 20 wt.% de DNOP et mis à recuire à 160 °C pendant 2 h, suivis d'une lente recristallisation d'environ 1 h.

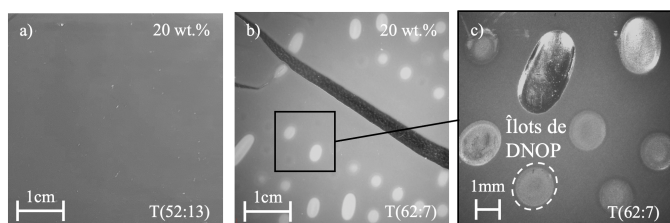


Figure 5 : (a) T(52:13) et (b, c) T(62:7) plastifiés à 20 % après recuit à 160 °C .

Tandis que le premier a mené à la formation de nombreuses fissures sur l'ensemble du film, le second fait preuve d'une grande stabilité et homogénéité de surface. Tout

particulièrement, la présence d'agrégats de plastifiant au sein du T(62:7) démontre une ségrégation de phase due à une faible interaction par manque de liaisons O – Cl. Celui-ci étant contraint par le substrat, sa migration vers la surface inférieure crée des îlots de DNOP homogènement répartis sous une fine couche de terpolymère. Au sein de la partie homogène du T(62:7), une teneur en plastifiant 3x plus faible qu'au sein du T(52:13) démontre une forte dissimilarité entre terpolymères. Cette caractérisation structurale implique alors qu'une comparaison des propriétés mécaniques et diélectriques entre terpolymères plastifiés ne peut être conduite que si leur teneur en DNOP est vérifiée auparavant. A l'inverse, certains terpolymères se retrouvent potentiellement limités dans leurs propriétés applicatives manque de liaisons halogènes permettant la rétention du plastifiant.

3.4. Analyse diélectrique (BDS)

Les propriétés diélectriques des terpolymères ont été, dans un premier temps, mesurées de 10 mHz à 1 MHz sous un Novocontrol BDS 4000 avec analyseur d'impédance Alpha-A. La permittivité des terpolymères purs, affichée sur la Figure 6, est très stable en fréquence, d'une valeur à 1 kHz de 56 pour T(62:7) et 46 pour T(54:9). A partir de 10 kHz, le mode de relaxation dipolaire α , manifestation diélectrique de la transition vitreuse, devient apparent et est accompagné d'une augmentation des pertes [16]. À basse fréquence cependant, l'ajout de plastifiant a un impact significatif avec une permittivité jusqu'à 72 fois plus élevée à 10 mHz sous faible champ électrique. Ce phénomène est d'autant plus marqué pour des concentrations en DNOP supérieures et se manifeste par un second mode de relaxation α' associé à des phénomènes interfaciaux entre les phases cristallines et amorphes. En quasi-statique, l'apparition de conductivité ionique entraîne plus de pertes diélectriques et provoque une saturation de la permittivité.

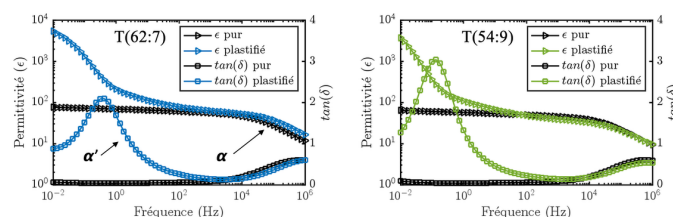


Figure 6 : Propriétés diélectriques de T(62:7) et T(54:9) plastifiés.

Les propriétés diélectriques ayant été mesurées à température ambiante, la proximité des terpolymères avec leur mode de Curie joue grandement sur les valeurs mesurées. Ainsi, bien que le T(54:9) ait un taux de cristallinité de 36.8% par rapport aux 43.9% du T(62:7), il affiche une permittivité proche grâce à une T_c de 24.5 °C . En combinaison avec son faible module d'élasticité, 2.8 fois plus souple que le T(62:7), son coefficient électrostrictif décuplé lui apportera une déformation sous champ bien plus élevée. Passés sous Solartron 1280 avec un amplificateur Trek 20/20, les mêmes propriétés diélectriques ont été mesurées sous 0 – 20 V/ μm . Celles du T(54:9) sont montrées sur la Figure 7, illustrant le mode de relaxation associé aux phénomènes d'interfaces. Celle-ci apparaissant dès 5 V/ μm , elle témoigne d'une accumulation des charges aux interfaces sous un champ électrique proche du champ de saturation. La permittivité

est alors gouvernée uniquement par la phase amorphe [4]. A partir de 100 mHz, une intensification de la conduction ionique entraîne une limitation de sa plage d'utilisation sous un moindre risque d'atteindre le champ de claquage du terpolymère. Il est important de noter que la diminution du volume d'entité dipolaire de la matrice polymère avec le plastifiant est responsable de la diminution de la permittivité à haute fréquence.

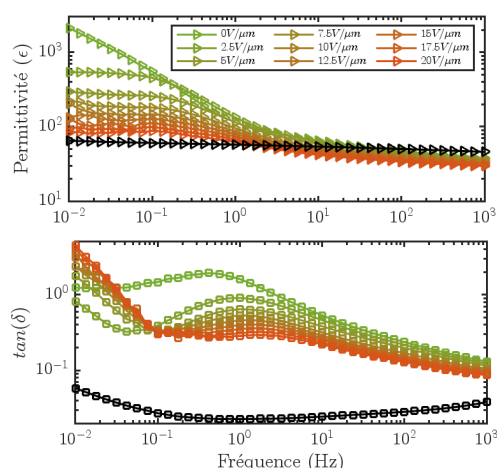


Figure 7. : Propriétés diélectrique de T(54:9) plastifié à 10 wt.% sous champ électrique

L'augmentation du champ appliqué provoque également une dérive du maximum de $\tan(\delta)$ vers les hautes fréquences. Associée à une plus grande mobilité du DNOP au sein de la phase amorphe, elle caractérise un temps de réponse plus rapide pour l'actionnement. Cette dérive reste néanmoins à être quantifiée en fonction de divers paramètres (température de Curie, permittivité, composition), d'autant plus que la polarisation des dérivés du PVDF dépend grandement de la méthode de polymérisation et du type d'association entre chaque monomère au sein de la chaîne carbonée [17].

Pour finir, l'observation de la déformation sous champ d'une structure multicouche, en attente d'être mesurée, permettra de mettre en évidence les différentes électrostrictions de chaque terpolymère pour finir cette étude paramétrique.

4. CONCLUSIONS

L'analyse de la composition sur la T_c , la flexibilité, la rétention du plastifiant et les propriétés diélectriques a amené une nouvelle vision des phénomènes interfaciaux et chimiques au sein des terpolymères plastifiés. La mise en évidence d'une interaction entre le groupement ester du DNOP et les Cl pendants a permis d'expliquer les comportements différents entre matrices. La sélection d'une formulation d'EAP avec une transition de Curie adaptée à l'application, d'une forte souplesse et d'une bonne affinité chimique avec le plastifiant permettra d'élucider certains problèmes rencontrés pour le développement d'une technologie d'optique active par impression 4D. La réalisation d'un réseau d'actionneurs sera alors la prochaine étape entreprise de ce projet.

5. REFERENCES

- [1] K. Thetraphi *et al.*, « Surface Correction Control Based on Plasticized Multilayer P(VDF-TrFE-CFE) Actuator—Live Mirror », *Advanced Optical Materials*, vol. 7, n° 13, p. 1900210, juill. 2019, doi: 10.1002/adom.201900210.
- [2] T. C. Chung, A. Petchsuk, et G. W. Taylor, « Ferroelectric polymers with large electrostriction; based on semicrystalline VDF/TrFE/CTFE terpolymers », *Ferroelectrics Letters Section*, vol. 28, n° 5-6, p. 135-143, janv. 2001, doi: 10.1080/07315170108202957.
- [3] F. Xia *et al.*, « High Electromechanical Responses in a Poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene-chlorofluoroethylene) Terpolymer », *Advanced Materials*, vol. 14, n° 21, p. 1574-1577, nov. 2002, doi: https://doi.org/10.1002/1521-4095(20021104)14:21%3C1574::AID-ADMA1574%3E3.0.CO;2-%23.
- [4] J.-F. Capsal, M. Lallart, J. Galineau, P.-J. Cottinet, G. Sebald, et D. Guyomar, « Evaluation of macroscopic polarization and actuation abilities of electrostrictive dipolar polymers using the microscopic Debye/Langevin formalism », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 45, n° 20, p. 205401, mai 2012, doi: 10.1088/0022-3727/45/20/205401.
- [5] Z. Zhang et T. C. M. Chung, « Study of VDF/TrFE/CTFE Terpolymers for High Pulsed Capacitor with High Energy Density and Low Energy Loss », *Macromolecules*, vol. 40, n° 4, p. 783-785, févr. 2007, doi: 10.1021/ma0627119.
- [6] R. J. Klein, F. Xia, Q. M. Zhang, et F. Bauer, « Influence of composition on relaxor ferroelectric and electromechanical properties of poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene-chlorofluoroethylene) », *Journal of Applied Physics*, vol. 97, n° 9, p. 094105, mai 2005, doi: 10.1063/1.1882769.
- [7] J.-F. Capsal, J. Galineau, M. Lallart, P.-J. Cottinet, et D. Guyomar, « Plasticized relaxor ferroelectric terpolymer: Toward giant electrostriction, high mechanical energy and low electric field actuators », *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 207, p. 25-31, mars 2014, doi: 10.1016/j.sna.2013.12.008.
- [8] J.-F. Capsal, J. Galineau, M.-Q. Le, F. Domingues Dos Santos, et P.-J. Cottinet, « Enhanced electrostriction based on plasticized relaxor ferroelectric P(VDF-TrFE-CFE/CTFE) blends », *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, vol. 53, n° 19, p. 1368-1379, oct. 2015, doi: 10.1002/polb.23776.
- [9] L. Yang, X. Li, E. Allahyarov, P. L. Taylor, Q. M. Zhang, et L. Zhu, « Novel polymer ferroelectric behavior via crystal isomorphism and the nanoconfinement effect », *Polymer*, vol. 54, n° 7, p. 1709-1728, mars 2013, doi: 10.1016/j.polymer.2013.01.035.
- [10] T. Soulestin, V. Ladmiral, F. D. Dos Santos, et B. Améduri, « Vinylidene fluoride- and trifluoroethylene-containing fluorinated electroactive copolymers. How does chemistry impact properties? », *Progress in Polymer Science*, vol. 72, p. 16-60, sept. 2017, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2017.04.004.
- [11] M. R. Gadinski, Q. Li, G. Zhang, X. Zhang, et Q. Wang, « Understanding of Relaxor Ferroelectric Behavior of Poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene-chlorotrifluoroethylene) Terpolymers », *Macromolecules*, vol. 48, n° 8, p. 2731-2739, avr. 2015, doi: 10.1021/acs.macromol.5b00185.
- [12] J. Claude, Y. Lu, K. Li, et Q. Wang, « Electrical Storage in Poly(vinylidene fluoride) based Ferroelectric Polymers: Correlating Polymer Structure to Electrical Breakdown Strength », *Chem. Mater.*, vol. 20, n° 6, p. 2078-2080, mars 2008, doi: 10.1021/cm800160r.
- [13] F. Pedroli, A. Marrani, M. Le, C. Froidefond, P. Cottinet, et J. Capsal, « Processing optimization: A way to improve the ionic conductivity and dielectric loss of electroactive polymers », *J Polym Sci B Polym Phys*, vol. 56, n° 16, p. 1164-1173, août 2018, doi: 10.1002/polb.24636.
- [14] X. Cai, T. Lei, D. Sun, et L. Lin, « A critical analysis of the α , β and γ phases in poly(vinylidene fluoride) using FTIR », *RSC Adv.*, vol. 7, n° 25, p. 15382-15389, 2017, doi: 10.1039/C7RA01267E.
- [15] P. Politzer, J. S. Murray, et M. C. Concha, « Halogen bonding and the design of new materials: organic bromides, chlorides and perhaps even fluorides as donors », *J Mol Model*, vol. 13, n° 6-7, p. 643-650, juin 2007, doi: 10.1007/s00894-007-0176-9.
- [16] N. Della Schiava, M. Le, J. Galineau, F. Domingues Dos Santos, P. Cottinet, et J. Capsal, « Influence of Plasticizers on the Electromechanical Behavior of a P(VDF-TrFE-CTFE) Terpolymer: Toward a High Performance of Electrostrictive Blends », *J Polym Sci B Polym Phys*, vol. 55, n° 4, p. 355-369, févr. 2017, doi: 10.1002/polb.24280.
- [17] Y. Lu, J. Claude, Q. Zhang, et Q. Wang, « Microstructures and Dielectric Properties of the Ferroelectric Fluoropolymers Synthesized via Reductive Dechlorination of Poly(vinylidene fluoride- *c o* -chlorotrifluoroethylene)s », *Macromolecules*, vol. 39, n° 20, p. 6962-6968, oct. 2006, doi: 10.1021/ma061311i.