

République Algérienne Démocratique et populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Chadli Bendjedid
Faculté des sciences et de la Technologie
Département de Physique



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
جامعة الشاذلي بن جديد
كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم الفيزياء

MEMOIRE

Présenté par

AMMOUR Lamis

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière : Physique

Spécialité : Physique Des Matériaux

Thème

***L'EFFET DES TRAITEMENTS THERMIQUES SUR LES
PROPRIÉTÉS DU COMPORTEMENT DU POLYFLUORURE
DE VINYLIDENE (PVDF)***

Soutenue le : 08 / 07 / 2019

Devant le Jury composé de :

Pr. TEBIB Wassila	Univ. Chadli Bendjedid	Présidente
Dr. BENAÏSSA Sihem	Univ. Chadli Bendjedid	Rapporteur
Dr. BENSEBAA Zohra	Univ. Chadli Bendjedid	Examinatrice

Année Universitaire : 2018/2019

Remerciements

*Avant toute, je ne peux que remercier **ALLAH** qui m'a inspiré et m'a donné la force, la patience et m'a aidé à accomplir cet humble travail.*

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physico Chimie des Matériaux (LPCM) de la faculté des sciences et de la technologie de l'Université Chadli Bendjedid El- Tarf avec la collaboration du laboratoire de Métallurgie physique et science des Matériaux (LMPSM) de l'école des mines de Nancy.

*Je voudrais dans un premier temps remercier, ma directrice du mémoire. Mme **BENAISSA Sihem**, Docteur de l'université Chadli Bendjedid El- Tarf, pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter ma réflexion. Elle m'a permis d'approfondir au maximum mes travaux afin de pouvoir être fier aujourd'hui du travail réalisé.*

*J'exprime toute ma gratitude à Madame le Professeur **TEBIB Wassila**, Professeur de l'université Chadli Bendjedid El- Tarf, d'avoir accepté de présider le jury.*

*Mes remerciements les plus sincère vont à Madame **BENSEBAA Zohra**, Docteur à l'université Chadli Bendjedid El- Tarf, d'avoir accepté d'en être l'examineur.*

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à tous les enseignants qui nous ont enseigné et qui par leurs compétences nous ont soutenu dans la poursuite de nos études.

Enfin, je remercie tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à:

Celle qui a consacré sa vie et souffert

Pour veiller à mon bien être, à la source de ma réussite, à ma chère Mère qui m'a encouragé dès le premier jour de mes études et mis ses rêves en moi.

À mon Père qui s'est sacrifié pour m'ouvrir la voie.

Que dieu les garde.

À ma sœur Rihab et mes chers frères Taha, Yacine,

Abd el tif et Abd errahmane.

À ma chère amie d'enfance et d'étude Sara.

À toutes mes amies et mes chers collègues.

Table des matières

Liste des figures.....	1
Liste des tableaux.....	4
INTRODUCTION GENERALE.....	6
CHAPITRE I : PRESENTATION DU MATERIAU.....	8
I.1. Généralité sur les polymères.....	9
I.1.1.Introduction.....	9
I.1.2.Historique.....	9
I.1.3.Synthèse des polymères.....	9
I.1.4.Les polymères thermoplastiques.....	10
I.2. La nature du polymère étudié.....	11
I.2.1. Présentation du poly (fluorure de vinylidène) PVDF.....	11
I.2.2.Structure moléculaire.....	12
I.2.3. Structure cristalline et piézoélectrique.....	14
I.2.4. Relation entre les paramètres d'élaboration et les différentes Formes cristallines.....	23
I.2.5. Propriétés ferroélectrique.....	26
I.2.6. Morphologie.....	27
I.2.6.1. Les cristallites (structure lamellaire).....	28
I.2.6.2. Les sphérolites.....	30
I.2.7. Conformation moléculaire.....	32
CHAPITRE II : MATERIAU ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	34

II.1. Introduction.....	35
II.2. Matériau.....	35
II.3. Diffraction des rayons X.....	36
II.3.1. Intérêt de la diffraction des rayons X.....	36
II.3.2. Appareillage.....	36
a. Le taux de cristallinité.....	37
b. L'épaisseur des lamelles.....	38
II.4. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	38
CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	41
III. Résultats expérimentaux.....	42
III.1. Diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS).....	42
III.2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	51
CONCLUSION GENERALE.....	55
REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUES.....	57

LISTE DES FIGURES

Fig.	Titre	Page
I. 1	Ligne de mise en forme type de polymères thermoplastiques par une extrudeuse mono vis.	11
I. 2	Formule chimique du PVDF.	12
I. 3	Structure du PVDF.	12
I. 4	Formules semi-développées du VDF, du PVDF et schématisation des défauts rencontrés lors de la polymérisation.	13
I. 5	de remplissage de PVDF dans trois conformations.	14
I. 6	Maille cristalline de la phase I ou β .	15
I. 7	La maille cristalline de la phase II (α).	16
I. 8	Maille cristalline de la phase III.	18
I. 9	Maille cristalline de la phase IV	18
I. 10	Phase antipolaire V.	19
I. 11	Modèle des phases α et β de PVDF.	19
I. 12	Représentation schématique des unités répétitives P (VDF-TrFE).	21
I. 13	Schéma du processus de transformation du PVDF en phase α à phase β par étirement mécanique.	23
I. 14	Relation entre les paramètres d'élaboration et les différentes phases cristallins du PVDF.	24
I. 15	Structure lamellaire d'un polymère semi-cristallin.	29
I. 16	Représentation de l'organisation des lamelles.	30
I. 17	Représentation schématique d'une sphérolites.	31
I. 18	Structure sphérolitique.	31

I. 19	Représentation simplifiée de la rotation d'un groupement autour d'une liaison covalente simple (seuls les groupements de la chaîne principale sont représentés).	32
I. 20	Conformation moléculaire : a : T-T b :TG-TG' c :T ₃ G-T ₃ G'.	33
II. 1	Schéma des éléments de compresseur.	36
II. 2	Schéma d'un système RX.	37
II. 3	Spéctre des rayons X : évolution du taux de cristallinité.	38
II. 4	Schéma de principe de la calorimétrie différentielle à balayage(DSC7) Perkin Elmer.	40
III. 1	Diffractionogramme de rayons X (WAXS) d'un film de PVDF non étiré.	45
III. 2	Diffractionogramme de rayons X (WAXS) d'un film de PVDF étiré trois fois sa longueur initiale.	46
III. 3	Diffractionogramme de rayons X (WAXS) des films de PVDF non étiré recuit à : a- T = 140°C. b- T = 120°C.	48
III. 3 (suite)	Diffractionogramme de rayons X (WAXS) des films de PVDF non étiré recuit à : c- T = 100°C. d- T = 80°C.	49
III. 4	Diffractionogramme des rayons X (WAXS) des films de PVDF étiré et recuit à : a- T = 140°C. b- T = 120°C.	50

III. 4 (suite)	Diffractogramme des rayons X (WAXS) des films de PVDF étiré et recuit à : c- T = 100°C. d- T = 80°C.	51
III. 5	Variation du taux de cristallinité (X_c) en fonction de la température de recuit du film non étiré.	54
III. 6	Variation de la dimension moyenne des cristallites perpendiculaires au plan (110) en fonction de la température de recuit du film non étiré.	54
III. 7	Thermogramme de DSC d'un film non étiré.	56
III. 8	Thermogramme de DSC d'un film étiré.	56

LISTE DES TABLEAUX

Tab.	Titre	Page
I. 1	Constantes piézoélectriques de différents matériaux.	25
I. 2	Propriétés électromécaniques du PVDF.	26
III. 1	Principaux plans interréticulaires des trois formes cristallines du PVDF.	44
III. 2	Le taux de cristallinité X_c et la dimension moyenne des cristallites perpendiculaire au plan (110) D_{hkl} .	52
III. 3	Température de fusion T_f et taux de cristallinité X_c en masse.	57

Introduction

Introduction

La connaissance des propriétés mécaniques des polymères semi-cristallins est de grande importance pratique pour leurs applications techniques et industrielles. Les propriétés mécaniques sont la manifestation à l'échelle macroscopique des mouvements ayant lieu à l'échelle moléculaire.

Cette mobilité moléculaire au sein des polymères semi-cristallins est liée à la structure microscopique de ces matériaux. S'il est relativement simple d'envisager la mobilité dans une molécule ayant la structure du motif constitutif, il est beaucoup plus complexe de caractériser les mouvements qui ont lieu dans la macromolécule, du fait de sa dimension des interactions intra et intermoléculaires intervenants à l'état solide. Ces interactions sont mécaniquement actives, c'est-à-dire qu'elles sont mises en jeu lorsque l'on déforme le matériau.

Parmi les différents polymères semi-cristallins on a choisi le Poly (fluorure de vinylidène) (PVDF) qui est qualifié à l'instar des autres polymères fluorés par ses propriétés intéressantes qui permet d'utiliser dans différentes applications, mais limitées par son coût de fabrication. On l'utilise pour la tuyauterie, les accessoires et les cuves dans l'industrie chimique, et comme transducteurs en microscope acoustique [1].

Le Poly (fluorure de vinylidène) (PVDF) fut synthétisé pour la première fois en 1901 par Swarts. Il est constitué principalement de chaîne linéaires de formule $(\text{CH}_2\text{-CF}_2)_n$, obtenue par polymérisation radicalaire du monomère $\text{CH}_2=\text{CF}_2$, le difluoroéthylène (ou Fluorure de vinylidène).

Le PVDF est un polymère semi-cristallin, avec au moins cinq phases cristallines (I ou β , II ou α , III ou γ , IV ou δ et V ou ϵ) ; célèbre pour ses propriétés pyroélectriques, piézoélectriques et ferroélectriques [2-6]. La phase II est formée pendant la cristallisation du polymère fondu à refroidissement modéré dans les conditions normales [7], les chaînes de la phase II ont une conformation TGTG'.

La phase polaire I est la plus importante pour ses applications extensives, dont les propriétés piézo et pyroélectriques. La phase I est obtenue par déformation mécanique de films cristallisés du polymère fondu à une vitesse de refroidissement très rapide [8] et à partir d'un chauffage lent d'une solution de diméthylformamide (DMF) [9].

Wang et al ont rapporté que la transition de la phase II à la phase I aura lieu dans des films ultra-minces de PVDF préparés par la méthode d'étirage de l'état fondu [10].

La phase III, aussi polaire, est obtenue à partir d'une solution telle que le diméthylformamide, ou dans le diméthylsulphoxide, avec une conformation T₃GT₃G'. La

phase IV, est une version polaire de la phase II, elle peut être obtenue par application d'un champ électrique fort sur un film de phase II [11].

L'objectif de ce travail est d'apporter des informations nouvelles concernant l'efficacité de la transition de la phase II vers la phase I et de suivre leur évolution sous l'effet d'étirage et de la température de recuit.

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique concernant le polymorphisme cristallin du PVDF, les transitions de la phase cristallines, les défauts moléculaires dans le PVDF.

La caractérisation du matériau et techniques expérimentales mise en œuvre dans ce travail sont présentées dans le deuxième chapitre.

Le troisième chapitre, rassemble tous nos résultats et discussions obtenus sur le matériau étudiés. Il commence par l'analyse de diffraction des rayons X puis une analyse thermique en utilisant la calorimétrie différentielle à balayage.

Ce manuscrit se termine par une conclusion générale, afin de synthétiser les résultats, et une bibliographie qui résumera toutes les références utilisées dans ce travail.

Chapitre I.

Présentation du matériau

I.1.Généralité sur les polymères :

I.1.1. Introduction :

Les polymères sont des molécules géantes (également appelées macromolécules) qui sont essentiels à notre existence. Ils sont des produits chimiques importants dans notre corps (protéines, les poly (acides nucléiques), dans les végétaux (amidon, cellulose), et dans notre vie quotidienne (fibres, plastiques, élastomères).

Le terme polymère définit le matériau obtenu soit dans son état naturel ou par synthèse organique. Le terme plastique souligne plus fortement le caractère de matériau de synthèse fini (à partir duquel des pièces sont produites selon des technologies spécifiques) ; que la structure du matériau et les réactions requises pour son élaboration.

Ce chapitre a pour objet une présentation des principes généraux sur les polymères, et en particulier le Poly fluorure de vinylidène (PVDF).

I.1.2.Historique :

Les polymères appartiennent à une science qui a pris son essor dans les années 40, car pendant la guerre, il est apparu nécessaire de fabriquer certains matériaux qui manquaient alors. Avant 1940, il y avait déjà eu des sursauts. Les premiers soubresauts de la chimie des polymères sont apparus dès les années 1900. A cette époque, on distinguait les molécules organiques en deux catégories:

- Les cristalloïdes.
- Les colloïdes.

-Les cristalloïdes sont des composés organiques cristallisables, de température de fusion et de masses molaires définies.

-Les colloïdes sont des molécules visqueuses, ne cristallisant pas et ayant des températures de fusion mal définies.

I.1.3.Synthèse des polymères :

On distingue habituellement deux grandes méthodes de synthèse des polymères :

1. Polymérisation en chaîne :

a) La polymérisation radicalaire :

- ✓ L'amorçage ;
 - ✓ La propagation ;
 - ✓ La terminaison.
- b) La polymérisation cationique ;
- c) La polymérisation anionique ;
2. Polycondensation [12].

I.1.4. Les polymères thermoplastiques :

Les matières plastiques regroupent communément trois familles de matériaux : **les polymères thermoplastiques** (exemple du poly fluorure de vinylidène PVDF, polychlorure de vinyle PVC, polyéthylène PE ou du polypropylène PP), **les polymères thermodurcis** (exemple des résines polyépoxydes, époxydes, urée-formaldéhyde ou mélamine-formaldéhyde) et **les élastomères** (exemple du caoutchouc synthétique à la base de la composition des pneumatiques). Cette classification, la plus répandue, n'est pas unique et a été choisie parmi d'autres, comme par exemple la classification des polymères selon leur composition chimique (organique, inorganique et hybride) ou l'architecture de leurs chaînes (linéaires, ramifiées ou réticulés). De par leur diversité de propriétés et de compositions, il est difficile de les classer et de nombreux classement existent.

Les polymères thermoplastiques, thermodurcis et les élastomères ne sont pas utilisés industriellement dans les mêmes proportions : 80 % de la production française de matières plastiques sont des polymères thermoplastiques. Seuls seront traités dans cette partie les polymères thermoplastiques, leurs synthèses, leurs formulations, leurs techniques de mise en forme, leurs microstructures et enfin leurs principales propriétés micromécaniques et mécaniques.

Qu'ils soient amorphes ou semi-cristallins, la mise en forme des polymères thermoplastiques s'effectue selon un schéma standard (Figure I.1). La première étape de fabrication est la synthèse des macromolécules. Une formulation est ensuite élaborée, la matière thermoplastique se retrouve alors sous forme de poudre (particules d'une taille de l'ordre de la dizaine de micromètres) ou de granulés (granules d'une taille de l'ordre du millimètre). Cette formulation est ensuite chauffée jusqu'à ce que les propriétés mécaniques du matériau permettent sa mise en forme [13].

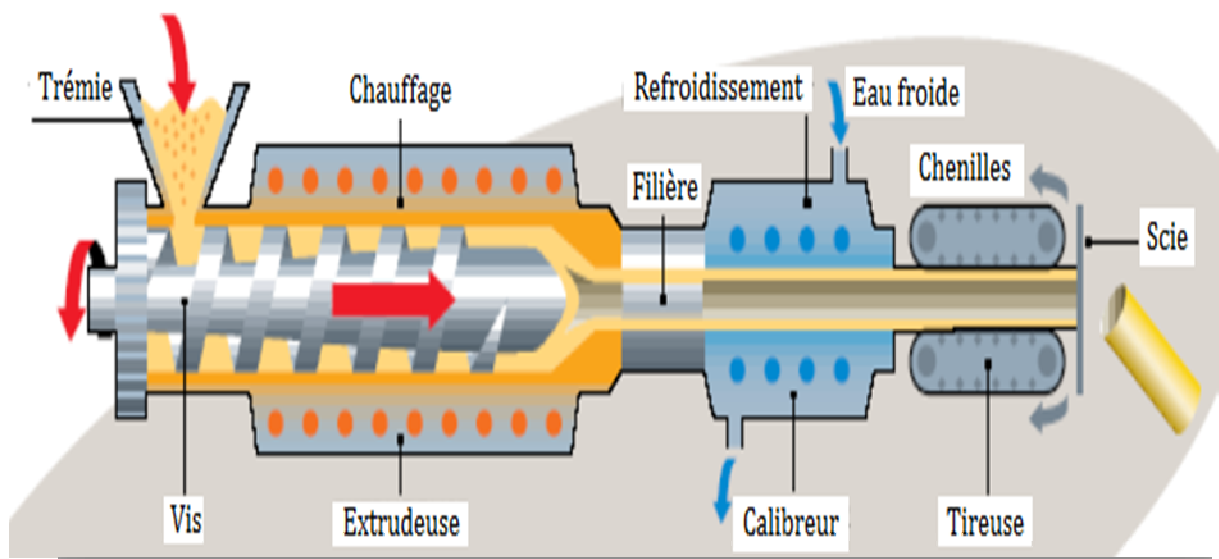


Figure I.1 : Ligne de mise en forme type de polymères thermoplastiques par une extrudeuse mono vis [13].

I.2. La nature du polymère étudié :

I.2.1. Présentation du poly (fluorure de vinylidène) PVDF :

Parmi les matières plastiques les plus utilisées dans le domaine technologique, on cite les polymères fluorés. Cette catégorie de polymères, tout en conservant la bonne inertie chimique, offre une grande facilité de mise en œuvre et une résistance aux U.V remarquable. Il est commercialisé par Arkema sous la désignation commerciale Kynar 720 (Canada, Inc.) [14].

Le PVDF poly (fluorure de vinylidène) est connue pour ses excellentes propriétés mécaniques, sa grande inertie chimique, ainsi que sa bonne résistance climatique. Ce polymère fait l'objet de plusieurs travaux de recherche en raison de ses propriétés piézo et pyroélectriques et son application dans différents domaines [15,16].

La découverte en 1969 par le professeur Kawai des propriétés piézoélectrique du PVDF favorise son utilisation dans de nouveaux domaines d'application tels que les transducteurs ou les membranes acoustiques.

I.2.2. Structure moléculaire :

Le PVDF ou plus rarement PVF₂ est un polymère semi-cristallin dont la formule chimique est – (CH₂–CF₂)_n– (Figure I.2) et dont le monomère est le fluorure de vinylidène CH₂=CF₂ (Figure I.3).

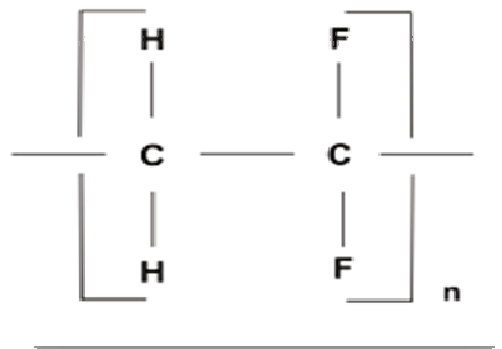


Figure I.2 : Formule chimique du PVDF [17].

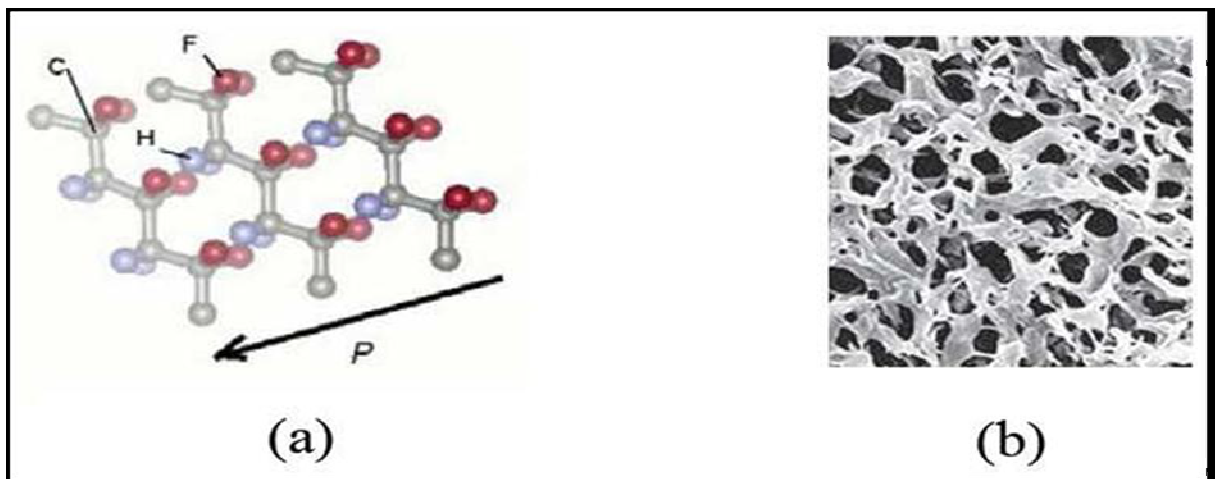


Figure I.3 : Structure du PVDF [18].

Ce fluor polymère est synthétisé principalement par polymérisation radicalaire produisant des chaînes linéaires lui conférant le statut de polymère thermoplastique. Cette polymérisation peut se dérouler par suspension ou par émulsion. Généralement, la synthèse entraîne la formation de 5% de défauts de type « head to head » ou « tail to tail » sur une chaîne de PVDF. Ces défauts sont illustrés dans la Figure(I.4).

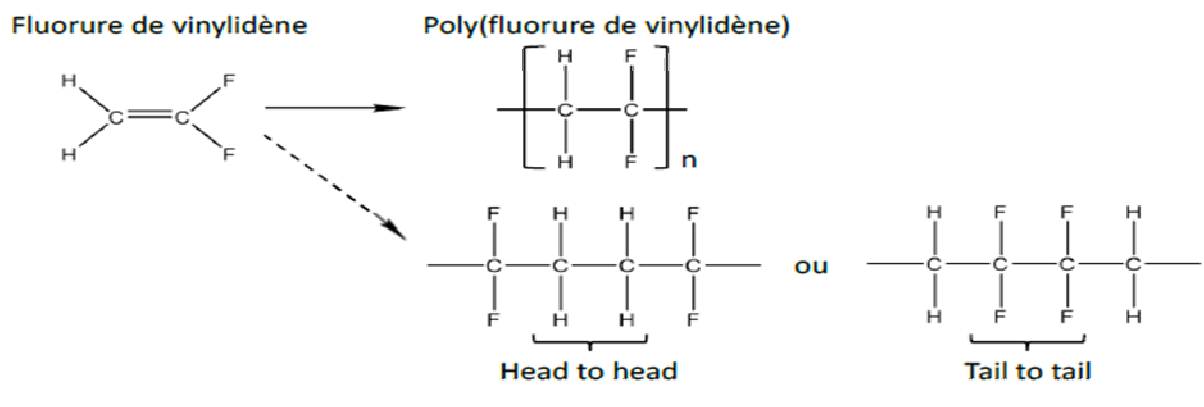


Figure I.4 : Formules semi-développées du VDF, du PVDF et schématisation des défauts rencontrés lors de la polymérisation [18].

Lovinger et al. ont montré que ces défauts, s'ils sont présents à un taux importants (10%), impactent la cristallisation du PVDF et favorisent la formation d'une nouvelle phase cristalline (la phase β discutée dans la partie qui suit) [18].

Par une analyse DRX des matériaux orientés : Il est connu que l'étirage du PVDF à température ambiante donne lieu à la transition cristallographique $\alpha \rightarrow \beta$ et que l'étirage à chaud à 120°C ; donne un mélange de phases α et β .

Le PVDF présente une température de fusion de 162°C ; ce qui indique la présence des défauts dans la chaîne, le matériau sans défauts ayant une température de fusion de l'ordre de 172°C . La température mesurée par ATD est de -18°C . Notons que différents autres travaillant sur du PVDF provenant d'autres sources trouvent des températures de transition vitreuse de -50°C [19].

I.2.3. Structure cristalline et piézoélectrique:

Le PVDF à une structure solide, Les propriétés de ces matériaux sont liées à la structure moléculaire intrinsèquement anisotrope. Le PVDF est un polymère semi-cristallin ayant une structure solide et homogène avec environ 50-65% de taux de cristallinité. La morphologie du polymère est constituée de régions ordonnées d'unités monomères dispersées dans les régions amorphes [20].

Selon les conditions de mise en œuvre et les traitements thermo électromécaniques appliqués, le PVDF peut présenter quatre phases cristallines différentes : α , β , γ et δ ou peut-être plus se différenciant par leur conformation. Il existe trois conformations possibles (Figure I.5) :

- La conformation trans (T) forme un angle azimutal voisin de 180° .
- La conformation gauche (G) forme un angle azimutal voisin de 60° .
- La conformation gauche moins (G') forme un angle azimutal voisin de -60° .

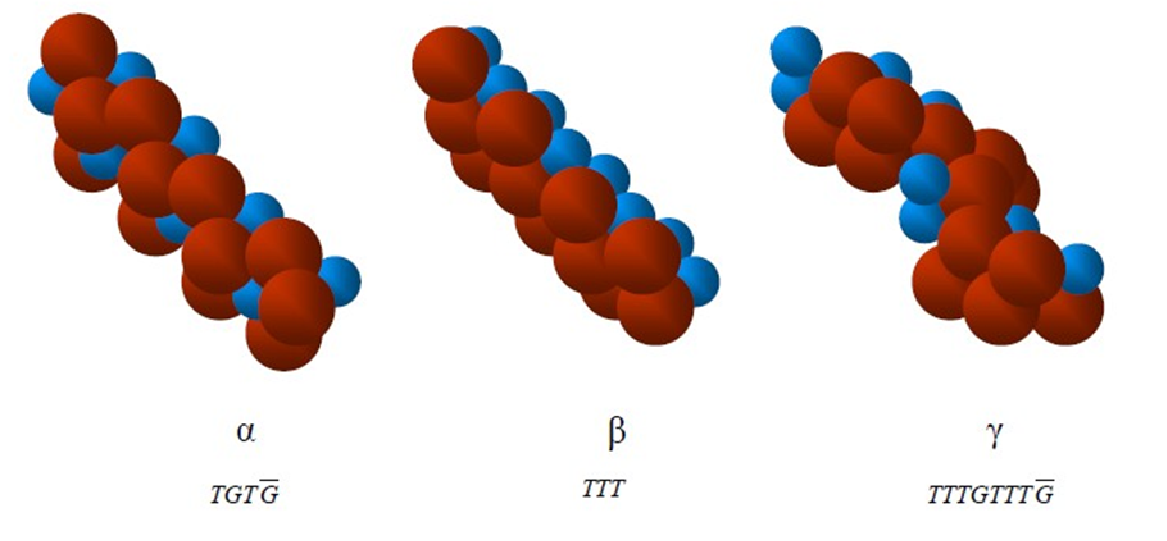


Figure I.5 : Modèles de remplissage de PVDF dans trois conformations [21].

Le PVDF est dit polymorphe, c'est-à-dire qu'il possède plusieurs structures cristallines différentes. Cinq 5 sont peut être identifiées. Les 3 plus courantes sont les phases

α , β , et γ (notées également respectivement II, I, et III). Les deux autres phases δ (ou II_p) et ϵ sont rencontrées plus rarement [22]. Ce polymorphe est directement lié au rayon de fluor de van der Waals légèrement plus grand (1,35 Å) par rapport à hydrogène (1,2 Å) [23].

La phase I ou β : Cette phase a été mise en évidence par Lando et al [24], c'est la phase la plus importante est la plus utilisable d'un point de vue technologique à cause de ses propriétés piézo et pyroélectrique.

Cette phase n'apparaît pas lors de la cristallisation du polymère, sous pression et température normale, à partir de l'état fondu. On l'obtient en étirant le film de PVDF, initialement solidifié dans la phase II quatre à cinq fois sa longueur initiale à une température inférieure à 80 °C. Récemment la phase I a été obtenue par cristallisation du polymère fondu à une grande vitesse de refroidissement et aussi par chauffage lent dans une solution de DMF [25]. La maille cristalline orthorhombique, a été déterminée pour la première fois par GAL'PERIN et al [26], avec les paramètres cristallins: $a = 0,845$ nm, $b = 0,488$ nm et $c = 0,255$ nm.

Cette maille a été confirmée par HASEGAWA et al [27] avec une légère différence dans les dimensions des paramètres cristallins: $a = 0,858$ nm, $b = 0,491$ nm et $c = 0,256$ nm (Figure I.6). Ces auteurs ont montré ainsi que la chaîne moléculaire est inclinée par rapport à une structure plane zig-zag d'un angle de 7°, dû au fait que les atomes de fluor possèdent un rayon théorique trop grand pour permettre une simple conformation trans-trans. La masse volumique de cette phase est 1.97 g cm^{-3} [27], et la température de fusion est $T = 170^\circ\text{C}$.

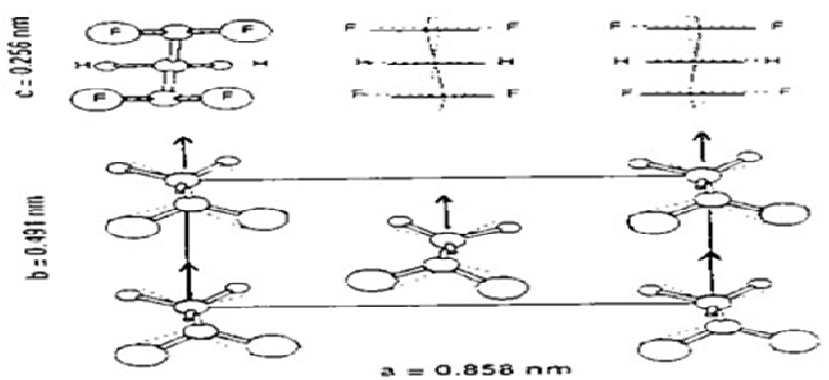


Figure I.6 : Maille cristalline de la phase I ou β .

La phase II ou α : C'est la phase cristalline la plus décrite dans le cas du PVDF (Figure I.7) qui n'a aucune propriété électrique ; l'absence de moment dipolaire est liée à un arrangement antiparallèle des chaînes dans la cellule unité [28].

La phase cristalline II a été mise en évidence pour la première fois par Gal'perin et al [26], est normalement obtenue par cristallisation du polymère fondu à refroidissement modéré ou rapide ($<160^{\circ}\text{C}$). Cette phase peut être obtenue à partir des solutions de cristallisation Xylène/acétone, de monochlorobenzène de diméthylformamide (DMF) produise aussi cette phase [29]. En 1966, Lando et al [24] ont donné pour la première fois les paramètres cristallins suivants : $a = 0.966 \text{ nm}$, $b = 0.494 \text{ nm}$, $c = 0.464 \text{ nm}$. A la suite de plusieurs travaux postérieurs [26,27], la maille cristalline a été précisée. Les valeurs des paramètres cristallins suivants : $a = 0,496 \text{ nm}$, $b = 0,964 \text{ nm}$, $c = 0,462 \text{ nm}$.

Le modèle conformationnel le plus souvent proposé est l'enchaînement TGTG' et forme une structure monoclinique (pseudo-orthorhombique). On peut attendre à un taux de cristallinité élevé grâce à une régularité de la chaîne, ainsi qu'à une taille comparable des atomes de fluor et d'hydrogène [25].

D'après Gregorio et al [29], la cristallisation à 160°C durant 20 min présente seulement la phase II avec une température de fusion de 167°C . La masse volumique de cette phase est de 1.92 g cm^{-3} [29].

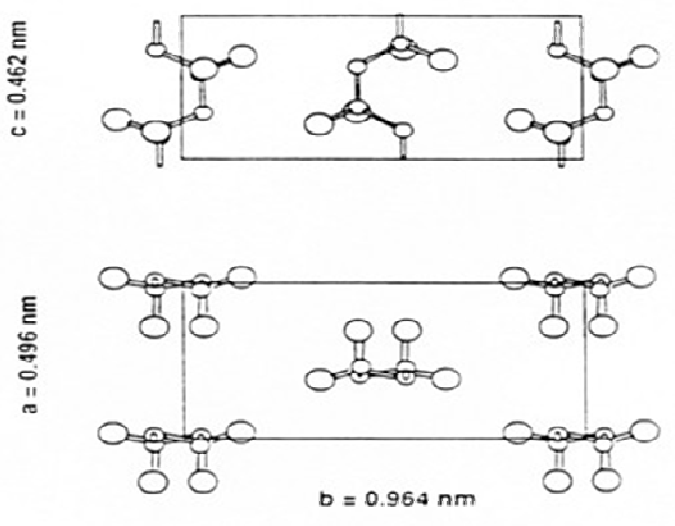


Figure I.7 : La maille cristalline de la phase II (α) [30].

La phase III ou γ : L'existence de cette phase avait été suggérée par plusieurs auteurs [31,32]. L'étude de l'effet de la haute pression sur la stabilité de ces formes faite par Hasegawa et al [27] montre que la structure de celle-ci est une déformation de la forme I. Donc la phase III est aussi polaire et est obtenue dans des solutions de cristallisation telles que le diméthylformamide (DMFA), ou dans le diméthylsulphoxyde (DMSO), dans le diméthylacetamide (DMA). Ainsi la cristallisation de cette phase semble commencer à des températures supérieures à 150 °C et est maximale à 170 °C [33].

L'étude par diffraction des rayons X aux grandes angles (WAXS) faite par ces même auteurs [34,35], révèle une maille monoclinique avec les paramètres : $a = 0,8.66$ nm, $b = 0,493$ nm, $c = 0,258$ nm et un angle $\beta = 97^\circ$; le groupe spatial est C_{121} (C_2), avec une conformation T_3GT_3G' .

En 1979 Weinhold et al [36] ont montré que les paramètres de maille définis par l'infrarouge (IR) et WAXS sont complètement différents de ceux donnés par Hasegawa ; ainsi la maille est orthorhombique avec: $a = 0,497$ nm, $b = 0,966$ nm qui sont presque les paramètres de plan (a,b) de la phase II, mais avec $c = 0,918$ nm (Figure I.8).

Sur un film en phase III orienté, Takahashi et al [34] par des études de diffraction des rayons X ont proposé la maille cristalline monoclinique polaire avec des paramètres $a = 0,496$ nm, $b = 0,95$ nm, $c = 0,923$ nm et $\beta = 92.9^\circ$.

Lovinger [35] par des études de diffraction électronique sur des monocristaux III, a trouvé la même maille que celle de Takahashi et al, avec une légère différence aux niveaux des paramètres cristallins ; par contre ces paramètres de maille sont très légèrement différents de ceux proposés par Weinhold [36]. La masse volumique de cette phase est 1.94 g cm⁻³ [27] et la température de fusion de celle-ci est supérieure a celle de la phase II et I [28].

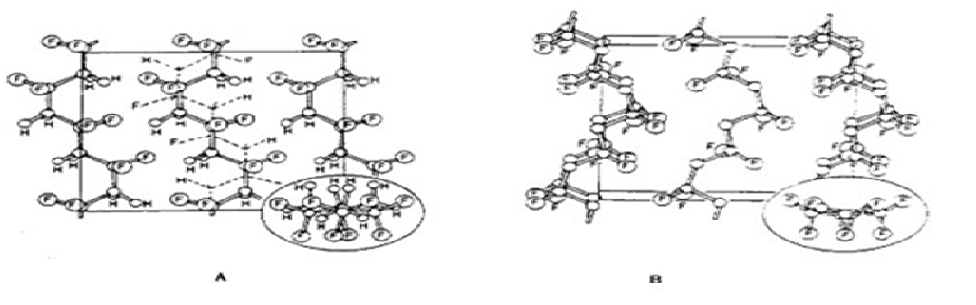


Figure I.8: Maille cristalline de la phase III [35].

La phase IV ou δ (appelée aussi α_p) : Cette phase a été étudiée par Bachman et al, en utilisant la diffraction des rayons X et l'infrarouge. Elle est obtenue par polarisation d'un film initialement en phase II, sous un champ électrique supérieur à 1 MV/cm [37, 38]. La maille est identique à celle de la forme II, mais les deux chaînes qui se trouvent dans l'unité cellulaire ont des moments dipolaires parallèles (Figure I.9).

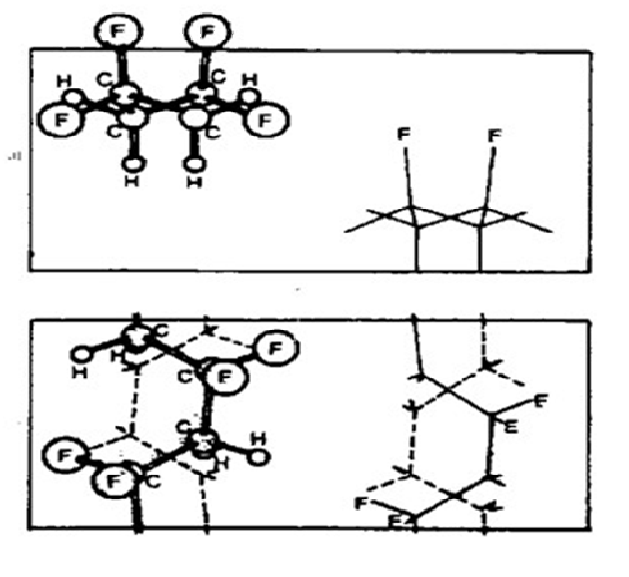


Figure I.9 : Maille cristalline de la phase IV [35].

La phase V ou ϵ : La phase V s'obtient par l'application des traitements thermiques sur des films constitués de la phase III [35] (c'est la version polaire de la phase III). Les chaînes moléculaires présentent une conformation ressemblant à celle de la phase III, sauf que l'empilement est antipolaire T_3GT_3G' de telle façon que l'ensemble des moments dipolaires soit nul, (Figure I.10).

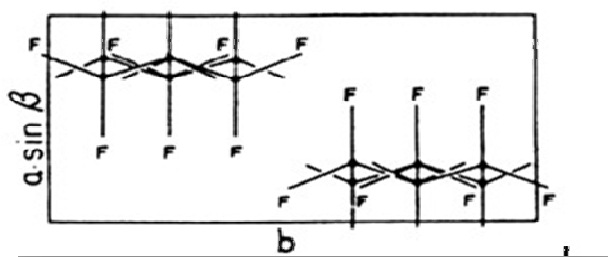


Figure I.10 : phase antipolaire V [35].

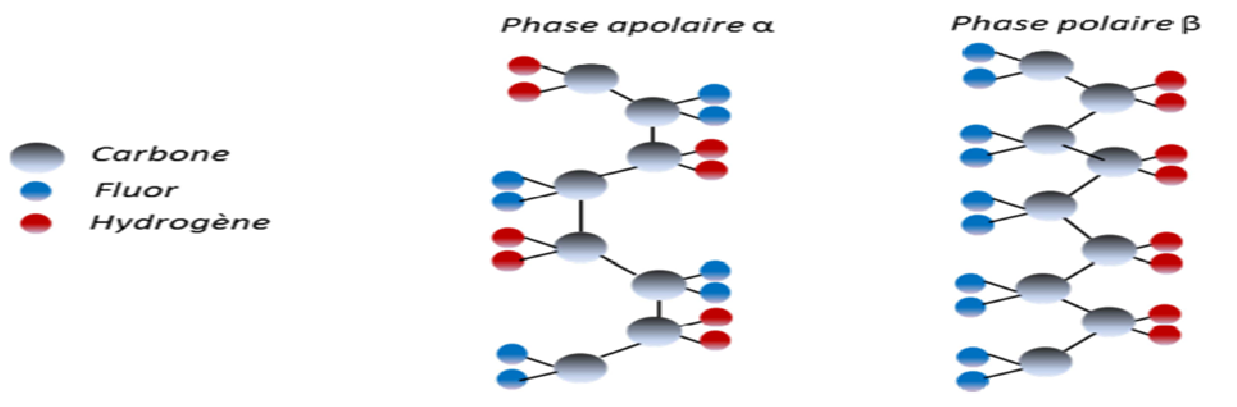


Figure I.11 : Modèle des phases α et β de PVDF [39].

En 2017, Xiaomei Cai et al [40]. par un analyse DRX et FTIR de la poudre brute du PVDF trouver que Les bandes caractéristiques les phases α , β et γ dans les intervalles 400-1500 cm^{-1} ont été déterminés par comparaison étudier et résumer des bandes vibratoires FTIR de rapports publiés dans la littérature ainsi que de nouvelles expériences d'échantillons caractérisés dans ce travail. Les bandes caractéristiques d'une phase α sont autour de 410, 489, 532, 614, 763, 795, 854, 975, 1149, 1209, 1383 et 1423 cm^{-1} , tandis que les bandes caractéristiques les phases β et γ sont autour de 445, 473, 1275 et 1431 cm^{-1} et autour de 431, 482, 811, 1234 et 1429 cm^{-1} , respectivement. On peut différencier les trois phases en vérifiant les bandes autour de 763 et 614 cm^{-1} pour la phase α ; 1275 cm^{-1} pour la phase β et 1234 cm^{-1} pour la phase γ , respectivement. En outre, les caractérisations souvent confuses de la phase cristalline pour les bandes de 840 et 510 cm^{-1} de publications antérieures sont clarifiés en vérifiant les bandes autour de 1275 et 1234 cm^{-1} pour identifier l'existence des phases β et γ , respectivement. Enfin, une procédure intégrée est démontrée pour quantifier le contenu des phases électroactives en utilisant le rapport de hauteur de vallée (P2VHR) entre les pics autour de 1275 et 1234 cm^{-1} et leurs vallées les plus proches. Cette enquête fournit des directives claires pour résoudre les problèmes à long terme de la caractérisation de phase du PVDF à l'aide de FTIR, mais fournit également une méthodologie simple pour quantifier les phases β et γ individuelles dans les Polymères PVDF à phases multiples basés sur le FTIR spectre [21].

Bodkhe.S [41]. trouver que Le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) est un polymère piézoélectrique qui présente un coefficient piézoélectrique très élevé par rapport aux

céramiques, ce qui laisse présager des applications de détection et de récupération d'énergie. Ainsi, dans son travail, il a développé un procédé d'impression 3D qui crée des structures PVDF principalement en phase β , à température ambiante et sans application de tension de polarisation.

Le PVDF est constitué de régions ordonnées de monomères (cristallites) entourées par des régions amorphes. La phase amorphe est formée de chaînes moléculaires désordonnées ; tandis que la phase cristalline est formée de régions ordonnées plus compactes avec des structures polaires (dont la phase β) et des structures non-polaires (phase α).

Un grand nombre des propriétés intéressantes du PVDF, en particulier pour son utilisation comme capteur ou actionneur, sont liées à son fort moment dipolaire qui est dû à l'électronégativité des atomes de fluor, par rapport à celles d'hydrogène et de carbone. Si les chaînes de polymère sont emballées dans des cristaux pour former des dipôles parallèles, le cristal possède un moment dipolaire net tel qu'il se présente dans les phases polaires β , γ et δ . Dans la chaîne dipolaire antiparallèle, le moment dipolaire net disparaît comme c'est le cas dans la phase non-polaire α . La phase β est celle qui possède le moment dipolaire le plus élevé par cellule unitaire (8.10^{-30} C.m) par rapport aux autres phases, et c'est cette phase qui donne au PVDF ses propriétés piézoélectriques. Donc, la phase polaire β a suscité beaucoup d'intérêt technologique en raison de sa capacité à fournir la plus grande réponse piézoélectrique et pyroélectrique.

Contrairement aux matériaux céramiques où le mécanisme piézoélectrique est régi par une réorientation dipolaire, la piézoélectricité du PVDF est considérée comme dominée par les longues chaînes entrelacées qui sont attirées ou repoussées lorsqu'un champ électrique est appliqué.

Différentes stratégies ont été développées pour obtenir la phase électro-active du PVDF, principalement en mettant l'accent sur le développement des procédures de traitement spécifiques et l'inclusion de charges spécifiques. Comme cela a été résumé par Martins *et al* [42], la phase β est souvent obtenue soit par étirage mécanique à partir de la phase α ; soit à partir d'une masse fondue dans des conditions particulières telle que l'hypertension ; ou encore par l'addition de charges de nucléation (tels que le BaTiO₃, le sel ionique hydraté, le TiO₂ ...) ou des nanoparticules (la ferrite, le palladium, l'or ...).

Une autre façon d'obtenir le PVDF dans sa phase électro-active est d'utiliser des copolymères à base de PVDF (exemple le PVDF-TrFE) (Figure I.12). Ils sont développés et synthétisés dans le but d'améliorer la cristallinité du matériau [43].

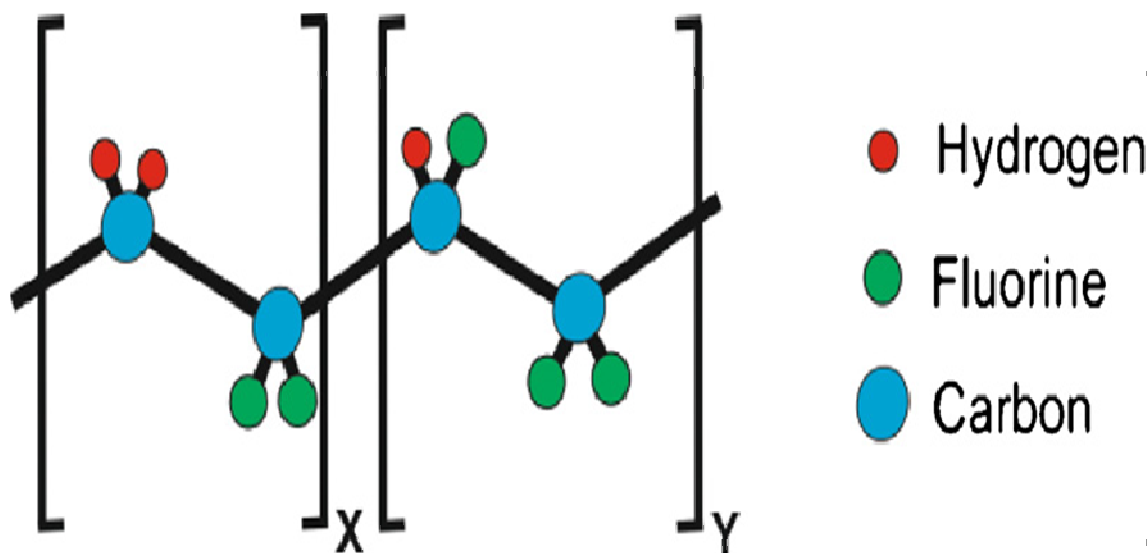


Figure I.12 : Représentation schématique des unités répétitives P (VDF-TrFE) [42].

J.Defevbin [22] ; avec différentes techniques d'analyses tel que le DRX montre que :

- Le PVDF cristallise sous phase α depuis l'état fondu à des vitesses de refroidissement conventionnelles. Des vitesses de cristallisations importantes induisent un phénomène de fusion-recristallisation lors de la chauffe, responsable du double pic endothermique observé sur les thermogrammes.
- Lors d'un refroidissement très rapide ($>500^{\circ}\text{C/S}$), une nouvelle phase cristalline semble apparaître.
- Dès lors que le PVDF stocké ou recuit, des cristaux secondaires sont créés. Ses cristaux se forment indépendamment des cristaux et ont une température de fusion dépendante du temps et de la température de stockage.
- Ces cristaux secondaires sont perçus comme des nœuds physiques de réticulation et contribuent à augmenter la rigidité du PVDF.

- La relaxation cristalline a clairement été identifiée dans la gamme de températures intermédiaires entre la transition vitreuse et la fusion du PVDF. Elle est due à la propagation de défauts dans le cristal. Ceux-ci ayant été amorcés à l'interface cristal-amorphe.

Les formes cristallines peuvent être transformées par différents moyens. Il s'agit généralement de la température et / ou du champ électrique car ces paramètres affectent le mouvement et la polarité des molécules. Les plus étudiées Les transformations de phases en PVDF sont les suivantes:

- ✓ Conversion phase α en phase β (Figure I.13): étirement (étiré 6 fois sa taille) à 90°C.
- ✓ Recuit de conversion en phase β à la phase γ à 181 °C.
- ✓ Recuit de phase γ à la phase β à 90 °C 5h.

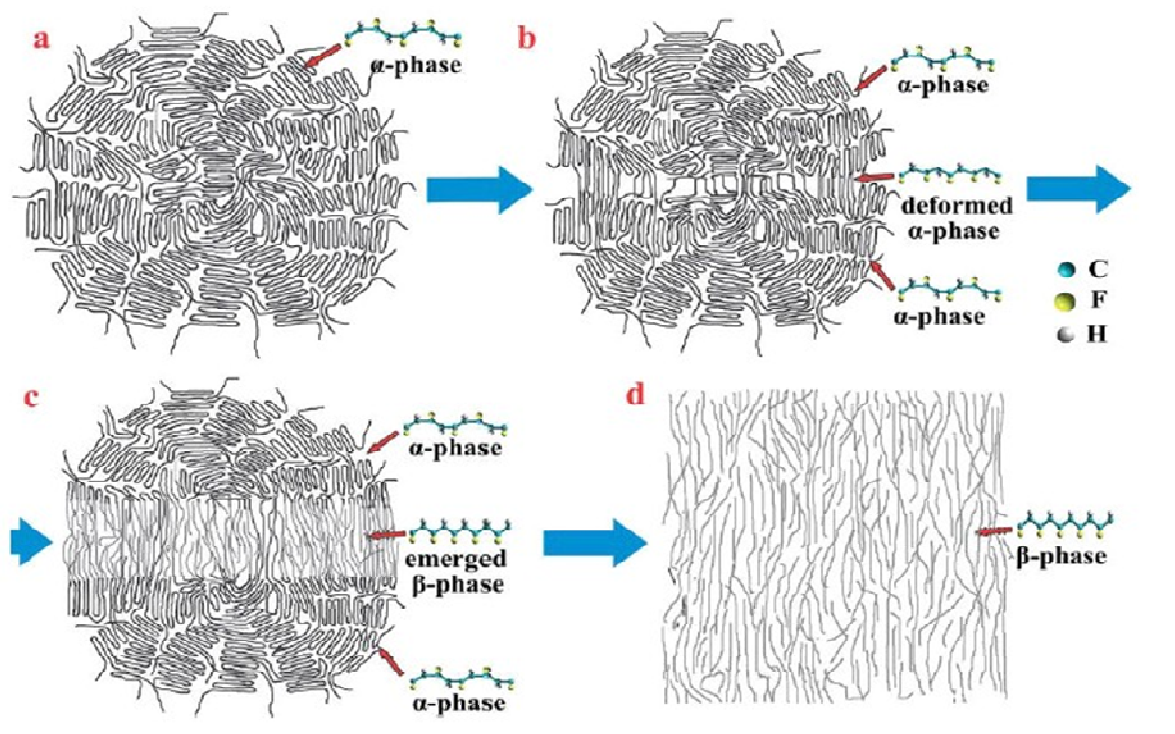


Figure I.13 : Schéma du processus de transformation du PVDF en phase α à phase β par étirement mécanique [44].

I.2.4.Relation entre les paramètres d'élaboration et les différentes formes cristallines :

Le comportement des polymères dépend fortement des conditions d'application des contraintes mécaniques (fréquence, vitesse de refroidissement, température.....), électrique et thermique. Ainsi, les changements de la morphologie et de la structure cristalline sont associés à la transformation d'une phase cristalline vers une autre. L'étirage à une température inférieure à 80°C favorise la transition de la phase cristalline II vers la phase I. Par contre à une température supérieure à 90 °C, la viscosité du matériau augmente et l'orientation des cristaux dans la direction d'étirage sans déformation considérable des cristaux [45], L'étirage à cette température n'altère pas la phase originale. Bien que l'étude par diffraction des rayons X montre que la transition de la phase II vers la phase I la plus stable apparaît lorsque l'étirement s'effectuera pour une température égale 72 °C et à une vitesse plus lente [46].

Le schéma de la Figure I.14 résume quelques transformations possibles à partir des données de la littérature [26, 28, 29, 47, 48,].

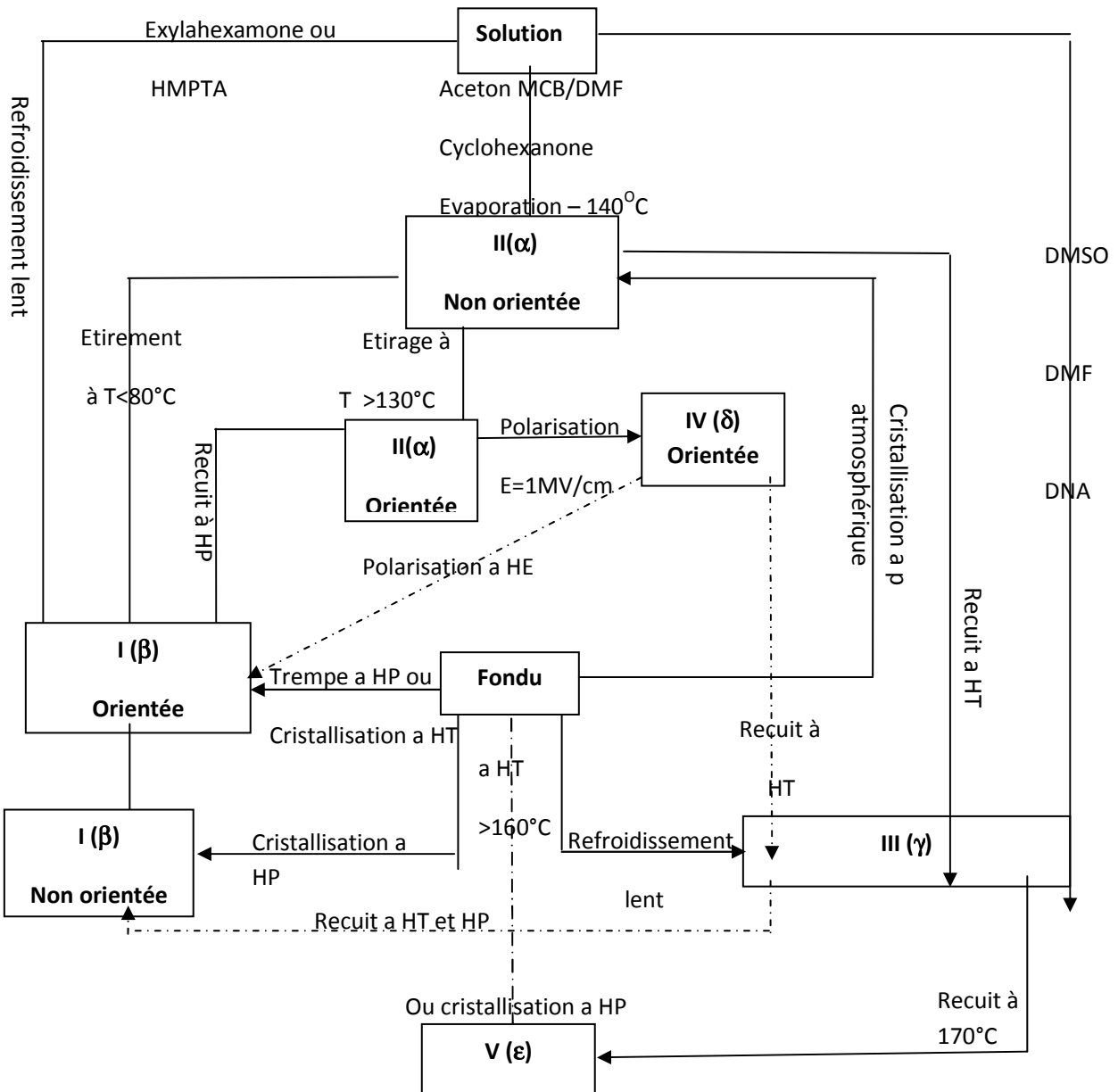


Figure I.14 : Relation entre les paramètres d'élaboration et les différentes phases cristallines du PVDF [26, 28, 29, 47, 48,].

- MCB : Monochlorobenzène.
- DMF : Diméthylformamide.
- DMSO : Diméthylsulphoxide.
- DMA : Diméthylacétamide.
- T : Température, P : Pression, H : Haute, E : Champ électrique.

De nombreux matériaux présentent une piézoélectricité: cristaux naturels (quartz, sel de Rochelle), cristaux artificiels (orthophosphate de gallium, Langasite), céramiques synthétiques (ZNO, PZT, Titanate de baryum). Les matériaux biologiques présentent également certaines propriétés piézoélectriques: Os, Tendon, Soie, Bois, Email, Dentine et ADN. Le PVDF (Poly Vinylidène Fluoride) est le seul polymère synthétique présentant de fortes propriétés piézoélectriques. Les propriétés piézoélectrique du PVDF sont beaucoup plus importantes que le cristal naturel avec le plus haut niveau piézoélectrique propriétés qui est le quartz (Tableau I.1). Les propriétés piézoélectriques sont moins importantes que celles de la céramique (BaTiO₃, PZT) car le PVDF est cristallin à 60-70% au maximum, ce qui limite les propriétés piézoélectriques maximales [49].

Tableau I. 1 : Constantes piézoélectriques de différents matériaux :

Material	Piezo constant (pC/N)
BaTiO ₃	191
Quartz	2.3
PZT-4	289
PVDF	-33

Le Tableau I.2. Montrent les caractéristiques des films qu'on peut les utilisés dans la maquette, ce type de matériau est commercialisé par l'entreprise Emfit Ltd (Vaajakoski, Finland) spécialisée dans le domaine de développement des capteurs a base des polymères piézoélectriques surtout le polypropylène et le PVDF.

Tableau I.2 : Propriétés électromécaniques du PVDF [50].

Propriétés	Symbole	Valeur	Unité
Coefficient piézoélectrique	d ₃₃	33	pC/N
Module de Young	Y	2.10 ⁰⁹	N/m ²
Permittivité	e ₃₃	106	pF/m
Range dynamique	P	5.10 ⁰⁹	N/m ²

Les polymères piézoélectriques sont des Polymères dont la forme ou la taille changent lorsqu'ils sont stimulés par un champ électrique ou l'inverse. Une propriété intéressante des polymères piézoélectriques est qu'ils sont capables de fonctionner dans une plage importante de la déformation avec une flexibilité mécanique intéressante. La plus grande partie des actionneurs actuels est fabriquée à partir de l'une des familles des polymères piézoélectriques. Ces matériaux sont capables de convertir des forces élevées à un courant électrique c'est pour cela les chercheurs dans la récupération d'énergie utilisent ce type de matériau pour l'alimentation des systèmes miniatures et pour objectif de les rendre énergétiquement autonomes [50].

I.2.5. Propriétés ferroélectrique :

Le premier polymère découvert et le plus représentatif des matériaux ferroélectriques est le polyfluorure de vinylidène (PVDF). Les polymères ont une longue dorsale en carbone, donc leur structure est complexe et a beaucoup de configurations selon que les liaisons carbones voisines sont trans ou gauche. Parmi les configurations de PVDF, la phase β a toutes les configurations trans. Les atomes de fluor ont l'électronégativité la plus forte, liaison polaire C – F résultante de sorte que la molécule de PVDF a un moment dipolaire perpendiculaire à son carbone chaîne. Cependant, les moments dipolaires de la chaîne des chaînes polymères ne sont pas disposés dans le même sens, la polarisation nette est nulle. Par conséquent, un fort champ électrique est nécessaire pour organiser les moments dipolaires des chaînes, qui s'appellent le poling électrique. De plus, copolymère trifluoroéthylène (10–46%) aide à la formation de phase β [51]. La propriété ferroélectrique du PVDF est découverte pour la première fois au début des années 1970, alors qu'elle étudiait les électrets. C'est une séparation macroscopique des positifs et des négatifs charges en

appliquant un champ électrique orientant les dipôles permanents ou en créant une charge d'espace en injectant des charges libres. Le ferroélectrique est un changement de direction dans une unité polaire dans un matériau cristallin lorsque le champ électrique est appliqué [52].

Shuting Chen et al [53], par plusieurs analyses telles que le DRX et le FTIR a trouvé que les couches minces de PVDF présentaient une dense morphologie avec une cristallinité relativement faible de la phase ferroélectrique β . Les couches minces de PVDF exposées une résistance au claquage diélectrique plus élevée et une amélioration fatigue de polarisation endurance en raison de leur morphologie la plus dense et aussi leur stabilité thermique supérieure aux températures élevées. Malgré leur cristallinité inférieure, les films minces de PVDF en phase β a montré une valeur P_r ferroélectrique similaire à celle de (PVDF / TrFE) en raison de la haute polarité intrinsèque dans la structure moléculaire de l'homopolymère de PVDF. Les résultats indiquent que la phase β des films minces d'homopolymère de PVDF est peu coûteuse ont un grand potentiel comme alternative au (PVDF / TrFE) pour les ferroélectriques et applications piézoélectriques à couches minces.

I.2.6. Morphologie :

La cristallisation du PVDF à partir de l'état fondu mène à la formation des sphérolites. Ces derniers sont composés de lamelles cristallines, disposées radialement à l'intérieur des sphérolites, ces lamelles sont formées de chaînes macromoléculaires repliées. Ainsi Fond et G'sell indiquent que le comportement d'un polymère semi-cristallin devrait être caractérisé à l'échelle du sphérolite et également à l'échelle de la lamelle [54].

Il y'à deux types de sphérolites : les premiers sont larges et hautement biréfringents, ils représentent la phase II et sont présents à toutes les températures. Les seconds cristallisent selon un système correspondant à la phase III et contiennent des inclusions de phase II. Ce second type de sphérolites n'est obtenu qu'à haute température et est surtout caractérisé par des morphologies irrégulières et désorganisées [55].

Il est intéressant de regarder d'un peu plus près la structure sphérolitique du PVDF. Or ce matériau est difficilement observable par les techniques classiques, comme la microscopie optique, la microscopie par transmission, ou la microscopie à balayage habituellement utilisées pour étudier les surfaces. Ces techniques sont limitées par leur propre résolution mais aussi par les propriétés inhérentes au matériau. En effet en général, ces

techniques sont utilisées après une attaque chimique. Ces attaques permettent, par la dissolution préférentielle d'un composant du matériau ou par des oxydations permanganiques, d'éliminer la phase amorphe pour ne laisser apparente que la phase cristalline. Ici rare sont les attaques qui fonctionnent, le PVDF restant inerte face à beaucoup de composés chimiques. Une attaque semble bien fonctionner pourtant, permettant de révéler la structure cristallographique quand le matériau est au départ plastifié. L'attaque consiste à utiliser de l'acide nitrique fumant, qui détruit sélectivement les segments de chaînes amorphes du polymère. Une étude par XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) a permis à la suite de l'attaque de renseigner sur l'influence du plastifiant. L'analyse XPS montre une réelle diminution de la contribution du plastifiant au spectre. L'acide nitrique dissout le plastifiant, qui se loge préférentiellement dans la phase amorphe. Ainsi, la phase amorphe est elle aussi dissoute préférentiellement durant l'attaque [56].

I.2.6.1. Les cristallites (structure lamellaire) :

Les cristallites ont une dimension moyenne de l'ordre de 1000 nm, ce qui est inférieure à la longueur d'une macromolécule (10000 à 1000000 nm). Ce qui explique que:

- la même chaîne macromoléculaire appartient à plusieurs domaines cristallins et amorphes.
- La chaîne macromoléculaire peut être repliée sur elle-même dans une même cristallite [57].

Lors de la cristallisation, les chaînes macromoléculaires régulières, qui peuvent mesurer quelques micromètres de longueur, s'organisent et se replient pour former des lamelles (Figure I.15). Les lamelles cristallines, ayant typiquement une épaisseur d'environ 10 nanomètres, ont généralement tendance à s'empiler lors de la cristallisation pour former des paquets lamellaires, ou fibrilles. Ainsi, une chaîne de polymère peut participer à plusieurs lamelles [58].

L'épaisseur et la régularité des lamelles dépendent des conditions de cristallisation mais la rigidité de la chaîne, des imperfections favorisent les connexions entre lamelles : elles sont reliées par des morceaux de chaînes macromoléculaires appartenant à d'autres lamelles : ces pontages sont appelés chaînes liens. A la périphérie des lamelles, les chaînes liens, les repliements, les bouts de chaînes et les impuretés ne peuvent pas cristalliser et vont former une phase amorphe interlamellaire [58].

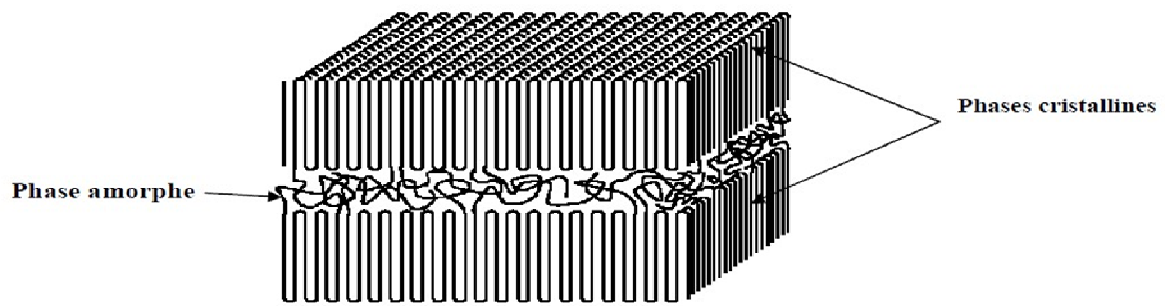


Figure I.15 : Structure lamellaire d'un polymère semi-cristallin [59].

La Figure (I.16) est une schématisation de l'organisation en lamelles cristallines formées des repliements des chaînes macromoléculaires. Les lamelles sont séparées par une phase amorphe interlamellaire composée de chaînes liens, de chaînes libres, de bouts de chaînes et de tout ce qui n'a pas pu cristalliser [58].

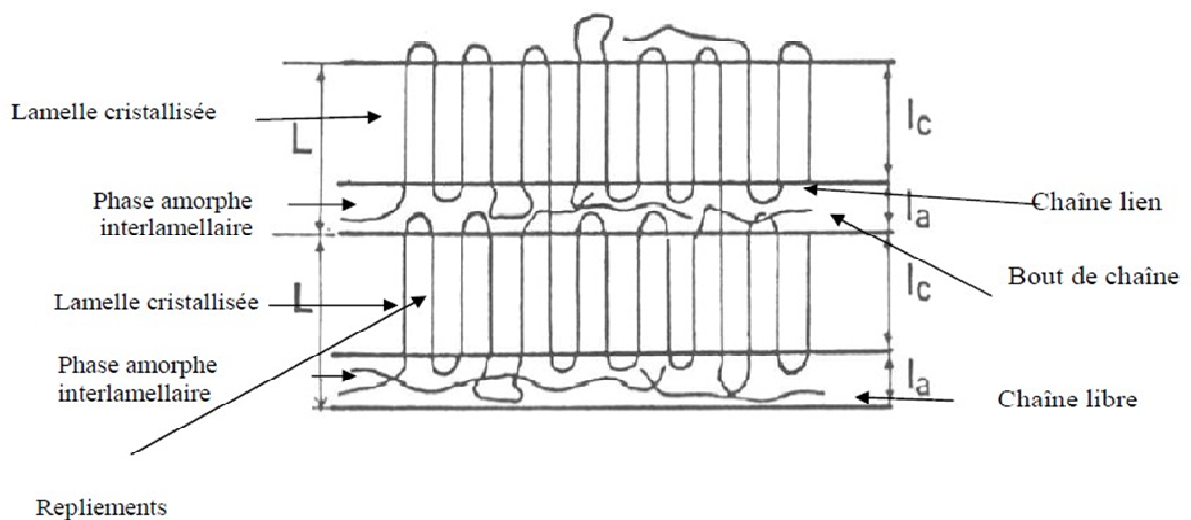


Figure I.16 : Représentation de l'organisation des lamelles [58].

I.2.6.2. Les sphérolites :

Une sphérolite correspond à arrangement particulier des lamelles cristallines (Figures I.17, I.18) orientées radialement par rapport à un centre. Les sphérolites sont obtenues lors de la cristallisation dans des conditions convenables, c'est-à-dire à des températures suffisamment élevées. Gregorio et al ont montré que le PVDF cristallisé à une température supérieure à 155 °C, présente une morphologie composé de sphérolites annelés ou non et des sphérolites mixtes [55].

La différence d'indices entre les directions radiales et tangentiels produit une biréfringence qui permet d'observer les sphérolites entre polariseurs croisés. Les sphérolites ont alors l'aspect d'une croix de malte sombre sur fond claire, elles sont généralement de l'ordre de quelques dizaines de microns [60].

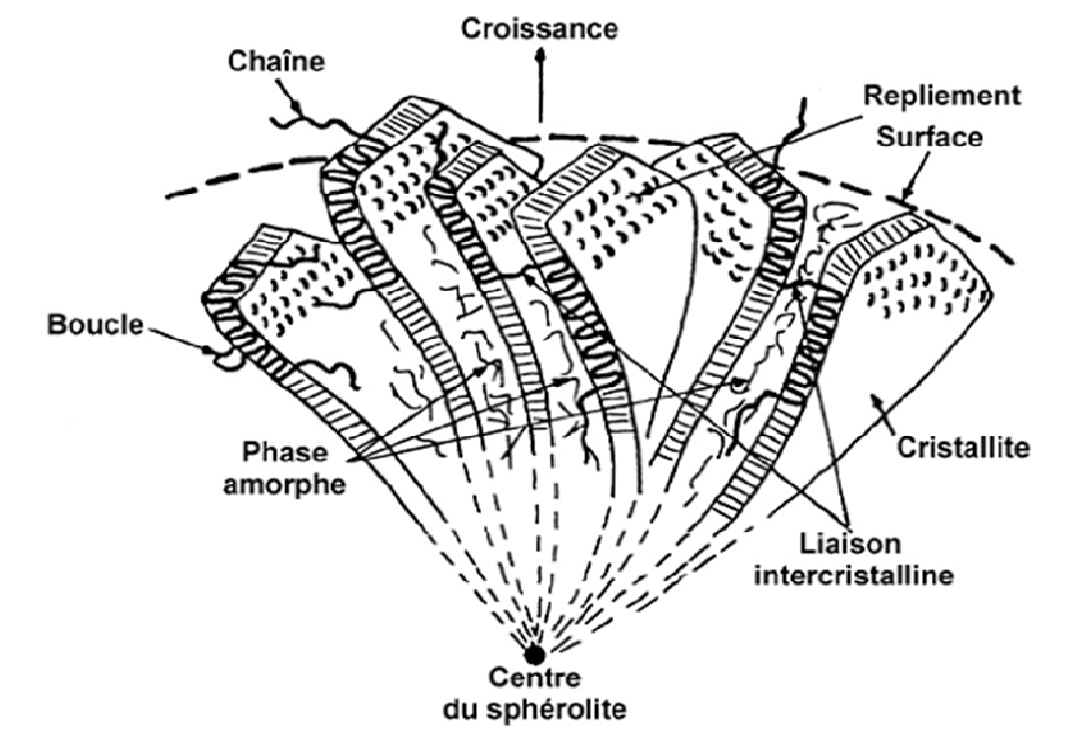


Figure I.17 : Représentation schématique d'une sphérolite [61].

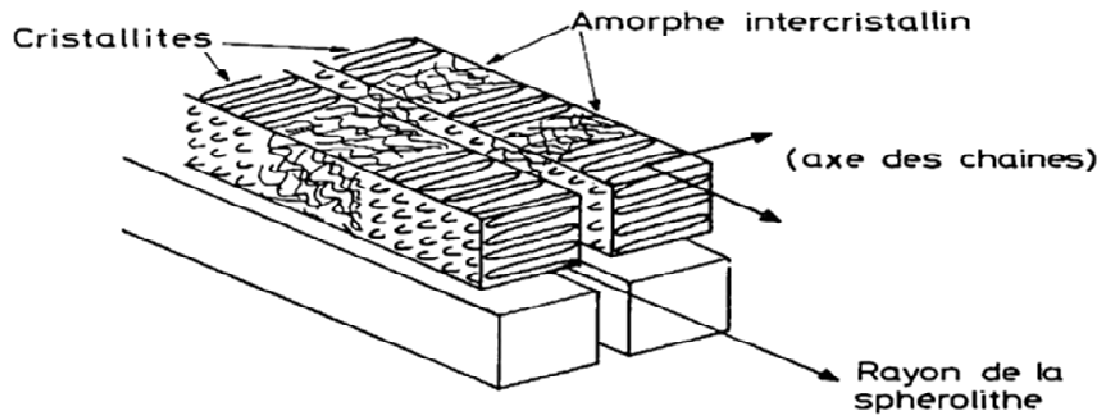


Figure I.18: Structure sphérolitique [61].

I.2.7. Conformation moléculaire :

Compte tenu de l'énergie très élevée des liaisons covalentes et de la forte directionnalité des orbitales, on montre facilement par calcul classique [62] que les distances entre les atomes proches dans une chaîne donnée, ainsi que les angles entre les liaisons covalentes successives, sont très peu affectées par l'application d'une contrainte mécanique externe. Le module de Young équivalent d'une structure entièrement covalente étant de l'ordre de 100 à 1000 GPa, la déformation d'une liaison covalente (distance ou angle) sous l'effet d'une contrainte de 100 MPa n'est égale qu'à 10^{-3} environ.

Malgré cette grande rigidité des liaisons intermoléculaires, les chaînes peuvent changer de géométrie (ou de conformation) grâce à l'aptitude des liaisons covalentes simples à tourner autour de leur axe, comme nous l'avons représenté schématiquement à la figure (I.19) par le jeu de ces mouvements de rotation, on peut théoriquement obtenir pour une chaîne donnée un nombre infini de chemins différents.

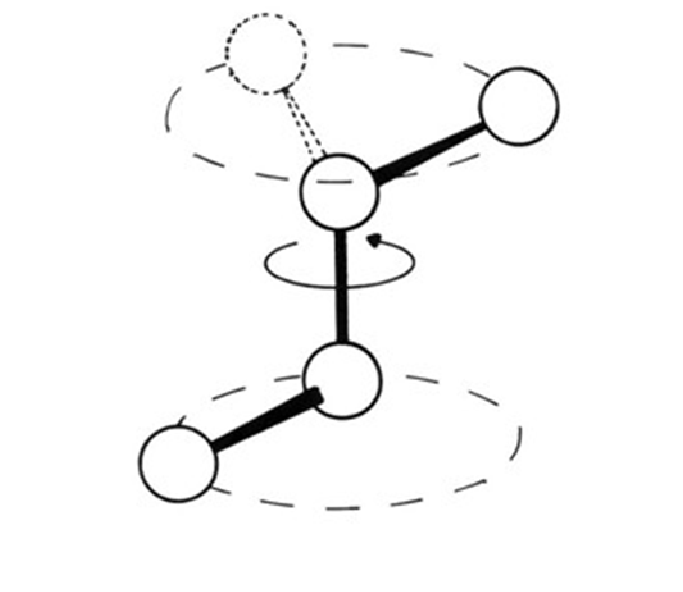


Figure I.19: Représentation simplifiée de la rotation d'un groupement autour d'une liaison covalente simple (seuls les groupements de la chaîne principale sont représentés) [27].

Le PVDF peut prendre trois conformation différentes : $TGTG'$, TT et T_3GT_3G' qui sont présentés dans la figure I. 20. La conformation $TGTG'$ est celle qui possède la plus faible énergie potentielle parmi toutes les conformations existantes du PVDF [27,45].

Pour la conformation TT , l'encombrement stérique et les interactions dipolaires qui proviennent des rangées parallèles de groupements CF_2 lui confèrent de fortes interactions intramoléculaires [27]. La troisième conformation, T_3GT_3G' , fut plus difficile à découvrir et fut longtemps considérée comme une conformation TT contenant des défauts [29].

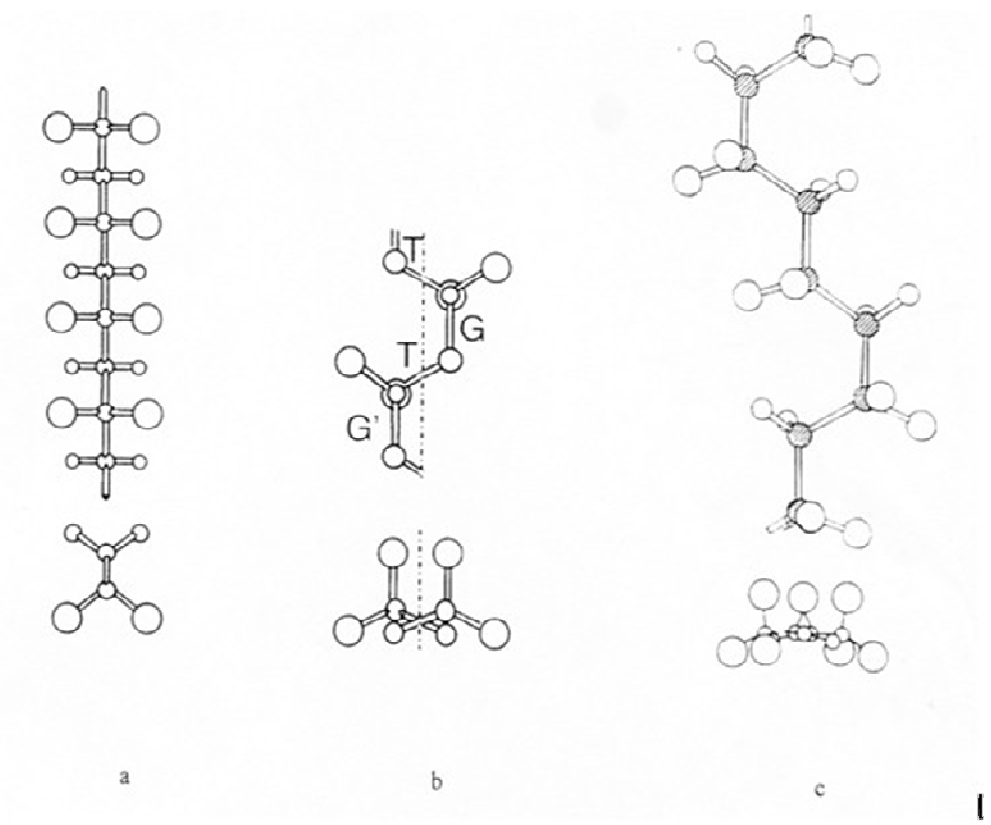


Figure I.20 : Conformation moléculaire :

(a): T-T

(b) : TG-TG'

(c) :T₃G-T₃G' [29].

Chapitre II

**Matériau et techniques
expérimentales**

*Matériau et techniques
expérimentales*

II.1.Introduction :

Le matériau utilisé pour notre étude est le PVDF semi cristallin (déjà présenté au chapitre I)

Ce matériau sera étudié par les techniques suivantes :

- La diffraction des rayons X.
- La calorimétrie différentielle à balayage.

II.2. Matériau :

- **Mise en œuvre :**

Le matériau (PVDF) que nous avons étudié a été fourni sous forme de poudre, on place une masse de 4-5 grammes de ce poudre dans la cavité d'un moule qui est chauffé à 170 –190 °C, puis on applique une pression de l'ordre de 130 Kg f /cm² pendant 15 mn jusqu'à ce que la température atteigne 40 °C.

Sous l'action de la chaleur et de la pression, le poudre se ramollit, coule à l'intérieur de la cavité du moule et prend la forme voulue. Après l'application initiale de la pression, on ouvre légèrement le moule afin de libérer les gaz. (Figure II.1)

Les films de PVDF ont été étiré trois fois leurs longueur initiale, à une température d'étirage T = 80 °C, juste après l'étirage on fait un recuit à différente température.

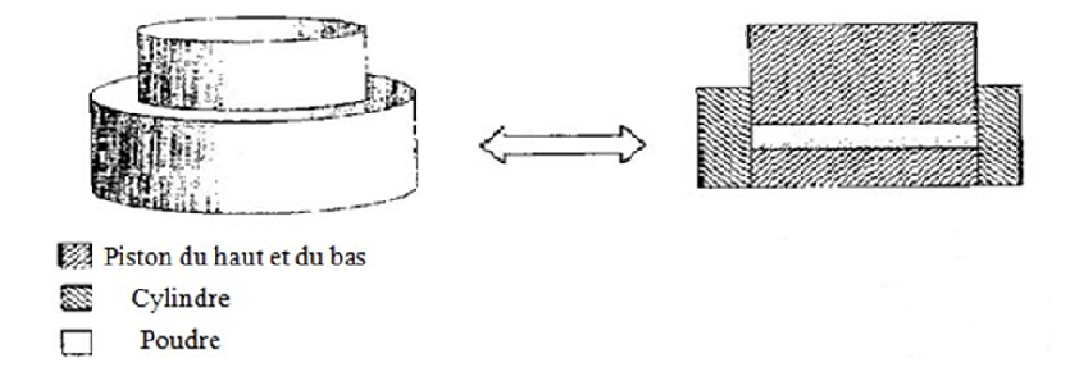


Figure II.1 : Schéma des éléments de compresseur.

II.3. Diffraction des rayons X :

II.3.1. Intérêt de la diffraction des rayons X :

Dans un cristal parfait une famille de plans réticulaires en position de Bragg diffracte les rayons X et donne lieu à un pic de diffraction. Pour un corps amorphe, seules une ou plusieurs bosses amorphes sont observées. La présence d'une phase cristalline à l'intérieur d'une matrice amorphe donnera des raies de diffractions qui se superposeront à la bosse amorphe. Ainsi théoriquement le taux de cristallinité pourra être déterminé ; la largeur des pics permettra d'avoir une idée de la taille des cristallites.

II.3.2. Appareillage :

Les études de diffraction de rayon X ont été réalisées sur un diffractomètre SIEMENS D500.

- La position angulaire des pics de diffraction caractéristiques d'un assemblage cristallin est donnée par la loi de Bragg :

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$$

Où d_{hkl} : distance inter- réticulaire.

θ : Angle d'incidence (et de diffraction).

λ : Longueur d'onde du rayon incident.

La figure (II.2). Illustre la méthode de mesure.

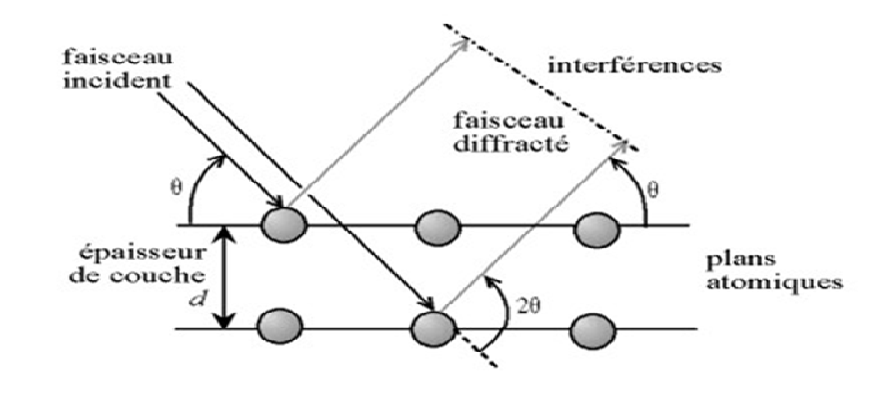


Figure II.2 : Schéma d'un système RX.

Ces mesures nous donnent deux types d'informations.

a. le taux de cristallinité

Le diagramme de diffraction d'un polymère entièrement cristallin, n'est constitué que de raies, alors que celui d'un échantillon amorphe ne comporte qu'une bosse. Dans les polymères semi-cristallins les deux types de diagramme sont superposés, la bosse correspond à la phase amorphe, les raies à la phase cristalline (Figure II.3). Le taux de cristallinité est calculé d'après la formule suivante :

$$X_c = \frac{A_c}{A_c + A_a}$$

Où : A_c : L'aire correspondant à la phase cristalline.

A_a : L'aire correspondant à la phase amorphe.

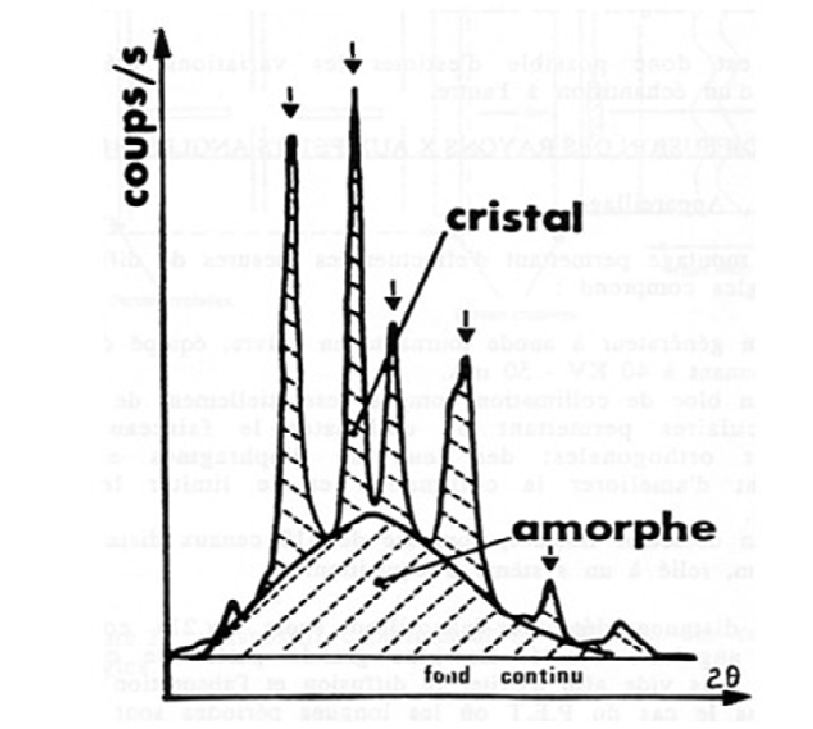


Figure II.3 : Spectre des rayons X : évolution du taux de cristallinité.

b. L'épaisseur des lamelles

Les pics de diffraction sont théoriquement infiniment minces lorsque le cristal a des dimensions infinies. L'élargissement des raies en dehors de celui dû au dispositif expérimental, est relié aux dimensions des cristallites.

L'ordre de grandeur de la dimension moyenne " D " du cristal peut être déterminé par la formule de Scherrer :

$$D_{hkl} = \frac{0.9\lambda}{\delta(2\theta).\cos\theta}$$

Où :

D_{hkl} : Dimension apparente des cristallites perpendiculaires aux plans (hkl).

θ : Angle de Bragg correspondant à la réflexion sur les plans (hkl).

$\delta(2\theta)$: Largeur à mi-hauteur du pic.

λ : Longueur d'onde utilisée (Cu $\rightarrow\lambda = 1,54 \text{ \AA}$).

Il est possible d'estimer les variations d'épaisseurs de lamelles d'un échantillon à l'autre.

II.4. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) :

Principe :

La calorimétrie différentielle à balayage est une technique utilisée pour étudier ce qui arrive aux polymères lorsqu'ils sont chauffés. Cette technique sert à étudier les transitions thermiques d'un polymère. Les transitions thermiques sont les changements qui interviennent dans un polymère au cours du chauffage. La fusion d'un polymère cristallin ou la transition vitreuse en sont des exemples.

La méthode de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est basée sur le principe de compensation : la puissance absorbée (phénomène endothermique) ou dégagée (phénomène exothermique) par l'échantillon est compensée par un système d'asservissement en ajoutant ou en retranchant une quantité équivalente de puissance électrique à un élément chauffant situé dans le porte échantillon. Le polymère est chauffé dans un dispositif représenté sur la figure (II.4).

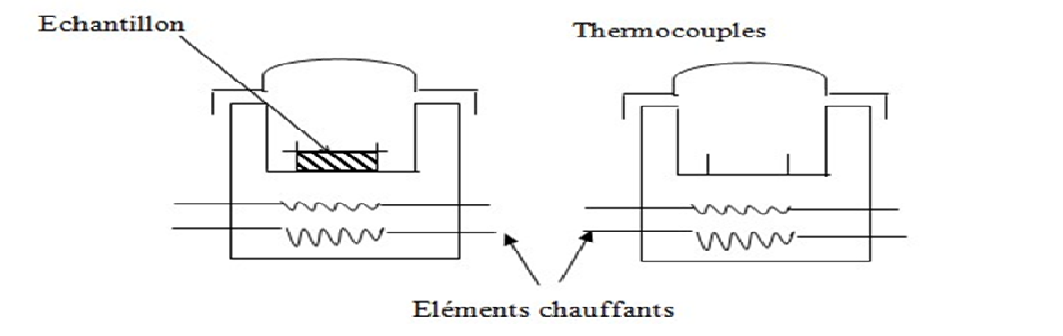


Figure II.4 : Schéma de principe de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC7) Perkin Elmer.

Il y a deux récipients. Dans l'un des deux, le récipient témoin, on met l'échantillon de polymère. Le récipient de référence reste vide. Les deux récipients se trouvent dans un four qui chauffe habituellement à une vitesse de 10 °C/mn. Chaque récipient contient un thermocouple relié à un ordinateur. L'ordinateur fait la différence entre la température de l'échantillon et celle de référence, et les convertit en flux de chaleur.

Après traitement des données du thermogramme, l'appareil permet de déterminer les paramètres suivants :

- La chaleur spécifique C_p .
- La température de fusion, de cristallisation.
- Les températures de transitions de phase plus généralement.
- La cinétique d'apparition des phases.
- Le taux de cristallinité d'après la relation suivante :

$$X_c = \frac{\Delta H}{\Delta H_m}$$

Où : ΔH : L'aire sous le pic de fusion.

ΔH_m : L'enthalpie de fusion de la phase cristalline exprimée dans la même unité que : ΔH : pour le PVDF de type II, $\Delta H_m = 25 \text{ cal/g}$ [63].

Chapitre III.

Résultats expérimentaux et discussions

Chapitre III.

Résultats expérimentaux et discussions

III. Résultats expérimentaux :

III.1. Diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS) :

La figure III.1 présente le diffractogramme d'un film PVDF non étiré et non recuit, dans un domaine angulaire 2θ , 15° à 30° , on voit bien qu'il présente les pics de réflexion classique de la phase II : (100), (020), (110), (120) et (021+111) sont tous présents, pour les valeurs 2θ égales à : 17.8° , 18.6° , 20.1° , 25.9° et 26.8° respectivement. On signale la présence d'un pic de réflexion de type I (110+200) pour une valeur 2θ égale à 20.9° .

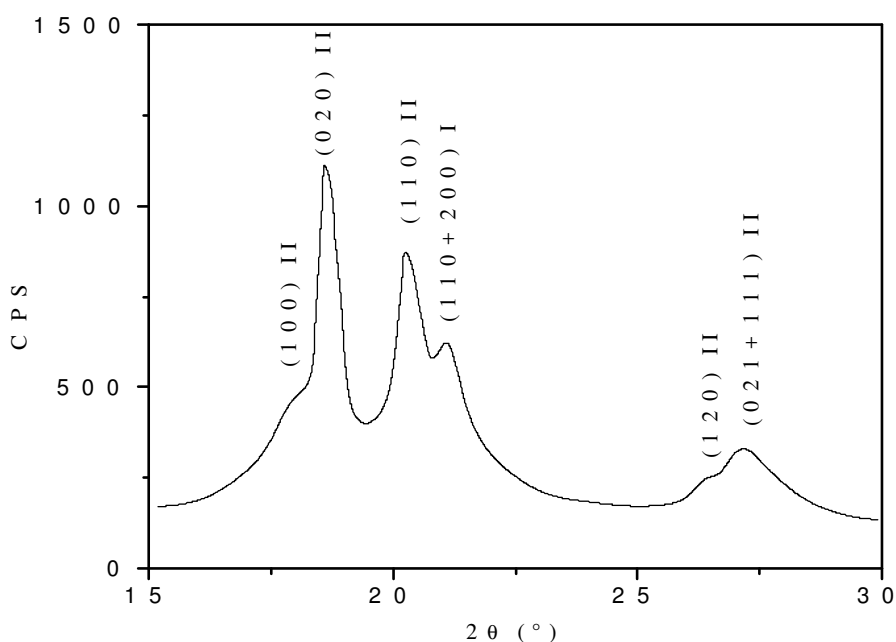


Figure III.1 : Diffractogramme de rayons X (WAXS) d'un film de PVDF non étiré.

Le spectre de la figure (III.2) correspond à celui d'un échantillon étiré trois fois sa longueur initiale à une température d'étirage égale à 80°C . On note aussi d'une part l'apparition du pic (110+200) de la phase cristalline I large et intense et d'autre part la diminution du pic (020) de la phase II et la disparition des raies (110), (120) et (021+111) de la forme II comme indiqué dans le Tableau III.1 [64, 65].

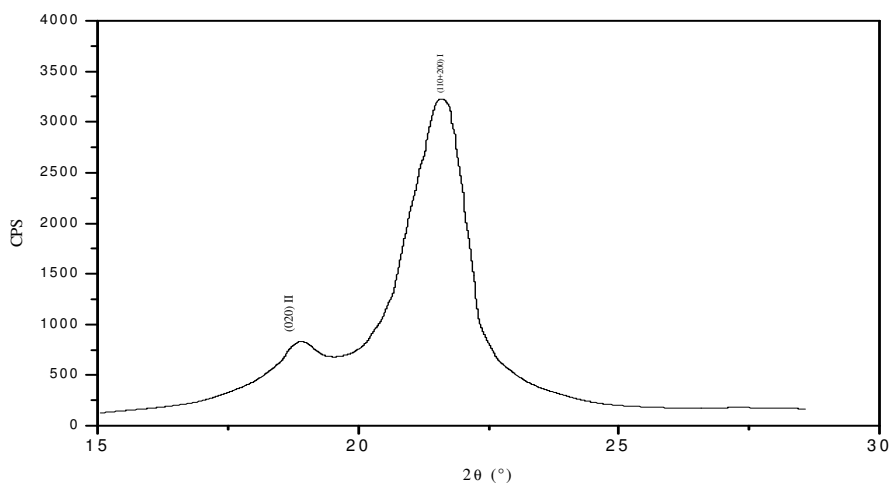


Figure III.2 : Diffractogramme de rayons X (WAXS) d'un film de PVDF étiré trois fois sa longueur initiale.

D'après la figure (III.2), ceci serait en accord avec une transition incomplète de la phase II vers la phase I. Evidemment, cette transition de la phase est partielle vu que la température d'étirage (égale à 80°C) n'entraîne pas la disparition de la réflexion (020) II.

Tableau (III.1) : Principaux plans interréticulaires des trois formes cristallines du PVDF.

Forme II monoclinique		Forme I orthorhombique		Forme III monoclinique	
Plan hkl	2 θ_{hkl}	Plan hkl	2 θ_{hkl}	Plan hkl	2 θ_{hkl}
100	17.8	200	20.7	010	17.6
020	18.4	110	20.8	020	18.2
110	20.1	310	36.3	110	20.7
021	25.7	020	36.5	310	36.2
030	27.7	101	36.6	020	36.4
111	27.9			101	37.8
121	32.2			120	37.3
130	33.2			011	39.6
200	36			111	42.1
040	37.2			220	42.2
210	37.4				
131	38.6				

- Effet de recuit :

D'après les figures (III.3) (Courbe a, b, c et d) qui correspondent à des films non étirés qui ont subi un recuit à des températures 140°C, 120°C, 100°C et 80°C, on note :

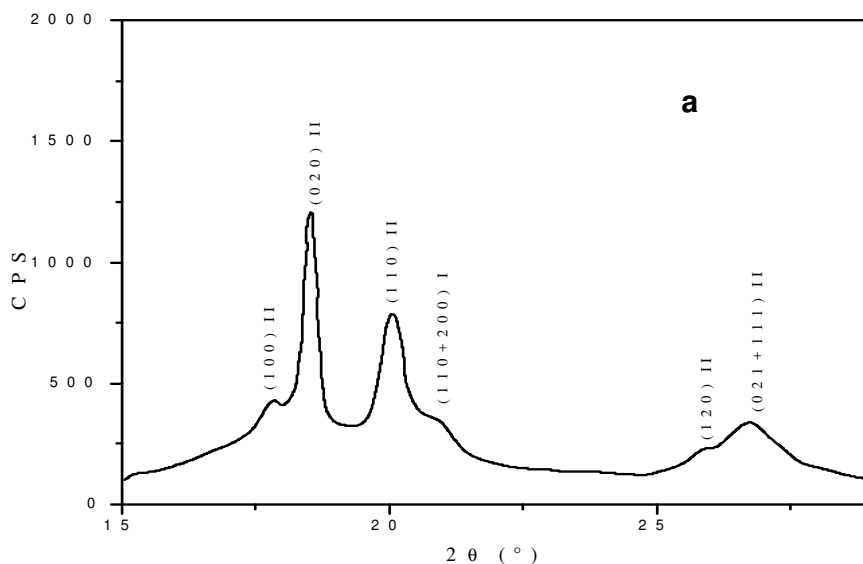


Figure III.3.a : Diffractogramme de rayons X (WAXS) des films de PVDF non étiré recuit à :
a- T = 140°C.

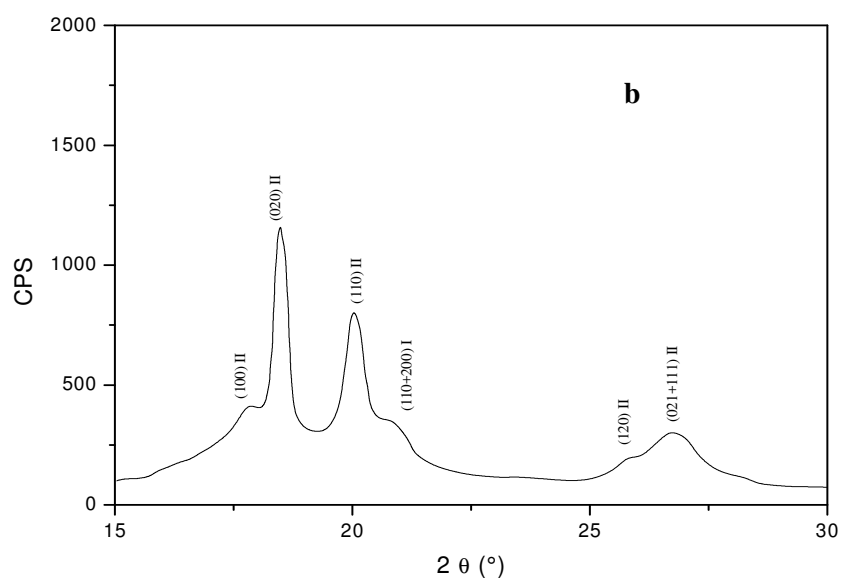


Figure III.3.b : Diffractogramme de rayons X (WAXS) des films de PVDF non étiré recuit à :
b- T = 120°C.

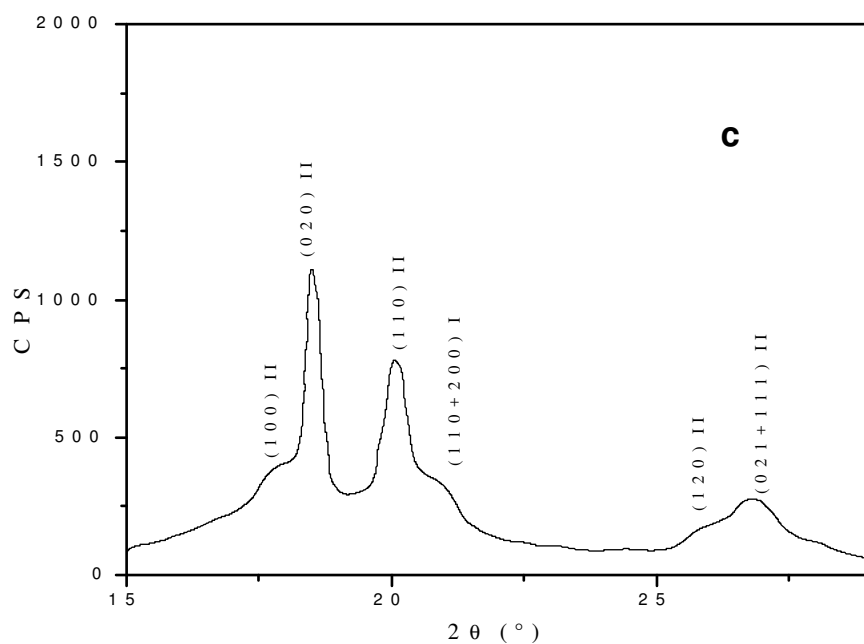


Figure III.3.c : Diffractogramme de rayons X (WAXS) des films de PVDF non étiré recuit à :
c- T = 100°C.

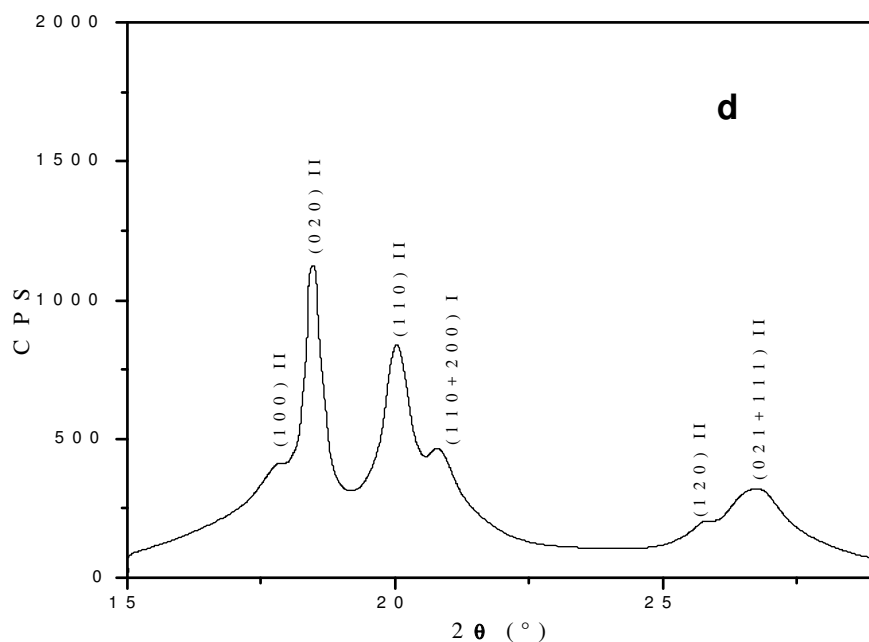


Figure III.3.d : Diffractogramme de rayons X (WAXS) des films de PVDF non étiré recuit à :
d- T = 80°C.

-Une diminution de la surface de la bosse amorphe des échantillons recuit par rapport à celle obtenu pour des films non recuits (Figure III.1).

-D'une part une diminution du pic (110+200) de la phase cristalline I et d'autre part une augmentation du pic (100) de la forme II des échantillons recuits, l'intensité de ces deux pics est inversement proportionnelle avec l'augmentation de la température de recuit. Ceci nous permet de constater que ce traitement à haute température provoque la formation de la phase cristalline II.

-Lors de l'augmentation de la température de recuit, le pic (021+111) de la phase cristalline II devient bien résolu. Comme ce pic est attribué à l'ordre le long de la chaîne du polymère [66], ce qui peut signifier que le recuit chasse le désordre.

La figure (III.4) représente le spectre des films PVDF étirés trois fois leurs longueurs initiales à une température d'étirage 80°C, après avoir subit un recuit à des températures 140°C, 120°C, 100°C et 80°C, on voit que :

-La surface de la bosse amorphe a diminué par rapport à celle obtenue précédemment figure (III.2). Ceci signifie que le taux de cristallinité a augmenté après recuit.

-L'intensité du pic (020) de la phase cristalline II augmente avec l'augmentation de la température de recuit.

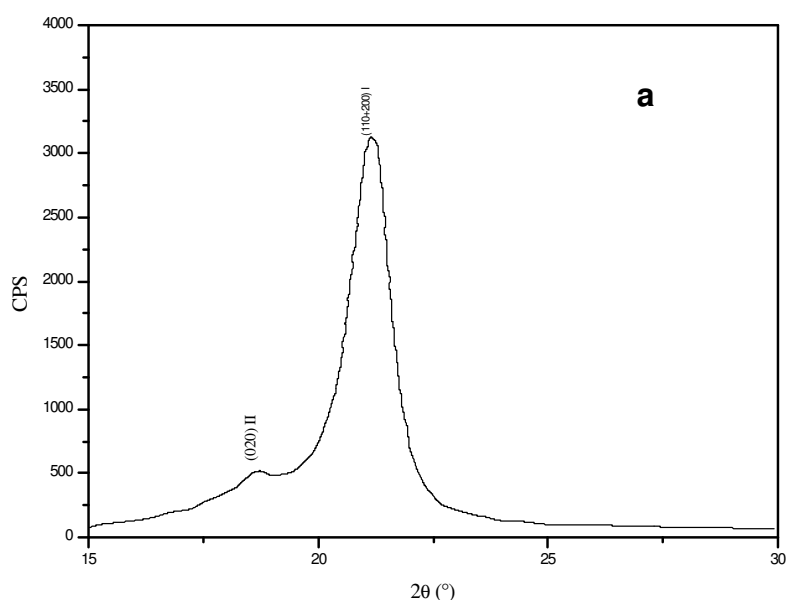


Figure III.4.a : Diffractogramme des rayons X (WAXS) des films de PVDF étiré et recuit à :
a- T = 140°C.

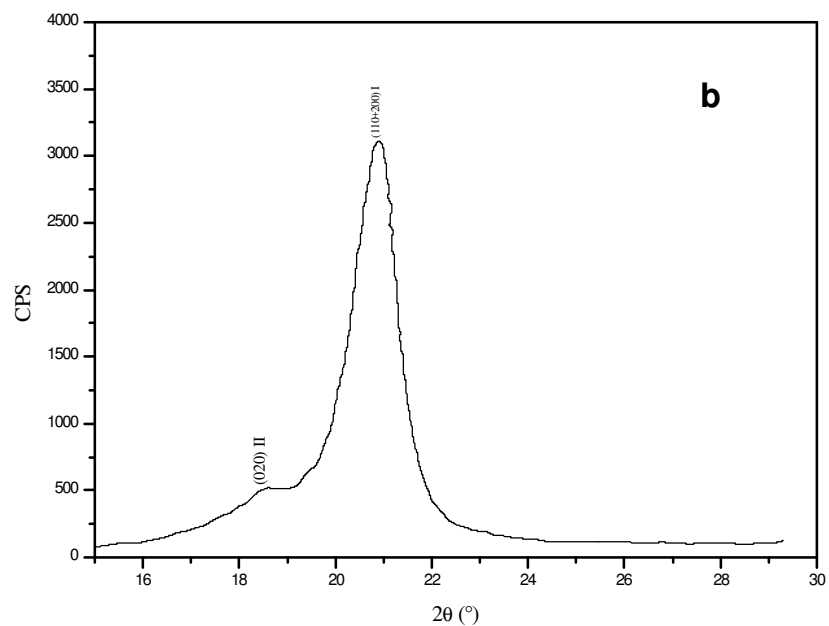


Figure III.4.b : Diffractogramme des rayons X (WAXS) des films de PVDF étiré et recuit à :
(b)- T = 120°C.

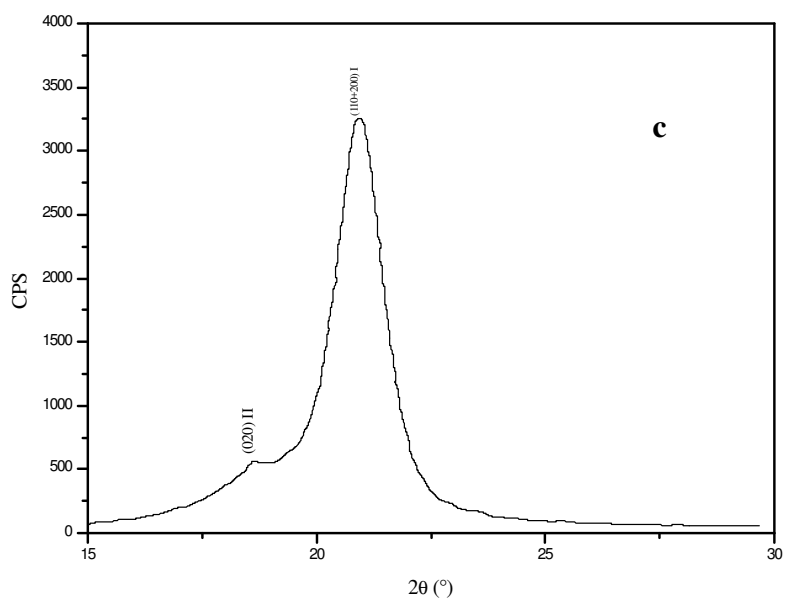


Figure III.4.c : Diffractogramme des rayons X (WAXS) des films de PVDF étiré et recuit
à : (c) -T = 100°C.

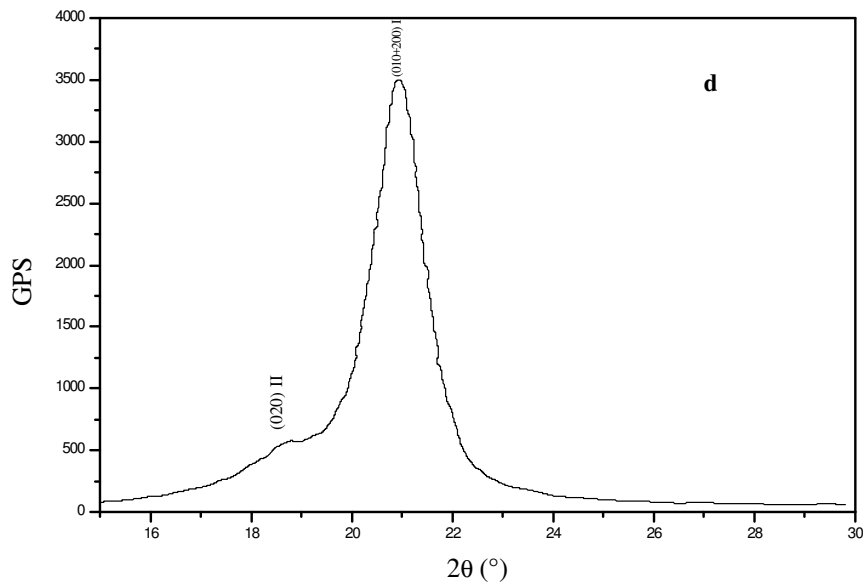


Figure III.4.d : Diffractogramme des rayons X (WAXS) des films de PVDF étiré et recuit à (d)- T = 80°C.

A partir des résultats de diffractions des rayons X, nous avons pu évaluer le taux de cristallinité et la dimension moyenne des cristallites perpendiculaires au plan (110), en utilisant les formules suivantes :

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

$$D_{hkl} = \frac{0.9\lambda}{\delta(2\theta) \cdot \cos \theta}$$

Nous regroupons les valeurs du taux de cristallinité et de la dimension moyenne des cristallites dans le Tableau (III.2) :

Tableau III.2 : le taux de cristallinité X_c et la dimension moyenne des cristallites perpendiculaire au plan (110) D_{hkl} .

	Température de recuit (°C)	X_c (%)	$D_{(110)}$ (nm)
PVDF non étiré	-	43.5	15.43
	80	44.5	17
	100	45	17.15
	120	45.1	17.18
	140	46	17.47
PVDF étiré 3 fois	-	46.6	6.82
	80	49	6.92
	100	49	6.92
	120	49.2	8.17
	140	50	9.00

Quelque soit la température de recuit nous avons observé, à partir des diffractogrammes de rayon X, que :

-Une légère augmentation du taux de cristallinité figure (III.5) et de la dimension moyenne de cristallites Figure (III.6), en fonction de la température de recuit, relativement à ceux des films non recuits. Ce qui est probablement dû à la diminution des défauts.

-Le taux de cristallinité des films étirés est supérieur à celui des films non étirés.

-La dimension moyenne des cristallites des films étirés est inférieure à celle des films non étirés.

Il est bien admis que l'étirage provoque l'orientation des chaînes moléculaires suivant son direction (les lamelles cristallines s'orientent perpendiculairement à la direction d'étirement).

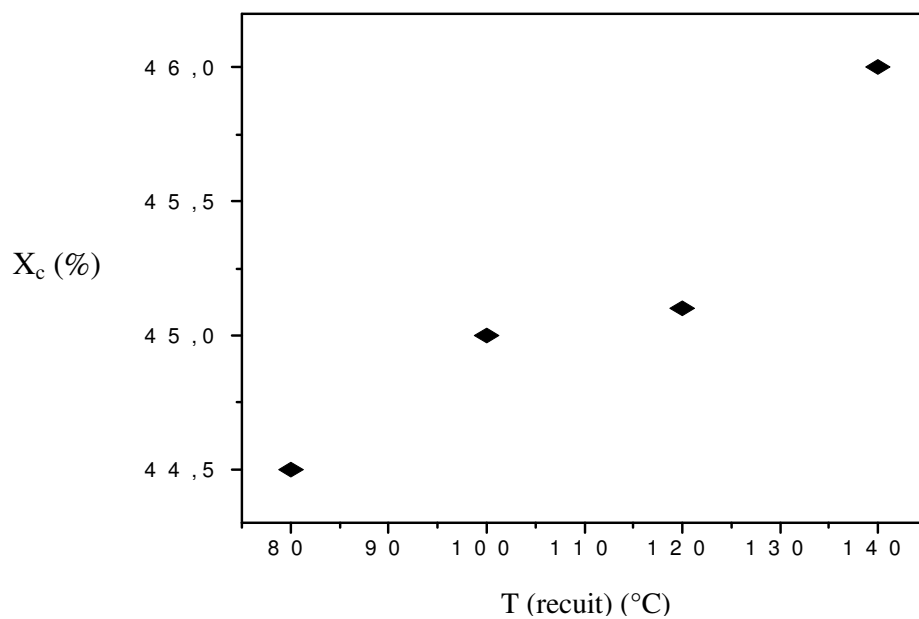


Figure III. 5 : Variation du taux de cristallinité (X_c) en fonction de la température de recuit du film non étiré.

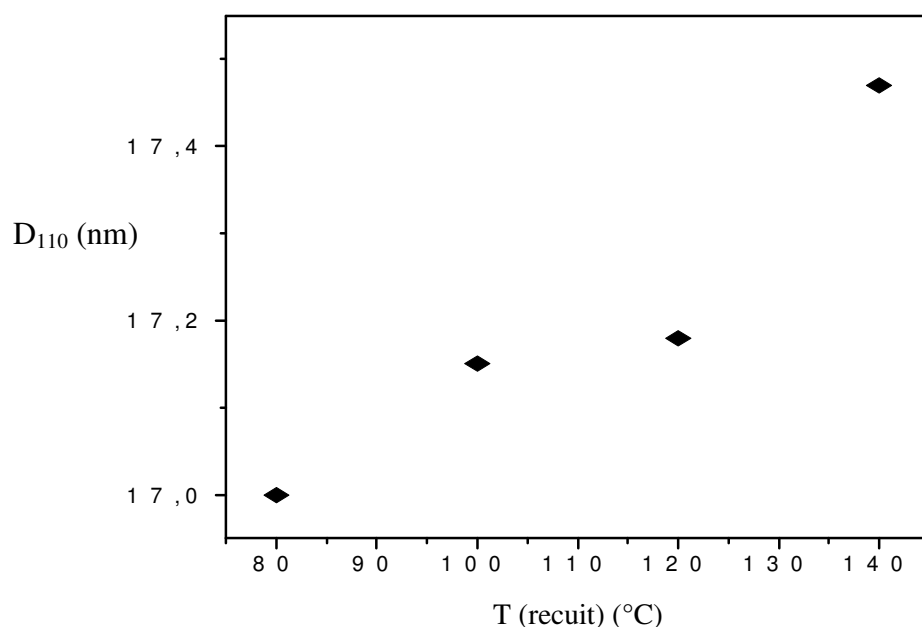


Figure III. 6 : Variation de la dimension moyenne des cristallites perpendiculaires au plan (110) en fonction de la température de recuit du film non étiré.

III.2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) :

Les Figures (III.7 et III.8) montrent les thermogrammes DSC des films de PVDF non étiré et étiré trois fois sa longueur initiale, qui ont été enregistrés entre 0 et 200 °C avec une vitesse de montée en température de 10 °C/min.

Nous observons :

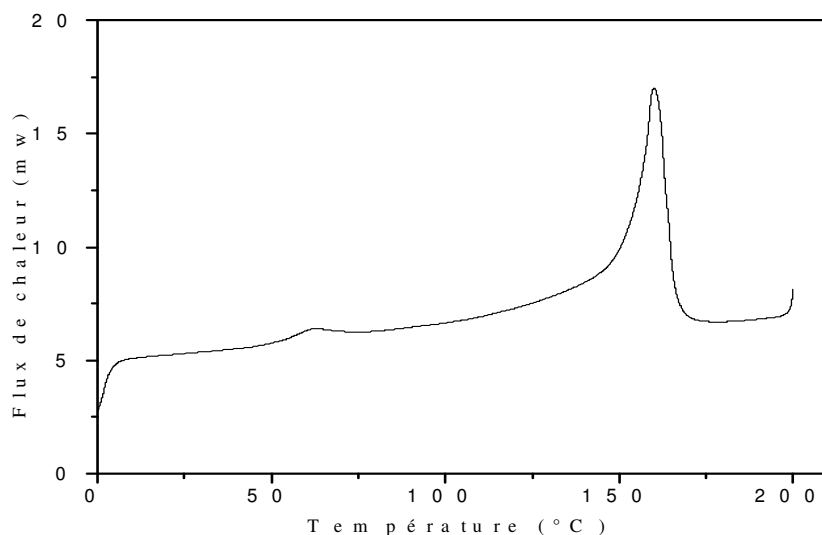


Figure III.7 : Thermogramme de DSC d'un film non étiré.

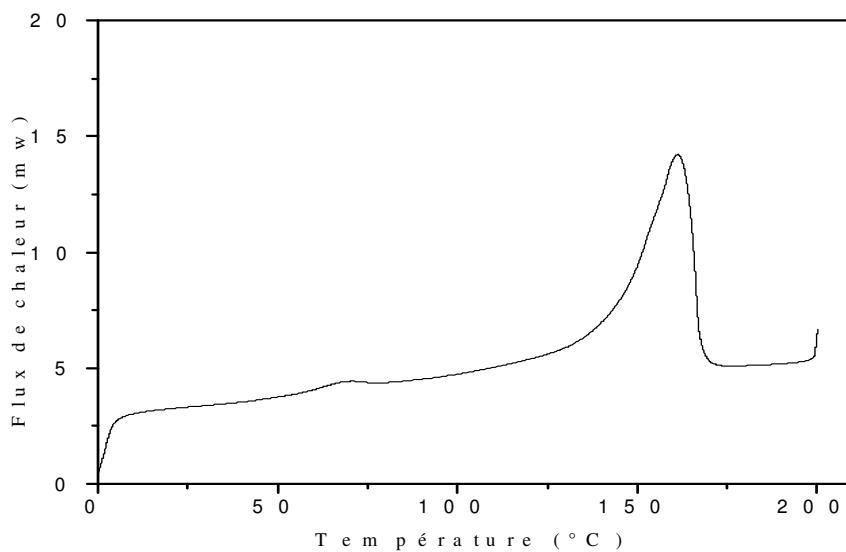


Figure III.8 : Thermogramme de DSC d'un film étiré.

-La présence d'un pic endothermique vers 62 °C et d'enthalpie $\Delta H = 1.25$ J/g pour les échantillons non étirés et vers 68 °C et d'enthalpie 1.29 J/g pour les films étirés. D'après GASMI [67], Ce pic disparaît au cours de la deuxième montée en température, il l'a associé à un pic de recuit à l'ambiante.

-La présence d'un pic de fusion à 160 °C pour un film non étirés, et autour de 162 °C pour les films étirés. La forme de ce dernier pic de fusion est plus large que celui des films non étirés.

Il faut se rappeler qu'il y'a eu transition de phase II \rightarrow I des échantillons étirés. Ainsi la surface de l'échantillon se refroidit rapidement et est soumise à des contraintes de pression que le cœur de l'échantillon. La structure cristalline des polymères dépend fortement des conditions thermomécanique sous les quelles l'échantillon est formé.

A haute vitesse de refroidissement on obtient généralement la conformation II [28]. Dans notre cas le refroidissement lent, favorise la conformation II au détriment I. L'étirage favorise la forme cristalline I par rapport la forme II à température égale 80°C. Ce résultat est en accord avec celui des rayons X.

Cette conversion est fortement influencée par la température d'étirement. La transition complète de la phase II \rightarrow I est obtenue autour 72°C [46]. La conformation I, observée dans un échantillon obtenu par moulage à haute vitesse d'injection, à un pic de fusion autour de 183°C [68]. GREGORIO et al [28], montrent que la température de fusion, pour les deux conformations est localisée autour de 167°C, avec un pic de fusion plus large pour la conformation I. Cependant le pic de fusion de la conformation III est située autour 283°C. Donc, la température de fusion varie considérablement avec les conditions de polymérisation.

A partir de l'aire des pics de fusion, nous avons calculé le taux de cristallinité X_c , en masse pour les films non étirés et étirés trois fois leurs longueurs initiales. Le Tableau (III.3) regroupe les températures du pic de fusion T_f , les enthalpies ΔH et les taux de cristallinité X_c en masse.

Tableau III.3 : Température de fusion T_f et taux de cristallinité X_c en masse.

	T_f (°C)	ΔH (J/g)	X_c (%)
PVDF non étiré	160	47.33	45
PVDF étiré	162	51.69	49

On remarque que :

- Le taux de cristallinité correspondant au film étiré est légèrement supérieur à celui du film non étiré. L'augmentation de ce taux de cristallinité est en accord avec les résultats des rayons X.

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de ce travail de recherche est d'étudier l'effet des traitements thermiques et mécaniques sur les propriétés mécaniques du comportement du poly (fluorure de vinylidène) et d'examiner les transitions et les relaxations dans ce matériau.

Des films de Poly (fluorure de vinylidène) (PVDF) préparés à partir du poudre ont été soumis à des essais de traction afin d'étudier l'effet de la température de recuit sur les propriétés mécaniques du PVDF.

Les résultats importants obtenus par la diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS) et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) se résument comme suite :

- L'étirage à une température égale à 80 °C favorise une transition de la phase II vers la phase I.
- Il est bien admis que l'étirage à cette température induit une augmentation du taux de cristallinité et une diminution de la dimension moyenne des cristallites (110) suivant la direction d'étirement.
- Le recuit induit une augmentation du taux de cristallinité et de la dimension moyenne des cristallites, qui sont en accord avec la diminution des défauts.
- L'augmentation de la phase amorphe pendant l'étirage et le recuit ceci montre que ces deux traitements conduisent à la fusion des petits cristaux dans cette phase.

Bibliographie

Bibliographie

- [1] J. Zhang, J.C. Baboux, P. Guy, “ PVDF Large aperture spherical transducer in the transient mode”; GEMPPM, Inst. Nat. des Sci. Applques, Villeurbanne; 517-520 vol. 1; (1994).
- [2] Auciello O, Scott JF, Ramesh R. Phys Today; 51: 22 (1998).
- [3] Reece TJ, Ducharme S, Sorokin AV, Poulsen M. Appl Phys Lett; 82: 142 (2003).
- [4] Omote K, Ohigashi H. J Appl Phys; 81: 2760 (1997).
- [5] Zhao ZX, Bharti V, Zhang QM. Appl Phys Lett; 73: 2054 (1998).
- [6] Furukawa T. IEEE Trans Electr Insul; 24: 375 (1989).
- [7] H.S. Nalwa, J. Macromol. Sci. C31341- 432 (1991).
- [8] D. SONG, D.YANG, and Z. FENG, J.Mat. Sci., 25, 57 (1990).
- [9] S.M.Rocha, W-L.Araujo, and S.A. Soares, Proc 1st Brazilian. Polym. Congress, Sao Paulo, P.353. (1991).
- [10] Wang J, Li H, Liu J, Daun Y, Jiang S, Yan S. J Am Chem Soc 2003;125:1496.
- [11] D.Yang, Ferroelect, 101, 291 (1990).
- [12] S. Melle Tabet (2010), Théorie De Corrélation De la Diffusion De Rayleigh De La Lumière Dans Les Matériaux Polymères Amorphes. Thèse de Magister. Université Ferhat Abbas-Sétif. P (23).
- [13] E. Dumoulin (2013), Fabrication Additive De Pièces En Polymères Thermoplastiques Hautes Performances Et En Polyamide 12 Par Le Procédé De Frittage Sélectif Par Laser. Thèse de Doctorat. Institut des sciences et technologies ParisTech-paris. P (18).
- [14] J. Toumi (2014), Développement De Systèmes Polymères Fonctionnels Et Caractérisation De Leur Résistivité Electrique. Thèse de Maîtrise en génie chimique. Université Laval-Québec, Canada. P (29).

- [15] F. Benabid-Zouai (2015), Etude Des Mélanges PVDF/PMMA Et De Leurs Nanocomposites PVDF/PMMA/Maghnite En Vu D'application Comme Revêtement. Thèse de Doctorat. Université Ferhat Abbas-SETIF-1. P (48).
- [16] A. Lakel (2010), Etude Des Propriétés Mécaniques Et Piézo-Electrique Du Poly (Fluorure De Vinylidene) (PVDF) En Fonction De La Température. Thèse de Magister. Université Badji Mokhtar -Annaba. P (1 et 4).
- [17] G.M. Ssseler, I. Acoust Soc. An. 70(6) 1596 (1981).
- [18] A.J.Lovinger, IN "Developments in crystalline Polymers " Elsevier Applied Science Publishers Lt d. Barking, 1 P.195-273, (1982).
- [19] C. Reckinger, J. Rault, Etude Du Mélange PVDF-PTMA, Journal of Revue phys. Appl, 21, P.11–23 (1986).
- [20] S. Rajala, J. Lekkala, PVDF and EMFi Sensor Materials – A Comparative Study, Journal of Procedia Engineering, 5, P.862–865 (2010).
- [21] Tae Kwon Jee (2005), Nanoscale Characterization Of Solusion-Cast Poly (Vinylidene Fluoride) Thin Films Using Atomic Force Microscopy. Thèse de Master. Université de Texas A&M. P (9).
- [22] J. Defebvin, Etude Des Relations Structure-Propriétés De Matériaux Hybrides Piézoélectriques A Base PVDF. Thèse de Doctorat. Université de Lille 1. P (10) (2015).
- [23] Douglas R. Dillon, Kishore K. Tenneti, Christopher Y. Li, Frank K. Ko, Igors Sics, Benjamin S. Hsiao, On The Structure And Morphology Of Polyvinylidene Fluoride–Nanoclay Nanocomposites, Journal of Polymer, 47 ,P. 1678–1688 (2006).
- [24] J.B Lando, H.G.Olf, APeterlin, J.Polym. Sci. (A.1) 4, 941- 952 (1966).
- [25] Mélanie Lafarage, Modélisation couplée comportement endommagement et critères de rupture dans le domaine de la transition du PVDF, thèse, Ecole nationale supérieur des Mine de Paris, (2004).
- [26] Gal'perin Y.E. Stogalin YU.V. and Mlenik M.P. Vysokomol. Soed. 7, 933-938 (1965).

- [27] R Hasegawa, Takahashi Y, Chatani Y, and Tadokoro H. Cristal structures of three cristalline forms of poly(vinylidene fluoride). *Polymer. J.* **3**, 600-610 (1972)
- [28] Gregorio Jr R, Cestari M. *J Polym Sci Part B Polym Phys*;32:859-70, (1994).
- [29] W.W.Doll, J.B.Lando, *J. Macromol. Sci. phys*, **B2**, 219, (1968).
- [30] S. Castagnet, Comportement mécanique du PVDF : compétition entre cavitation et écoulement visqueux, Thèse, Université de Poitiers, (1998).
- [31] Natta G, Allegra G, Bassi I.W, Caporiccio G, and Torti E. Isomorphism phenomena in systems containing fluorinated polymers and in new fluorinated copolymers. *J. Polymer. Sci: Part A.* **3**, 4263-4278 (1965).
- [32] Cortili G, and Zerbi G. Further infra-red data on poly(vinylidene fluoride). *Spectrochimica acta.* **23A**, 2216-2218(1967).
- [33] S. Osaki, T. Kotaka, Electrical properties of form III poly(vinylidene fluoride), *Ferroelectrics*, **32**, p. 1-10, (1981).
- [34] Takahashi Y, and Tadokoro H. Crystal structure of form III of poly(vinylidene fluoride). *Macromolecules.* **13**, 1317-1318 (1980).
- [35] Lovinger A.J. Unit cell of the γ phase of poly(vinylidene fluoride). *Macromolecules.* **14**, 322-325 (1981).
- [36] Weinhold S, Litt M.H, and Lando J.B. Oriented phase III poly(vinylidene fluoride). *J. Polym. Sci.: Polym. Let. Ed.* **17**, 585-589(1979).
- [37] Bachmann M, and Gordon L. The cristal structure of phase 4 of poly(vinylidene fluoride). *J. Appl. Phys.* **51**, 5095-5099. (1980).
- [38] G.T. Davis, J.E.Mckinnet, M.G. Broadhurst, S.C. Roth, *J.Appl Phys* , , **49**, 4998, (1978).
- [39] L. Serairi. Elaboration Et Conception Des Dispositifs De La Récupération D'énergie A Base De Nanofils De ZnO & De Microfibres De PVDF-TrFE. Thèse de Doctorat. Université Paris-Est. P (37) (2017).

[40] Xiaomei Cai, Tingping Lei, Daoheng Sund and Liwei Linde, A Critical Analysis Of the α , β And γ Phases In Poly (Vinylidene Fluoride) Using FTIR, Journal Of The Royal Society of Chemistry, 7, P.15382–15389 (2017).

[41] S. Bodkhe ,Solvent Evaporation-Assisted Three-Dimensional Printing Of Piezoelectric Sensors From Polyvinylidene Fluoride And Its Nanocomposites. Thèse de Doctorat. École Polytechnique de Montréal (2017).

[42] P. Martins, A.C. Lopes, S. Lanceros-Mendez, Electroactive Phases of Poly (Vinylidene Fluoride): Determination; Processing And Applications, Journal Of Progress In Polymer Science, 39, P.683–706 (2014).

[43] L. Serairi. Elaboration Et Conception Des Dispositifs De La Récupération D'énergie A Base De Nanofils De ZnO & De Microfibres De PVDF-TrFE. Thèse de Doctorat. Université Paris-Est. P (37) (2017).

[44] O. Cugat. PVDF Polymères Piézoélectriques: Caractérisation Et Application Pour La Récupération D'énergie Thermique. Thèse de Doctorat. Université de Grenoble Alpes. P (14) (2015).

[45] B.I. Farmer, A.J. Hopfinger, JB. Lando.-Polymorphisms of Poly(vinylidene Fluoride): Potential energy calculation of the effects of head-to-head units on the chain conformation and packing of Poly(vinylidene Fluoride).

[46] S. Benaissa, T. Cheloufi, S. Etienne, A. Gasmi, étirement du Poly(fluoride de Vinylidène), Ann. Chim. Sci.Mat. , 2007, 32 (6), pp.615-631.

[47] S. Hellinckx, A quantitative model describing physical ageing in isostatic polypropylenes, Colloid & polymer science, 273, p. 130-137, (1995).

[48] S. Castagnet, Comportement mécanique du PVDF : compétition entre cavitation et écoulement visqueux, Thèse, Université de Poitiers, (1998).

[49] K. Lhoste. Development Of PVDF Micro And Nanostructures For Cell Culture Studies. Thèse de Doctorat. Université Paris Descartes. P (41-42-44) (2013).

- [50] C. Ennawaoui, A.Hajjaji, H.Lifi, A. Rjafallah, Y.Tabbai, A.Azim, Etude Electromécanique Des Matériaux Piézoélectriques Poreux, Université Chouaib Doukkali, Maroc, 13ème Congrès De Mécanique P.11 - 14 (2017).
- [51] Tae Yun Kim, Sung Kyun Kim and Sang-Woo Kim, Application Of Ferroelectric Materials For Improving Output Power Of Energy Harvesters, Journal of Nano Convergence (2018).
- [52] Sun Young Park. The Influence of Polymer Concentration, Solvent And Spinning Temperature On PVDF Fiber Crystallinity And Crystalline Phase Formation. Thèse de Master. Université de Maryland et Carnegie Mellon. P (6) (2012).
- [53] Shuting Chen, Kui Yao, Francis Eng Hock Tay, Lydia Li Shan Chew, Comparative Investigation Of The Structure And Properties Of Ferroelectric Poly (Vinylidene Fluoride) And Poly (Vinylidene Fluoride–Trifluoroethylene) Thin Films Crystallized On Substrates, Journal of Applied Polymer Science, 116, P.3331–3337 (2010).
- [54] C. Fond, C. G'Sell, Localisation des déformations et mécanismes d'endommagements dans les polymères multiphasés, Mécanique & industries, 2002, 3, p. 431-438.
- [55] R.J. Gregorio, R.C. Capitaio, Morphology and phase transition of high melt temperature crystallised PVDF, Journal of materials science, 35 (2), p. 299-306, (2000).
- [56] M. Lafarge. Modélisation Couplée Comportement Endommagement Et Critères De Rupture Dans Le Domaine De La Transition Du PVDF. Thèse de Doctorat. L'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris. P (18 et 20) (2004).
- [57] Wunderlich. B. Macromolecular physics- crystal structure. New-York: Acadéc Press. Tome 1: (1973).549 p.
- [58] F. Loukil. Rôle Des Défauts Dans La Déformation Plastique Du Poly (Vinylidene Fluoride) (PVDF). Thèse de MAGISTER. Université Badji Mokhtar-Annaba. P (19-20-22) (2010).

- [59] Jourdan. C. "Spectroscopie mécanique et alliages hétérophases de polymères. Application à l'étude des systèmes à basse polypropylène . Thèse sciences : Institut National des sciences Appliquées de Lyon. (1978). 1877 p.
- [60] Norton. D. R. and Keller. A. "The spherulitic and lamellar morphology of melt-crystallised isotactic polypropylene Polymer. (1985). Vol.26. p.704-716.
- [61] Pascault. J.P. "caractéristiques physiques des matériaux macromoléculaire ». cours photocopiés 4 G.P.M. Institut National des Science appliquées de Lyon.222 p.
- [62] Arridge R.G.C.; "Mechanic of polymers" Clarendon Press, Oxford, (1975).
- [63] K.Nakagawa and Y.Ishid, Annealing effect in poly (vinylidene fluoride as revealed by specific volume measurement,) Dsc and éléctron microscopy J.Polym. Sci. Polym.Phys. Ed -, 11, 2153-2171, (1973).
- [64] B. Damak. Contribution à l'étude des solutions de polyfluorure de vinylidene. Corrélation avec les propriétés des matériaux obtenus après évaporation de solvant. Thèse de Doctorat d'Etat, Université « Claude Bernard » LYON I (1984).
- [65] A. Kanawati. Influence des procédés de mise en œuvre de films sur la morphologie et les propriétés diélectriques du polyfluorure de vinylidene et d'un copolymère à 2.5 % C₂ F₃ Cl. Thèse de Doctorat, Université « Claude Bernard » LYON I (1986).
- [66] A. Khilil, Thèse; Etude des transitions de phase dans le copolymère de Fluorure de vinylidène-hexafluoropylène. (1990).
- [67] A. Gasmi, thèse de Doctorat, Microstructure et relaxations dans PVDF (1996).
- [68] Wang YD, Cakmak M. J Appl Polym Sci; 68:909-26 (1998).

Résumé

Des films de Poly (fluorure de vinylidène) (PVDF) préparés à partir du poudre ont été soumis à des essais de traction afin d'étudier l'effet de la température de recuit sur les propriétés mécaniques du PVDF. La caractérisation des différentes phases a été faite par la détermination du taux de cristallinité en utilisant les techniques de DSC et les rayons X. On a trouvé que l'étirage provoque la transition de phase II vers la phase I pour une température inférieure à 80 °C. Par contre, à une température supérieure à 80°C, la viscosité du matériau entraîne par conséquent une augmentation de la mobilité de la chaîne des cristaux et la fusion des petits cristaux dans la phase amorphe, permettant ainsi l'orientation des cristaux dans la direction d'étirement pour une vitesse de déformation donnée sans déformer considérablement les cristaux. Le recuit induit une augmentation du taux de cristallinité et de la dimension moyenne des cristallites, qui sont en accord avec la diminution des défauts.

Mots clés : Polymère ; PVDF ; Essais de tractions ; DSC ; Diffraction de rayons X.

Abstract

Films of Polyfluoride of Vinylidene (PVDF) prepared from powder were subjected to tensile tests in order to study the effect of the annealing temperature on the mechanical properties of the PVDF. The characterization of the various phases was made by the determination of the rate of crystalline by using the techniques of DSC and X-rays. We found that stretching drives out the conformational defects, and causes the transition from phase II towards phase I for a temperature lower than 80 °C. On the other hand, at a temperature above 80 °C., the viscosity of the material therefore leads to an increase in the mobility of the crystal chain and the melting of the small crystals in the amorphous phase, thus enabling the crystals to be oriented in the direction stretching for a given deformation speed without significantly deforming the crystals. The annealing induces an increase in the crystalline rate and in the average crystallite size, which are in agreement with the decrease of the defects.

Keywords: Polymer; PVDF; Traction tests; DSC; X-rays diffraction.

ملخص

تم إخضاع أفلام ثنائي فلوريد متعدد الفينيليدين (PVDF) المحضرة من المسحوق لاختبارات الشد لدراسة تأثير درجة حرارة الصلب على الخصائص الميكانيكية لـ PVDF. وصف المراحل المختلفة تم من خلال تحديد معدل التبلور باستخدام تقنيات DSC والأشعة السينية، حيث وجد أن التمدد يسبب الانتقال من المرحلة II إلى المرحلة I في درجة حرارة تقل عن 80 درجة مئوية. من ناحية أخرى، عند درجة حرارة أعلى من 80 درجة مئوية، فإن لزوجة المادة تؤدي إلى زيادة في حركة السلسلة البلورية وذوبان البلورات الصغيرة في الطور الغير متبلور، وبالتالي توجيه البلورات في اتجاه التمدد بسرعة تشوه معينة تعطي دون تشويه كبير للبلورات. يعمل الصلب على الزيادة في معدل البلورة و البعد المتوسط للبلورات، والتي تتوافق مع انخفاض العيوب.

الكلمات الرئيسية: البوليمر ; PVDF; اختبارات الشد; DSC; حيود الأشعة السينية.