

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR
BADJI MOKHTAR UNIVERSITY



جامعة باجي مختار - عنابة-

Faculté des Sciences

Année 2009

Département de Physique

THESE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de DOCTORAT

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PROPRIETES
MECANIQUES DU POLY (FLUORURE DE VINYLIDENE)
(PVDF) EN FONCTION DE LA TEMPERATURE
D'ETIREMENT**

Option: Physique des matériaux

Par

Sihem BENAISSA

Directeur de thèse:

Ali GASMI

Pr. U. d'Annaba

Devant le Jury :

Président :

Rachid MERABTINE

Mc. U. Annaba

Examineurs :

Tahar CHELOUFI

Mc. U. Annaba

Rachid SIAB

Mc. C.U. El Taref

Saidi KHIARI

Mc. C.U. El Taref

DÉDICACE

Que cet ouvrage soit dédié à mes parents et à mon mari que j'aime de toutes mes forces et que je ne pourrais jamais récompenser pour leur soutien moral, amour, encouragement et pour leurs sacrifices qu'ils ont consenti pour moi.

A mes adorables petites filles : Lina et Ghozlane

A mes frères: Farouk et sofiane.

A ma sœur: Selwa.

A mon beau père et ma belle mère.

A mes belles sœurs.

A mes beaux-frères.

A toute ma famille.

A toutes mes amies et surtout à Wassila.

REMERCEMENTS

*Je tiens beaucoup à exprimer ma profonde reconnaissance à Messieurs les Professeurs **S. ETIENNE** et **C. G SELL** qui nous ont aidé à la réalisation de ce travail effectué au laboratoire de Métallurgie physique et science des Matériaux (LMPSM) de l'école des Mines de Nancy.*

*Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance plus particulièrement à Monsieur le Professeur **A.GASMI**, professeur à l'université de Annaba et directeur de cette thèse, qui a fait preuve d'une grande disponibilité à mon égard en suivant de très près mes travaux, m'entourant de précieux conseils avec une immense simplicité.*

*J'exprime toute ma gratitude à monsieur le Docteur **R. MERABTINE**, Maître de conférences à l'université de Annaba, d'avoir accepté de présider le jury.*

*Mes remerciements les plus sincères vont à Messieurs le Docteur **R. SIAB** et le Docteur **R.KHIARI**, Maîtres de conférences du centre universitaire d'EL Taref, d'avoir accepté d'en être les examinateurs ainsi pour les conseils et à tout l'intérêt qu'ils ont porté à cette thèse.*

*Je remercie également Monsieur le Docteur **T. CHELOUFI** Maître de conférences à l'université de Annaba, d'avoir accepté d'en être l'examineur, pour l'aide scientifique et morale dont il m'a témoignée. Je n'oublierai jamais l'aide qu'il m'a apportée et pour son encouragement.*

Table des matières

<u>Introduction générale</u>	1
---	---

Chapitre I: Généralités sur les polymères

<i>I.1. Généralité sur les polymères</i>	4
<i>I.1.1 Définition</i>	4
<i>I.1.2 Historique</i>	5
<i>I.1.3 Structure et conformation</i>	6
<i>I.1.4 Endommagement des polymères</i>	7
<i>I.1.5 Exemples</i>	8
<i>I.2. Présentation du PVDF</i>	9
<i>I.3. Structure moléculaire</i>	9
<i>I.4. Morphologie</i>	9
<i>I.4.1. Assemblage des chaînes (arrangement des molécules)</i>	10
<i>I.4.2. les cristallites (structure lamellaire)</i>	10
<i>I.4.3. Les sphérolites</i>	11
<i>I.5. conformation moléculaire</i>	12
<i>I.6. La phase amorphe</i>	13
<i>I.7. Structure cristalline</i>	14
<i>I.7.1. la phase II ou α</i>	14
<i>I.7.2. la phase I ou β</i>	15
<i>I.7.3. la phase III ou γ</i>	16
<i>I.7.4. la phase IV ou δ (appelée aussi α_p)</i>	18
<i>I.7.5. la phase V ou ε</i>	18
<i>I.8. Relation entre les paramètres d'élaboration et les différentes formes cristallines</i>	19
<i>I.9. Les défauts structuraux dans le PVDF</i>	21
<i>I.10. Mécanisme de déformation dans les polymères semi cristallin</i>	23
<i>I.10.1 Déformation plastique dans les lamelles cristallines</i>	24
<i>I.10.2 Déformation plastique dans la phase amorphe inter lamellaires</i>	25
<i>I.11. Propriétés mécaniques des polymères</i>	27
<i>I.11.1. Transition et relaxation dans le PVDF</i>	27

a- Transition vitreuse	28
b- Relaxation structurale	29
I.11.2. Propriétés mécaniques en déformation non linéaire.....	36
I.11.3. Module d'élasticité en traction.....	36
I.12. Spectroscopie infrarouge (IR)	37

Chapitre II: Matériau et technique expérimental

II.1. Matériau.....	42
II.1.1. Préparation de l'échantillon	42
II.1.2. Extrudeuse	43
II.2. Essai de traction uniaxiale	44
II.2.1 Préparation des éprouvettes et dispositif expérimental	44
II.2.2. Méthode de mesure	46
II.3. Diffraction des rayons X	46
II.3.1. Le taux de cristallinité de l'échantillon	47
II.3.2. L'épaisseur des lamelles.....	48
II.4. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	48
II.5 Spectroscopie infrarouge(IR).....	50
II.6.Analyse thermomécanique dynamique(DMTA)	52

Chapitre III: Résultats expérimentaux

III.1. Essais d'étirage des films	55
III.2. Diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS).....	64
III.3. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	71
III.4. Spectroscopie infrarouge (IR).....	78
III.5. Analyse dynamique par DMTA	88
III.6. L'étude des propriétés mécaniques de poly (Fluorure de vinylidène).....	97

<u>Conclusion générale</u>	109
---	-----

<u>Annexe</u>	111
----------------------------	-----

<u>Référence Bibliographiques</u>	113
--	-----

LISTE DES FIGURES

Fig.	Titre	Page
I. 1	structure lamellaire d'un polymère semi-cristallin.	10
I. 2	Représentation schématique d'une sphérolites.	11
I. 3	Structure sphérolitique.	11
I. 4	Représentation simplifiée de la rotation d'un groupement autour d'une liaison covalente simple (seuls les groupements de la chaîne principale sont représentés).	12
I. 5	conformation moléculaire : (a) T-T, (b) TG-TG', (c) T ₃ G-T ₃ G'.	13
I. 6	la maille cristalline de la phase II ou α .	15
I.7.	Maille cristalline de la phase I ou β .	16
I.8.	Maille cristalline de la phase III.	17
I.9.	maille cristalline de la phase IV.	18
I.10.	phase antipolaire V.	19
I.11.	Résumé schématique des différentes méthodes d'obtention et de transition entre les phases du PVDF	20
I.12.	Energie potentielle en fonction de taux de défauts ttqq pour la conformation T-T et TG-TG'	21
I.13.	Influence du pourcentage de défauts ttqq sur la phase cristalline du PVDF	22
I.14.	Schéma de décrochement dans la phase II.	23
I.15.	Deux types de défauts de décrochement dans la phase I	23

I.16.	Glissement cristallographique : (a) dans un cristal à petites molécules ;(b) dans un cristal moléculaire	25
I.17.	Glissement parallèlement et perpendiculairement aux chaînes polymères.	25
I.18.	Mécanismes de déformation de la phase amorphe dans les polymères semi-cristallins : (a) Etat non déformé ; (b) Glissement interlamellaires ; (c) Séparation interlamellaires.	27
I.19	Modèle de lamelles cristallines torsadées : (a) Etat initial ; (b) Déformation de la phase amorphe par séparation lamellaire (A) et par glissement lamellaire (B).	27
I.20.	Comportement schématique de l'enthalpie du volume libre en fonction de la température lors d'un refroidissement depuis l'état liquide.	28
I.21.	Evolution de l'enthalpie (H) ou du volume libre (V) lors de la relaxation structurale du matériau amorphe.	30
I.22.	Temps de relaxations tracés en fonction de la température, au voisinage de T_g .	34
I.23.	Mouvements moléculaires des chaînes.	35
I.24.	Déformation suivant x, y et z d'une éprouvette soumise à une traction.	37
I.25.	Différents modes de vibration moléculaire.	39
II.1.	Schéma des différentes zones de l'extrudeuse.	43
II.2.	Eprouvette de traction d'un film de PVDF.	45
II.3.	schéma général de la machine d'essai de traction à vitesse de déformation contrôlée.	45
II.4.	Schéma d'un banc de diffraction des RX (INEL).	47

II.5.	Caractérisation des rayons X grands angles.	47
II.6.	Schéma de principe de la calorimétrie différentielle à balayage(DSC7) Perkin Elmer.	49
II.7.	Méthode de la ligne de basse.	50
III.1.	Effet de la température sur les courbes contrainte vraie déformation vraie à $V=0.8\text{mm/s}$.	56
III.2.	Effet de la température sur les courbes contrainte vraie déformation vraie à $V=0.167\text{mm/s}$.	57
III.3.	Effet de la température sur les courbes contrainte vraie déformation vraie à $V=0.0167\text{mm/s}$.	58
III.4.	Module d'Young (E), suivant la direction d'étirage, en fonction de la température d'étirement à des vitesses d'allongements égales à 0.8, 0.167 et 0.0167mm/s. E est calculé d'après la pente (σ/ϵ) à l'origine ; c'est à dire dans la zone où l'étirage ne provoque pas la transition de phase II \rightarrow I.	59
III.5.	Limite élastique (R_e) en fonction de la température d'étirage à des vitesses d'allongements égales à 0.8, 0.167 et 0.0167 mm/s.	60
III.6.	Variation de la ϵ avec la déformation pendant l'étirage du film ($T_e=65^\circ\text{C}$).	61
III.7.	Variation de la ϵ avec la déformation pendant l'étirage du film ($T_e=115^\circ\text{C}$).	61
III.8.	Variation de la ϵ avec la déformation pendant l'étirage du film ($T_e=65^\circ\text{C}$).	62
III.9.	Variation de la ϵ avec la déformation pendant l'étirage du film ($T_e=115^\circ\text{C}$).	62
III.10.	Variation de la ϵ avec la déformation pendant l'étirage du film ($T_e=65^\circ\text{C}$).	63
III.11.	Variation de la ϵ avec la déformation pendant l'étirage du film ($T_e=115^\circ\text{C}$).	63

III.12.	spectre de diffraction des rayons X (WAXS, $K\alpha Co$) et réflexion d'un film de PVDF 1008 non étiré.	65
III.13.	Diffraction de rayons X (WAXS, $K\alpha Co$) des films non étiré et étirés à 65°C.	66
III.14.	Diffraction de rayons X (WAXS, $K\alpha Co$) des films non étiré et étirés à 75°C.	67
III.15.	Diffraction de rayons X (WAXS, $K\alpha Co$) des films non étiré et étirés à 95°C.	68
III.16.	Diffraction de rayons X (WAXS, $K\alpha Co$) des films non étiré et étirés à 115°C.	69
III.17.	Thermogrammes de DSC pour des films non étirés.	74
III.18.	Thermogramme de DSC pour des films étirés à $V=0.0167$ mm/s.	75
III.19.	Thermogramme de DSC pour des films étirés à $V=0.167$ mm/s.	76
III.20.	Thermogramme de DSC pour des films étirés à $v = 0,8$ mm/s.	77
III.21.	Spectre infrarouge d'un échantillon du PVDF non étiré et étiré à différentes températures d'étirement et à une vitesse de 0,8mm/s.	79
III.22.	Spectre infrarouge d'un échantillon du PVDF non étiré et étiré à différentes températures d'étirement et à une vitesse de 0,167mm/s.	80
III.23.	Spectre infrarouge d'un échantillon du PVDF non étiré et étiré à différentes températures d'étirement et à une vitesse de 0,0167mm/s.	81
III.24.	Variation de la fraction cristalline $F(I)$ en fonction de la température d'étirement à diverses vitesses, déterminée par spectroscopie infra-rouge.	84
III.25.	Δ_{II} et Δ_I en fonction de la température d'étirement à vitesse $V_e=0,8$ mm/s.	86
III.26.	Δ_{II} et Δ_I en fonction de la température d'étirement à vitesse $V_e=0,167$ mm/s.	86
III.27.	Δ_{II} et Δ_I en fonction de la température d'étirement à vitesse $V_e=0,0167$ mm/s.	87
III.28.	Le frottement intérieur $\tan \delta$, en fonction de la température, pour des films étirés ($V = 0.0167$ mm/s et $T = 65^\circ C$), mesuré à 0.3 et 1 Hz.	89

III.29.	Partie réelle du module d'Young (E'), et le frottement Intérieur (Tan δ), en fonction de la température mesuré à 1Hz, pour du film non étiré.	90
III.30.	Partie réelle du module d'Young (E'), et le frottement intérieur Tan δ , en fonction de la température mesuré à 1Hz, pour des films étirés à un taux égale 4 fois leurs longueur initiales à V = 0.8 mm/s.	91
III.31.	Partie réelle du module d'Young (E'), et le frottement intérieur Tan δ , en fonction de la température mesuré à 1Hz, pour des films étirés à un taux égale 4 fois leurs longueur initiales à V = 0.167 mm/s.	91
III.32.	Partie réelle du module d'Young (E'), et le frottement intérieur Tan δ , en fonction de la température mesuré à 1Hz, pour des films étirés à un taux égale 4 fois leurs longueur initiales à V = 0.0167 mm/s.	92
III.33.	Module d'Young (E'), suivant la direction d'étirage, en fonction de la température d'étirement à des vitesses d'étirages à 0.8, 0.167 et 0.0167 mm/s, à la température ambiante (25°C).	93
III.34.	La variation de la contrainte avec le logarithme de la vitesse de déformation a partir de la partie plastique.	97
III.35.	la variation de la contrainte avec la température à une vitesse de déformation constante ($\dot{\epsilon}=13 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$).	98
III.36.	La variation de la contrainte avec le logarithme de la vitesse de déformation a partir de la partie élastique.	99
III.37.	la variation de la contrainte avec la température à une vitesse de déformation constante ($\dot{\epsilon}=19 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$).	101
III.38.	Barrière de l'énergie libre antisymétrique: F_{AB} et F_{BA} représentent les énergies d'activations libres reliées au passage de segment de chaine à partir de l'état initiale A à celle déformé B et l'inverse.	102

LISTE DES SYMBOLES

τ : est le temps de relaxation.

τ_0 : est le facteur préexponentiel.

$R = 8.3143 \text{ J/mol.K}$: étant la constante des gaz parfaits.

E_a : l'énergie d'activation.

E : module de traction.

G : module de cisaillement.

K : module de compression.

ν : coefficient de poisson.

ν_s : tension symétrique.

ν_a : tension antisymétrique.

δ : se replie.

r : basculement.

t : torsion.

ω : branlement.

ε_1 : déformation.

l_0 et l : la largeur du rectangle avant et après déformation.

χ_x : Le taux de cristallinité

A_c : aire correspondant à la phase cristalline.

A_a : aire correspondant à la phase amorphe.

D_{hkl} : dimension apparente des cristallites perpendiculairement au plan (hkl)

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

$\delta(2\theta)$: largeur à mi-hauteur du pic située à l'angle θ .

λ : longueur d'onde utilisée ($Co \rightarrow \lambda = 1,79 \text{ \AA}$).

ΔH : est l'aire sous le pic de fusion.

ΔH_m : est l'enthalpie de fusion de la phase cristalline exprimée dans la même unité que ΔH .

σ : contrainte vraie.

ε : déformation vraie.

T_e : température d'étirement.

E : module d'Young.

R_e : la limite élastique.

$\dot{\epsilon}$: la vitesse de déformation.

T_f : température du maximum des pics.

A_{II} et A_I : des absorbances.

L : épaisseur de l'échantillon.

C : concentration moyenne d'un monomère.

I et I° : intensité transmise et incidente et respectivement.

K : coefficient d'absorption correspondant au nombre d'onde.

X : taux de cristallinité de chaque phase.

f : la fréquence.

σ : la limite élastique (MPa/K).

T : température absolue (K).

R : = 8.3143 J/mol.K étant la constante des gaz parfaits.

A_i : paramètre lié au processus i (MPa/K).

C_i : = $3,3 \cdot 10^{-22}$ s étant le facteur préexponentiel.

Q_i : énergie d'activation (KJ/mole).

F_{AB} : représente l'énergie libre.

W_σ : le travail de la contrainte.

$W_{\sigma_{th}}$ et ΔF_{th} : le travail et l'énergie libre reliée au comportement seuil.

ϵ_0 : est la déformation élémentaire.

J_0 : le facteur de fréquence.

V_0 : le volume d'activation.

F : la force.

S : surface.

σ_{th} : contrainte seuil.

V : volume.

ΔQ_{th} et ΔS_{th} : l'enthalpie et entropie.

M : la masse moléculaire du monomère.

n : le nombre de carbone.

ρ : densité volumique du polymère.

P : nombres de configuration.

W_m : la chaleur de fusion du polymère.

l : l'épaisseur de la maille cristalline.

h : enthalpie spécifique de fusion de la phase cristalline.

LISTE DES TABLEAUX

Tab.	Titre	Page
I.	Nombres d'ondes $\bar{\nu}$ caractéristiques de trois principales conformations présentées par le PVDF	38
II.1.	Épaisseurs des échantillons après étirage en (mm).	42
III.1.	Le taux de cristallinité X_x et la dimension moyenne des cristallites perpendiculaire au plan (110) D_{hkl} , déterminés par diffraction des rayons X(RX).	71
III.2.	Température du maximum des pics T_f et taux de cristallinité X_D en fonction de la température et de la vitesse d'étirage déterminés par calorimétrie différentielle à balayage.	73
III.3.	Le taux de cristallinité X_{II} et X_I pour les deux phases II et I.	83
III.4.	Position en température des pics de relaxations pour $f = 1\text{Hz}$ en fonctions des paramètres d'étirement.	95

Introduction Générale

Ce travail est principalement consacré à l'étude du polyfluorure de vinylidène (PVDF) qui a une très grande résistance électrique, et une bonne résistance à la chaleur. Mettez ces deux faits côte à côte, et vous pourrez peut-être en déduire que ce matériau serait très utile pour isoler les fils électriques, surtout ceux qui chauffent quand on les utilise. Vous le trouverez effectivement comme isolant des fils de l'ordinateur que vous utilisez en ce moment.

Le PVDF est aussi très résistant aux produits chimiques, on le trouve donc dans l'industrie chimique sous forme de tuyaux, bouteilles et comme transducteurs en microscopie acoustique [1].

Le poly (fluorure de vinylidène) (PVDF) à une structure complexe. Actuellement cinq formes cristallines sont connues: forme I, forme II, forme III, forme IV et la forme V [2-4]. Une bonne revue bibliographique sur la structure cristalline a été effectuée par Lovinger [3]. Ce matériau possède des propriétés mécaniques remarquables [5,6], la phase I est la plus importante à cause de ses propriétés piézo-[7], pyro- [8] et ferroélectrique [9]. Les propriétés du PVDF dépendent des traitements électromécaniques, ces derniers induisent une transition de phase II→I [10-12] et une orientation des cristallites [13, 9]. Cependant Kepler et al [14] suggèrent qu'une partie de l'effet pyro-électrique est due à la fusion réversible des cristallites. D'ailleurs, la présence des défauts tête à tête, qui sont fortement liés aux états de polymérisation [15-17], affecte la température de fusion et le degré de cristallinité [18]. Gregorio et al [19] ont constaté que la température de fusion de la conformation III est supérieure à celles de la conformation I ou II. Cependant, les Températures de fusion changent considérablement avec les conditions de la polymérisation, qui influent sur la masse moléculaire moyenne en poids, et des paramètres de traitement, telle que la pression, comme il a été observé par Matsushige et al [20].

En plus du polymorphisme cristallin, le PVDF présente également plusieurs relaxations. La relaxation principale attribuée à la transition vitreuse basse dans la phase amorphe, localisée à (-40°C), la relaxation secondaire associée a la transition vitreuse haute se trouve à l'interphase amorphe-cristalline (interphase a-c.), est située

entre 30 et 60°C. Une transition au-dessus de 60°C pourrait correspondre au phénomène de pré-fusion, leur apparition à des températures élevées dépend du traitement [21]. B.EL Mouhajir et al [22], par mesure dynamique, ont constaté la présence d'un pic de transition vitreuse basse T_g^L à laquelle correspond la phase amorphe située à -39°C et un autre pic qui apparaît comme une épaule, qu'ils l'ont associé à une transition vitreuse haute (T_g^U) dans l'interphase [amorphe-cristallin]. Les mécanismes moléculaires associés aux autres phénomènes de relaxation demeurent cependant un sujet de controverse, bien qu'un grand nombre de travaux aient été effectués dans ce domaine [23].

Un modèle est proposé, permettant de décrire le comportement élastique au seuil et dans la gamme de vitesse de déformation correspondante. Il consiste à une modification de la théorie de Ree-Eyring en utilisant la barrière non symétrique de l'énergie libre.

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, les phénomènes de relaxations mécaniques observés dans le ploy (fluorure de vinylidène) et de suivre leurs évolutions sous l'effet de la température et la vitesse d'étirement et d'étudier la limite élastique à différentes vitesses de déformations dans la gamme de température 25-115°C.

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

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

Le troisième chapitre, rassemble tous nos résultats et discussions obtenus sur le matériau étudié. Il commence par une analyse de diffraction des rayons X puis une analyse thermique en utilisant la calorimétrie différentielle à balayage ensuite une étude par spectroscopie infrarouge et se termine par une analyse thermomécanique dynamique en utilisant la DMTA.

Chapitre I

Présentation du matériau

Chapitre II
Matériaux et
Techniques expérimentales

Chapitre III

Résultats et discussions

Introduction générale

Conclusion générale

Références bibliographiques

I.1. Généralité sur les polymères :

I.1.1 Définition :

Un polymère est un mot qui vient du grec « pollus » plusieurs, et « meros » partie.

Un polymère est une macromolécule organique ou inorganique constituée d'un enchaînement répété du même motif ; le monomère (du grec monos: un seul ou une seule, et meros ; partie), reliés les uns aux autres par des liaisons covalentes.

Un corps formé de polymères peut se présenter sous forme liquide ou solide à température ambiante.

Un polymère peut être naturel (ex.: polysaccharides, ADN), ou bien entièrement synthétisé par voie chimique (ex.: polystyrène, polyisoprène, poly(Fluorure de vinylidène).....) par une réaction de polymérisation.

L'enchaînement des monomères peut se faire de façon linéaire (polymères linéaires) ou par des ramifications aléatoires (polymères branchés) ou systématiques et régulières (dendrimères).

Du fait des degrés de liberté de la conformation de chaque monomère, la conformation tridimensionnelle du polymère résulte de cet enchaînement mais également des interactions entre monomères.

Les polymères peuvent être fabriqués à partir d'un seul type de monomère (on parle alors d'homopolymère, comme par exemple le *polystyrène*); ou bien à partir de plusieurs types de monomères (on parle alors de copolymères, comme par exemple l'acrylonitrile butadiène styrène).

On distingue deux grandes catégories de réactions chimiques permettant la préparation des polymères : la polymérisation en chaîne ou polyaddition (pour produire par exemple le *polyéthylène*, le *polystyrène*, le *polypropylène*...) et la polymérisation par étapes ou polycondensation (pour produire par exemple le *PET* ou le *poly(éthylène téréphtalate)*).

Les polymères sont souvent classés d'après leurs propriétés thermomécaniques. Citons notamment :

- les thermoplastiques : qui deviennent malléables quand ils sont chauffés ce qui permet leur mise en œuvre.
- les thermodurcissables : qui durcissent sous l'action de la chaleur ou par addition d'un additif.
- les élastomères: qui sont déformables de manière réversible.

Les polymères sont devenus l'élément essentiel d'un nombre très important d'objets dans lesquels ils ont souvent remplacé les substances naturelles. Certains polymères sont utilisés en solution comme par exemple dans les shampoings, d'autres forment des matériaux solides. Pour ces applications, les polymères sont généralement mélangés à d'autres substances (des charges telles que la silice, des additifs tels que les antioxydants) dans des opérations de formulation. La fabrication des objets eux-mêmes résulte la plupart du temps d'une opération de mise en œuvre dans un procédé industriel qui relève du domaine de la plasturgie.

La description des polymères en tant qu'objet physique permettant de comprendre leurs propriétés relève de la physique statistique.

I.1.2 Historique :

La notion de macromolécule n'est apparue que tardivement dans l'histoire de la chimie. Bien que présagée par Wilhelm Eduard Weber au début du XIX^e siècle, de nombreux chercheurs ne voient là que des agrégats ou micelles. Il faut attendre les années 1920-1930 pour que l'idée de macromolécule soit acceptée, notamment grâce aux travaux d'Hermann Staudinger.

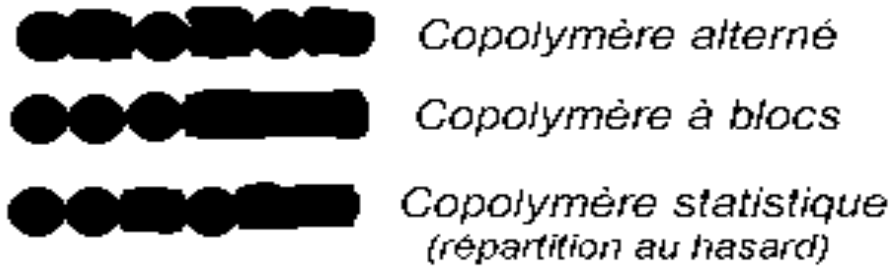
Le développement industriel consécutif de la science macromoléculaire a été accéléré ensuite par la Seconde Guerre mondiale. Les Etats-Unis d'Amérique ont été privés lors de leur entrée en guerre de leur approvisionnement en caoutchouc naturel en provenance d'Asie du Sud-est. Ils ont alors lancé un immense programme de recherche visant à trouver des substituts de synthèse.

I.1.3 Structure et conformation :

Les polymères sont des macromolécules, résultant de l'enchaînement covalent de "motifs de répétition" identiques ou différents les uns des autres. La masse molaire de ces molécules dépasse souvent 10 000 g/mol, à comparer par exemple aux 18 g/mol de la molécule d'eau. Les liaisons covalentes constituant le squelette macromoléculaire sont le plus souvent des liaisons carbone-carbone (cas du polyéthylène, du polypropylène...), mais peuvent également résulter de la liaison d'atomes de carbone avec d'autres atomes, notamment l'oxygène (cas des polyéthers et des *polyesters*) ou l'azote (cas des polyamides). Il existe également des polymères pour lesquels l'enchaînement résulte de liaisons ne comportant pas d'atomes de carbone (polysilanes, polysiloxanes, etc...)

Cet enchaînement de motifs répétés présente chez les polymères les plus simples une structure linéaire, un peu comme un collier de perles. On peut également rencontrer des branches latérales (elles mêmes plus ou moins branchées), résultants soit d'une réaction chimique parasite au cours de la synthèse du polymère (par exemple dans le cas du polyéthylène basse densité ou PEBD), soit d'une réaction de greffage pratiquée volontairement sur le polymère pour en modifier les propriétés physico-chimiques.

Dans le cas où la macromolécule est composée de la répétition d'un seul motif, ce qui résulte le plus souvent de la polymérisation d'un seul type de monomère, on parle d'homopolymères. Quand plusieurs motifs différents sont répétés, on parle de copolymères. On distingue ensuite plusieurs types de copolymères suivant l'organisation entre les différents monomères. Dans le cas le plus fréquent, on a un copolymère statistique où les différents monomères se mélangent en fonction de la réactivité et de la concentration de ceux-ci. Les propriétés mécaniques sont alors moyennées. En revanche, dans un copolymère séquencé (l'anglicisme copolymère à blocs est parfois utilisé) ou copolymère alterné, il peut y avoir combinaison des propriétés mécaniques.



Il existe parfois des liaisons covalentes vers d'autres morceaux de chaînes polymères. On parle alors de molécules "branchées" ou ramifiées. On sait synthétiser par exemple des molécules en 'peigne' ou en 'étoile'. Lorsque de nombreuses chaînes ou chaînons ont été réunis par un certain nombre de liaisons covalentes (les points de branchement sont appelés points ou nœuds de réticulation), elles ne forment plus qu'une macromolécule gigantesque; on parle alors de réseau macromoléculaire ou de gel.

I.1.4 Endommagement des polymères :

Dans le domaine des polymères, le comportement mécanique de ces matériaux se scinde en différents domaines. Lorsqu'ils sont peu sollicités, les polymères réagissent de manière élastique et viscoélastique. Au delà, les polymères suivent un comportement plastique et des endommagements peuvent intervenir au sein des matériaux, voire la mise en place d'un processus amenant à la ruine.

Au niveau macroscopique, les phénomènes de déformation plastique se traduisent principalement par l'apparition de bandes de cisaillement et/ou de craquelures, dans des proportions aléatoires.

Pour définir le commencement de la plasticité, on définit un seuil de plasticité et on utilise des critères de plasticité adaptés aux polymères.

La plasticité est influencée par divers paramètres qui sont principalement la température et la vitesse de sollicitation.

I.1.5 Exemples :

- **Polymères naturels :**
 - Les protéines
 - Le caoutchouc
 - La cellulose (bois, papier, fibres végétales)
 - Le collagène
 - L'amylose
- **Polymères industriels :**
 - Le polyamide (PA)
 - Le polyimide (PI)
 - Le polycarbonate (PC)
 - Le chlorure de polyvinyle (PVC)
 - Le polyéthylène (PE)
 - Le polyéthylène téréphtalate (PET)
 - Le polyéthylène naphtalate (PEN)
 - Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA)
 - Le polypropylène (PP)
 - Le polystyrène (PS)
 - Le polytétrafluoroéthylène (PTFE), plus connu avec le nom de teflon
 - Le polyuréthane (PU)
 - Le polyfluorure de vinylidène (PVDF)
 - Le poly (diméthylsiloxane) (PDMS)
 - Les polymères époxyde

Dans ce mémoire on ne s'intéressera qu'au poly (fluorure de vinylidène) (PVDF).

I.2. Présentation du PVDF :

Le polyfluorure de vinylidène est un polymère, son nom anglais est « Poly Vinylidene Fluoride », ce qui explique son code ISO : "PVDF". Il est commercialisé sous les noms de "Floraflon", "Kynar" et "Solef"

Le poly (fluorure de vinylidène) ou PVDF est un polymère semi-cristallin dont la phase cristalline possède plusieurs variétés allotropiques. Certains de ces variétés appartiennent à des groupes de symétrie polaire et présentent une activité piézoélectrique importante.

Le PVDF est constitué de longues chaînes moléculaires, avec la répétition d'une unité appelée monomère $-\text{CH}_2\text{-CF}_2-$, son poids moléculaire moyen en nombre est de l'ordre de 10^5 , correspondant à 2000 unités répétées [24]. Il possède une très grande inertie chimique et une excellente résistance au vieillissement, il supporte les variations de température, les ultraviolets et les agents chimiques les plus corrosifs.

I.3. Structure moléculaire :

Le PVDF est généralement produit par polymérisation radicalaire libre du 1 difluoroéthylène. Cette polymérisation peut être réalisée en suspension ou en émulsion [3].

La température élevée de polymérisation favorise la formation des défauts d'enchaînement [25] :

- Tête-tête (tt) : $-\text{CH}_2\text{-CF}_2 - \text{CH}_2 - \text{CF}_2 \rightarrow -\text{CH}_2\text{-CF}_2 - \text{CF}_2\text{-CH}_2$
- Queue-queue (qq) : $-\text{CH}_2\text{-CF}_2 - \text{CH}_2 - \text{CF}_2 \rightarrow -\text{CF}_2\text{-CH}_2 - \text{CH}_2\text{-CF}_2$

Le taux de défaut est de l'ordre de 5%. L'évaluation de ce pourcentage a été obtenue par analyse en résonance magnétique nucléaire (RMN) haute résolution. [26,27].

I.4. Morphologie :

La cristallisation du PVDF à partir de l'état fondu mène à la formation des sphérolites. Ces derniers sont composés des lamelles cristallines disposées radialement à l'intérieur des sphérolites, ces lamelles sont formées de chaînes macromoléculaires repliées.

Fond et G'sell ont indiqué que le comportement d'un polymère semi-cristallin devrait être caractérisé à l'échelle du sphérolite et également à l'échelle de la lamelle [28].

I.4.1. Assemblage des chaînes (arrangement des molécules) :

L'assemblage de polymère dans un réseau cristallin favorise, sauf cas particulier, une configuration régulière des motifs monomères et un empilement énergétique favorable.

I.4.2. les cristallites (structure lamellaire) :

Les cristallites ont une dimension moyenne de l'ordre de 1000 nm qui est inférieure à la longueur d'une macromolécule (10000 à 1000000 nm) [29]. 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.

Généralement les polymères semi-cristallins présentent une alternance entre une phase amorphe et une phase cristalline appelée structure lamellaire (Fig I.1).

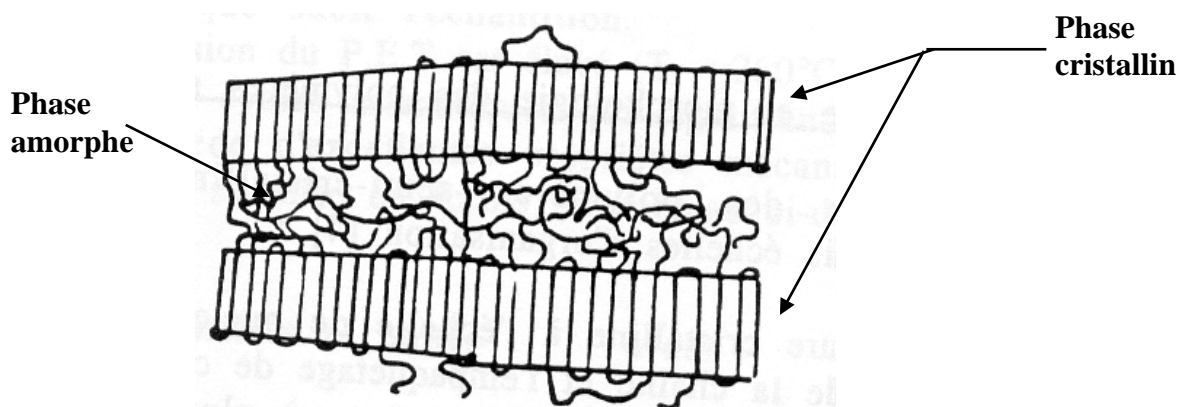


Figure I.1 : structure lamellaire d'un polymère semi-cristallin [30].

I.4.3. Les sphérolites :

Une sphérolite correspond à arrangement particulier des lamelles cristallines (Fig I.2, I.3) 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.

Récemment, Gregorio et al [31] 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.

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 clair. Elles sont généralement de l'ordre de quelques dizaines de microns [32].

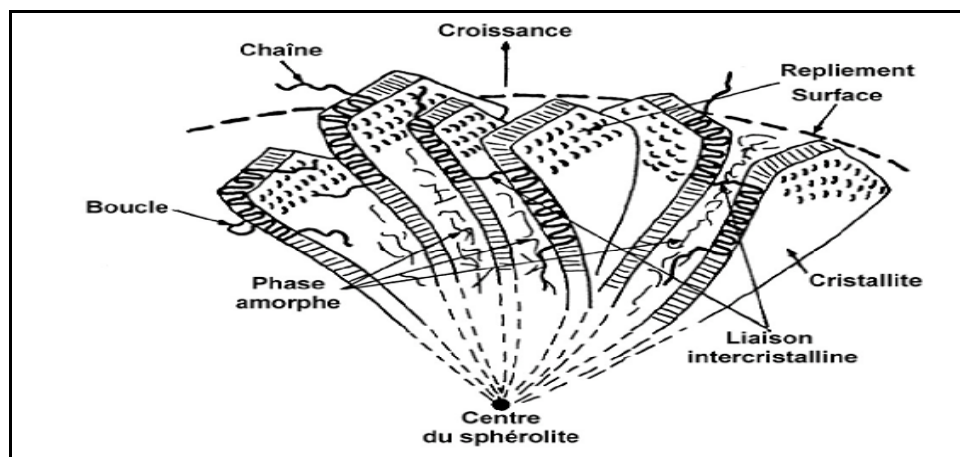


Figure I.2 : Représentation schématique d'une sphérolites [33]

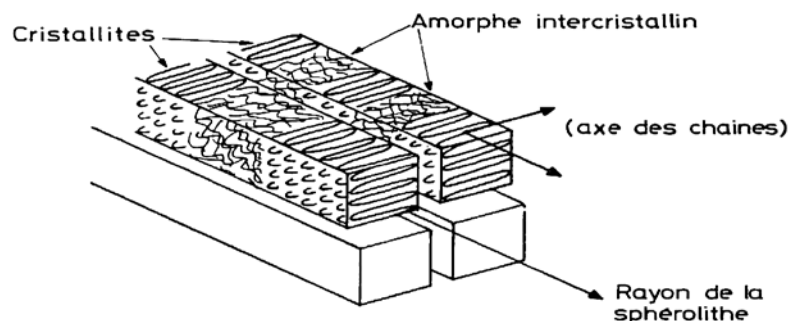


Figure I.3 : Structure sphérolitique.

I.5. 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 [34] 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 d'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 leurs axe comme nous l'avons représenté schématiquement à la figure I.4. Par le jeu de ces mouvements de rotation, on peut théoriquement, obtenir pour une chaîne donnée, un nombre infini de chemins différents.

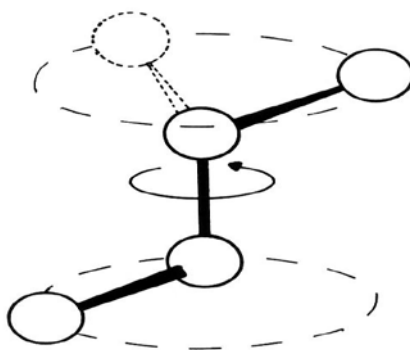


Figure I.4: Représentation simplifiée de la rotation d'un groupement autour d'une liaison covalente simple (seuls les groupements de la chaîne principale sont représentés).

Le PVDF peut prendre trois conformation différentes : TGTG', TT et T₃GT₃G' qui sont présentés dans la figure I.5.

La conformation TGTG' est celle qui possède la plus faible énergie potentielle parmi toutes les conformations existantes du PVDF [35].

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 [35].

La troisième conformation, $\text{T}_3\text{GT}_3\text{G}'$, fut plus difficile à découvrir et fut longtemps considérée comme une conformation TT contenant des défauts [36,37].

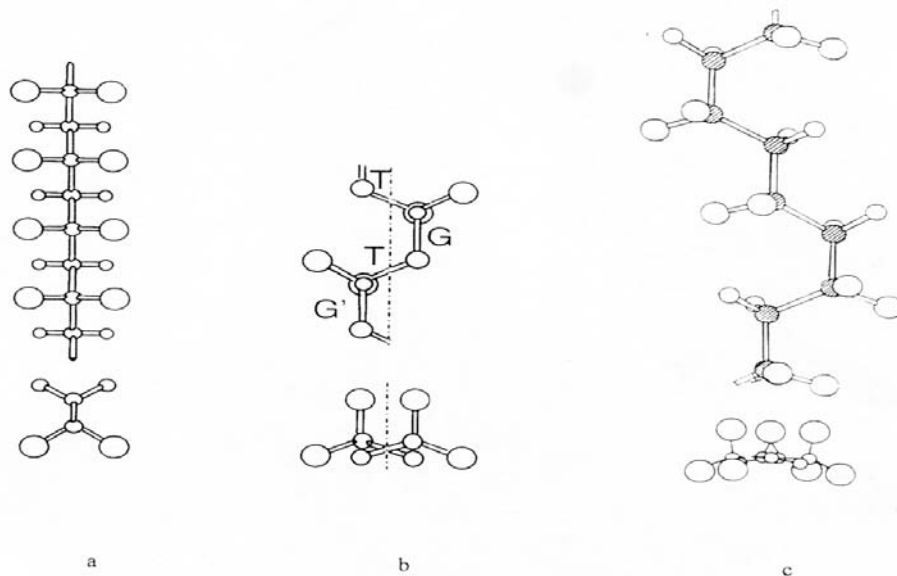


Figure I.5 conformation moléculaire :

a : T-T

b : TG-TG'

c : $\text{T}_3\text{G}-\text{T}_3\text{G}'$

I.6. La phase amorphe :

Ce niveau de microstructure se caractérise par la présence de phase amorphe caoutchoutique ou vitreuse suivant la température et d'une phase cristalline parfois capable de déformation plastique. Si la déformation plastique de la phase cristalline intervient avant l'amorçage de la craquelure, alors le matériau pourra se rompre de manière ductile ou semi-fragile, c'est à dire par écoulement visqueux par bandes de cisaillement.

Hellinckx [38] a mis en évidence que la phase amorphe se répartit entre une phase amorphe libre localisée entre les lamelles et une phase amorphe confinée. Cette

dernière a peu de mobilité car elle se situe entre la phase amorphe libre et la zone cristallisée. Les deux phases amorphes n'ont pas le même comportement, comme le montre des analyses de DSC réalisées notamment sur le PVDF [39].

I.7. Structure cristalline :

Lorsque le polymère est refroidi depuis l'état fondu, un phénomène de cristallisation tend à se produire qui correspond à l'alignement de ces cylindres parallèlement les uns aux autres dans des portions bien particulières qui minimisent l'énergie globale des liaisons de Van-der-Waals. On aboutit ainsi à un arrangement périodique d'atomes qui peut être décrit par la répétition d'une maille élémentaire selon des vecteurs de base a , b et c comme pour un cristal constitué de petites molécules.

Pour le PVDF, la cristallisation peut se produire selon cinq phases cristallines différentes qui sont plus ou moins favorisées selon les conditions de cristallisation (température, vitesse de refroidissement, contraintes, etc). Nous les décrivons ci-dessous ainsi que leurs conditions d'obtention.

I.7.1. la phase II ou α :

C'est la phase cristalline la plus décrite dans le cas du PVDF (Figure I.6) ; qui n'a aucune propriété électrique ; l'absence de moment dipolaire est liée à un arrangement antiparallèle des chaînes dans la cellule unité [19].

La phase cristalline II a été mise en évidence pour la première fois par Gal'perin et al [40]. Elle 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 [19].

En 1966, Lando et al [41] 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 [36,40], 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 s'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 [42].

D'après Gregorio et al [19], 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 [37].

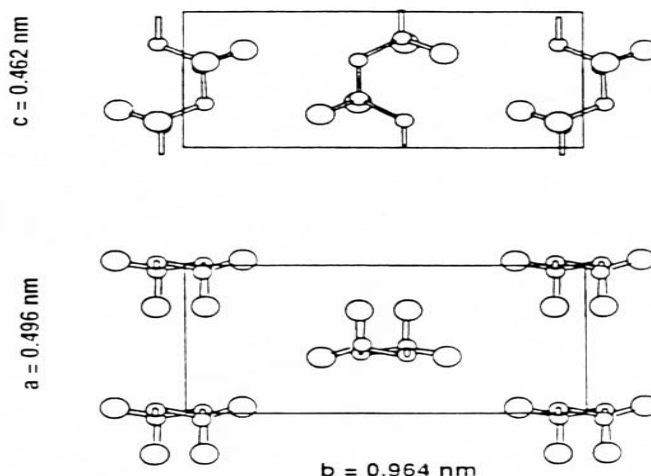


Figure I.6 : la maille cristalline de la phase II (α) [39].

I.7.2. la phase I ou β :

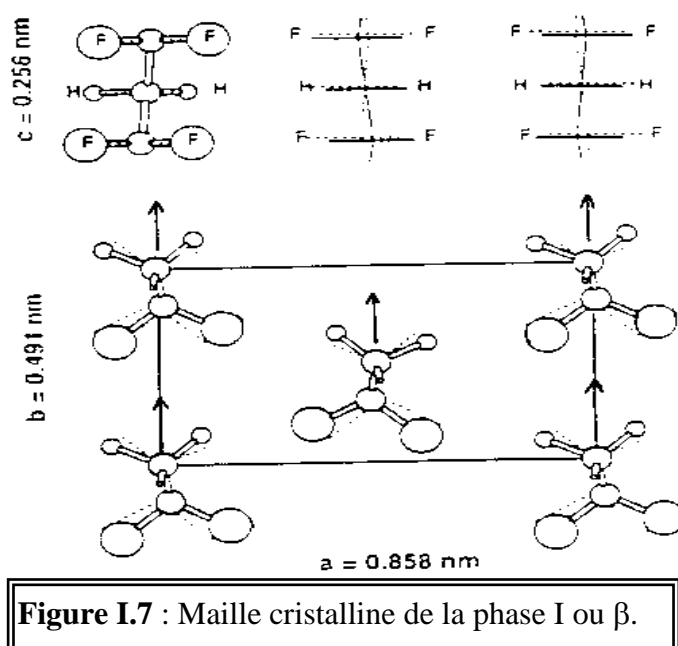
Cette phase a été mise en évidence par Lando et al [41], c'est la phase la plus importante est la plus utilisable d'un point de vue technologique à cause de ses propriétés piézo et pyroélectrique.

Cette phase n'apparaît pas lors de la cristallisation du polymère, sous pression et température normales, 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 [42].

La maille cristalline orthorhombique, a été déterminée pour la première fois par GAL'PERIN et al [40], 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 [36] 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.7). 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 [36], et la température de fusion est $T = 170^\circ\text{C}$.



I.7.3. la phase III ou γ :

L'existence de cette phase avait été suggérée par plusieurs auteurs [43,44]. L'étude de l'effet de la haute pression sur la stabilité de ces formes faite par Hasegawa et al [36] 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 diméthyl-acétamide (DMA). Ainsi la cristallisation de cette phase semble commencer à des températures supérieures à 150°C et est maximale à 170°C [45].

L'étude par diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS) faite par ces mêmes auteurs [46,47], révèle une maille monoclinique avec les paramètres : $a = 0,866$ 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 [48] 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 du plan (a, b) de la phase II, mais avec $c = 0,918$ nm (Fig I.8).

Sur un film en phase III orienté, Takahashi et al [46], 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 [47] 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 [49].

La masse volumique de cette phase est $1,94$ g cm⁻³ [36] et la température de fusion de celle-ci est supérieure a celle de la phase II et I [19].

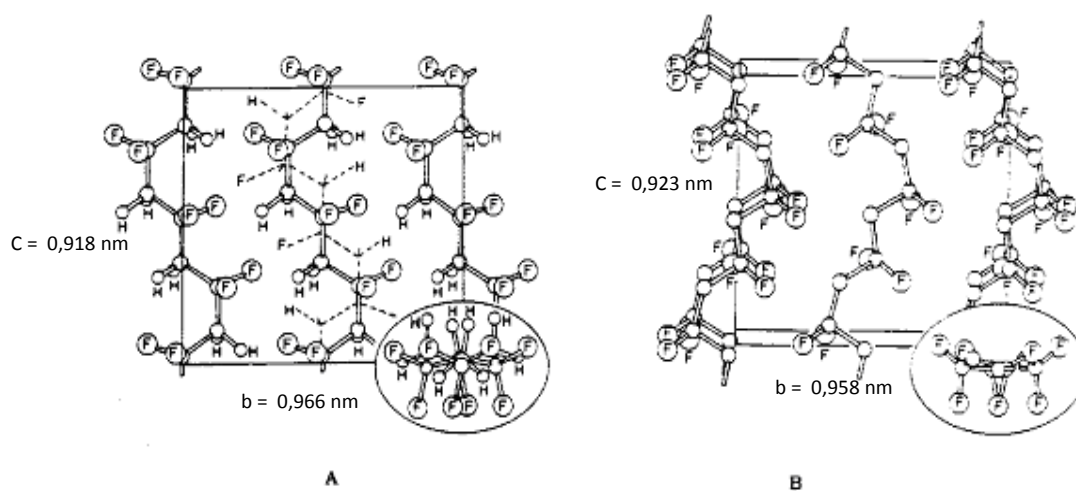


Figure I.8: Maille cristalline de la phase III [50].

I.7.4. la phase IV ou δ (appelée aussi α_p) :

Cette phase 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 [51, 52].

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 (Fig I.9).

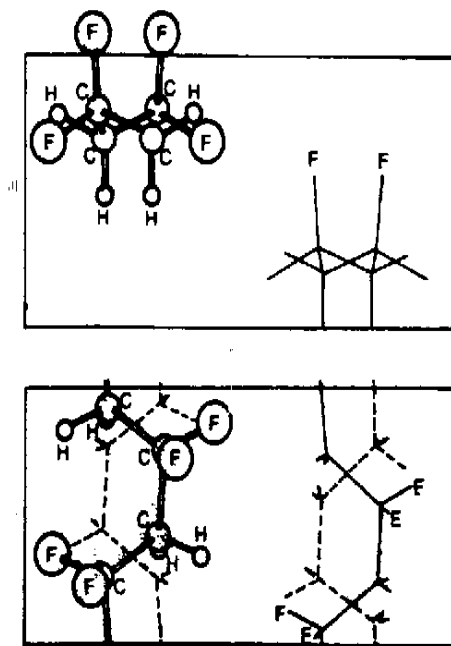


Figure I.9 : maille cristalline de la phase IV [50].

I.7.5. la phase V ou ϵ :

La phase V s'obtient par l'application des traitements thermiques sur des films constitués de la phase III [50] (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, (Fig I.10).

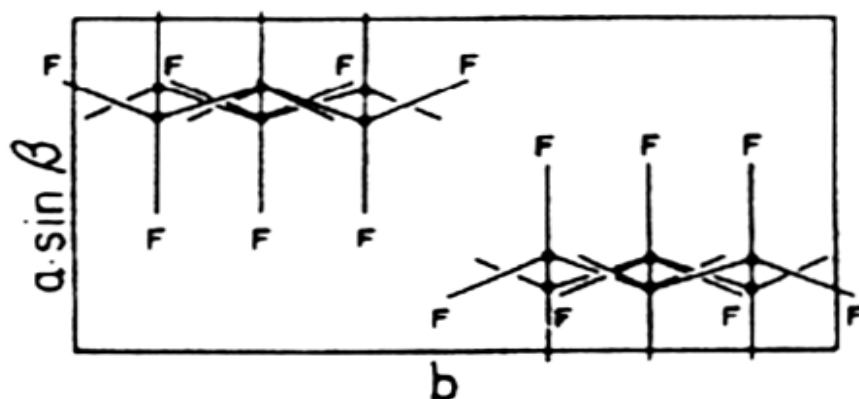


Figure I.10 : phase anti polaire V [50].

I.8. 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 associée 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 [26]. L'étirage à cette température n'altère pas la phase originale. Bien que par étude de diffraction des rayons X, il a été montré 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 a une vitesse plus lente [53].

Le schéma de la figure I.11 résume quelque transformation possible a partir des données de la littérature [19, 47, 50, 54, 55].

I.9. Les défauts structuraux dans le PVDF :

Durant la polymérisation radicalaire des monomères $\text{CH}_2 = \text{CF}_2$ des défauts d'enchaînement de type tête-tête (tt) ($\text{CF}_2\text{-CF}_2$) et queue-queue (qq) ($\text{CH}_2\text{-CH}_2$) se forment.

(Dans le cas du PVDF ces défauts sont entre 3.5 et 6 % par mole [56]). Ces défauts jouent un rôle important sur la cristallisation du matériau et sur la stabilité conformationnelle.

En 1972, Farmer et al [57] ont montré, par des calculs de l'énergie potentielle pour la chaîne isolée en fonction du taux de défauts (ttqq), que la conformation TG-TG' est la plus stable pour un pourcentage de défauts inférieur à 11%, par contre, la conformation TT deviendra la plus stable à haute concentration de défauts. (Figure I.12)

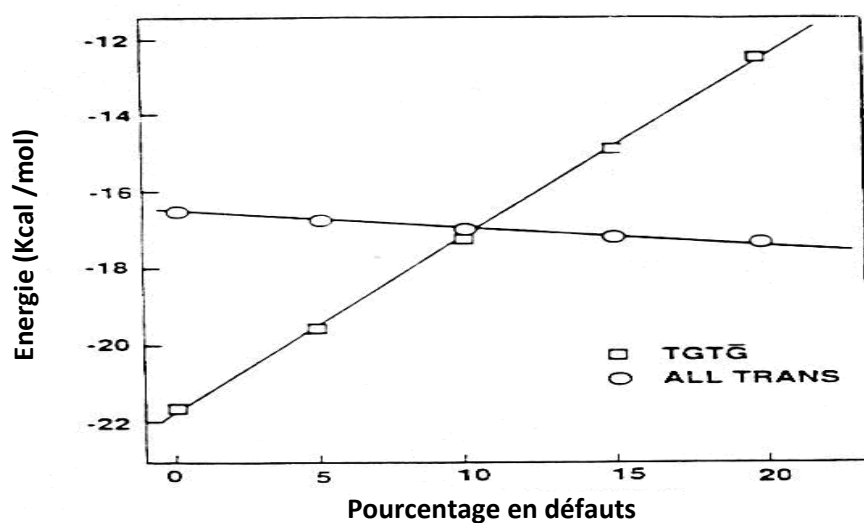


Figure I.12 : Energie potentielle en fonction de taux de défauts ttqq pour la conformation T-T et TG-TG' [57].

Lovinger et al [58] ont montré par étude de diffraction X aux grands angles, que le PVDF cristallise dans la phase II si le pourcentage de défauts d'enchaînement est inférieur à 11%. Au delà de cette quantité, il cristallise dans une phase désordonnée à haute température, qui se transforme ensuite en phase I (Figure I.13).

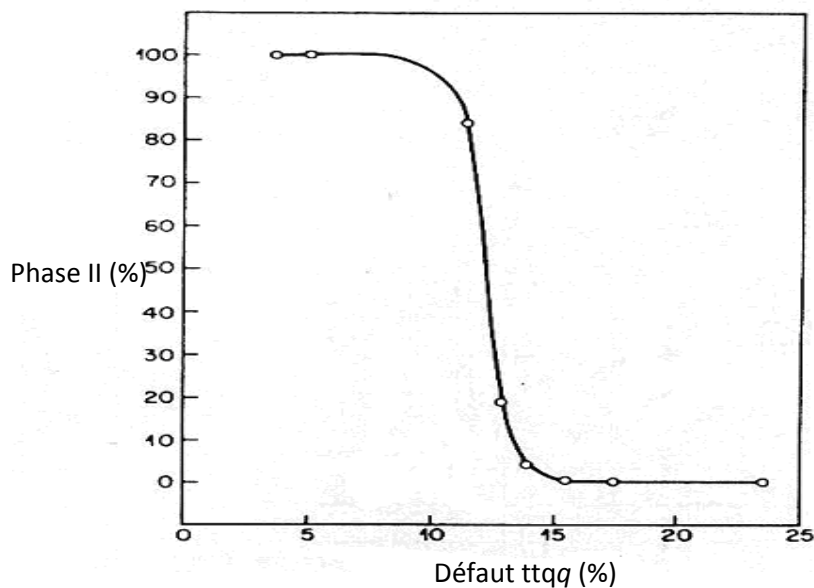


Figure I.13. Influence du pourcentage de défauts ttqq sur la phase cristalline du PVDF [58].

La distance intermoléculaire et la taille des cristallites augmentent avec le taux de défauts d'enchaînement, qui influent beaucoup sur la transition réversible de la phase paraélectrique vers la phase ferroélectrique durant le chauffage et le refroidissement. Par contre à un taux de défauts de 0.2%, il n'y a aucune transformation de phase [58] ; récemment, des travaux effectués montrent que les défauts empêchent l'épaississement des cristallites [59].

Takahashi et al [60], ont proposée un défaut de bande « Kink » dans la phase cristalline qui est en relation avec les conditions thermomécaniques (déformation, recuit, cristallisation à haute température) et le taux de défauts ttqq.

Le Kink est considéré comme un joint entre des segments de chaînes successifs réguliers où la conformation TG-TG' bascule vers TG'-TG. La figure I.14 montre les différents types de Kink pour des chaînes moléculaires parallèles et antiparallèles.

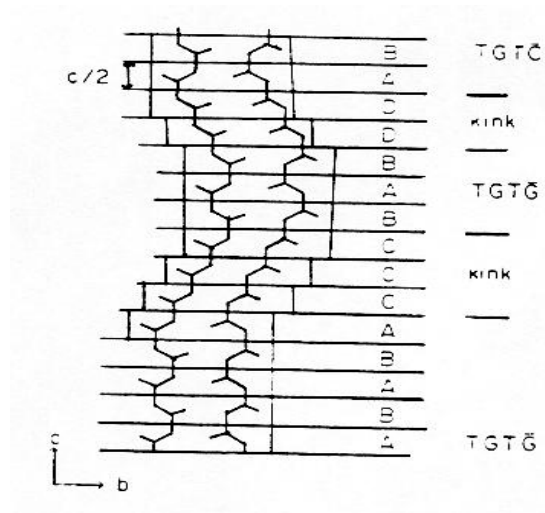


Figure I.14. Schéma de décrochement dans la phase II [60].

Takahshi et al [61] ont mis en évidence l'existence de Kinks dans la phase I (Figure I.15). Les Kinks dans la phase cristalline de PVDF peuvent être animés par des mouvements locaux.

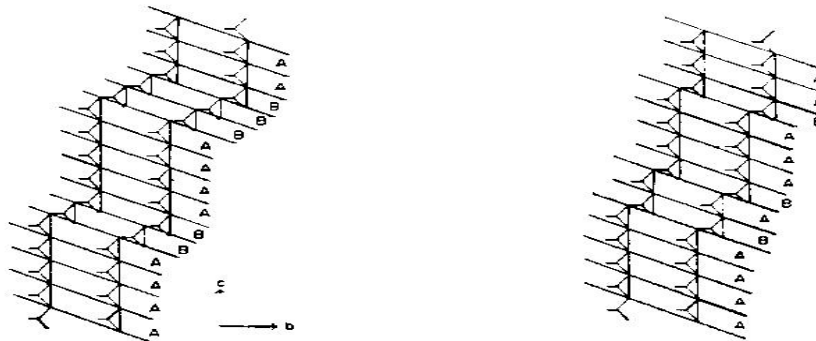


Figure I.15. Deux types de défauts de décrochement dans la phase I [61].

I.10. Mécanisme de déformation dans les polymères semi cristallin :

Nous analysons les processus élémentaires qui contrôlent la déformation plastique des polymères semi cristallins en portant successivement notre attention sur le glissement au sein des lamelles cristallines puis sur le déploiement des chaînes dans les zones amorphes inter lamellaires.

I.10.1 Déformation plastique dans les lamelles cristallines :

Les innombrables travaux de métallurgie physique [62] ont montré, que dans un monocristal à petites molécules, la déformation plastique se produit par glissement de plans cristallographiques denses selon des directions cristallographiques simples (Figure I.16.a) ; quand le monocristal soumis à un champ de contrainte appliqué, l'activation du glissement est dictée par l'anisotropie cristalline du matériau et par la nature du champ de contraintes. En ce qui concerne le premier point, on observe que les plans de glissement sont les directions les plus denses de ce plan [63] ; on appelle « système de glissement facile » le système pour lequel le déclenchement du glissement se produit pour la plus faible cession résolue dans le plan de glissement et dans la direction de glissement. Contrairement aux cristaux à petites molécules, les lamelles cristallines des polymères sont constituées de deux types de liaisons : des liaisons covalentes intramoléculaire et des liaisons de Van-der-Waals entre les chaînes voisines. Leurs possibilités de glissement sont donc limitées. En effet, l'énergie de cohésion des liaisons covalentes est si élevée que la formation de décrochements coopératifs sur les chaînes est impossible sous l'effet d'une contrainte appliquée. La figure I.16.b montre le cas d'un glissement parallèle à l'axe des chaînes sous l'effet d'une traction uniaxiale (comme pour les matériaux à petites molécules, le plan de glissement des cristaux polymères tend à être le plan de plus grande compacité contenant les chaînes [64].

Des études antérieures ont montré deux directions de glissement sont à envisager dans les cristaux polymères :

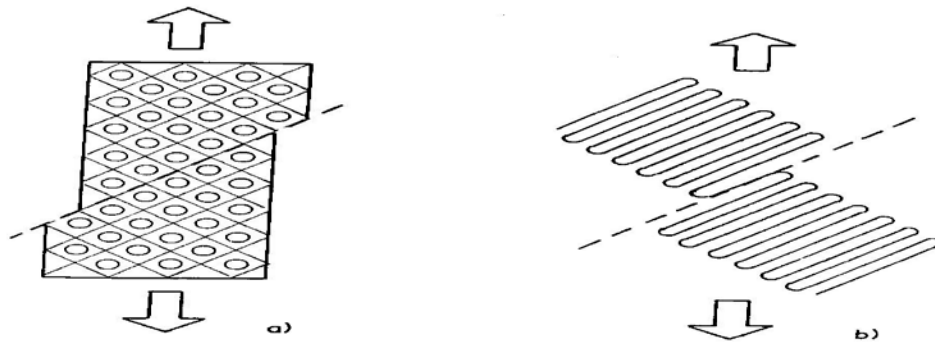


Figure I.16 : Glissement cristallographique :

a) dans un cristal à petites molécules, b) dans un cristal moléculaire.

- **Glissement parallèlement aux chaînes :**

Le glissement parallèle aux chaînes, schématisé sur la figure I.17, opère par translation d'une partie d'un cristal par rapport à l'autre, parallèlement à la direction des chaînes macromoléculaires.

- **Glissement perpendiculaire aux chaînes :**

Les molécules des polymères peuvent également glisser les unes par rapport aux autres dans une direction perpendiculaire à l'axe des chaînes.

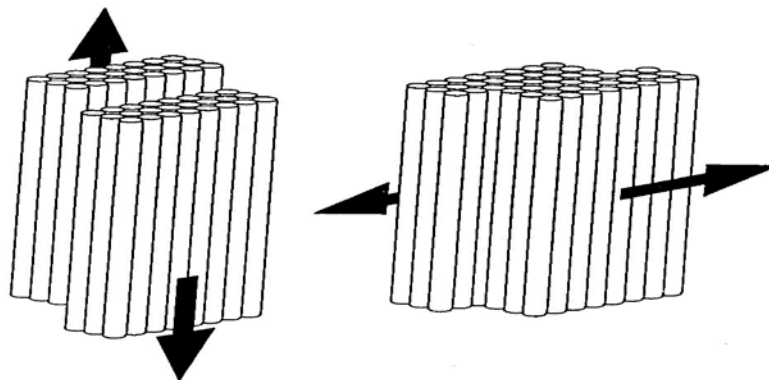


Figure I.17 : Glissement parallèlement et perpendiculairement aux chaînes polymères.

I.10.2 Déformation plastique dans la phase amorphe interlamellaire :

Pour illustrer le déploiement des chaînes dans les zones amorphes interlamellaires, plusieurs auteurs ont utilisé un modèle simple de composite à deux

phases qui s'applique bien aux polymères semi-cristallins [65-68]. Ce modèle met en jeu deux mécanismes de déformation :

-le glissement interlamellaires et la séparation interlamellaires.

- Glissement interlamellaires :

Deux lamelles cristallines peuvent glisser parallèlement l'une par rapport à l'autre sous l'effet d'une contrainte appliquée (Figure I.18.b). Ce glissement est accommodé intégralement par un cisaillement simple de la phase amorphe intercalée entre les deux lamelles [67], le processus n'est facile qu'à une température où la phase amorphe est à l'état caoutchoutique.

La contrainte de cisaillement nécessaire pour produire le glissement correspond à l'étirage subi par les chaînes amorphes dans un champ de cisaillement qui est décrit par les lois de comportement des élastomères.

- Séparation interlamellaires :

Sous l'effet d'une contrainte appliquée perpendiculairement à la grande surface des lamelles cristallines, la distance entre ces dernières est susceptible de varier : c'est le phénomène de séparation interlamellaire (Figure I.18.c) [66]. Toutefois, même quand la phase amorphe est caoutchoutique ; ce mode de déformation nécessite des contraintes élevées en raison de la faible épaisseur de la couche amorphe interlamellaire par comparaison à l'étendue des lamelles, selon la théorie de l'élasticité caoutchoutique confinée [69] (dans le cas d'une sollicitation en traction, ce type de déformation favorise la création de micro-cavités).

Il résulte de ces différents éléments que la contribution de la séparation à la déformation de la phase amorphe serait moins importante que celle du glissement interlamellaire au début de la déformation, mais qu'elle augmenterait progressivement pour de plus grandes déformations [70].

Dans le cas où les lamelles cristallines ne sont pas plates mais torsadées (Figure I.19.a) [71] Petermann et al proposent un modèle où le glissement interlamellaires et la séparation lamellaire coexistent : dans la zone A perpendiculaire à la direction de traction (Figure I.19.b), la phase amorphe est déformée par séparation interlamellaires

et dans la zone B inclinée par rapport à la direction de traction, la déformation de la phase amorphe se fait par glissement interlamellaires.

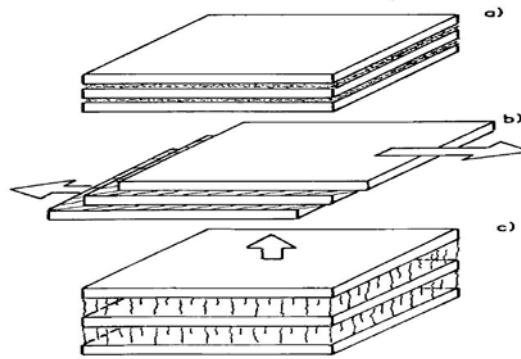


Figure I.18 Mécanismes de déformation de la phase amorphe dans les polymères semi-cristallins: a) Etat non déformé, b) Glissement interlamellaires, c) Séparation interlamellaires.

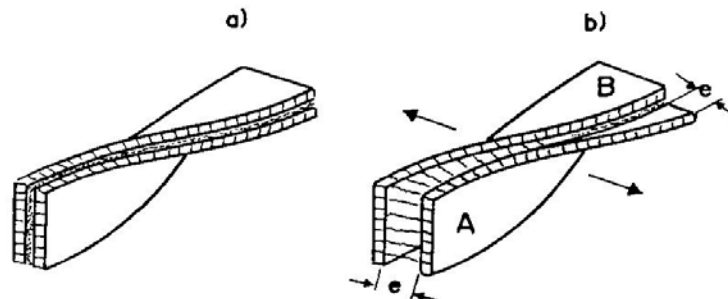


Figure I.19 : Modèle de lamelles cristallines torsadées : a)Etat initial, b) Déformation de la phase amorphe par séparation lamellaire (A) et par glissement lamellaire (B).

I.11. Propriétés mécaniques des polymères :

I.11.1. Transition et relaxation dans le PVDF :

a- Transition vitreuse :

La (figure I.20) présente l'évolution des variables thermodynamiques (enthalpie, volume spécifique) d'un matériau vitreux lors de son refroidissement depuis un état liquide [72].

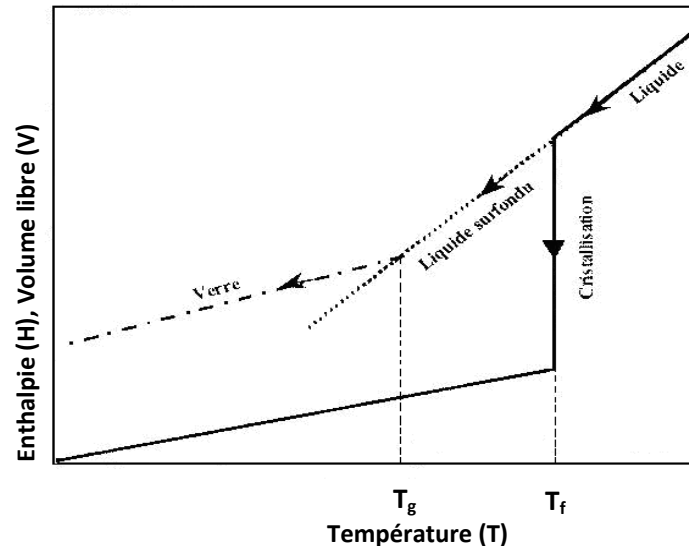


Figure I.20 : comportement schématique de l'enthalpie du volume libre (V) en fonction de la température lors d'un refroidissement depuis l'état liquide.

Le refroidissement d'un matériau à partir de l'état liquide entraîne la diminution de son volume et de son enthalpie jusqu'à sa température de fusion T_f . A cette température là, deux processus différents peuvent se produire:

- Le liquide cristallise
- Le liquide ne cristallise pas et il continue dans son état liquide en dessous de T_f

C'est dans ce second cas que l'on dit que le liquide est en état surfondu (état métastable). Si la température continue à décroître, la viscosité du liquide surfondu augmente et la mobilité moléculaire diminue. A partir d'une température T_g , on obtient alors une configuration figée. Le solide est hors d'équilibre et il est dans un état appelé vitreux. Sur la (figure I.20) ce changement d'état se traduit par un changement de pente de la courbe, il traduit l'évolution des grandeurs

thermodynamiques en fonction de la température (Volume libre (V), enthalpie (H), entropie (S), coefficient de dilatation thermique (α), chaleur spécifique (C_v) à volume ou pression constantes), le changement de pente des dérivées première de l'énergie libre et la discontinuité des dérivées secondes. La température de changement de la pente est appelée température de transition vitreuse T_g , qui dépend de la vitesse de refroidissement du solide. On peut donc obtenir différents états vitreux en fonction de cette vitesse de refroidissement. La transition vitreuse est le phénomène clef en science des polymères. C'est une température qui dépend de la structure chimique des matériaux, notamment de la rigidité des motifs constitutifs de la chaîne, et de la présence de groupement latéraux.

b- Relaxation structurale :

Les matériaux amorphes (polymères, verres, métaux) présentent des caractéristiques communes propres à leur état vitreux. En particulier, ils subissent des évolutions de leur état structural, lorsqu'ils sont maintenus au cours du temps à une température inférieure à T_g . Ces évolutions que l'on appelle relaxations structurales affectent à leur tour les propriétés (comportement mécanique, thermique et diélectrique...). Les premières études relatives à ces phénomènes [73] concernent l'évolution des grandeurs thermodynamiques (volume spécifique, enthalpie) en fonction du temps. Lorsque le matériau vitreux se trouve dans son état hors équilibre, ces modes de configuration sont figés. Mais au cours du temps, les propriétés du système évoluent et le matériau passe par des états énergétiques intermédiaires afin de s'approcher de la situation d'équilibre métastable (figure I.21).

Ainsi, pour une température inférieure à T_g , l'enthalpie du système va évoluer en fonction du temps vers l'état correspondant au liquide surfondu. Les unités structurales des chaînes moléculaires bougent pour atteindre des configurations de plus basse énergie. C'est ce phénomène physique que l'on appelle relaxation structurale.

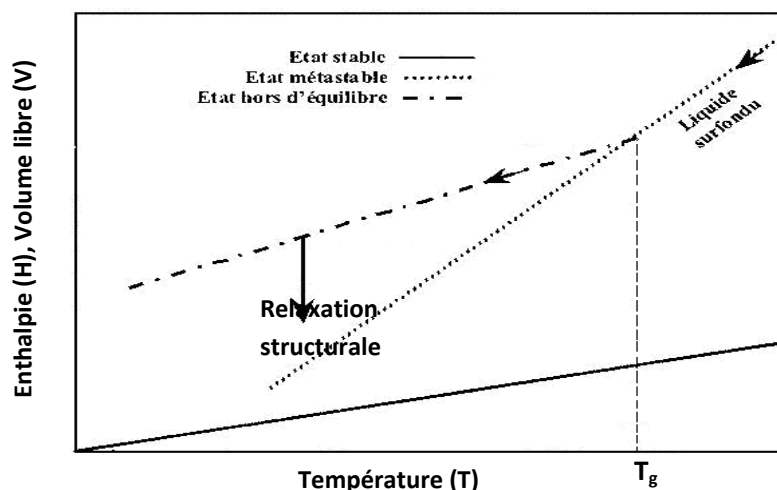


Figure I.21: Evolution de l'enthalpie (H) ou du volume libre (V) lors de la relaxation structurale du matériau amorphe [72].

Le PVDF présente un certain nombre de transitions qui ont été étudiés par la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) [74,75] et des processus de relaxation qui ont été mis en évidence par plusieurs méthodes telles que : RMN [76], mesures pyroélectriques [74], courant thermo-stimulé (CTS) [74], dépolariation thermo-stimulé (TSD) [77,78], spectrométrie diélectrique [79- 82] et mécanique [83 - 86].

YANO [79], par la méthode diélectrique, a étudié les mouvements moléculaires du PVDF forme I et II. Il a observé trois relaxations à la fréquence 100 KHz:

α (130 °C), β (0 °C) et γ (-30 °C).

La relaxation α est attribuée à des mouvements moléculaires dans la région cristalline de type II. L'amplitude de cette relaxation est affectée par l'épaisseur des lamelles et par les défauts d'enchaînement (TT, QQ). Plus précisément MIYAMOTO [80] a associé la relaxation α à la transition conformationnelle $TG-TG' \rightarrow G'T- G'T$ dans la phase cristalline.

La relaxation β est attribuée aux mouvements (souvent appelé micro-browniens dans la littérature) coopératifs dans la phase amorphe. L'intensité de cette relaxation diminue si le taux de cristallinité augmente.

La relaxation γ est associée à des mouvements moléculaires locaux dans la phase amorphe : c'est une relaxation secondaire.

En 1992, SAMARA [81] a trouvé, pour la phase cristalline I, la relaxation diélectrique β à une température de -11 °C à une fréquence de 5 Hz et à une pression de 1 bar.

Cette relaxation est attribuée aux groupes dipolaires dynamiquement libre dans l'interface cristal-amorphe.

L'amplitude de la relaxation β , diminue au fur et à mesure que la pression augmente.

CHOI et al [87] ont observé, pour un film extrudé, deux relaxations à la fréquence 1 KHz. La relaxation β , situé à -30°C , est associée à la transition vitreuse dans la phase amorphe et la relaxation α , localisée à 110°C , est attribuée aux mouvements moléculaires dans les cristallites de forme II.

ARISAWA et al [82] ont observé trois relaxations à basse température par la méthode diélectrique à la fréquence 1 KHz : la relaxation β (situé à -33°C pour la phase II et à 13°C pour la phase I) est attribuée à des mouvements coopératif dans la phase amorphe. La relaxation δ (à -98°C pour les cristallites de type II) et la relaxation ε (à -255°C pour le PVDF de type I). Les relaxations δ et ε sont associées aux défauts cristallins de type Kink.

En 1990 NABATA [83] a confirmé l'existence de la relaxation δ , mais à une température -93°C et l'a attribuée à des mouvements moléculaires dans les sites désordonnées. ABE et al [84] ont observé trois relaxations par la spectrométrie mécanique à $1,77 \cdot 10^{-3}$ Hz: β (-40°C) qui correspond à la transition vitreuse, α_1 (-10°C) qui est associée aux glissements des joints de grains et α_2 (30°C) qui est attribuée aux mouvements moléculaires à l'intérieur des cristaux.

CECCORULLI et al [85] ont observé quatre relaxations à la fréquence 3 Hz : la relaxation γ (-100°C) est due aux mouvements moléculaires locales dans la phase amorphe, la relaxation β (-40°C) est associée à la transition vitreuse. La relaxation β' (35°C) est associée à une transition vitreuse haute. La relaxation α (105°C) est due aux mouvements moléculaires dans la phase cristalline.

NABATA [83] a observé quatre relaxations mécaniques à la fréquence 0.016 Hz pour un PVDF forme II. La relaxation α_{ml} (-13°C) est attribuée aux mouvements des bouts des chaînes à la surface lamellaire. La relaxation T_r (47°C) est associée à la fusion des régions para cristallines qui sont entre les surfaces lamellaires. La relaxation α_{mm} (92°C) est liée au glissement des joints de grains. La relaxation à 117°C est associée à la perfusion des cristaux II. LOVINGER et al [88] ont trouvé quatre relaxations par spectrométrie mécanique à la fréquence 110 KHz, γ (-70°C), β (-40°C), β' (50°C) et α (100°C).

Récemment, il a été montré en utilisant la spectrométrie mécanique, trois relaxations à une fréquence 1 Hz : La relaxation β est bien localisée à -40°C est associée à la transition vitreuse, son amplitude et sa position sont stables au cycle thermique en montée et en descente en température. L'origine de cette relaxation est bien établie. La relaxation β' , localisée entre ($10 - 30^{\circ}\text{C}$), pose encore un problème au niveau de son interprétation. L'origine de la relaxation α , située vers 80°C , est associée aux défauts cristallins mais est encore controversée [86].

El-MOHAJER et al [22], en travaillant sur deux types de PVDF: le première préparé par moulage par injection (IM) et le deuxième par compression (CM) et en utilisant la technique d'analyse thermique mécanique (DMA), ils ont mise en évidence : un pic de transition vitreuse basse situé autour de -39°C pour les deux échantillons, mais avec intensité de IM plus grande que CM. Un pic de transition vitreuse haute qui varie considérablement avec les processus de transformation, ils ont trouvé que $T_{g_u} = 50^{\circ}\text{C}$ pour CM et $T_{g_L} = 45^{\circ}\text{C}$ pour les deux échantillons.

Par la méthode (DMA), SENCADAS et al [89] en utilisant des films polaires et non polaires, ils ont trouvé deux relaxations à une fréquence 1 Hz pour les deux films, ils ont été analysé dans deux directions longitudinale et transversale : la relaxation β ou α_a à -30°C : est attribué aux mouvements segmentaires dans la phase amorphe, pour les deux directions, mais son intensité est trouvé plus haute pour les films examinés dans la direction longitudinale. La relaxation α_c est associé aux mouvements dans la fraction cristalline.

Des études très récentes faites par MANO et al [5], deux phénomènes de relaxations ont été montrés sur des films PVDF de type I à une fréquence 1 Hz : la relaxation β ou α_a située vers -35°C : cette relaxation est attribuée aux mouvements segmentaires coopératives dans la phase amorphe. La relaxation α ou α_c localisée au dessus de 30°C : est associée aux mouvements moléculaires dans la phase cristalline.

Plusieurs auteurs ont observé une double transition vitreuse (transition vitreuse basse T_{g_L} et haute T_{g_U}) par dilatométrie et DSC qu'ils ont associé à deux types de phase amorphe [90,87] :

- l'amorphe inter-sphérolitique caractérisé par une transition vitreuse basse T_{g_L} .
- l'amorphe inter-lamellaire caractérisé par une transition vitreuse haut T_{g_U} .

CHOI et al [87] ont trouvé par DSC $T_gL = -47^\circ\text{C}$ et $T_gU = 17^\circ\text{C}$ et un pic endothermique à 66°C qui l'ont appelé Tcd: Transition de désordre conformationnel.

LATOURE et al [77] par la méthode de courant de dépolarisation thermostimulé (TSD) sur un film polarisé à 75°C , ont trouvé trois processus de relaxation: Un pic localisé à 35°C appelé A, un pic à 110°C appelé B et un pic à 75°C appelé C. les pics A et C disparaissent durant le deuxième cycle de chauffage, par contre le pic B reste présent mais son intensité diminue légèrement. Les mesures de DSC [91] ont montré un pic vers 50°C pour un film non polarisé et un pic endothermique vers 120°C pour un film polarisé à la température de 110°C . D'après LATOURE et al [77] le pic A est dû à des charges d'espace stockées, le pic C est lié à des mouvements moléculaires dans l'interface amorphe-cristalline.

Par la méthode de (TSD) ELIASSON [78] a montré l'existence de cinq relaxations:

- à -40°C associée à la relaxation principale β dans la phase amorphe.
- à -20°C qui correspondrait à La relaxation α des dipôles aux repliements des chaînes dans la phase cristallines.
- à 70°C associée aux charges piégées au repliement lamellaire.
- à 95°C connectée avec les charges piégées le long de la chaîne ou à la limite cristal-amorphe.
- à 160°C attribuée à la préfusion de l'échantillon.

En 1993 TYSSÉDRE et al [74] : en utilisant les méthodes TSC, DSC et les mesures pyro-électriques, ils ont trouvé la relaxation β qui correspondrait à la transition vitreuse à -41°C si la forme cristalline est de type II et à -38°C si la forme cristalline est de type I. L'intensité de la relaxation β , caractérisée par TSC, dans le premier cas (phase cristalline II avec $X_c = 47,5\%$) est supérieure à celle du deuxième cas (phase cristalline I avec $X_c = 52\%$).

La relaxation α , qui se manifeste sous forme d'un pic de faible intensité situé à $47-60^\circ\text{C}$, disparaît après le deuxième chauffage. Un vieillissement à l'ambiante pendant quelques heures fait réapparaître cette relaxation.

Récemment CHAND et al [92], par la méthode (TSD), ont mis en évidence un pic de relaxation localisé à 154°C . Ils l'ont attribué à la migration de porteurs de charges injectés à partir des électrodes. L'amplitude de ce pic augmente au fur et à mesure que

la température et le champ de polarisation augmente. Par contre le déplacement de ce pic n'est pas influencé que par la température de polarisation.

a- Relaxation principale α :

La relaxation α est liée à la transition vitreuse. Elle concerne donc des mouvements généralisés et à longue distance de la chaîne polymère. La variation des propriétés mécaniques au passage de cette relaxation est très importante.

Afin de caractériser cette relaxation, on trace généralement l'évolution du temps de relaxation mécanique en fonction de l'inverse de la température (Figure I.22). Cette détermination du temps τ_α repose sur l'hypothèse que $\text{Im} G'' = 1$ au maximum de G'' , dont G module complexe et que l'évolution du temps τ_α est donnée par l'évolution du facteur de glissement.

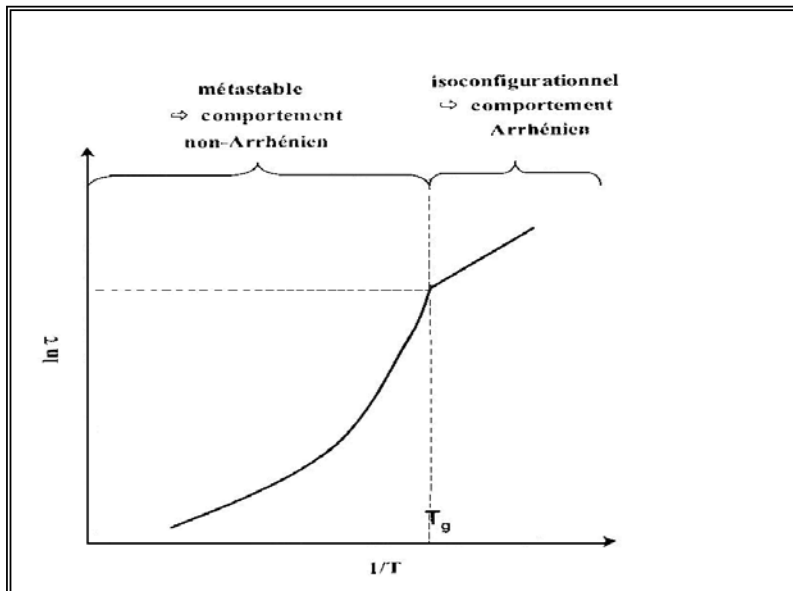


Figure I.22 : Temps de relaxations tracés en fonction de la température, au voisinage de T_g .

Le diagramme met généralement en évidence deux types de comportement distincts séparés par la température de transition vitreuse:

- ↳ Pour les températures inférieures à T_g , le comportement est de type Arrhénien. Si l'échelle de temps d'observation est courte on peut admettre que la structure du matériau est figée dans un état hors équilibre ou état isoconfigurationnel. La pente de la courbe permet de déterminer l'énergie d'activation d'après la loi d'Arrhénien

- ↳ Pour des températures supérieures à T_g , le temps de relaxation peut être décrit par d'autres lois comme la loi de William-Landel-Ferry (WLF) ou la loi de Vogel-Fulcher et Tamman.

b- Relaxation secondaire ou sous vitreuse (β, γ, \dots) :

Les relaxations secondaires sont généralement reliées à des mouvements plus locaux. De nombreux travaux ont pour objectif l'attribution de ces relaxations à différents mouvements moléculaires. Ces mouvements sont associés à la relaxation secondaires la plus élémentaire (que l'on appelle ici β) et qui est décrite habituellement par une loi d'Arrhénius

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{E_a}{RT} \quad (1)$$

Où τ : est le temps de relaxation.

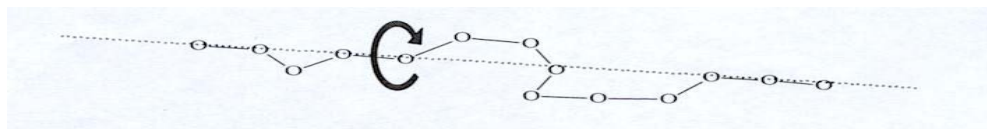
τ_0 : est le facteur préexponentiel.

$R = 8.3143 \text{ J/mol.K}$ étant la constante des gaz parfaits.

E_a : l'énergie d'activation.

Pour schématiser, Lionel VIGNOUD [72] a invoqué en générale trois types de mouvements (figure I.23) :

- ↳ Des mouvements de type manivelle de le chaîne principale qui entraînent une modification des conformations de la partie de la chaîne qui est considérée de (type A)



- ↳ Le mouvement des groupes latéraux dans leur ensemble (type B)



Groupe latérale

Des mouvements à l'intérieur des groupes latéraux (type C)



Figure I.23 : Mouvements moléculaires des chaînes.

Ces relaxations secondaires peuvent être plus complexes, et faire intervenir à la fois des mouvements intrachaînes (A et B) et des mouvements interchaînes.

I.11.2. Propriétés mécaniques en déformation non linéaire :

Lorsque la contrainte appliquée augmente, le polymère a un comportement non linéaire. Le non linéarité apparaît généralement après quelques % de déformation et elle est facilement caractérisable par un essai de compression ou de traction. Ce comportement est sensible à de nombreux paramètres d'essai (température, vitesse de déformation) ou structuraux (vieillesse physique...).

I.11.3 Module d'élasticité en traction :

Les thermoplastiques linéaires non chargés (c'est-à-dire mélangés avec des particules solides comme carbonate de magnésium, argile...etc, dont le rôle de ces charges est de renforcer la résistance mécanique des polymères) à la température ambiante, ont une gamme de module élastique très variée qui peut atteindre 4 GPa. Certaines charges peuvent augmenter le module de quelques thermoplastiques vers 16 GPa et plus [93]. Les thermodurcissables rigides se situent au-delà de 6 GPa, tandis que les élastomères non chargés ont un module voisin de 0.1 MPa, le module de l'acier vaut 200 GPa et celui de l'aluminium 70 GPa. Ces écarts énormes du module entre les polymères et les métaux sont souvent pondérés par la différence de masse volumique entre les deux types de matériaux.

Le module d'élasticité des polymères tout comme les autres propriétés mécaniques, (résistance à la torsion, compression, flexion) dépend essentiellement de la température, ces propriétés diminuent rapidement dès que la température s'élève.

Relation entre les différents modules élastiques :

Lorsque' on soumet une éprouvette d'un corps élastique à une traction, on observe un étirement dans le sens de la traction z mais également une contraction dans les directions perpendiculaires x et y (figure I.24).

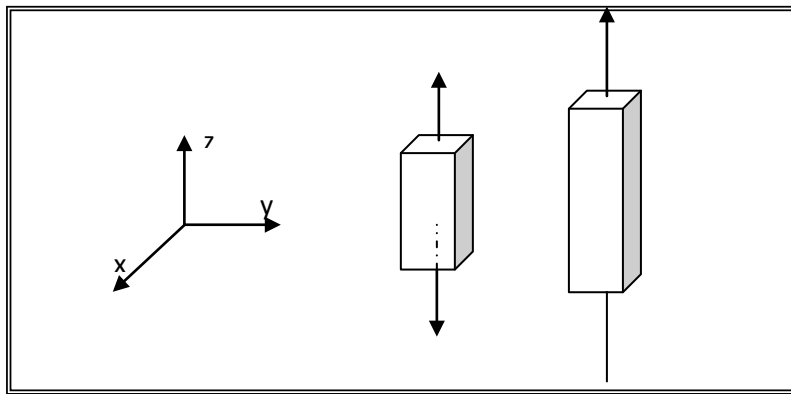


Figure I.24: Déformation suivant x, y et z d'une éprouvette soumise à une traction.

Si le matériau se déforme à volume constant, le rapport entre la déformation latérale (selon x ou y) et la déformation selon z vaut 0.5. Plus généralement ce rapport vaut $-\nu$, ν est appelé coefficient de poisson.

$$-\nu = \frac{\text{Déformation latérale}}{\text{Déformation longitudinale}} \quad (2)$$

Ce coefficient permet d'établir les relations entre les différents modules (traction, cisaillement compression): [93].

$$\left. \begin{aligned} E &= 2G(1 + \nu) \\ E &= 3K(1 - 2\nu) \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

E = module de traction,

G = module de cisaillement,

K = module de compression.

Le coefficient de Poisson des matériaux polymères varie de 0.33 (pour les thermoplastiques rigides) à 0.50 environ pour certains élastomères.

I.12.Spectroscopie infrarouge (IR) :

De nombreux auteurs [94-104] ont utilisé cette technique dans le but:

- ↪ D'identifier les phases cristallines du PVDF, et d'étudier leur évolution en fonction de divers facteurs.
- ↪ De déterminer les conformations et les séquences dans la chaîne afin d'étudier l'orientation dans le plan du film.

L'attribution des raies caractéristiques des conformations du PVDF a fait l'objet de nombreux travaux [96, 99, 105-112].

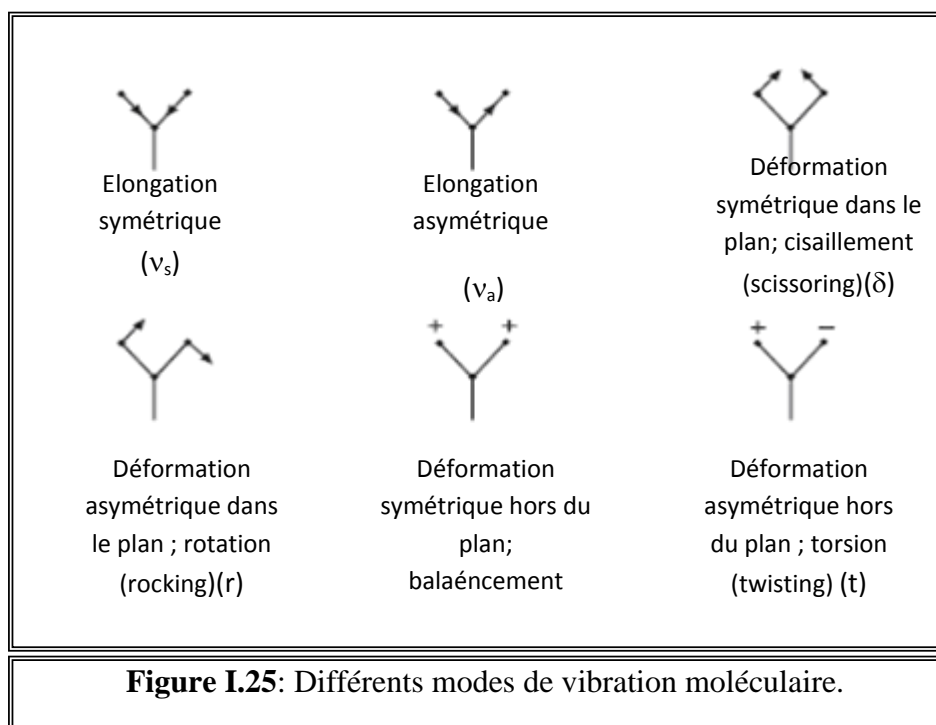
Bien que les chercheurs dans ce domaine ne soient pas totalement en accord, il existe des pics caractéristiques communément reconnus. Le tableau I récapitule les principaux nombres d'ondes caractéristiques des conformations II, I et III.

Tableau I: Nombres d'ondes $\bar{\nu}$ caractéristiques de trois principales conformations présentées par le PVDF

Conformation α ou II TGTG ¹		Conformation β ou I T ₂		Conformation γ ou III T3GT ₃ G ¹	
$\bar{\nu}$ [cm ⁻¹]	Attribution de la raie	$\bar{\nu}$ [cm ⁻¹]	Attribution de la raie	$\bar{\nu}$ [cm ⁻¹]	Attribution de la raie
3026	$\nu_a\text{CH}_2$	3020	$\nu_a\text{CH}_2$	3020	$\nu_a\text{CH}_2$
2986	$\nu_s\text{CH}_2$	2978	$\nu_s\text{CH}_2$	2981	$\nu_s\text{CH}_2$
1425	$\delta\text{CH}_2 - \omega\text{CH}_2$	1430	δCH_2	1431	$\delta\text{CH}_2 - \omega\text{CH}_2$
1404	$\delta\text{CH}_2 + \omega\text{CH}_2$	1400	$\omega\text{CH}_2 - \nu_a\text{CC}$	1406	$\delta\text{CH}_2 + \omega\text{CH}_2$
1385	$\delta\text{CH}_2 + \omega\text{CH}_2$				
1294	$\nu_a\text{CF}_2 - r\text{CH}_2$				
1213	$\nu_a\text{CF}_2 - \omega\text{CH}_2$	1276	$\nu_s\text{CF}_2 - \nu_s\text{CC} - \delta\text{CCC}$	1234	$\nu_a\text{CF}_2 + \text{CH}_2$
1185	$\nu_a\text{CF}_2 + t\text{CH}_2$	1180	$\nu_a\text{CF}_2 - r_s\text{CF}_2$ $r\text{CH}_2$	1176	$\nu_s\text{CF}_2 + t\text{CH}_2$
1150	$\nu_a\text{CC} - \nu_s\text{CF}_2$			1140	$\nu_a\text{CC} - \nu_s\text{CF}_2$
1070	$\nu_s\text{CC}$	1070	$\nu_a\text{CC} - \omega\text{CF}_2 + \omega\text{CH}_2$	1073	$\nu_a\text{CC}$
976	$t\text{CH}_2$				
874	$\nu_a\text{CC} + \nu_s\text{CF}_2$	880	$\nu_a\text{CC}_2 + \nu_s\text{CC}$	880	$\nu_a\text{CC} - \nu_s\text{CF}_2$
855	$r\text{CH}_2$	840	$r\text{CH}_2 - \nu_a\text{CF}_2$	838	$r\text{CH}_2$
				813	$r\text{CH}_2$
796	$r\text{CH}_2$			792	$r\text{CH}_2$
				776	δCF_2
765	$\delta\text{CF}_2 + \delta'\text{CCC}$	745	Cisaillement et rotation dans le plan	723	δCF_2
				688	CF_2
				656	CF_2
615	$\delta\text{CF}_2 - \delta'\text{CCC}$	*601		*601	
532	δCF_2			552	δCF_2
				511	δCF_2
490	$\delta\text{CF}_2 + \omega\text{CF}_2$	470	ωCF_2	482	$\delta\text{CF}_2 + \text{CF}_2$
410	$r\text{CF}_2$	445	$r\text{CF}_2 + r\text{CH}_2$	430	$r\text{CF}_2$

- ν_s : tension symétrique.
- ν_a : tension antisymétrique.
- δ : se replie.
- r : basculement.
- t : torsion.
- ω : branlement.

On peut schématiser la molécule comme un ensemble d'oscillateurs liés les uns aux autres, donc couplés mécaniquement. L'excitation par l'infrarouge d'un des oscillateurs se traduit donc a priori par l'excitation simultanée de tous les oscillateurs, aussi bien en élongation qu'en déformation. Tous les atomes de la molécule vibrent donc avec une même fréquence ν autour de leur position d'équilibre. Chaque une de ces vibrations d'ensemble de la molécule est appelée mode de vibration. On peut schématiser les nombreux modes de vibration dans la figure (I. 25):



En conclusion, les phénomènes de relaxation sont très complexes dans le PVDF et dépendent de nombreux paramètres qu'il convient de contrôler.

Dans la présente étude, nous allons étudier les propriétés mécaniques du poly (Fluorure de vinyldène) et le comportement thermomécanique qui accompagnent la transition de phase II→I induit par l'étirage mécanique.

Dans le but d'apporter des informations au niveau microscopique nous mettrons en œuvre différentes techniques expérimentales: la diffraction des rayons X (WAXS), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), la spectroscopie infrarouge et l'analyse thermomécanique dynamique (DMTA).

III.2. Diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS) :

Influence de la vitesse et de la température d'étirage :

La figure III.12 présente les raies caractéristiques de la phase II d'un film non étiré, que l'on notera spectre a sur toutes les autres figures.

Afin de présenter clairement les résultats (figures III.13-III.16) on a décalé les diffractogrammes des films étirés à 65 et à 75°C de 1000, 2000 et 4000 unités, respectivement pour les vitesses d'étirage 0,8, 0,167 et 0,0167mm/s, suivant l'axe des intensités. Par contre pour les films étirés à 95 et 115°C les spectres ont été décalés de 1000, 4000 et 7000 unités, respectivement pour les vitesses d'étirage 0,167, 0,0167 et 0,8mm/s, suivant l'axe des intensités. Les figures III.13 à III.16 présentent les diffractogrammes de rayons X (WAXS) en réflexion de PVDF non étiré et étiré à trois vitesses dans la gamme de température 65-115°C. Tous les films ont été orientés de telle manière que la direction d'étirage soit verticale, c'est à dire perpendiculaire au vecteur de diffusion.

Les spectres b, c et d, correspondent aux films étirés à 65 et 75°C pour les vitesses 0,8, 0,167 et 0,0167mm/s respectivement (figures III.14 et III.15). Pour les films étirés à 95 et 115°C, les spectres b, c et d correspondent respectivement aux vitesses 0,167, 0,0167 et 0,8mm/s (figures III.14 et III.16). Quelle que soit la vitesse d'étirage, on note sur les diffractogrammes les raies provenant des phases cristallines I ($2\theta=24$) à basse température, (II+I) ($2\theta=21$, $2\theta=24$) à 95°C et II à 115°C ($2\theta=23$). On observe:

L'apparition d'un dédoublement de pics (110) I, (200) I large et intense et de la raie (020) I, (310) I de faible intensité ; par contre ce dernier pic n'apparaît pas à 65°C pour les deux vitesses d'étirage (0,8 et 0,167mm/s). La disparition des raies (131) II, (130) II et (021) II pour T=65°C tandis que les deux dernières persistent pour T=115°C ; cette différence est due à l'orientation des cristaux.

Les figures III.13-III.16 montrent que les pics (100) II et (020) II disparaissent au fur et à mesure que la température d'étirement diminue. L'intensité du pic (110) I, (200) I évolue en fonction de la température et de la vitesse d'étirage d'une façon non monotone. A titre d'exemple, on note que l'amplitude de ce pic est maximale d'une part pour des films étirés à (T=65°C, V=0,0167mm/s) et d'autre part pour ceux étirés

à ($T=95^{\circ}\text{C}$, $V=0,0167\text{mm/s}$). La variation non monotone de l'intensité est probablement liée à l'épaisseur des échantillons qui n'est pas la même (60 à $90\mu\text{m}$); on remarque aussi que la position du maximum du pic résultant de la superposition des pics (110) I, (200) I est décalée vers les grands angles, sauf dans le cas des films étirés à 115°C . La transition de la phase II vers la phase I est complète pour des températures inférieures à 80°C .

Le pic (200) II devient plus large, sa position se décale vers les grands angles et son intensité augmente pour les faibles vitesses d'étirement, excepté pour les films étirés à 115°C . L'étirage à 115°C ne semble pas assurer une vraie transition de phase $\text{II} \rightarrow \text{I}$, comme l'indique la figure III.12. On retrouve pratiquement toutes les raies caractéristiques de la phase II orientée. L'orientation des cristaux II dans les films étirés à 115°C s'observe ici d'une part par le fait que la raie (110) II est plus intense que celle du film non étiré, d'autre part, par la disparition de la raie (021).

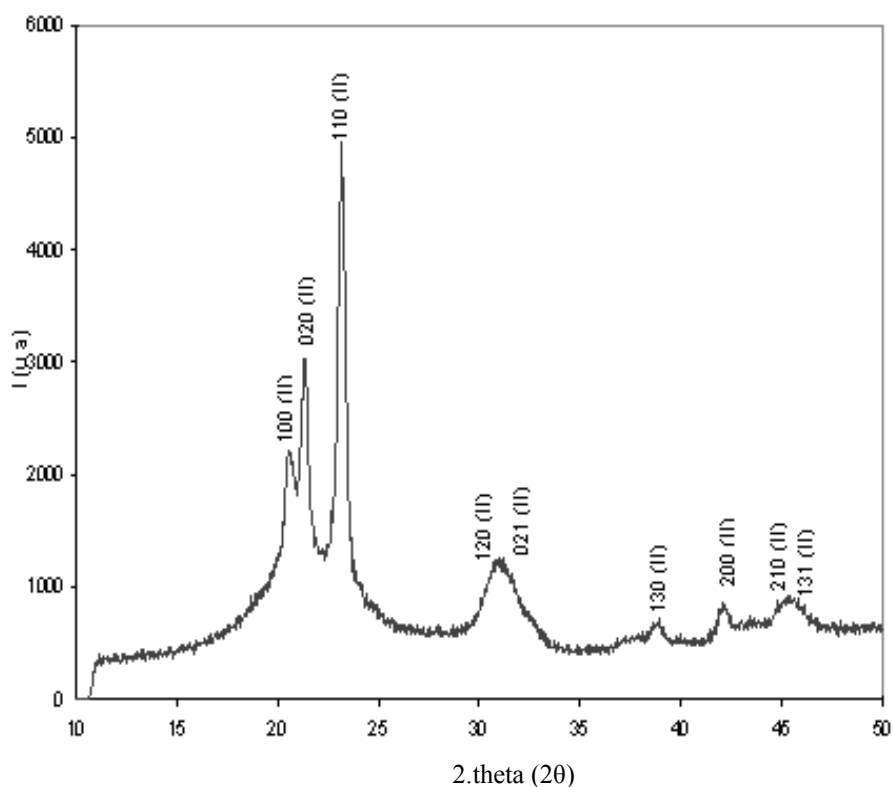


Figure III.12: spectre de diffraction des rayons X (WAXS, $K\alpha\text{Co}$) en réflexion d'un film de PVDF 1008 non étiré.

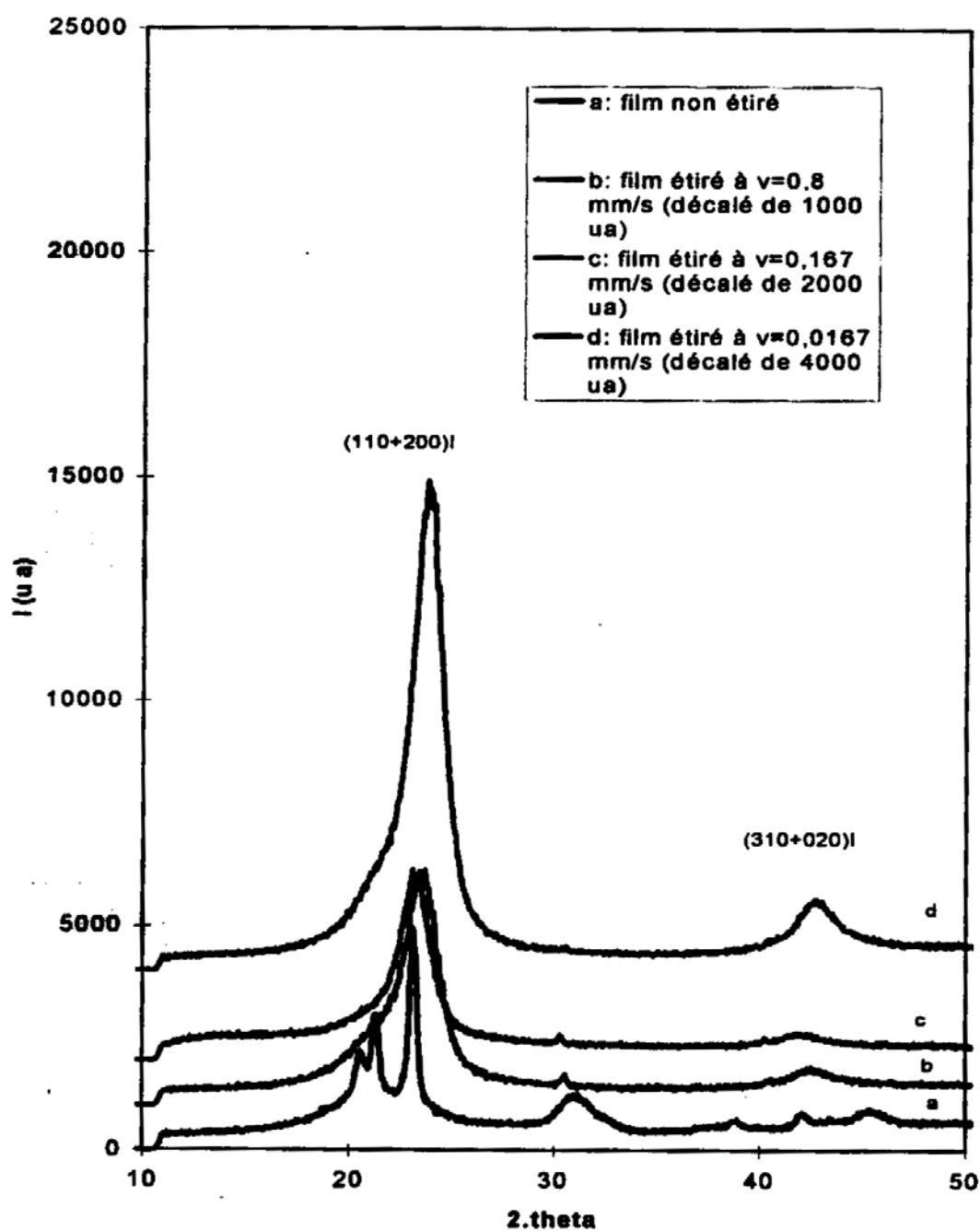


Figure III.13. Diffractogrames de rayons X (WAXS, $K\alpha$ Co) des films non étiré et étirés à 65°C .

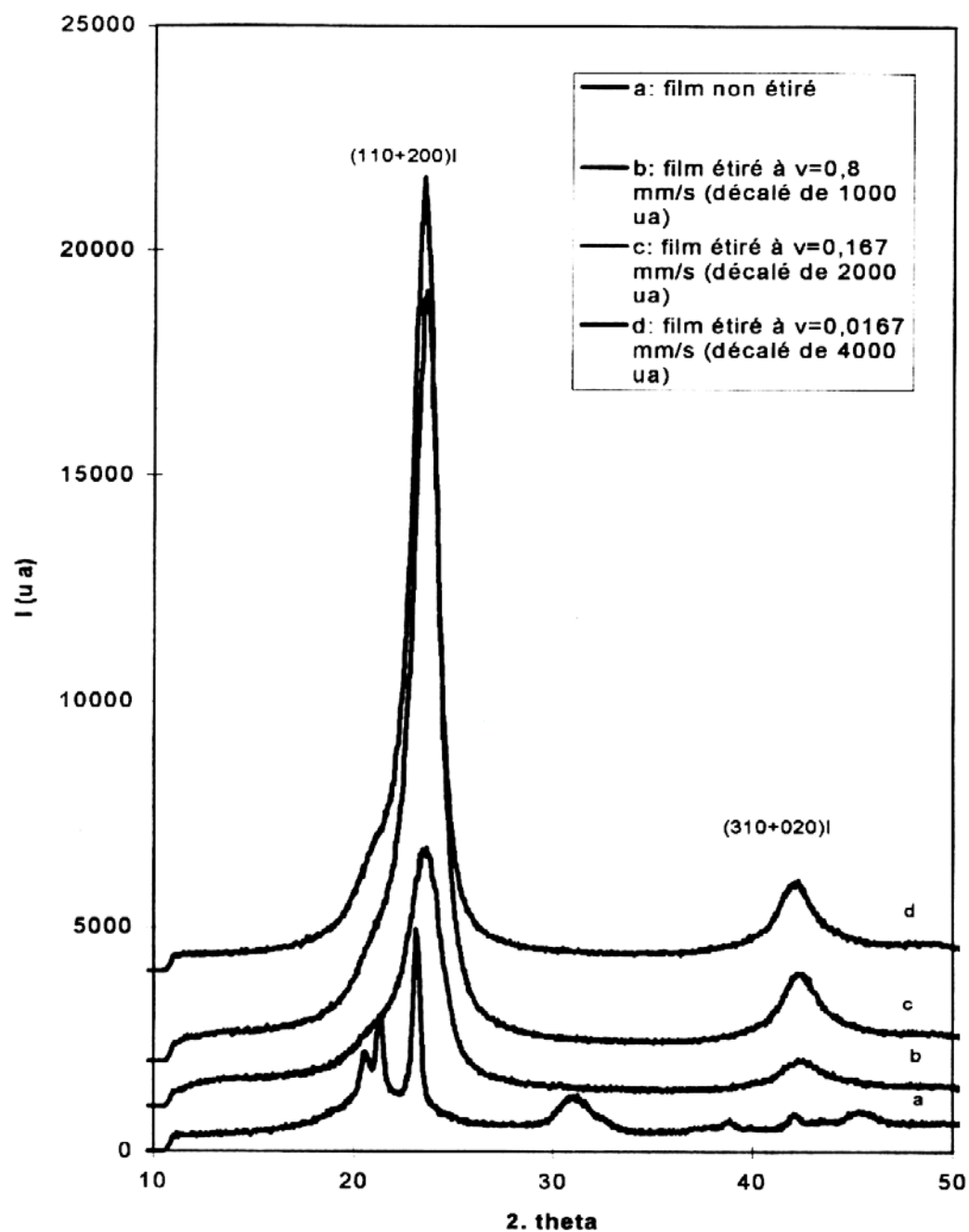


Figure III.14. Diffractogrames de rayons X (WAXS, $K\alpha$ Co) des films non étiré et étirés à 75°C .

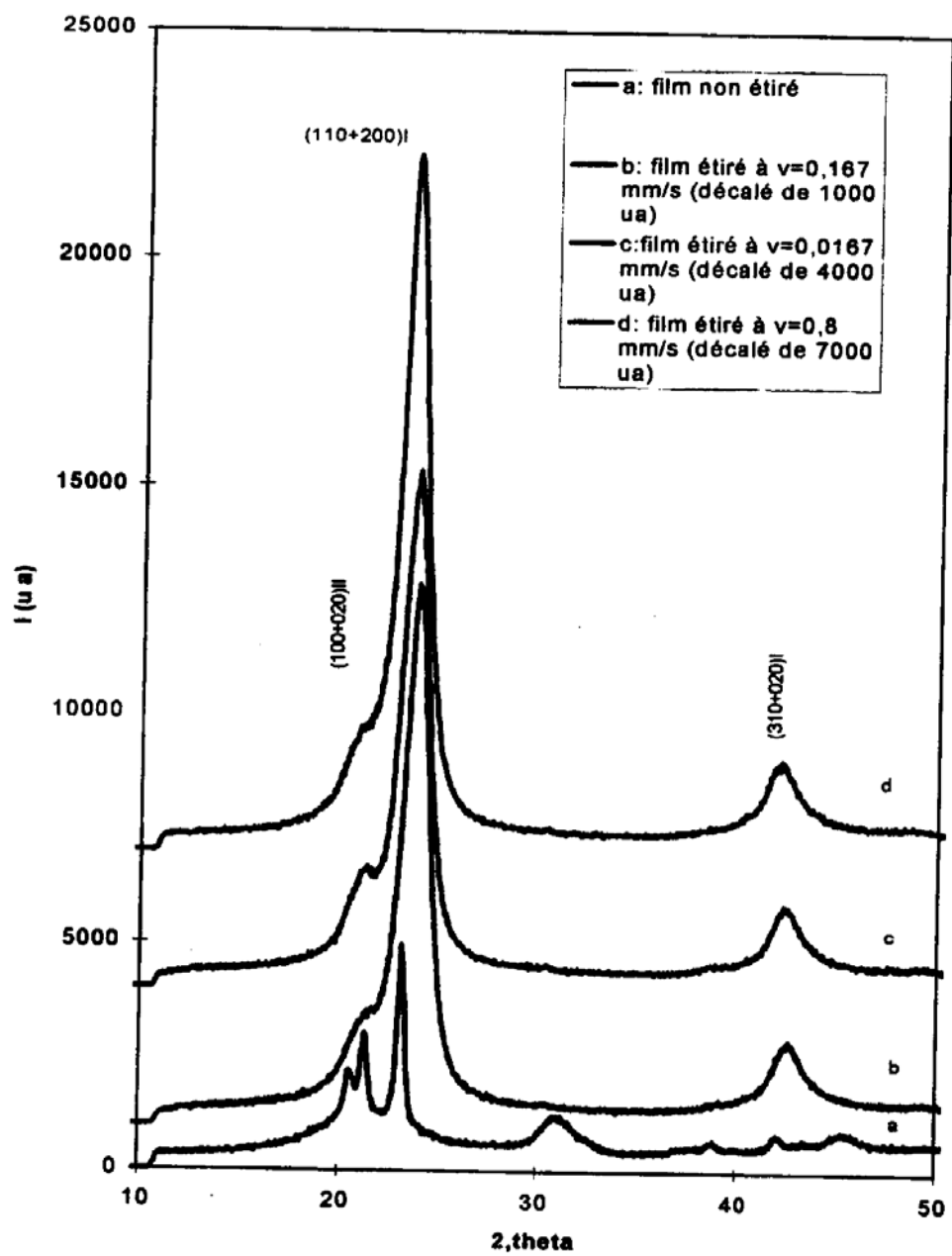


Figure III.15. Diffractogrames de rayons X (WAXS, $K\alpha$ Co) des films non étiré et étirés à 95°C .

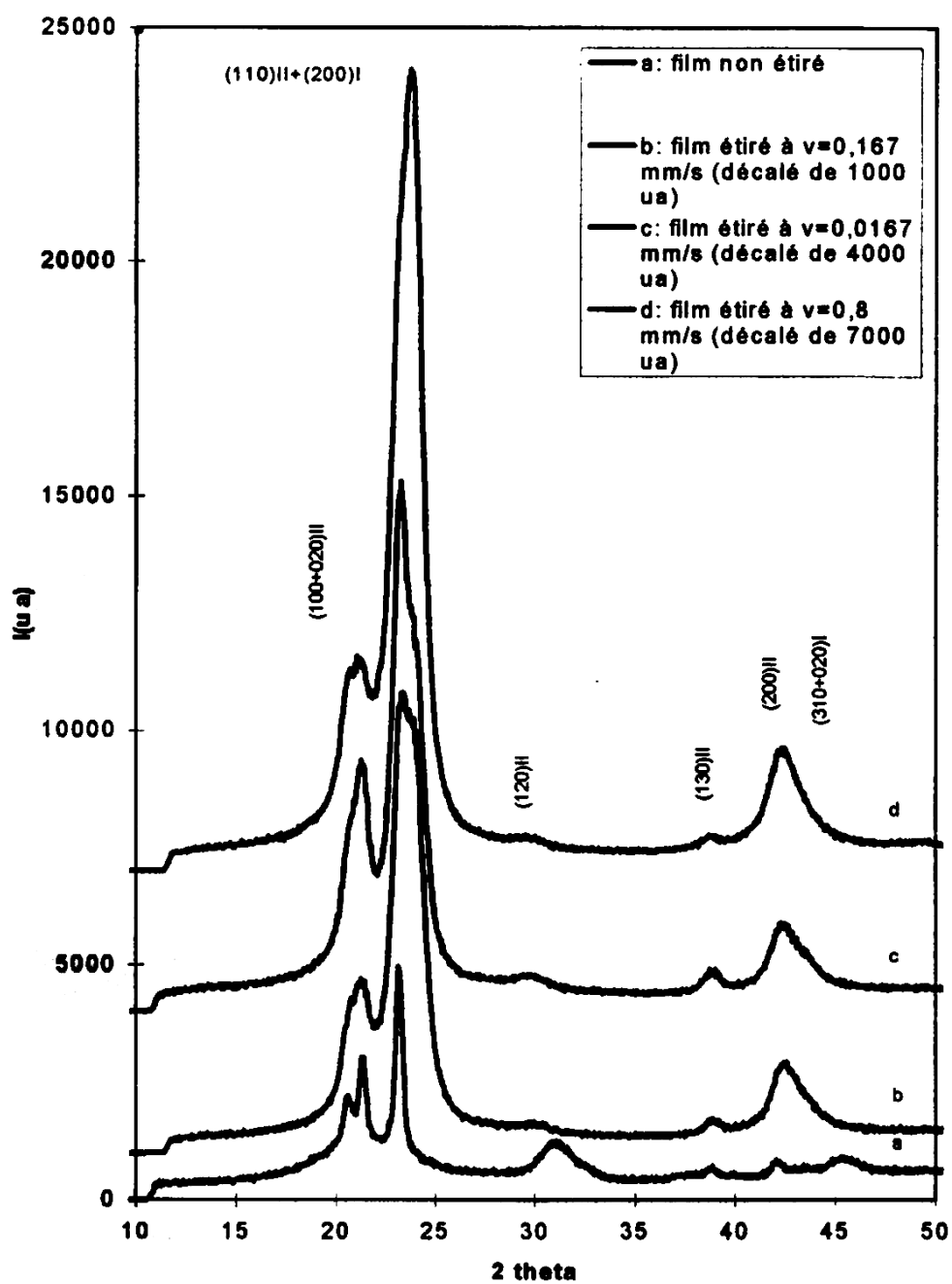


Figure III.16. Diffractogrames de rayons X (WAXS, $K\alpha$ Co) des films non étiré et étirés à 115°C .

A partir des diffractogrammes 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 :

$$X_x(\%) = \frac{A_c}{A_c + A_a} \quad (4)$$

$$D_{hkl} = \frac{0.9\lambda}{\delta(2\theta)\cos\theta} \quad (5)$$

Où A_c : aire correspondant à la phase cristalline.

A_a : aire correspondant à la phase amorphe

D_{hkl} : dimension apparente des cristallites perpendiculairement au plan (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 (Co $\rightarrow \lambda = 1,79 \text{ \AA}$)

Les valeurs du taux de cristallinité et de la dimension moyenne des cristallites sont regroupées dans le tableau III.1. D'après ces résultats on remarque :

- Une légère variation du taux de cristallinité X_x en fonction de la température d'étirement par rapport au taux de cristallinité du film non étiré ($X_x=48\%$).

Une diminution du taux de cristallinité quand la température d'étirage augmente; par contre on observe une augmentation à 115°C et ceci quelle que soit la vitesse d'étirage.

- Une diminution de la dimension moyenne des cristallites (D_{110}) après l'étirement, qui reste pratiquement constant surtout pour la vitesse d'étirage la plus lente.

Il est bien admis que l'étirement provoque l'orientation des chaînes moléculaires suivant la direction d'étirement, et par conséquent, les lamelles cristallines s'orientent perpendiculairement à la direction d'étirement probablement à cause de l'orientation des cristaux.

Tableau III.1. Le taux de cristallinité X_x et la dimension moyenne des cristallites perpendiculaire au plan (110) D_{hkl} , déterminés par diffraction des rayons X(RX).

V_e (mm/s)	T_e (°C)	X_x (%)	D_{110} (nm)
		Non étiré	48
0,8	65	51	5,88
	75	51	5,87
	95	50	8,66
	115	55	7,16
0,167	65	57	7,15
	75	52	7,15
	95	50	7,84
	115	58	6,32
0,0167	65	56	7,16
	75	52	7,15
	95	49	7,16
	115	57	7,15

III.3. Analyse thermique: Calorimétrie différentielle à balayage(DSC) :

La figure III.17 montre le thermogramme de fusion d'un film de PVDF 1008 non étiré, qui a été enregistré entre 40 et 200°C avec une vitesse de montée en température de 10°C/min.

Nous observons la présence de deux pics de fusion, l'un situé à 166°C et l'autre à 173°C ce qui nous a fait penser à l'existence de deux phases cristallines ; or l'étude en diffraction des rayons X a montré qu'il n'existe qu'une seule phase cristalline de type II. Donc, ceci nous fait penser que ces deux pics sont dus à la fusion des cristaux de petite taille pour le premier et que le second est dû à la fusion des

cristaux de grande taille. Les thermogrammes obtenus par DSC en montée en température pour les films étirés sont présentés sur les figures III.18-III.20.

Dans le but de présenter clairement les résultats, durant la montée en température, on a décalé les thermogrammes des films étirés à 75, 95 et 115°C de 2, 6 et 8 unités suivant l'axe de flux de chaleur, respectivement. Ils ont été enregistrés, avec une vitesse de montée en température de 10°C/min dans le domaine de température (40 à 200°C), pour des échantillons étirés à trois vitesses dans la gamme de températures 65-115°C.

On remarque un dédoublement de pics situés entre 168 et 173°C, qui évoluent en fonction de la température et de la vitesse d'étirage sans que leurs positions changent. A basse température d'étirement, ces deux pics de fusion montrent l'existence de la phase cristalline de type I. Par contre à 95°C et 115°C les deux pics de fusion correspondent respectivement à un mélange de phases de type (II+I) et à la phase II, en se basant sur l'étude par les R X.

Quelle que soit la vitesse d'étirement, la phase I augmente au détriment de la phase II, au fur et à mesure que la température d'étirement diminue.

On a pu aussi à l'aide de la calorimétrie différentielle à balayage déterminer le taux de cristallinité d'après la relation suivante:

$$X_D = \frac{\Delta H}{\Delta H_m} \quad (6)$$

Où ΔH : aire sous le pic de fusion

ΔH_m : enthalpie de fusion de la phase cristalline exprimée dans la même unité que ΔH . Pour le PVDF de type II ($\Delta H_m = 25$ cal/g) [113].

On regroupe les valeurs de la température de fusion T_f et du taux de cristallinité X_D pour les films non étirés et étirés dans le tableau III.2. Quelle que soit la température et la vitesse d'étirement on remarque que le taux de cristallinité correspondant aux films étirés est légèrement supérieur à celui du film non étiré. L'augmentation de ce taux peut s'expliquer par l'étirement, mais une incertitude est introduite car la valeur de ΔH_m prise dans les calculs correspond à la forme cristalline de type II.

On signale aussi que l'étirement à une température inférieure à 80°C induit la forme cristalline I. Par contre, on observe à la température d'étirement 95° un mélange des phases cristallines (II+I), tandis qu'à 115°C il n'y a pratiquement que la phase II. On remarque que les résultats (T=115°C) donnés par la DSC sont en bon accord avec ceux donnés par les RX.

Tableau III.2. Température du maximum des pics T_f et taux de cristallinité X_D en fonction de la température et de la vitesse d'étirage déterminés par calorimétrie différentielle à balayage.

V_e (mm/s)	T_c (°C)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	X_D (%)
	Non étiré	166 et 173	50	48
	65	168 et 174	56	54
0,8	75	167 et 174	54	52
	95	167 et 174	52	50
	115	168 et 173	56	54
	65	169	57	55
0,167	75	168 et 173	52	50
	95	167	57	55
	115	169 et 176	58	56
	65	168 et 173	54	52
0,0167	75	168 et 173	53	51
	95	167 et 171	53	51
	115	165 et 172	53	56

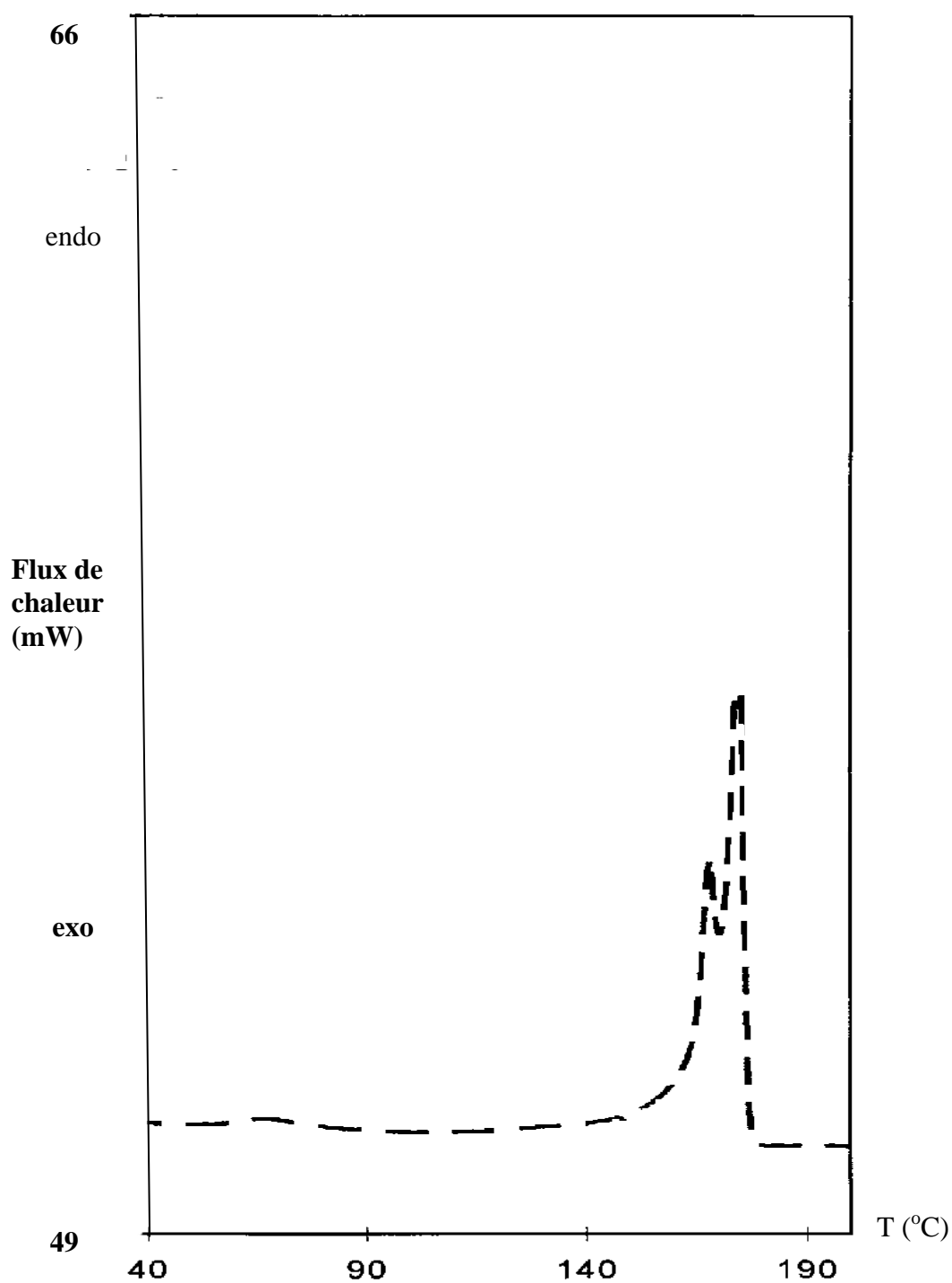


Figure III.17. Thermogrammes de DSC pour des films non étirés.

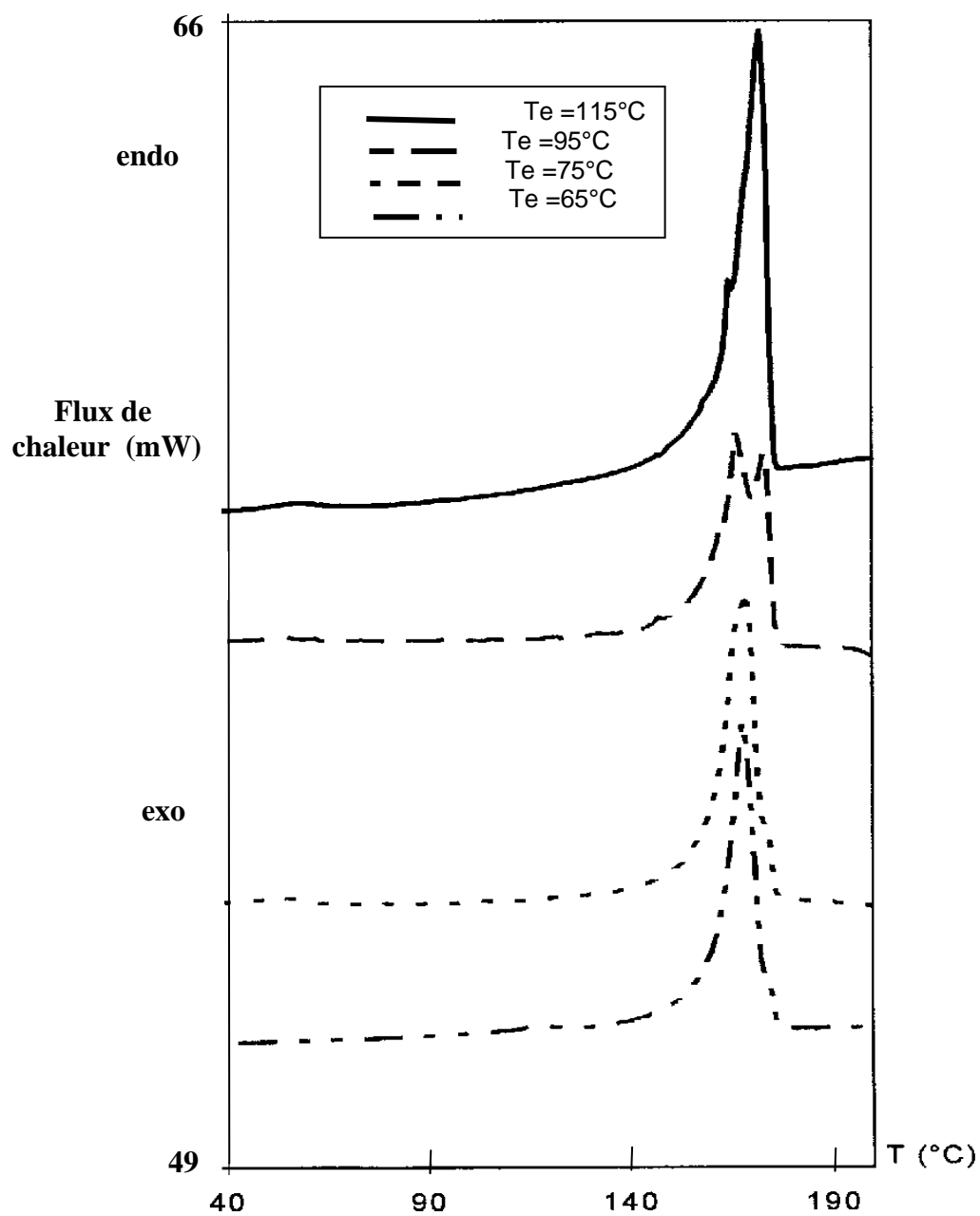


Figure III.18. Thermogramme de DSC pour des films étirés à $V=0.0167$ mm/s.

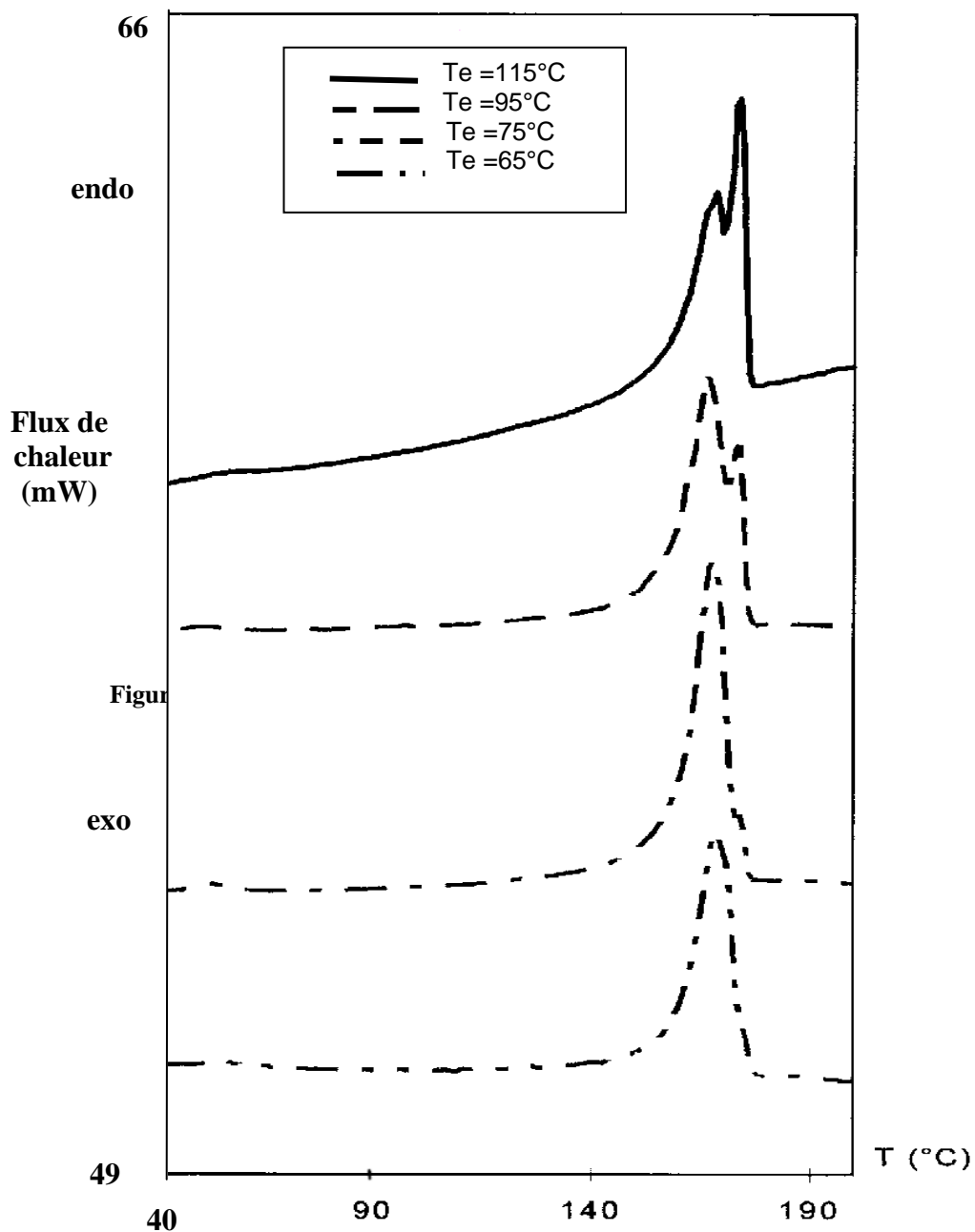


Figure III.19. Thermogramme de DSC pour des films étirés à $V=0.167$ mm/s.

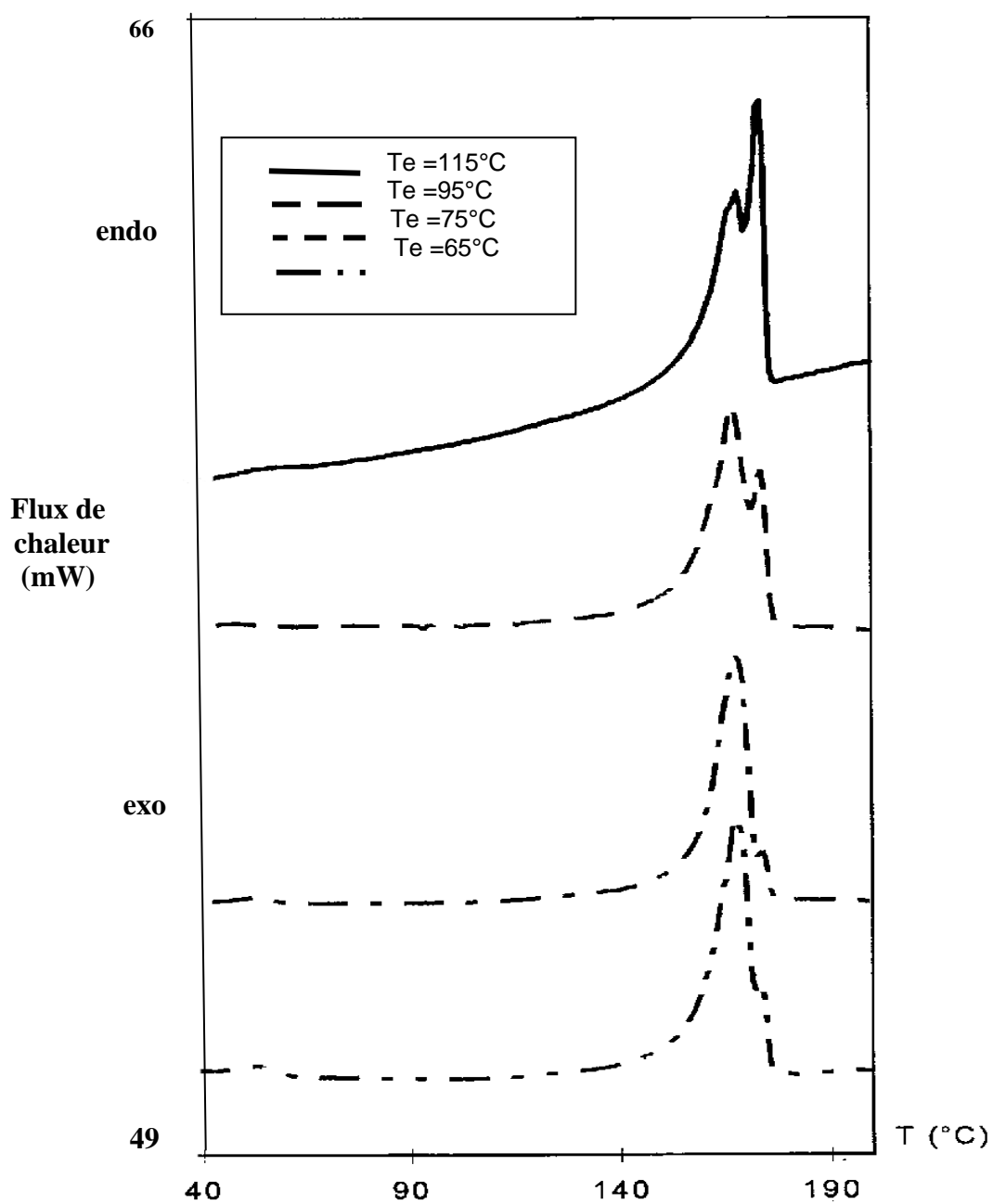


Figure III.20. Thermogramme de DSC pour des films étirés à $v = 0,8\text{mm/s}$.

III.4. Spectroscopie infrarouge (IR) :

A l'aide de la technique de spectroscopie IR, on a enregistré les spectres d'absorption entre 600 et 1400 cm^{-1} pour déterminer les pics d'absorption des phases II et I. Pour bien clarifier les spectres, on les a décalés dans le sens des montées en température pour diverses vitesses (0,8, 0,167 et 0,0167) mm/s. Les spectres des films étirés, figures III.21-III.23 montrent les bandes d'absorption majeures caractéristiques de la phase II (615, 766, 975, 1214 et 1383 cm^{-1}).

Suivant la proposition de S. Enomoto [99] selon que l'intensité de la raie d'absorption caractérise la concentration de la forme cristalline correspondante, on voit que la forme II caractérisée par une absorbance à 766 cm^{-1} décroît au fur et à mesure que la température d'étirage diminue; par contre, la forme I caractérisée par une absorbance à 840 cm^{-1} augmente. L'évolution de l'intensité d'absorption du spectre IR en fonction de la température (figure III.21-III.23), montre que l'efficacité de la transition de la forme II vers la forme I durant l'étirage est plus importante pour les températures relativement faibles et décroît avec l'accroissement de la température d'étirage. Cet effet est expliqué par une augmentation de la plasticité de la phase amorphe qui transmet la contrainte aux cristaux de plus en plus faiblement et ceci quelle que soit la vitesse d'étirage.

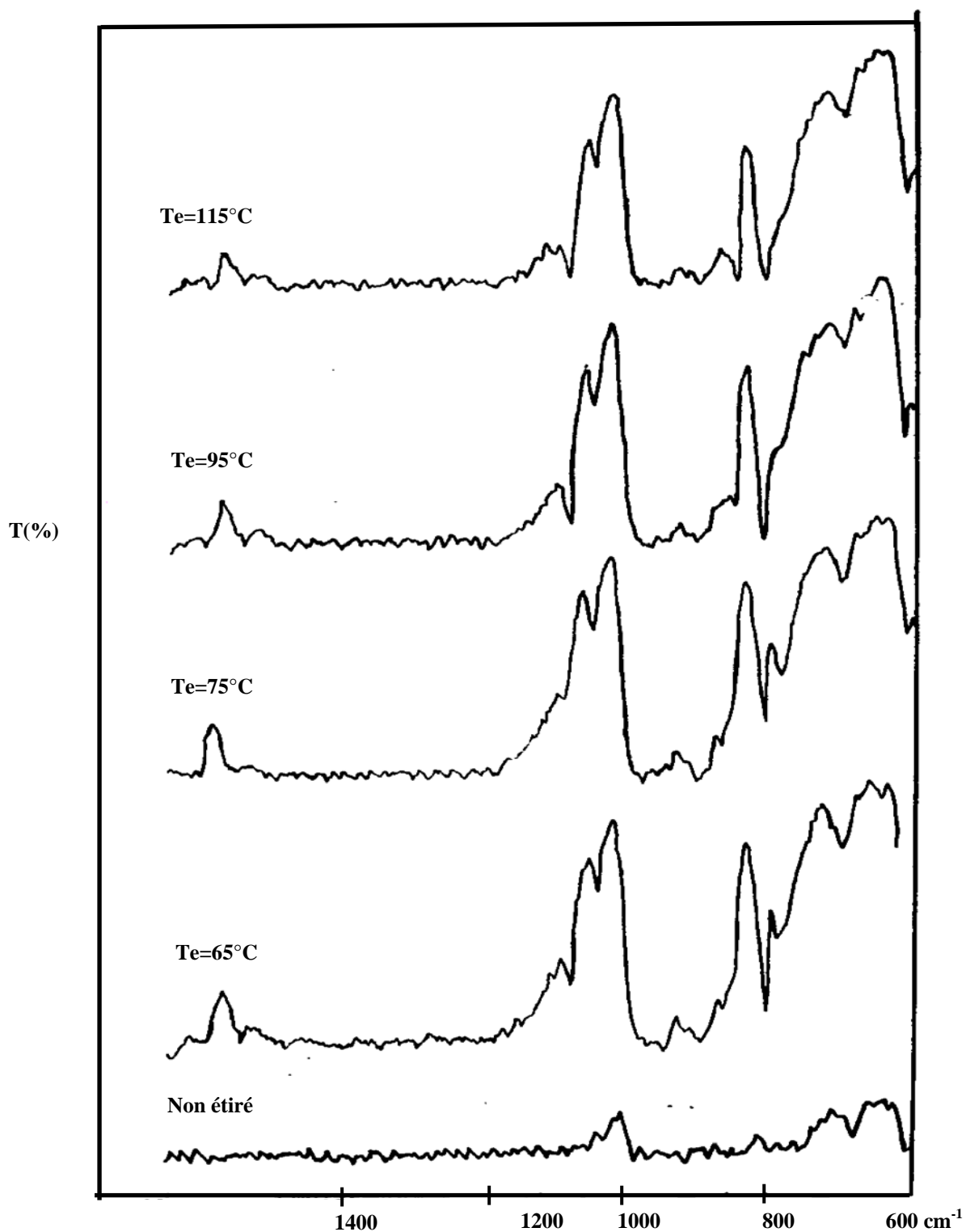


Figure III.21. Spectre infrarouge d'un échantillon du PVDF non étiré et étiré à différentes températures d'étirement et à une vitesse de 0,8mm/s.

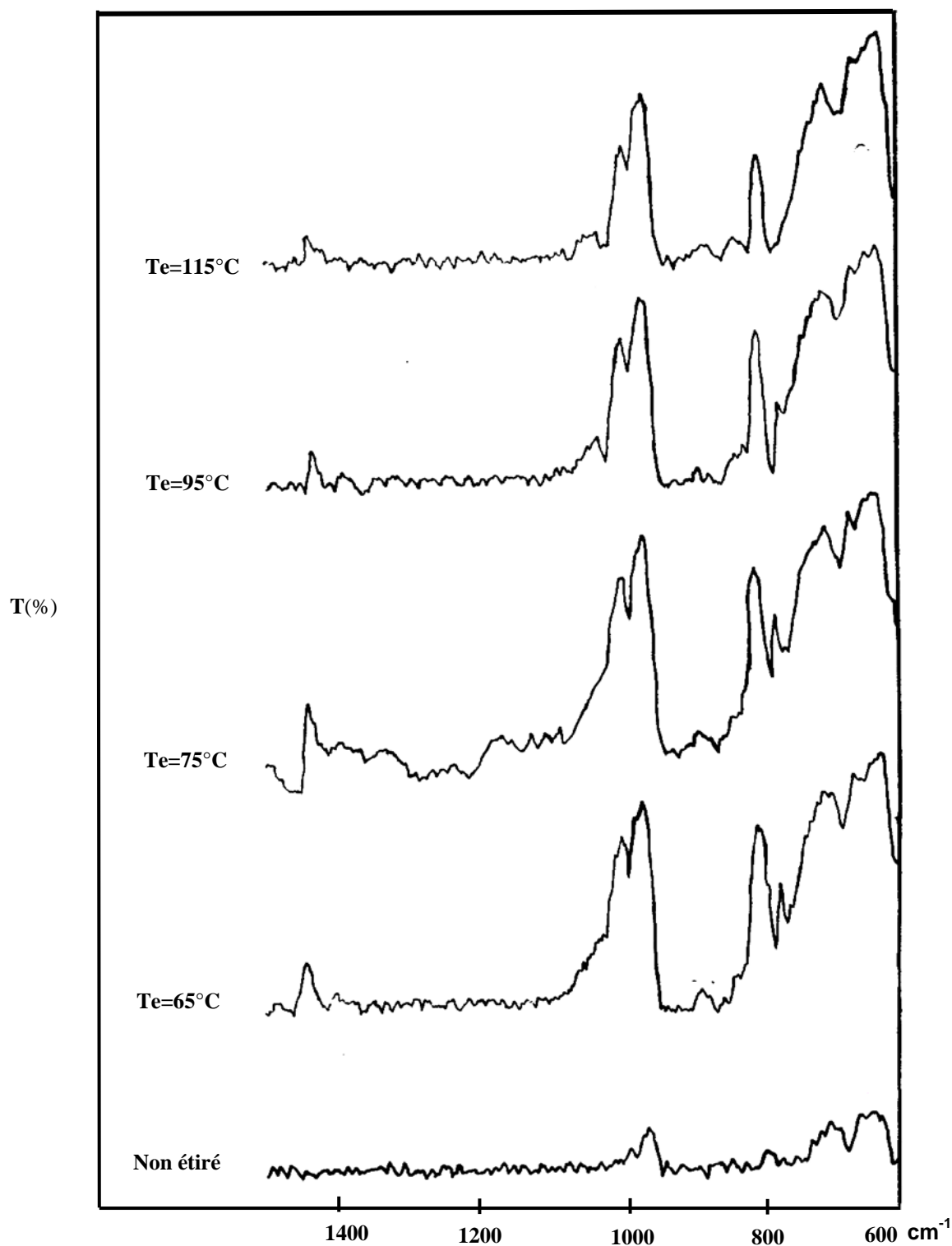


Figure III.22. Spectre infrarouge d'un échantillon du PVDF non étiré et étiré à différentes températures d'étirement et à une vitesse de 0,167mm/s.

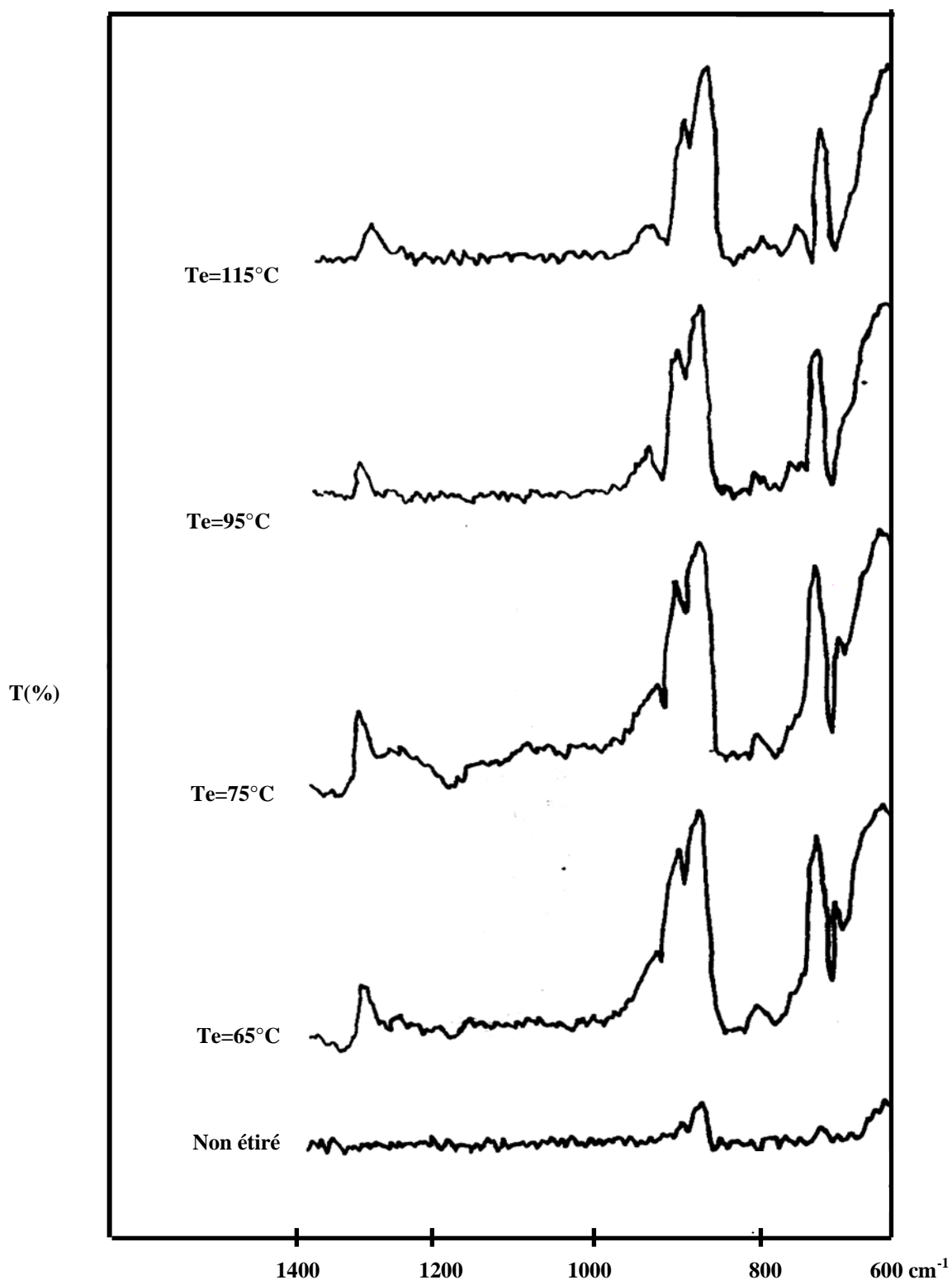


Figure III.23. Spectre infrarouge d'un échantillon du PVDF non étiré et étiré à différentes températures d'étirement et à une vitesse de 0,0167mm/s.

Influence de la vitesse et de la température d'étirage :

Quelle que soit la vitesse d'étirage on note sur toutes les figures III.21-III.23 la présence de la phase cristallines I à basse température, un mélange de phases II+ I a 95°C et seulement la phase II à 115°C

L'intensité de la bande à 766 cm⁻¹ correspondants à la phase II disparaît au fur et à mesure que la température d'étirement diminue, tandis que l'intensité de la bande à 840 cm⁻¹ correspondants à la phase I disparaît au fur et à mesure que la température d'étirement augmente.

On a pu d'autre part, calculer le taux de cristallinité à l'aide de la spectroscopie IR, en utilisant les lois de Lambert Beer. On a calculé le taux de cristallinité des films étirés pour les vitesses 0,8, 0,167 et 0,0167mm/s à la température Te=65°C où l'échantillon ne contient presque que la phase I et à Te=115°C, où il ne contient pratiquement que la phase II. Pour les températures Te=75 et 95°C on n'a pas pu calculer X_c du fait qu'à ces températures, l'échantillon contient le mélange de deux phases (II + I). Le tableau III.3 regroupe les valeurs du taux de cristallinité pour les deux phases II et I.

Pour déterminer la fraction cristalline de la phase I de chaque échantillon, on a utilisé la méthode de Osaki et Kotaka [114]. Les bandes d'absorption caractéristiques des phases II et I sont 766 et 840 cm⁻¹, respectivement. D'après la loi de Lambert-Beer, les absorbances A_{II} et A_I à 766 et 840 cm⁻¹ respectivement, sont données par les relations suivantes :

$$A_{II} = \text{Log} \frac{I_{II}^0}{I_{II}} = K_{II} C X_{II} L \quad (7)$$

$$A_I = \text{Log} \frac{I_I^0}{I_I} = K_I C X_I L \quad (8)$$

- Où
- L: épaisseur de l'échantillon.
 - C: concentration moyenne d'un monomère.
 - I et I⁰: intensité transmise et incidente et respectivement
 - K: coefficient d'absorption correspondant au nombre d'onde
 - X: taux de cristallinité de chaque phase.

Les valeurs des absorbances A_{II} et A_I sont déterminées par I° et I à 766 et 840 cm^{-1} , respectivement. La valeur de K_{II} est déduite à partir d'un échantillon étiré à 115°C, où la phase II est majoritaire. Afin d'estimer la valeur de K_I , on a utilisé un échantillon étiré à 65°C qui contient la phase I. Le taux de cristallinité pour les deux échantillons est déterminé à partir du diffractogramme des RX.

Tableau III.3. Le taux de cristallinité X_{II} et X_I pour les deux phases II et I.

V_e (mm/s)	T_e (°C)	X_{II} (%)	X_I (%)
	Film non Etiré	48	/
0,8	65	/	58
	115	53	/
0,167	65	/	57
	115	50	/
0,0167	65	/	52
	115	57	/

A partir des valeurs moyennes de la densité cristalline des phases II ($1,925\text{g/cm}^3$) et I ($1,973\text{ g/cm}^3$) [19], on peut déterminer la valeur de la concentration C qui est égale à $0,0305\text{ mol/cm}^3$. Ce dernier chiffre nous a permis de trouver les valeurs de K_{II} et K_I qui sont $6,1.10^3$ et $7,7.10^3\text{ cm}^2/\text{mol}$, respectivement.

La fraction cristalline relative à la phase I dans un échantillon contenant les deux phases peut être donnée par:

$$F(I) = \frac{\chi_I}{\chi_{II} + \chi_I} = \frac{A_I}{\left(\frac{K_I}{K_{II}}\right)A_{II} + A_I} = \frac{A_I}{1,3A_{II} + A_I} \quad (9)$$

La figure III.24 montre la variation de $F(I)$ avec la température d'étirement à diverses vitesses. On note que le rendement de la transition $II \rightarrow I$ est fort pour les basses températures, diminue fortement entre 80-100°C et se stabilise à partir de 100°.

D'après ces courbes, on voit que la fraction cristalline $F(I)$ diminue au fur et à mesure que la vitesse d'étirement augmente. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'à grande vitesse, les chaînes moléculaires n'auront pas le temps nécessaire pour s'orienter suivant la direction d'étirement. La vitesse la plus lente favorise l'efficacité de la transition $II \rightarrow I$.

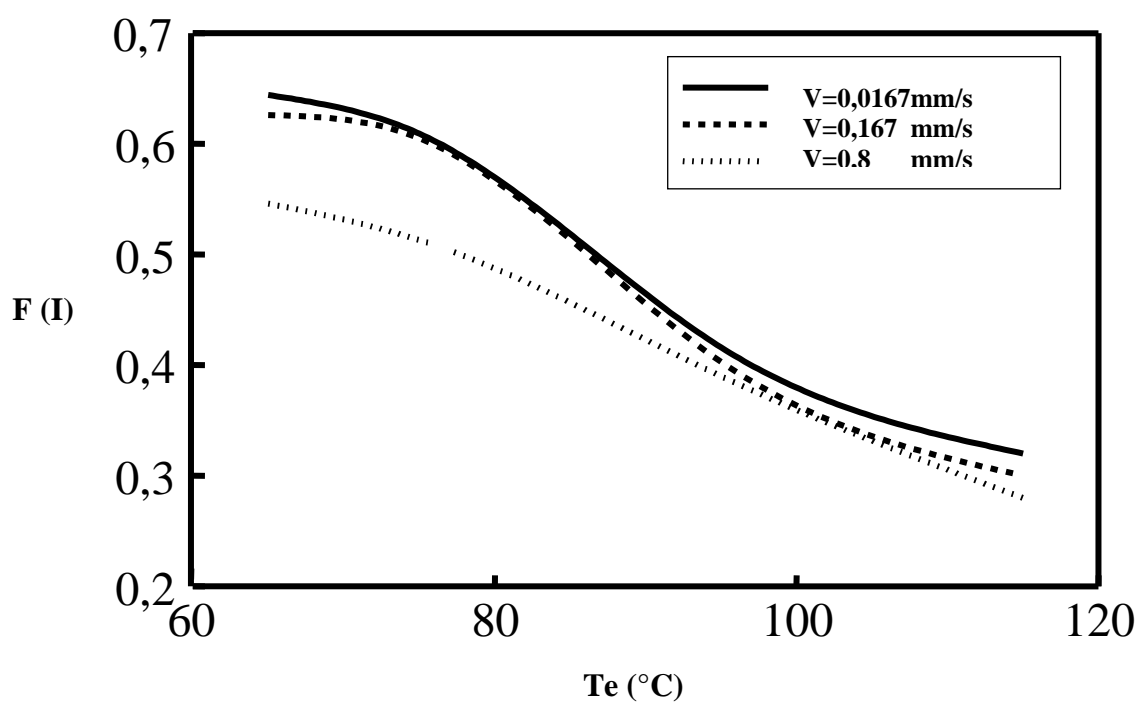


Figure III.24. Variation de la fraction cristalline $F(I)$ en fonction de la température d'étirement à diverses vitesses, déterminée par spectroscopie infra-rouge.

On peut aussi, à l'aide des relations (7) et (8) obtenir les expressions suivantes :

$$C\chi_{II} = \Delta_{II} = \frac{A_{II}}{K_{II}L}$$

$$C\chi_{I} = \Delta_{I} = \frac{A_{I}}{K_{I}L}$$

Ces paramètres sont reliés à la phase (II) et la phase (I) dans l'échantillon. Les figures III.25, III.26 et III.27 montrent la dépendance de Δ_{II} et Δ_{I} par rapport à la température d'étirement et à diverses vitesses (0,8, 0,167 et 0,0167 mm/s). On observe qu'à basse température, Δ_{I} est élevée relativement à Δ_{II} pour toutes les vitesses d'étirement, ce qui signifie que la phase I est dominante tandis qu'à haute température, Δ_{II} est plus élevée que Δ_{I} , ce qui montre, que la phase II est majoritaire. L'efficacité de la transition de la phase II vers la phase I pendant l'étirage est plus importante pour les températures inférieures à 72°C, transition définie par l'intersection des deux courbes, pour la vitesse la plus lente (0,0167mm/s). Par contre, à la vitesse de 0,167mm/s, la température de la transition II → I est égale à 85 et 81°C pour la vitesse rapide 0,8mm/s. En comparant nos résultats à ceux donnés dans la littérature [3] (la transition de phase II → I se fait à une température inférieure à 80°C), on en déduit que l'accord existe pour les vitesses d'étirement les plus lentes (0,0167mm/s) où la température de transition est de 72°C

L'extrapolation de Δ_{II} et Δ_{I} à la vitesse (0,0167 mm/s) vers 0, donne la température de fusion de l'échantillon qui est égale à 172°C. Ce résultat est en bon accord avec les valeurs précédemment données par la DSC [115] tandis que pour les vitesses 0,8 et 0,167mm/s, on observe une petite augmentation de Δ_{II} et Δ_{I} à la température 115°C. A partir du taux de cristallinité déterminé par la spectroscopie IR et ΔH obtenue à partir de la calorimétrie différentielle à balayage, on a pu calculer l'enthalpie de fusion ΔH_m pour la phase I (qui est presque la même pour la phase II):

$$\Delta H_m = \frac{\Delta H}{X_I} = \frac{54}{0.52} = 104 \text{ J / g} = 24.88 \text{ cal / g} \approx 25 \text{ cal / g}$$

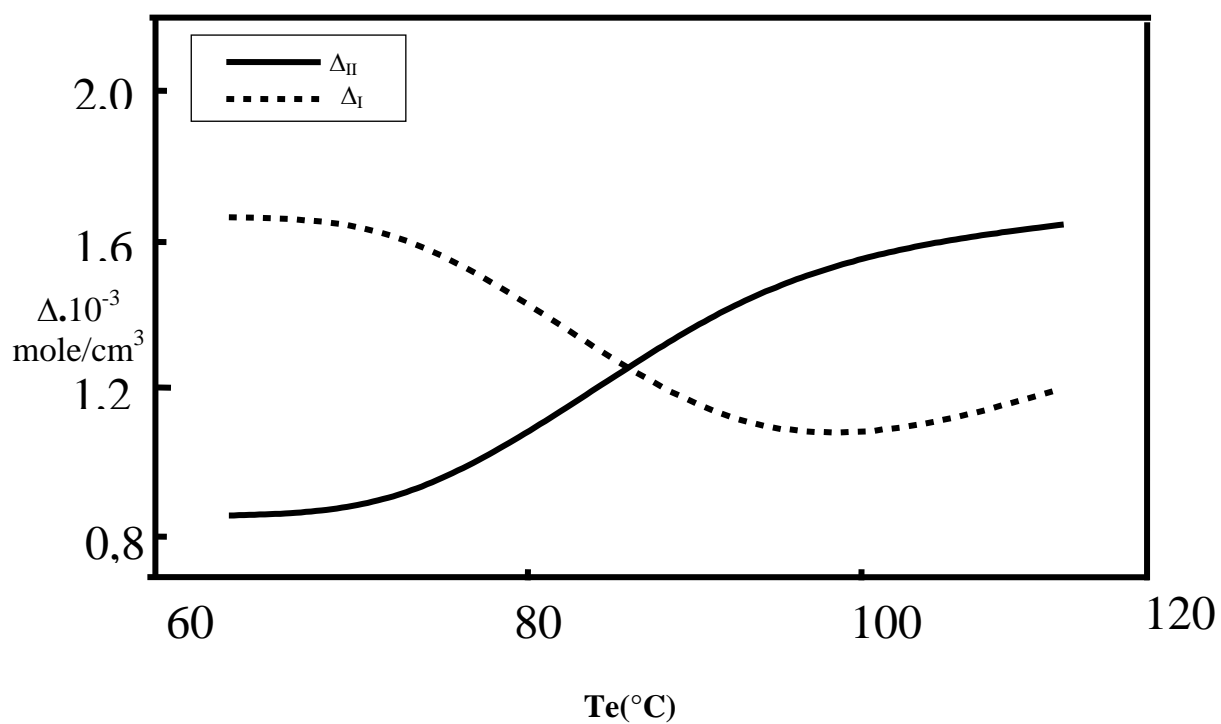


Figure III.25. Δ_{II} et Δ_I en fonction de la température d'étirement à vitesse $V_e = 0,8 \text{ mm/s}$.

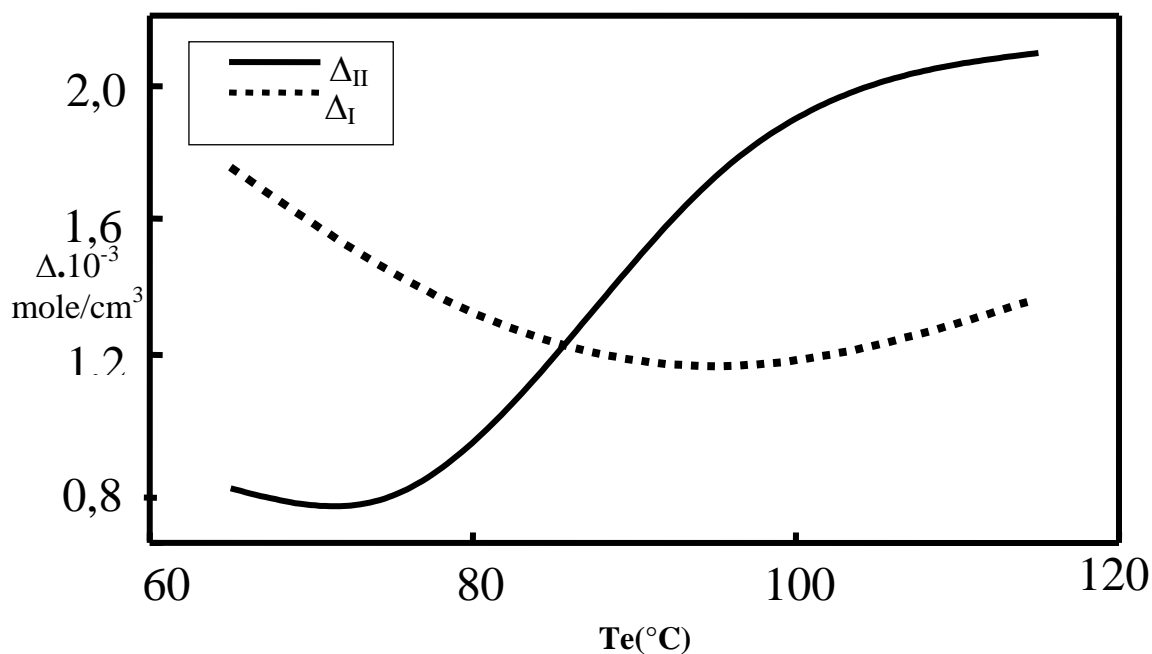


Figure III.26. Δ_{II} et Δ_I en fonction de la température d'étirement à vitesse $V_e = 0,167 \text{ mm/s}$.

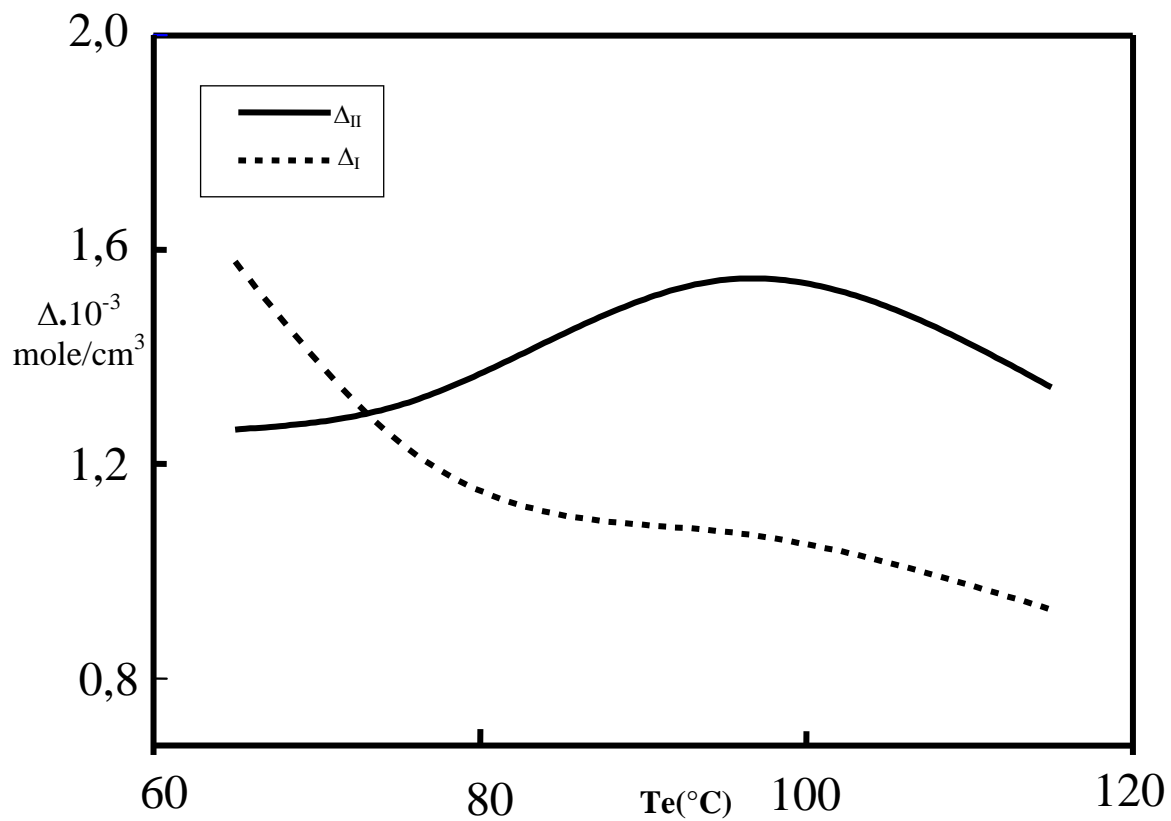


Figure III.27. Δ_{II} et Δ_I en fonction de la température d'étirement à vitesse $V_e=0,0167\text{mm/s}$.

III.5. Analyse dynamique par DMTA :

Les relaxations ont été caractérisées par analyse thermomécanique dynamique (DMTA), il existe des relations très complexes entre la morphologie dans le PVDF et son histoire thermo-mécanique sur les degrés de liberté moléculaires. Grâce à la DMTA, nous avons pu observer et caractériser la relaxation principale associée à la transition vitreuse et une autre relaxation.

Les figure (III.29 - III.32) montrent les spectres du module élastique (module d'Young E') et les frottements intérieurs ($\tan\delta$) obtenues par DMTA du film PVDF 1008, à la fréquence 1Hz et une vitesse de montée en température de 2°C/min.

On observe deux relaxations. On les appelle respectivement β et α , l'énergie d'activation apparente (E_a) de ces relaxations est déduite des spectres de relaxation mécanique à partir du déplacement en température (T) du pic de frottement interne ($\tan \delta$) en fonction de la fréquence de sollicitation (f):

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E_a}{RT}} \quad \text{Ou} \quad E_a = R \frac{\ln f_2 - \ln f_1}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}$$

Où τ est le temps de relaxation, τ_0 est le facteur préexponentiel

$R=8.3143$ J/mol. K étant la constante des gaz parfaits.

La figure III.28, montre $\tan \delta$ d'un film étiré à 65°C et $V = 0.0167$ mm/s à 0.3 et 1Hz en fonction de la température. On note que les pics de la relaxation β et α , sont décalés vers les hautes températures quand la fréquence augmente. Et l'énergie d'activation apparente de la relaxation principale β est très élevée ($E_a = 370$ KJ/mol) par rapport a celle de la relaxation α ($E_a = 149$ KJ/mol), montre que les mouvements correspondants à la relaxation β sont coopératifs. Ceci est en accord avec l'interprétation donné par la plupart des auteurs qui l'ont associé aux mouvements de type coopératif (appelés aussi *microbrowniens* dans la littérature) des chaînes moléculaires dans la phase amorphe.

La relaxation secondaire α se présente à plus haute température. Son origine est mal définie jusqu'à présent. Elle est associée à divers mouvements moléculaires à l'intérieur de la phase cristalline. Des réorientations de repliement de chaîne avec les mouvements coopératifs de faible amplitude, de rotation et de translation des chaînes à l'intérieur des cristaux [115,116].

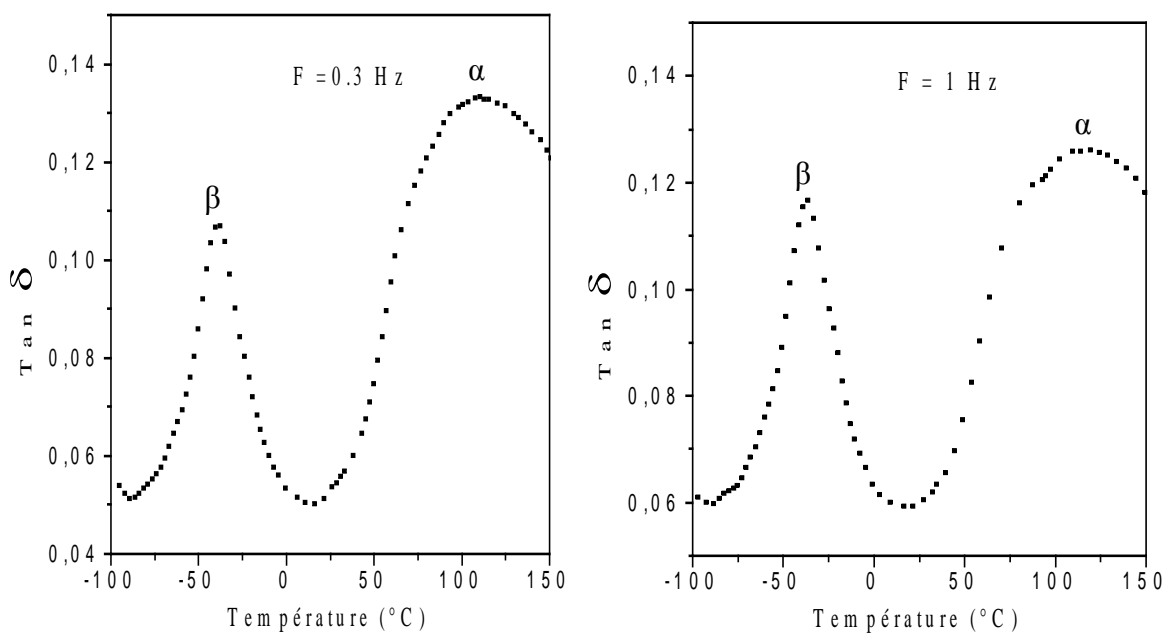


Figure III.28: Le frottement intérieur $\text{Tan } \delta$, en fonction de la température, pour des films étirés ($V = 0.0167\text{mm/s}$ et $T = 65^\circ\text{C}$), mesuré à 0.3 et 1 Hz.

La figure III.29 montre le module (E') et $\text{Tan } \delta$ en fonction de la température mesuré à 1 Hz pour un film non étiré. La relaxation β , localisée à -46°C , est attribuée à la transition vitreuse puisque l'énergie (E_a) est très élevée, le module d'Young chute brutalement.

La relaxation α , située à 84°C , est associée aux défauts cristallins mais est encore controversée.

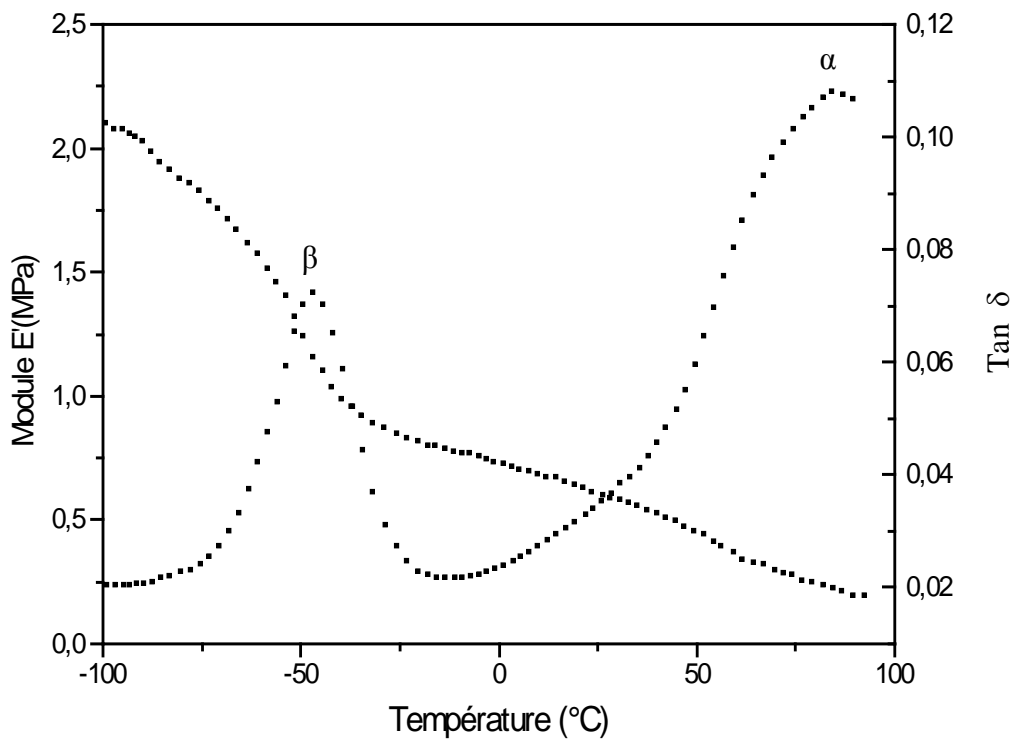


Figure III.29: Partie réelle du module d'Young (E'), et le frottement Intérieur ($\text{Tan } \delta$), en fonction de la température mesuré à 1Hz, pour du film non étiré.

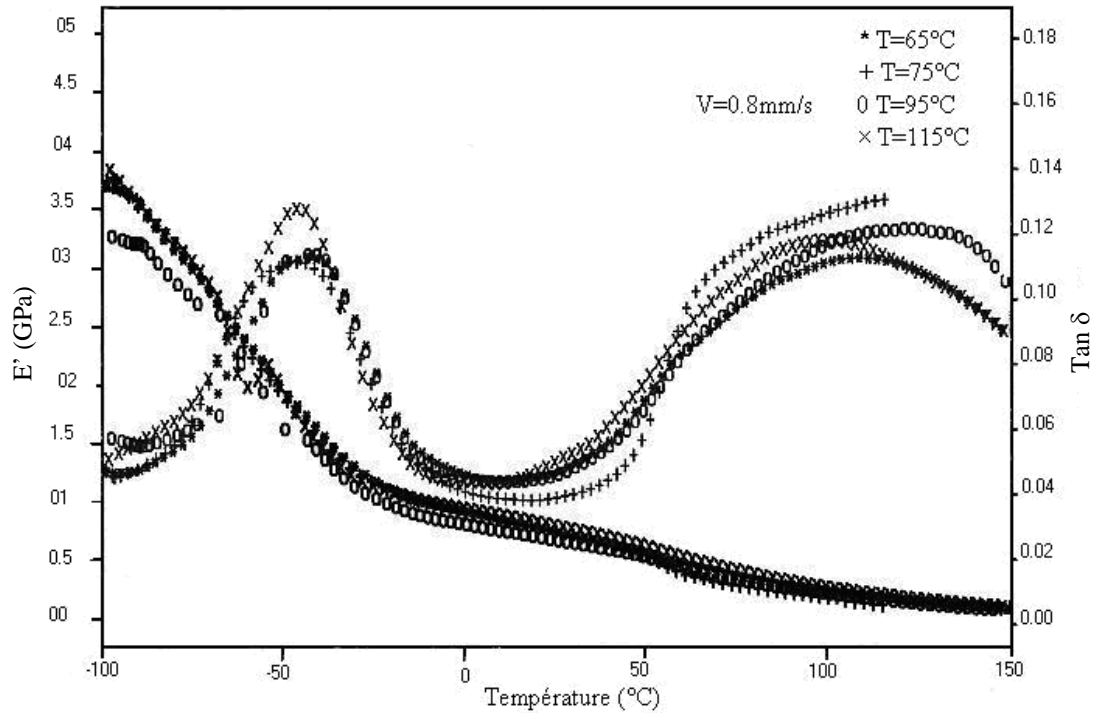


Figure III.30: Partie réelle du module d'Young (E'), et le frottement intérieur $\text{Tan } \delta$, en fonction de la température mesuré à 1Hz, pour des films étirés à un taux égale 4 fois leurs longueur initiales à $V = 0.8 \text{ mm/s}$.

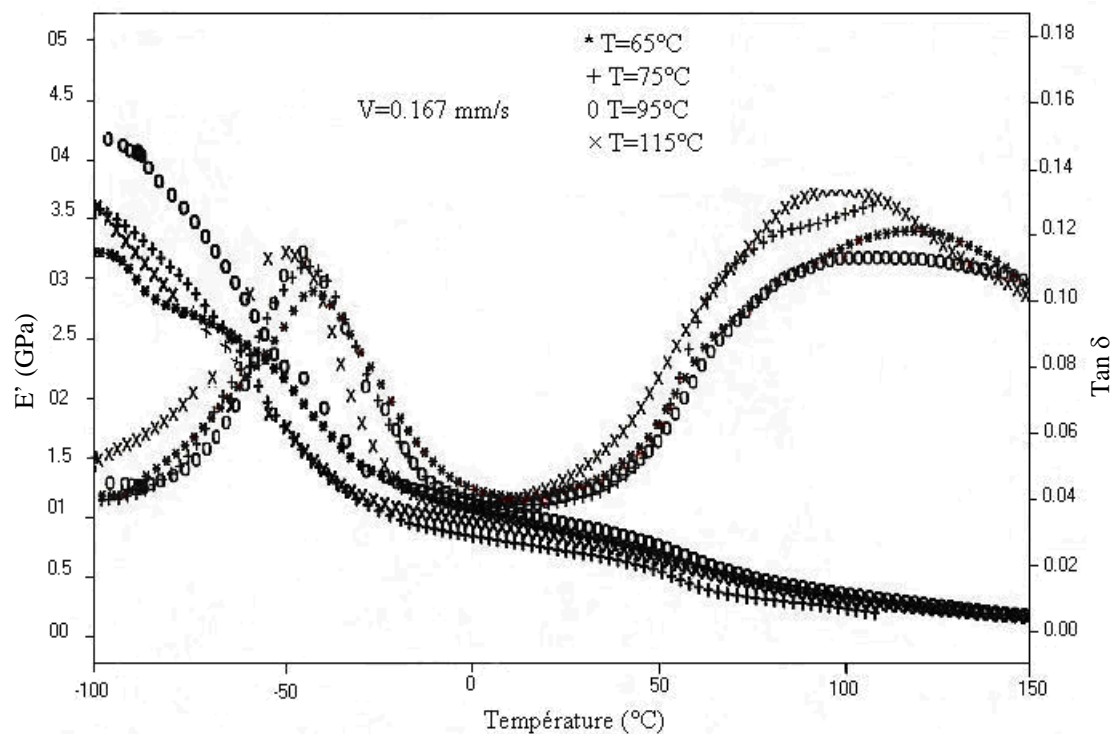


Figure III.31: Partie réelle du module d'Young (E'), et le frottement intérieur $\text{Tan } \delta$, en fonction de la température mesuré à 1Hz, pour des films étirés à un taux égale 4 fois leurs longueur initiales à $V = 0.167 \text{ mm/s}$.

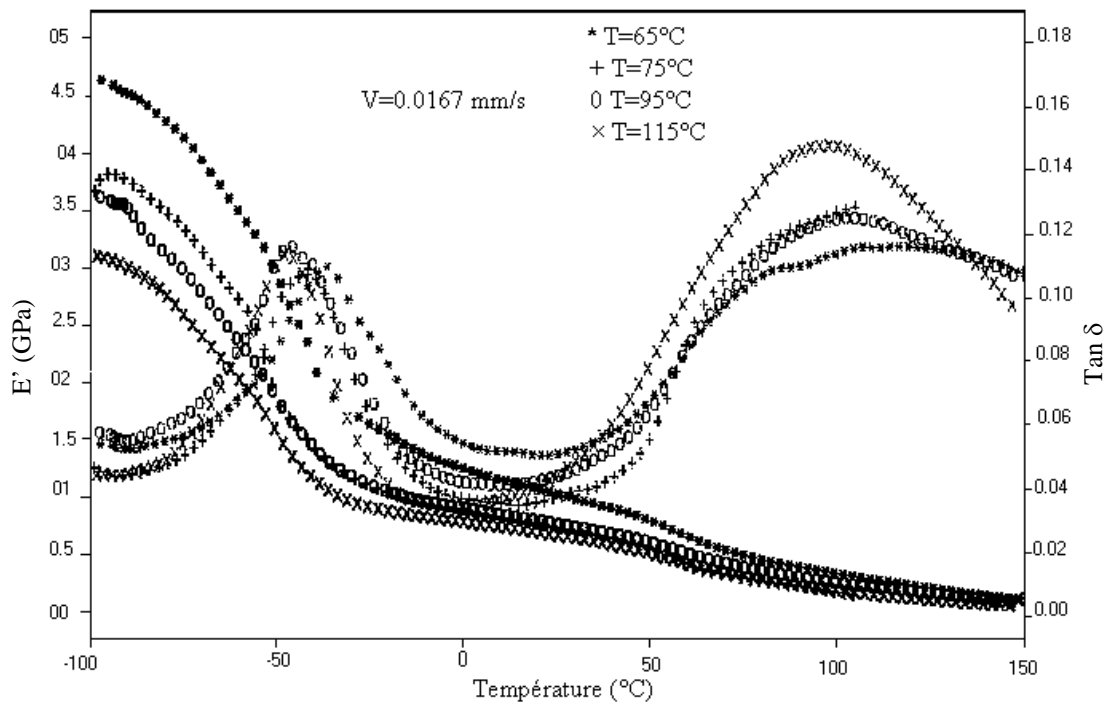


Figure III.32: Partie réelle du module d'Young (E'), et le frottement intérieur $\text{Tan } \delta$, en fonction de la température mesuré à 1Hz, pour des films étirés à un taux égale 4 fois leurs longueur initiales à $V = 0.0167 \text{ mm/s}$.

↪ Variation du module d'Young (E'):

La partie réelle du module d'Young est nettement supérieur à celui d'un film non étiré, indique que l'étirage favorise l'augmentation de la rigidité des échantillons.

La partie réelle du module d'Young E' diminue au fur et à mesure que la température d'étirement augmente (vitesse d'étirage $V = 0.0167 \text{ mm/s}$, figure III.32), Par contre, elle varie en fonction des paramètres d'étirage d'une façon non monotone (vitesse d'étirage $V = 0.167 \text{ mm/s}$ et 0.8 mm/s , figure III.30, 31 respectivement). Ces fluctuations pourraient avoir une origine expérimentale qui est une épaisseur faible mal contrôlée.

La figure (III.33) montre la variation de la partie réelle de module d'Young en fonction la température d'étirage à température ambiante (25°C), pour différentes vitesses d'étirages V (0.8 , 0.167 et 0.167 mm/s). On remarque que seulement pour les

vitesse les plus lentes $V = 0.0167$ et 0.167 mm/s; E' diminue au fur et à mesure que la température d'étirement augmente. On note aussi une chute rapide entre 65 et 80°C . Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par les deux techniques précédentes (IR, RX).

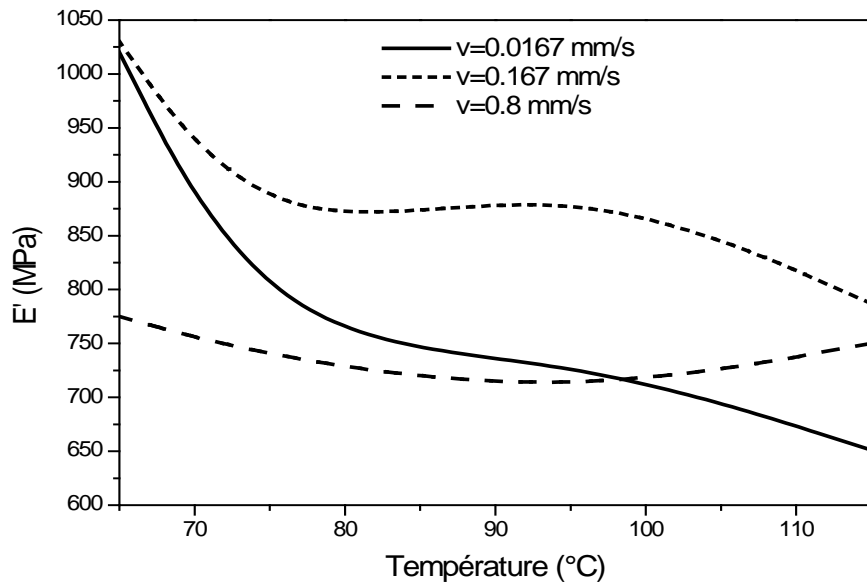


Figure III. 33: Module d'Young (E'), suivant la direction d'étirage, en fonction de la température d'étirement à des vitesses d'étirages à 0.8 , 0.167 et 0.0167 mm/s, à la température ambiante (25°C).

↪ Variation de l'amplitude du pic de relaxation:

Relaxation β : on constate que:

- La comparaison entre la figure (III.29) et les figures (III.30 - III.32), montre que l'amplitude et la largeur à mi-hauteur de la relaxation β pour les films étirés augmente par rapport à celles du film non étiré.
- Quelque soit la vitesse d'étirage V (0.8 , 0.167 , 0.0167 mm/s), on observe clairement que l'amplitude de cette relaxation diminue proportionnellement avec la température d'étirement.

Ce qui explique la diminution de l'amplitude de la relaxation β par l'orientation mécanique des chaînes ou par la réduction de la mobilité moléculaire de la phase amorphe libre du PVDF après étirage.

Comme la surface du pic de la relaxation principale est proportionnelle avec la quantité de la phase amorphe, nous avons noté que la surface de la relaxation β pour les films étirés est nettement supérieure à celles du film non étiré. Par contre on observe la diminution de la surface iniquement pour la vitesse la plus lente $V=0,0167$ mm/s, cependant pour les autres vitesses la surface de ce pic varie de façon non monotone avec la température d'étirement.

Nous avons remarqué d'après les résultats des RX que le taux de cristallinité des films étirés est sensiblement plus élevé que pour le film non étiré (57 et 48% respectivement), on note aussi la variation non monotone du taux de cristallinité en fonction de la vitesse et de la température d'étirage

Ceci nous conduit à penser que la température d'étirement ne provoque pas nécessairement une augmentation de nombre des cristaux, mais plutôt une orientation des cristallites et une augmentation de la phase amorphe due à la fusion des petits cristaux dans cette phase.

Relaxation α : On note que:

- L'amplitude du pic de la relaxation α , pour des films étirés, est supérieure à celle du film non étiré.
- La variation non monotone de l'amplitude de la relaxation α avec les vitesses $V = 0.8$ et 0.167 mm/s, mais pour la vitesse $V = 0.0167$ mm/s, on remarque que l'intensité augmente avec la température d'étirage exceptée à 75°C .

L'étude par diffraction des rayons X met en évidence le changement du comportement sous l'effet d'étirement selon qu'il est effectué à basse ou haute température. D'après Broussoux et al [117], l'étirage à basse température induit dans un premier temps un glissement au niveau des lamelles cristallines suite à une déformation importante dans la phase amorphe. Par la suite la contrainte appliquée se décompose en une contrainte de cisaillement et une contrainte de traction.

La contrainte de cisaillement ne fait qu'orienter les cristallites dans la direction d'étirement, par contre la contrainte de traction assure la transition de phase II → I avec recristallisation.

L'augmentation non monotone de l'intensité de la relaxation α est probablement lié à la géométrie des films qui n'est pas la même.

Déplacement de la position du pic de la relaxation:

Nous rassemblons les positions en températures des pics de relaxation dans le tableau III.4.

Tableau III.4: Position en température des pics de relaxations pour $f = 1\text{Hz}$ en fonctions des paramètres d'étirement

$V_e(\text{mm/s})$	T (°C)	$T_\beta(\text{°C})$	$T_\alpha(\text{°C})$
		Non étiré	-46
0.8	65	-44	108
	75	-47	
	95	-46	123
	115	-47	97
0.167	65	-42	116
	75	-43	
	95	-46	104
	115	-49	96
0.0167	65	-37	118
	75	-42	
	95	-46	102
	115	-48	95

Relaxation β

Quelque soit la vitesse d'étirage on remarque que:

- A une température d'étirage inférieure à 80°C le pic de relaxation se déplace vers les hautes températures. Par exemple :

$$T_\beta = -46^\circ\text{C} \text{ film non étiré}$$

- $T_\beta = -37^\circ\text{C}$ film étiré à $V = 0.0167\text{mm/s}$, $T = 65^\circ\text{C}$, ce qui signifie qu'il y a une transition de la phase II vers la phase I.

- A 95°C la position de cette relaxation est comparable à celle d'un film non étiré ($T_{\beta} = -46^{\circ}\text{C}$). D'après la diffraction des rayons X, l'étirage à cette température provoque l'orientation des cristaux (I+II). Ceci montre que la phase II est majoritaire.
- A 115°C le pic de relaxation a tendance à se déplacer vers les basses températures. On a:
 $T_{\beta} = -46^{\circ}\text{C}$ film non étiré
 $T_{\beta} = -48^{\circ}\text{C}$ film étiré à $V = 0.0167\text{mm/s}$, $T = 115^{\circ}\text{C}$

A cette température d'étirement (115°C), on note d'une part la fusion des petits cristaux dans la phase amorphe et d'autre part l'orientation des cristaux de forme II.

On constate que le déplacement de la relaxation β vers les hautes températures est attribué à la transition de la phase II vers la phase I. et le déplacement vers les basses températures est dû à la fusion des petits cristaux dans la phase amorphe et l'orientation des cristaux de forme II.

Relaxation α

Quelque soit la vitesse d'étirement nous avons remarqué que le pic de la relaxation α se déplace vers les basses températures quand la température d'étirement augmente, exceptée pour les films étirés à 75°C où le pic est mal résolu.

L'analyse des rayons X et IR, montre que l'étirage à basse température induit une transition de phase II vers la phase I. On peut donc conclure que le déplacement du pic de relaxation α vers les hautes températures est associé à cette transition de phase.

II.1. Matériau :

II.1.1. Préparation des échantillons:

Le polyfluorure de Vinylidène, ou PVDF, est une résine thermoplastique fluorée, qui se distingue de la plupart des autres polymères fluorés par sa facilité de mise en œuvre et ses excellentes propriétés chimiques et mécaniques.

Les films de PVDF ont été élaborés par extrusion, au laboratoire de rhéologie de la matière plastique du professeur J. Guillet à l'université de Saint Etienne, à partir du matériau Solvay 1008. Sa masse moléculaire en poids et en nombre sont respectivement $M_w = 123000$ et $M_n = 60000$. Le nombre de défauts d'enchaînement, de l'ordre de 5%, est déterminé par la résonance magnétique nucléaire (RMN) ^{19}F et ^1H . La structure cristalline du film 1008, déterminée par diffraction des rayons X aux grands angles, est de type II.

Les films sont étirés uniaxialement quatre fois leurs longueurs initiales dans la gamme de température d'étirage $T = 65 - 115^\circ\text{C}$ et à différentes vitesses d'étirages $V(0.8, 0.167 \text{ et } 0.0167 \text{ mm/s})$ afin d'étudier l'influence des conditions thermomécaniques sur la structure et la morphologie du matériau. .

L'épaisseur des échantillons après étirage dépend des conditions dans lesquelles l'étirage a été réalisé. Tableau II.1.

Tableau II.1. Epaisseurs des échantillons après étirage en (mm).

T(°C)	65	75	95	115
V(mm/s)				
0.8	0.06	0.06	0.07	0.06
0.167	0.06	0.08	0.07	0.06
0.0167	0.06	0.08	0.08	0.09

II.1.2.Extrudeuse :

L'extrusion est un procédé de transformation continu fait en trois étapes :

- la première consiste à l'alimentation de l'extrudeuse, schématisée à la figure II.1, en matière première qui se présente généralement sous forme de poudre ou de granulés.
- Cette matière plastique est entraînée par une vis d'Archimède et sous l'action de la chaleur fournie par conduction et par dissipation visqueuse de l'énergie mécanique fournie à la vis, elle fond graduellement pour passer de l'état solide à l'état de fluide viscoélastique.
- La troisième étape consiste à faire passer cette matière fondue au travers d'une filière dont la fonction est de donner à la matière fondue la forme désirée avant son refroidissement.

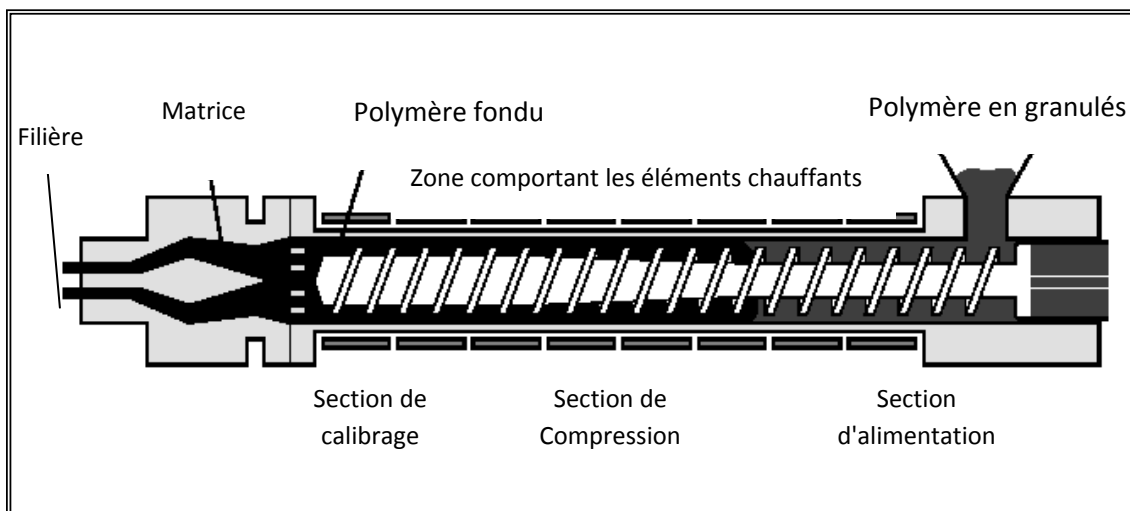


Figure II.1: Schéma des différentes zones de l'extrudeuse.

Le PVDF que nous avons étudié a été fabriqué dans un premier temps sous forme de granulés, par la suite extrudé afin de fabriquer des films minces. Les conditions d'extrusion sont déterminées afin de garantir un refroidissement le plus homogène possible dans les films

Les conditions d'extrusion limitent l'épaisseur maximale des plaques à environ 0.18 mm. Une épaisseur plus importante ne permet pas de garantir une homogénéité de refroidissement sur toute l'épaisseur. Suivant la taille des sphérolites souhaitée, les refroidissements se feront plus ou moins lentement, en sachant que plus il sera rapide plus les sphérolites seront petits. Le choix se fera suivant l'application souhaitée.

II.2.Essai de traction uniaxiale :

Cette méthode d'une part permet d'élaborer des films étirés et d'autre part nous informe sur les comportements mécaniques du matériau qui sont traduits par la relation entre la contrainte vraie σ et la déformation vraie ε . A partir de la courbe $\sigma=f(\varepsilon)$ on détermine en particulier :

- le module d'élasticité
- la limite élastique.

II.2.1Préparation des éprouvettes et dispositif expérimental :

Dans le but d'imposer le déclenchement de la striction entre les deux points fluorescents placés sur l'échantillon et définissant la partie utile, nous avons préparé des éprouvettes qui ont une forme géométrique particulière indiquée sur (la figure II.2).

Le système utilisé en traction se compose principalement d'une machine d'essai hydraulique de capacité maximale 50KN (MTS Réf. 80) et d'une caméra vidéo (12S Réf. IVC 800 BC) interfacées à un micro-Ordinateur (Compaq 486/33); ce dernier est équipé d'un générateur de rampe à pente programmable pour le pilotage du vérin hydraulique (figure II.3).

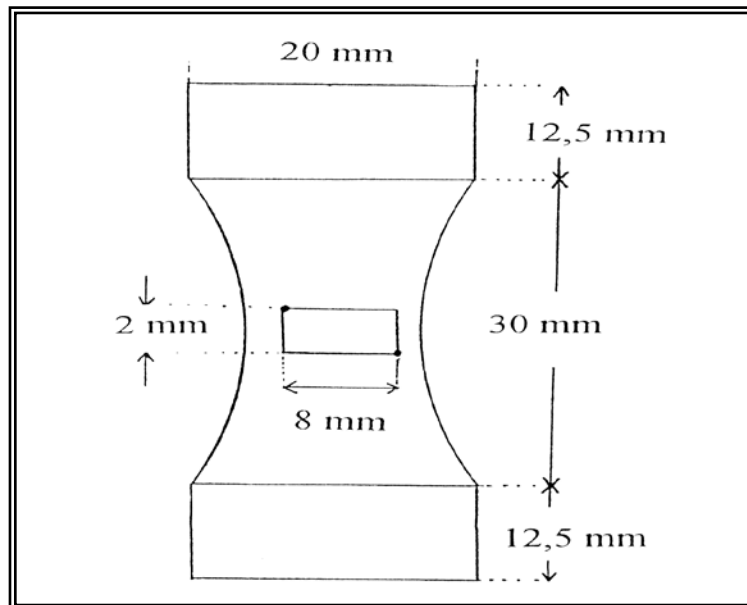


Figure II.2 : Eprouvette de traction d'un film de PVDF.

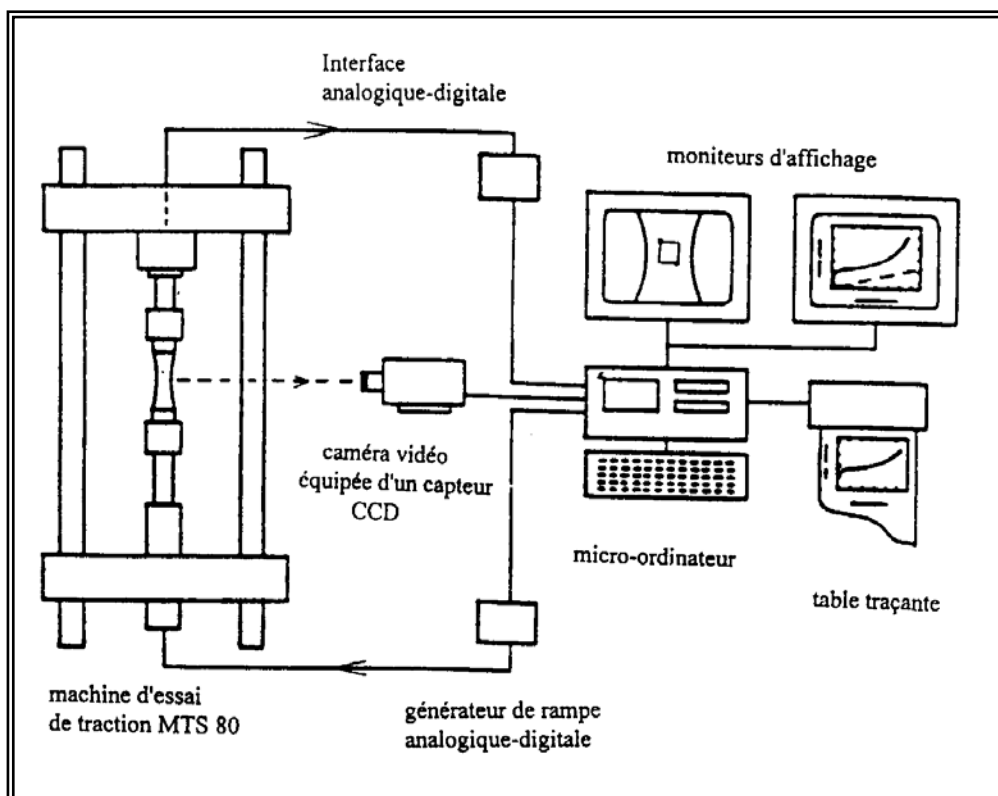


Figure II.3: schéma général de la machine d'essai de traction à vitesse de déformation contrôlée.

II.2.2.Méthode de mesure :

L'équipement nous permet de suivre la déformation vraie de l'échantillon sous charge. Cette mesure est effectuée de la façon suivante: au début de l'essai, les deux points fluorescents définissent un rectangle de 8 mm de long et 2 mm de large sur la partie utile. Par analyse numérique d'image, la mesure vidéo-métrique permet d'enregistrer en temps réel l'évolution de la déformation longitudinale ε_1 . L'application d'une force de traction sur l'éprouvette provoque son allongement jusqu'à quatre fois sa longueur initiale. Durant l'allongement, la vitesse de traverse mobile est maintenue constante, et la force appliquée croît jusqu'à passer par un maximum, ce qui correspond au développement de la striction qui se propage tout au long de l'éprouvette. Pour tous les essais de traction, on mesure la déformation locale vraie ε_1 à partir des variations de la largeur l et de la longueur L du rectangle.

Si on suppose que la déformation vraie est uniforme dans la zone utile, on obtient ainsi la déformation ε_1 :

$$\varepsilon_1 = \ln \frac{l}{l_0}$$

Où l_0 et l sont la largeur du rectangle avant et après déformation.

II.3.Diffraction des rayons X(RX) :

Les mesures de diffraction des rayons X à température ambiante ont été effectuées en réflexion au moyen d'un banc de diffraction (Système INEL) équipé:

- Source de rayonnement X caractéristique de la raie K_α du cobalt de longueur d'onde $\lambda = 0.17902$ nm.
- Une platine de goniomètre à angle d'incidence fixe.
- Détecteur : courbe proportionnelle renferment un mélange gazeux en (argon + 15% d'éthane) actionnant sous une tension de l'ordre 9.7 KV.

La figure (II.4) illustre la méthode de mesure. Au cours de l'enregistrement, l'échantillon est placé à un angle d'incidence fixe par rapport au faisceau incident. Ceci permet de conserver constant le volume irradié.

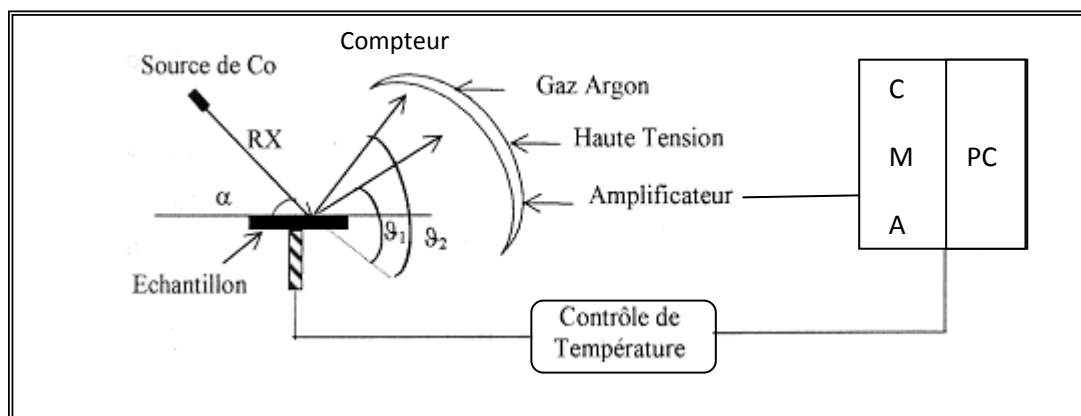


Figure II.4: Schéma d'un banc de diffraction des RX (INEL).

II.3.1. Le taux de cristallinité de l'échantillon :

Le diagramme de diffraction des rayons X d'un polymère entièrement cristallin n'est constitué que des raies, alors que celui d'un échantillon entièrement amorphe ne comporte qu'une bosse. Dans les polymères, semi-cristallins, les deux types de diagramme sont superposés, la bosse correspondant à la phase amorphe, les raies (pics) à la phase cristalline figure (II.5).

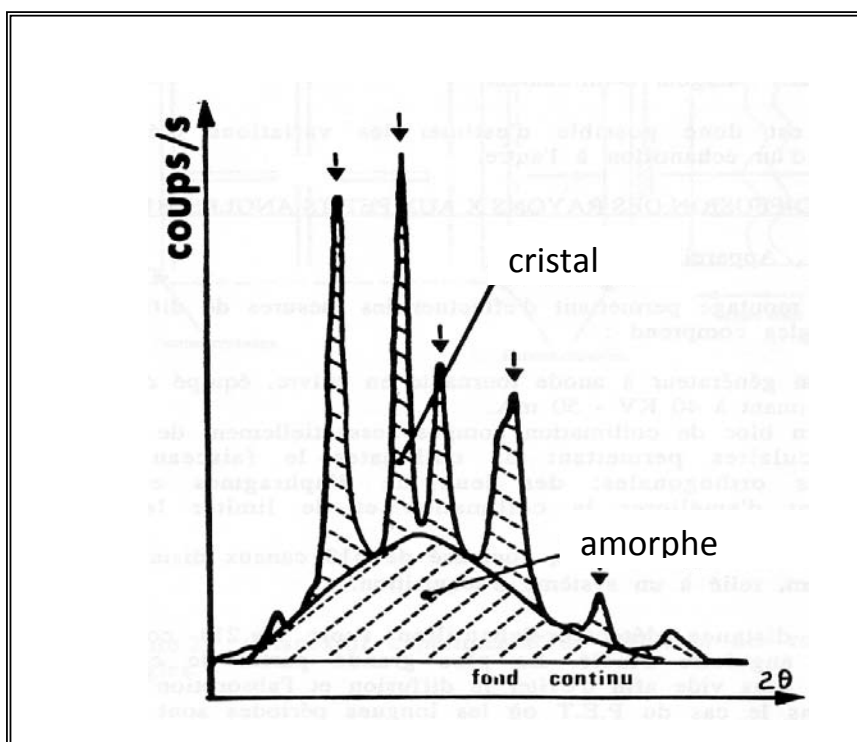


Figure II.5: Caractérisation des rayons X grands angles.

Le taux de cristallinité χ_x est calculé par le rapport de surface des pics à la surface totale.

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

Où A_c : aire correspondant à la phase cristalline.

A_a : aire correspondant à la phase amorphe.

II.3.2.L'épaisseur des lamelles:

L'application de la formule de Scherrer permet d'évaluer les dimensions moyennes des cristallites.

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

Où

D_{hkl} : dimension apparente des cristallites perpendiculairement au plan (hkl)

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

$\delta(2\theta)$: largeur à mi-hauteur du pic située à l'angle θ .

λ : longueur d'onde utilisée (Co $\rightarrow \lambda = 1,79 \text{ \AA}$).

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 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 qui ressemble à la figure II.6

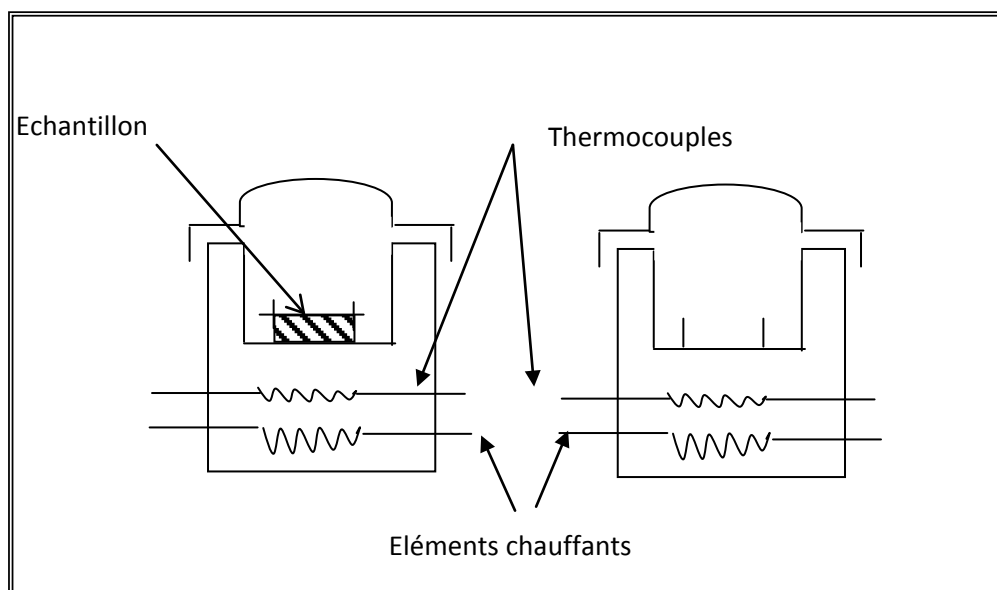


Figure II.6 : Schéma de principe de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC7) Perkin Elmer.

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 le 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 :

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

Où :

ΔH : aire sous le pic de fusion.

ΔH_m : enthalpie de fusion de la phase cristalline exprimée dans la même unité que ΔH : pour le PVDF de type II, $\Delta H_m = 25 \text{ cal/g}$ [113].

II.5.Spectroscopie Infra-rouge (IR) :

La spectroscopie d'absorption infra-rouge (IR) est une technique de caractérisation moléculaire. Dans le cas du PVDF, elle peut apporter des informations quantitatives sur les phases cristallines en présence.

Principe :

Lorsqu'un faisceau de lumière monochromatique traverse une substance transparente, une partie de son énergie peut être absorbée par le milieu matériel. Les valeurs de l'absorbance (A) ont été mesurées par la méthode de ligne de base (figure II.7).

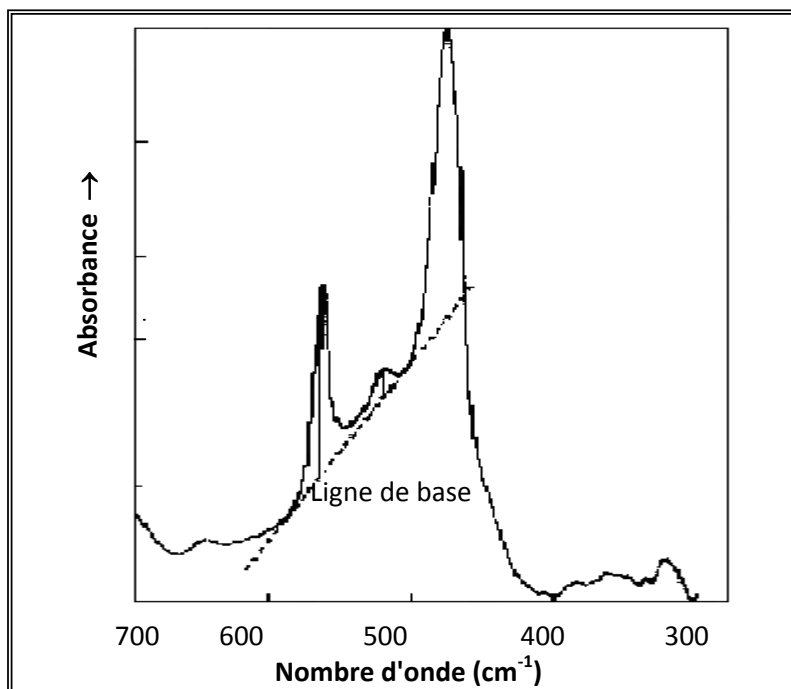


Figure II.7: Méthode de la ligne de basse.

Si l'on appelle I_0 , son intensité avant l'absorption et I son intensité après l'absorption, on a la loi de Beer :

$$I = I_0 e^{-KCX_c L}$$

Où :

K : est le coefficient d'absorption

L : l'épaisseur de l'échantillon

C : la concentration en substance absorbante (mole/cm³)

X_c : le taux de cristallinité.

A partir de cette relation on définit la transmission :

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-KCX_c L}$$

La densité optique :

$$D = \text{Log}_{10} \frac{1}{T} = \text{Log}_{10} \frac{I_0}{I} = KCX_c L$$

L'interaction d'une radiation électromagnétique à laquelle un champ électrique \vec{E} , avec un système d'atome est, en première approximation, une interaction avec le moment dipolaire électrique \vec{p} du système. Tel que : $\vec{p} = q \vec{r}$, où q est la charge électrique et \vec{r} est la distance qui sépare les deux charges électriques.

Dans le domaine de nombre d'ondes 10-12000cm⁻¹ l'absorption du rayonnement est liée au mouvement rotationnel et vibrationnel des molécules et des groupements chimiques dans les molécules, conduisant aux changements de leurs moments dipolaires. Donc aux éléments de la matière pour lesquels :

$$\frac{\partial P}{\partial r} \neq 0$$

Dans le tableau I (page 38) on a rassemblé les nombres d'ondes caractéristiques pour les différentes formes cristallines de PVDF. Ces valeurs montrent qu'il suffit de réaliser les mesures dans un domaine limité.

On a réalisé la mesure d'absorbance en IR dans le domaine de nombres d'ondes $600-1400\text{cm}^{-1}$ à l'aide du spectromètre SHIMADZU CORPORATION IR-408 (PIN-204-S0400).

II.6. Analyse Thermomécanique Dynamique (DMTA) :

L'échantillon est soumis à une déformation dynamique sous forme sinusoïdale. La réponse du matériau, déphasée par rapport à la déformation, permet de mesurer le module complexe $E^* = E' + jE''$ (E: module d'Young) et le frottement intérieur $\text{Tan } \delta = \frac{E''}{E'}$. Cet appareil permet l'étude du comportement thermomécanique en fonction de la fréquence et de la température.

Spectromètre DMTA (*MK-III, Polymer Laboratories*) :

Ce système permet de solliciter en traction des matériaux de faible rigidité. Les échantillons sont placés entre deux mors et soumis à une prétention (environ 2 N) puis à un déplacement dynamique autour de ce point fixe. Les mesures sont effectuées sous balayage d'azote sec, dans une gamme de températures allant de -150 à 500°C avec une vitesse de montée en température de $2^\circ\text{C}/\text{min}$.

Le système PL-DMTA (Dynamical Mechanical Thermal Analyser) MK III comprend plusieurs appareils:

- ↳ Unité DMTA.
- ↳ Un programmeur de température.
- ↳ Unité de mesure électromécanique (EMU).
- ↳ Ordinateur de contrôle.

a- Unité DMTA:

Cet analyseur est à rôles multiples:

- il contrôle le courant appliqué à l'anneau de conduite de la tête mécanique pour atteindre un déplacement angulaire prédéterminé.

- Il amplifie le signal de tension sinusoïdal généré manuellement (le signal sinusoïdal peut être de 1 à 16 fréquences).
- Il amplifie le déplacement produit par un capteur.
- Il contrôle le déplacement dynamique.

L'unité opère à une fréquence de 100 KHz et produit une tension proportionnelle au vide du capteur. Un signal lié au mouvement de l'échantillon est généré.

b- Programmeur de température:

Il permet le réchauffement et le refroidissement de l'enceinte dans laquelle se trouve l'échantillon à tester.

c- Unité de mesure électromécanique (EMU):

Dans laquelle tous les essais de traction se font dans cette unité. Relié à la fois avec l'unité DMTA et le programmeur de température, elle reçoit les différents signaux lui permettant de réaliser les essais mécaniques.

L'échantillon à tester est placé dans un environnement contrôlé en température et est soumis à une force sinusoïdale de traction.

d- Ordinateur de contrôle:

Permet le contrôle, l'acquisition et l'analyse des données collectées.

Les différents paramètres nécessaires au lancement d'une expérience (dimensions d'échantillons, mode de déformation, plages de température,...) sont automatiquement transformés sous forme de signaux sinusoïdaux vers les unités concernées (unité DMTA, unité électromécanique, programmeur de température).

Une fois l'expérience acquise, un certain nombre de fichiers permet une analyse complète des résultats obtenus.

III.1. Essais d'étirage des films :

Les essais de traction ont été effectués sur des films de PVDF 1008 à trois vitesses d'étirement différentes (0,8, 0,167, et 0,0167) mm/s dans le domaine de température 65-115°C.

Les figures (III.1, III.2, III.3) montrent l'évolution de la contrainte vraie en fonction de la déformation vraie respectivement pour les vitesses 0.8, 0.167 et 0.0167mm/s. Chacune de ces courbes, contrainte vraie – déformation vraie, fait apparaître trois stades successifs :

Le premier correspond à un comportement viscoélastique, où la déformation est réversible après relâchement de la contrainte appliquée, le matériau reprend une déformation nulle.

Le deuxième stade est caractérisé par l'apparition de la déformation plastique et la localisation de cette déformation dans une striction. Il est bien admis que la striction correspond à une déformation hétérogène, la déformation et la vitesse de déformation étant plus grandes dans la striction lorsqu'elle se forme.

Dans le dernier stade on observe une augmentation rapide de la contrainte alors que l'échantillon se déforme peu, ce qui correspond au stade de durcissement du matériau en relation avec l'alignement des chaînes moléculaires. Les courbes des figures (III.2, III.3), pour les films étirés à une vitesse d'allongement égale à 0,167mm/s et à 0,0167mm/s montrent bien que le durcissement augmente progressivement avec la diminution de la température d'étirage.

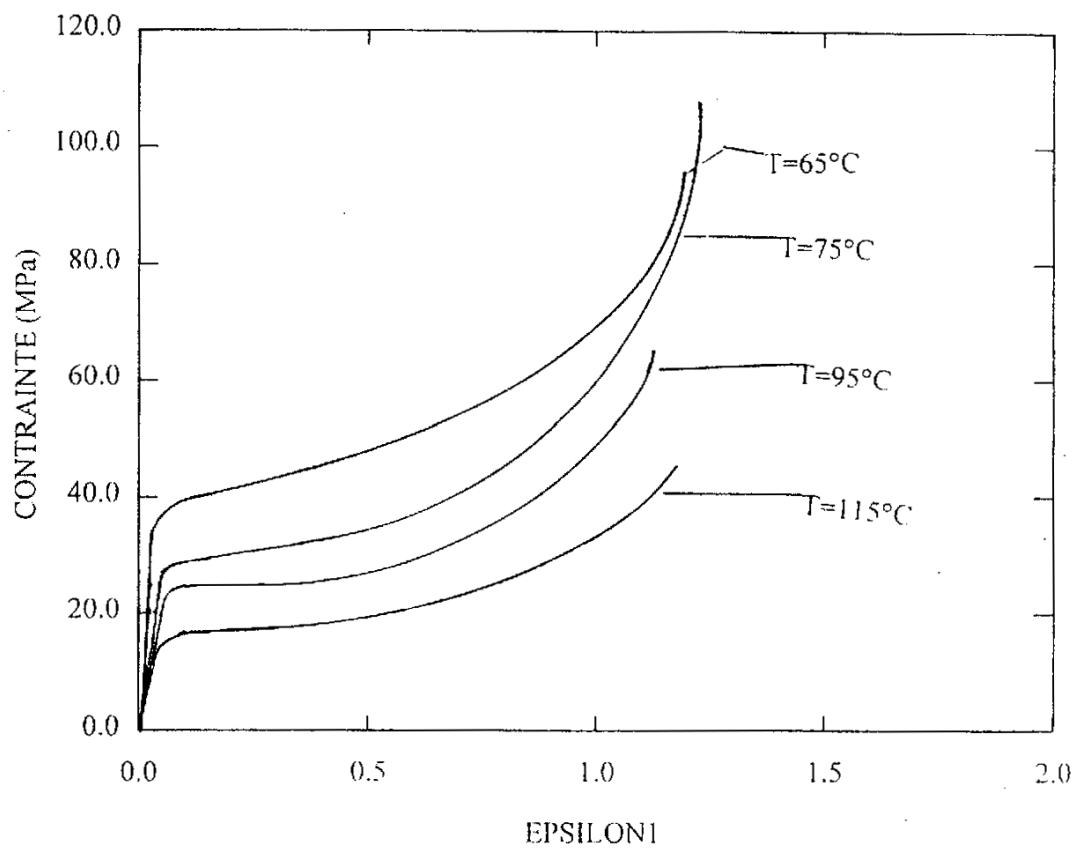


Figure III.1 : Effet de la température sur les courbes contrainte vraie déformation vraie à $V=0.8\text{mm/s}$.

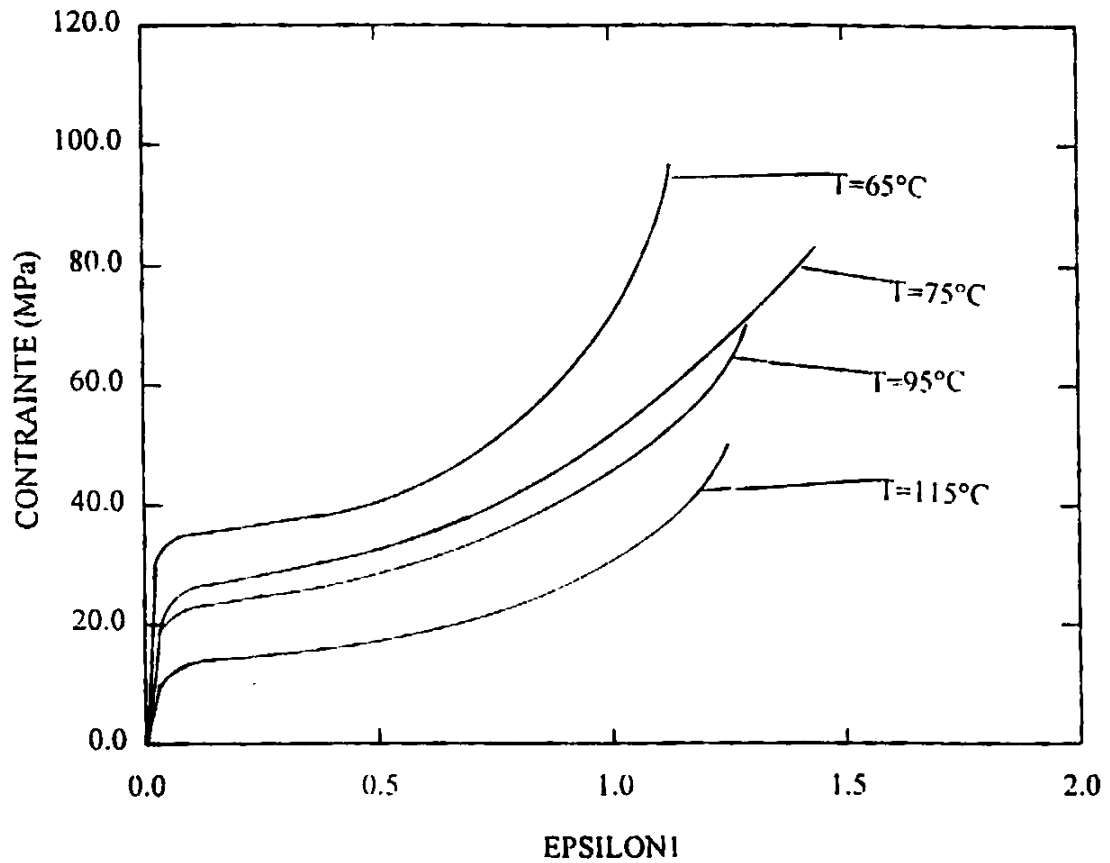


Figure III.2 : Effet de la température sur les courbes contrainte vraie déformation vraie à $V=0.167\text{mm/s}$.

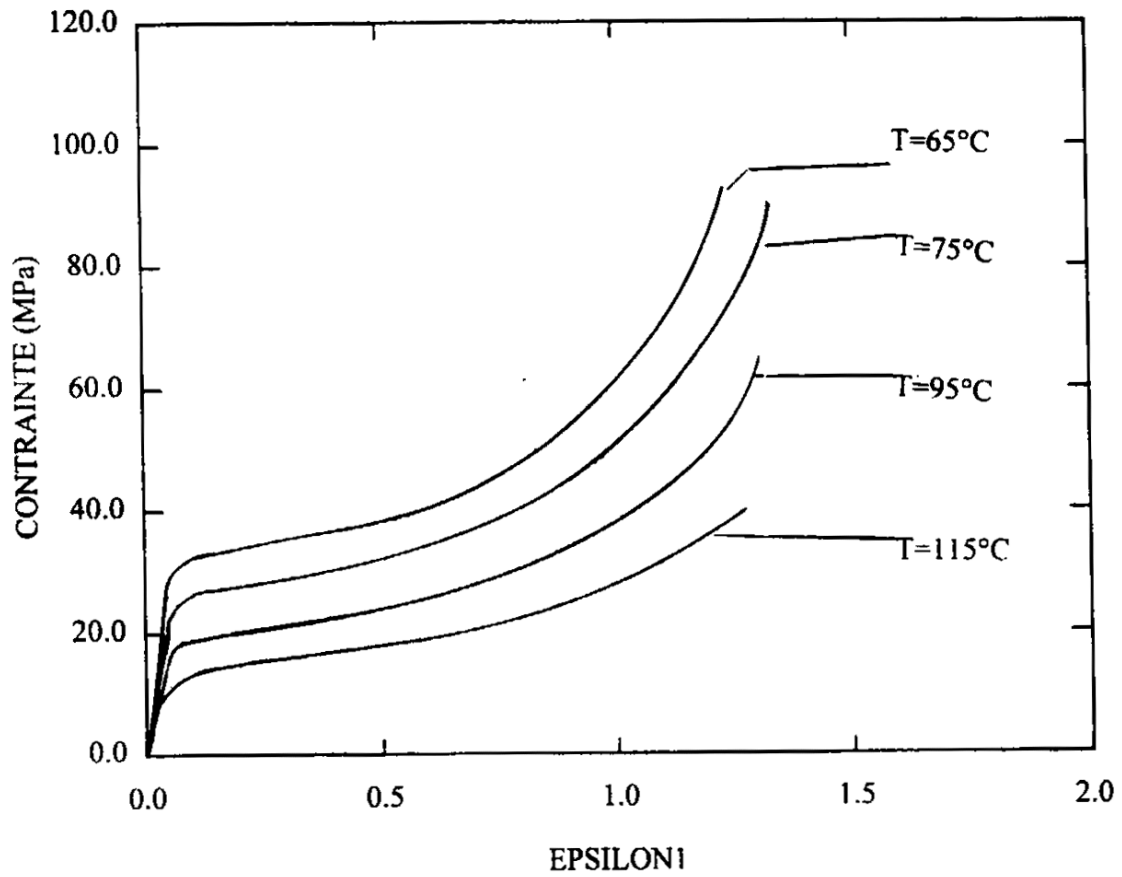


Figure III. 3: Effet de la température sur les courbes contrainte vraie déformation vraie à $V=0.0167\text{mm/s}$.

Les figures III.4 et III.5 présentent l'évolution du module d'Young E et la limite élastique R_e respectivement déduits des courbes de traction. Le module élastique E qui est fonction de la température et de la vitesse d'étirage pour les essais de traction est déterminé d'après la pente de la partie viscoélastique de la courbe ($\sigma - \epsilon$). La limite élastique R_e est définie comme le point d'intersection de la pente de la partie viscoélastique avec celle de la partie plastique.

Quelque soit la vitesse on note que le module d'Young et la limite élastique diminuent lorsque la température d'étirage augmente, avec une chute rapide entre 65 et 75°C. Le changement de comportement associé au changement de la pente du module d'Young et de la limite élastique vers 75°C est à rapprocher des observations faites aux rayons X et la spectroscopie infrarouge, montrant que l'étirage à une température égale à 72°C entraîne l'apparition des cristallites de la forme I. La limite élastique R_e joue un rôle très important, car elle détermine la contrainte limite qu'il ne faut pas dépasser pour ne pas induire des déformations permanentes.

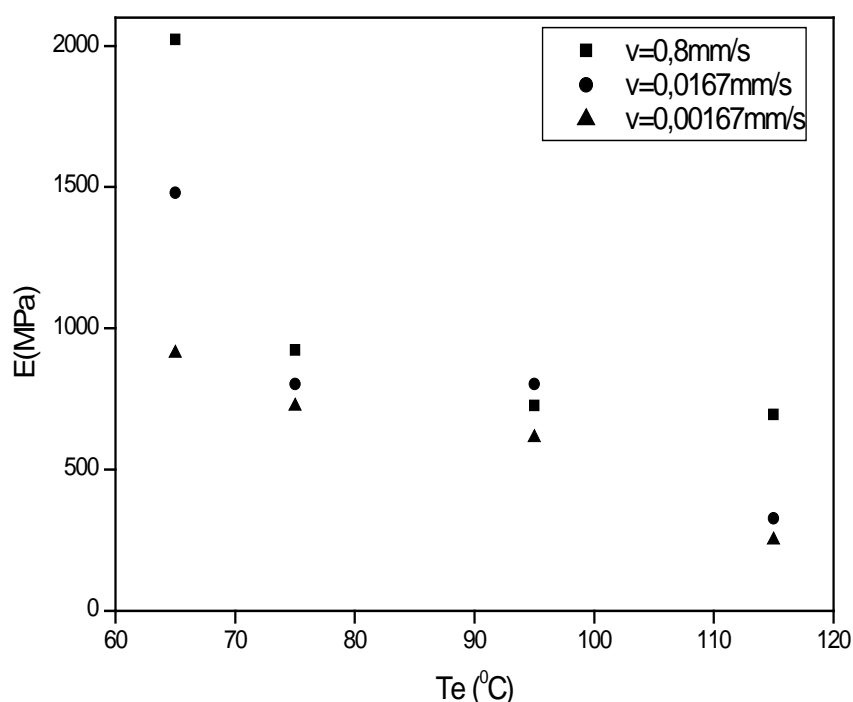


Figure III.4 : Module d'Young (E), suivant la direction d'étirage, en fonction de la température d'étirement à des vitesses d'allongements égales à 0.8, 0.167 et 0.0167mm/s. E est calculé d'après la pente (σ/ϵ) à l'origine ; c'est à dire dans la zone où l'étirage ne provoque pas la transition de phase II \rightarrow I.

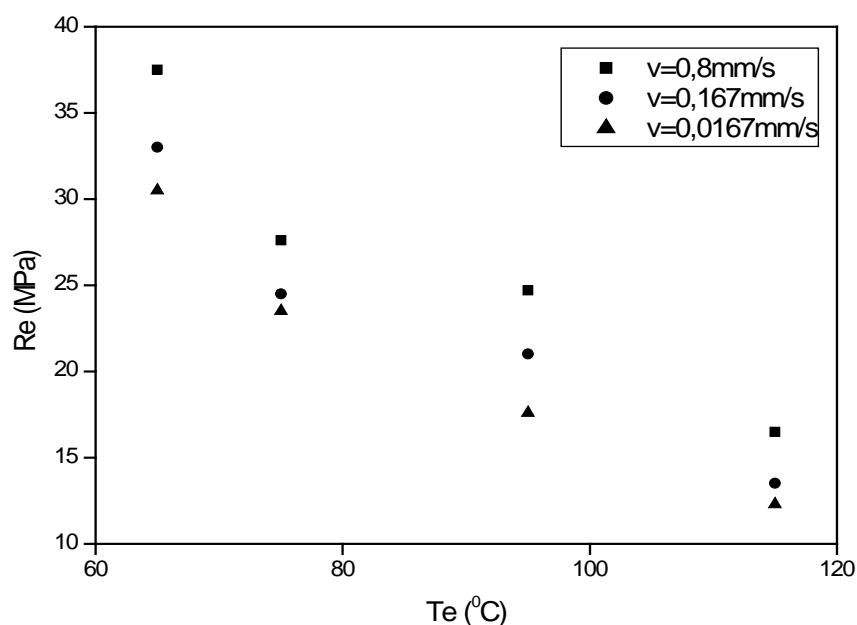


Figure III.5: Limite élastique (Re) en fonction de la température d'étirage à des vitesses d'allongements égales à 0.8, 0.167 et 0.0167 mm/s.

Influence de la vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$:

Les expériences de déformation (traction, compression...) effectuées sur les polymères montrent que, comme dans les matériaux traditionnels, la contrainte d'écoulement augmente avec la vitesse de déformation.

Dans un essai conventionnel, l'étude de l'influence de $\dot{\epsilon}$ sur σ est assez difficile car la vitesse de déformation vraie $\dot{\epsilon}$ varie elle-même au cours de l'essai pendant l'évolution de la striction, la vitesse de déformation locale augmente considérablement car la déformation se concentre dans une portion très courte de l'éprouvette. La vitesse de déformation décroît ensuite rapidement tandis que la striction se stabilise.

Les figures (III.6- III.11) montrent l'évolution de la vitesse de déformation en fonction de la déformation vraie au cours des essais de traction conventionnels à des vitesses d'allongement 0.8, 0.167, 0.0167 mm/s, on note :

La variation de $\dot{\epsilon}$ en fonction de ϵ varie en fonction de la vitesse d'allongement. Ceci apparaît clairement dans le cas de la vitesse rapide (0,8mm/s). L'ensemble de ces remarques est en accord avec les expériences faites lors de l'essai de traction pour les polymères semi-cristallins.

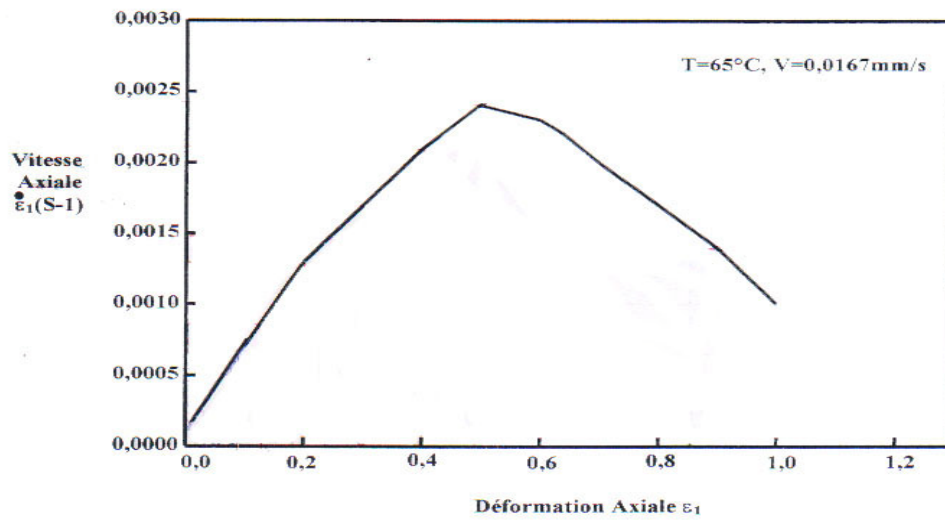


Figure III.6 : Variation de la $\dot{\epsilon}$ avec la déformation ϵ pendant l'étirage du film ($T_e=65^\circ\text{C}$).

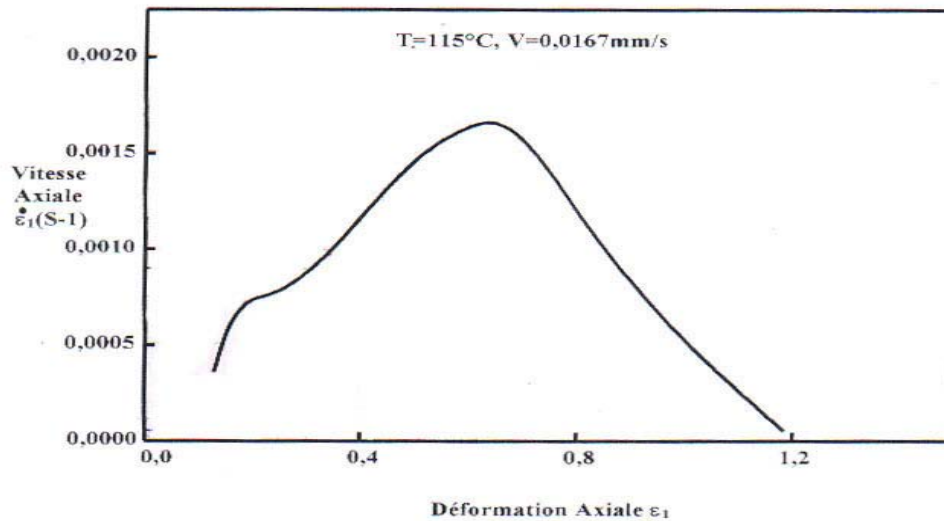


Figure III.7 : Variation de la $\dot{\epsilon}$ avec la déformation ϵ pendant l'étirage du film ($T_e=115^\circ\text{C}$).

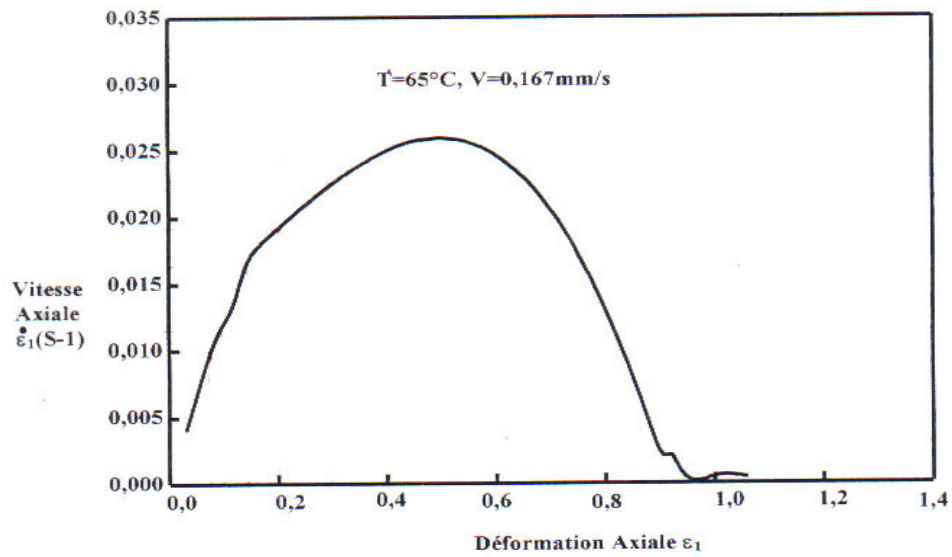


Figure III.8 : Variation de la $\dot{\epsilon}$ avec la déformation ϵ pendant l'étirage du film ($T_e=65^\circ\text{C}$).

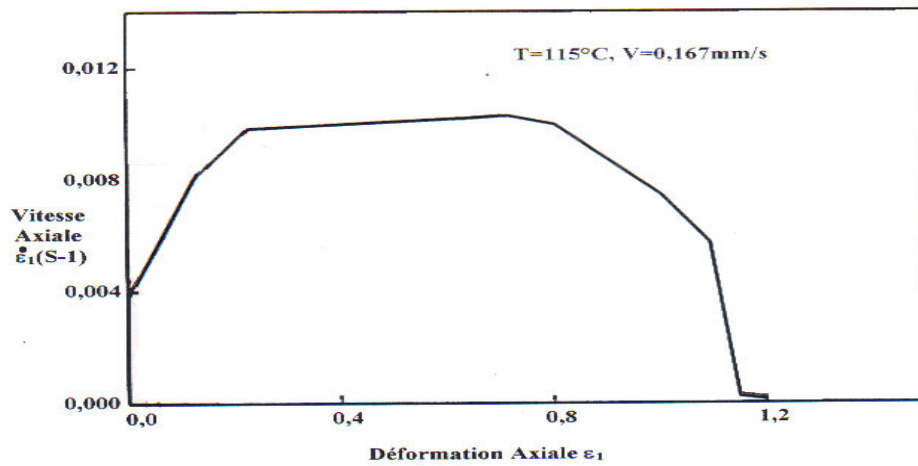


Figure III.9 : Variation de la $\dot{\epsilon}$ avec la déformation ϵ pendant l'étirage du film ($T_e=115^\circ\text{C}$).

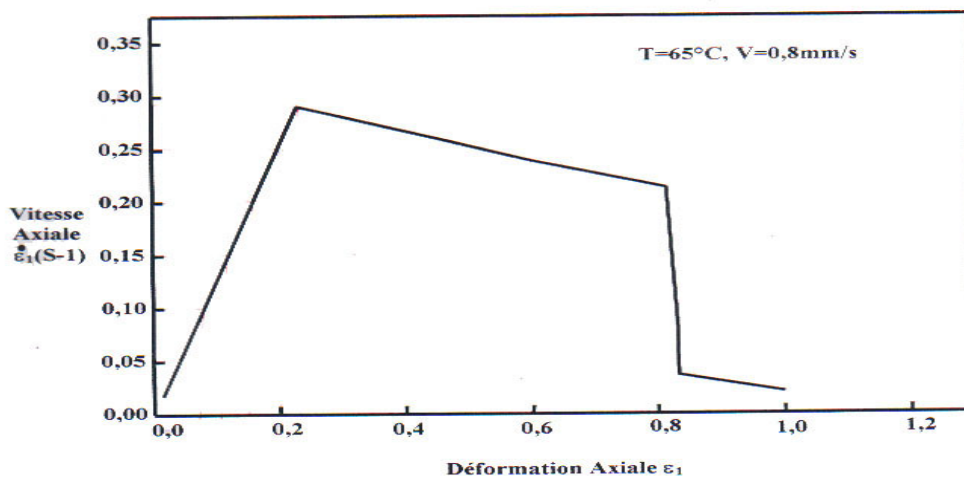


Figure III.10 : Variation de la $\dot{\epsilon}$ avec la déformation ϵ pendant l'étirage du film ($T_e=65^\circ\text{C}$).

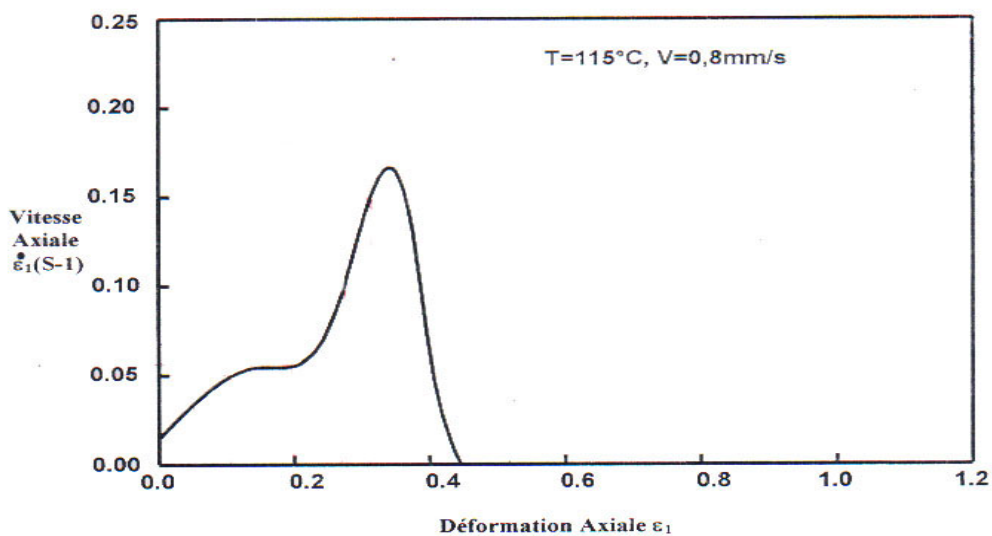


Figure III.11 : Variation de la $\dot{\epsilon}$ avec la déformation ϵ pendant l'étirage du film ($T_e=115^\circ\text{C}$).

Conclusion Générale

Les résultats importants obtenus se résument comme suit :

- L'effet de la température et de la vitesse d'étirement sur les propriétés structurales a été étudié sur des films de PVDF en associant la diffraction des rayons X (RX), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), la spectroscopie infrarouge (IR) et l'analyse thermomécanique dynamique (DMTA). En effet, ces techniques donnent des résultats très proches. Les résultats obtenus ont été discutés en se basant sur la variation de la transition de phase II → I avec la température d'étirement et permet de mieux comprendre certains résultats trouvés dans la littérature concernant les transitions de phases cristallines.

- A partir des résultats de traction, l'étirage à une température inférieure à 72°C provoque la transition de la phase II vers la phase I et au-dessus de cette valeur, l'étirement induit simplement une orientation des cristaux. La détermination du taux de cristallinité de la phase I par la spectroscopie IR nous a permis de montrer que l'enthalpie de fusion cristalline ΔH_m est presque la même pour les deux phases I et II.

- On a confirmé que l'étirage à une température inférieure à 80°C favorise la transition de la phase II vers la phase I à partir de la partie plastique des courbes $\sigma=f(\epsilon)$ et la température d'étirage pour une vitesse de déformation donnée.

- Il est bien admis que l'étirage à cette température induit une augmentation du taux de cristallinité et la diminution de la dimension moyenne de cristallites (110) suivant la direction d'étirement.

- La relaxation β dépend des conditions de traitement thermomécanique tel que la température d'étirage. Sa position se décale vers les hautes températures pour les films de PVDF étirés. Ceci en accord avec les résultats des rayons X (transition de phase II vers la phase I).

- La position en température de la relaxation α est influencée par la température d'étirage, elle se déplace vers les hautes températures. Ceci montre que l'étirage favorise l'augmentation de la phase cristalline.

- En utilisant l'approche de Ree-Eyring on peut décrire le comportement élastique en traction de PVDF sur une large gamme de vitesse de déformation et de température.

- La théorie de Ree-Eyring doit être modifiée en prenant en compte le cas où le seuil de la limite élastique est observé, en supposant la barrière de l'énergie libre non symétrique. Un simple processus est efficace relié à la fusion de segment de chaîne contenant environ 50 atomes de carbone.

Références Bibliographiques

- [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] Tashiro Kohji. Ed. By Nalwa Hari Singh, Marcel Dekker, New York (1995).
- [3] A. J. Lovinger, in: Developments in crystalline Polymers, Vol. 1, by D. C. Bassett, Elsevier Applied Science, London (1982).
- [4] A. J. Lovinger, polymer Science, 220, 1115 (1983).
- [5] J. F. Mano, V. Sencadas, V. A Mello Costa, Mat. Sci. Eng. A, 370, 336 (2004).
- [6] T. Cheloufi, R. Djebaili, A. gasmi, La Revue de Métallurgie, 705 (2004).
- [7] H. Kawai, Jpn. J. Appl. phys. 8, 975 (1969).
- [8] J.G.Bergman, Jr. J. H. Mc Fee, and G.R.Crane, Appl. phys. Lett. 18, 203 (1971).
- [9] R. G. Kepler, and R. A. Anderson, J. Appl. Phys. 49, 1232-1235 (1978).
- [10] K. D. Pae, S. K. Bhateja, and J. R. Gilbert, J. of. Plymer. sci: Part B: Polymer. phys. 25, 717- 722 (1987).
- [11] J. F. Legrand, In: Transactions on Electrical Insulation, 28 No 3 336-343 (1993).
- [12] J.Wang, H.Li, J.Liu, Y.Daun, S.Jiang, S.Yan. *J Am Chem Soc* ;125:1496 (2003).
- [13] M. Latour, and H. Abodorra, J. of. Polymer. sci: Polmer. phys. Ed, 22, 345-356 (1984).
- [14] R. G. Kepler, and R. A. Anderson, J. Appl. Phys, 51 (9), 4918-5512 (1978).
- [15] R.E. Cais, J.M. Kometani. *Macromolecules*; 17:1887. (1984).
- [16] M.Gorlitz, R.Minke, W.Trautvetter, G.Weisgerber, *Angew, Macromol Chem*; 29/30:137 (1973).
- [17] Leipins R, Surles JR, Mocrosoff N, Stannett VT, Timmons ML, Wortman JJ. *J Polym Si, Polym Chem Ed*; 1:3039 (1978).
- [18] AK. Nandi, Mandelkern L. *J Polym Sci Part B, Polym Phys*;29:1287 (1991).
- [19] Jr .R. Gregorio, Cestari M. *J Polym Sci Part B. Polym Phys* ; 32 :859-70 (1994).
- [20] K .Matsushige, Takemura T. *J Polym Sci Polym Phys Ed* ; 16 :921-34 (1978).
- [21] C.Leonard, Halary JI, Monnerie L, Micheron F. *Polym Bull* ; 11 :195-202 (1984).
- [22] B.E .El Mohajir, Heymans N. *Polymer*; 42: 5661-5667 (2001).

- [23] A. Gasmi, M. Gouassmia, S. Etienne, Solid State Phenomena, Vol. 115, pp. 151-156 (2006).
- [24] G.M. Ssseler, I. Acoust Soc. An. 70(6) 1596 (1981).
- [25] C.W. Wilson Iii, E.R. Santu JR., J.Polym. Sci, C8, 97.(1965).
- [26] D.Yang, Ferroelect, 101, 291 (1990).
- [27] B. Servet, Thèse de 3^{ème} cycle, Paris, (1980).
- [28] C. Fond, C. G'Sell, Localisation des déformations et mécanismes d'endommagements dans les polymères multiphasés, Mécanique & industries, 2002, 3, p. 431-438
- [29] Wunderlich. B. Macromolecular physics- crystal structure. New-York: Acadéc Press. Tome 1: (1973).549 p.
- [30] Jourdan. C. "Spectroscopie mécanique et alliages hétérophases de poymères. Application à l'étude des systèmes à basse polypropylène. Thèse sciences : Institut National des sciences Appliquées de Lyon. (1978). 1877 p.
- [31] 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).
- [32] Norton. D. R. and Keller. A. "The sphérolitic and lamellar morphology of melt-crystallised isotactic polypropylene Polymer. (1985). Vol.26. p.704-716.
- [33] Pascault. J.P. "caractéristiques physiques des matériaux macromoléculaire ». cours photocopiés 4 G.P.M. Institut National des Science appliquées de Lyon.222 p.
- [34] Arridge R.G.C.; "Mechanic of polymers" Clarendon Press, Oxford, (1975).
- [35] R.Hasegawa, M. Kobayashi, H. Tadokaro- Molecular conformation and packing of Poly(vinylidene Fluoride). Stability of three crystalline forms and the effect of high pressure. Polymer J., 3(5) 591-599 (1972)
- [36] 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)
- [37] W.W.Doll, J.B.Lando, J. Macromol. Sci. phys, **B2**, 219, (1968).
- [38] S. Hellinckx, A quantitative model describing physical ageing in isostatic polypropylenes, Colloid & polymer science, 273, p. 130-137, (1995).
- [39] S. Castagnet, Comportement mécanique du PVDF : compétition entre cavitation et écoulement visqueux, Thèse, Université de Poitiers, (1998).
- [40] Gal'perin Y.E. Stogalin YU.V. and Mlenik M.P. Vysokomol. Soed. 7, 933-938 (1965).

- [41] J.B.Lando, H.G. Olf, A. Peterlin, Nuclear magnetique resonance and X-ray determination of the structure of poly(Vinylidene fluoride), J. polym. Sci, Part A-1, 4, P 941-951, (1966).
- [42] 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).
- [43] Natta G. Allegra G. Bassi I.W. Caporiccio G.and Torti E. J. Polymer. Sci: Part A. 3, 4263-4278 (1965).
- [44] Cortili G. and Zerbi G. Further infra-red data on poly(vinylidene fluoride). Spectrochimica acta. 23A, 2216-2218(1967).
- [45] S. Osaki, T. Kotaka, Electrical properties of form III poly(vinylidene fluoride), Ferroelectrics, 32, p. 1-10, (1981).
- [46] Takahashi Y. and Tadokoro H. Crystal structure of form III of poly(vinylidene fluoride). Macromolecules. 13, 1317-1318 (1980).
- [47] Lovinger A.J. Unit cell of the γ phase of poly(vinylidene fluoride). Macromolecules. 14, 322-325 (1981).
- [48] 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).
- [49] S. Weinhold, M.H.Litt, J.B.Lando, Mecromolecules, 13, 1178(1980).
- [50] A.J.Lovinger, Macromolecules, 15, 40, (1982).
- [51] Bachmann M. and Gordon L. The cristal structure of phase 4 of poly(vinylidene fluoride). J. Appl. Phys. 51, 5095-5099. (1980).
- [52] G.T. Davis, J.E.Mckinnet, M.G. Broadhurst, S.C. Roth, J.Appl Phys , , 49, 4998, (1978).
- [53] S. Benaissa, T. Cheloufi, S. Etienne, A. Gasmi, étirement du Poly(fluoride de Vinylidène), Ann. Chimi. Sci.Mat. , 2007, 32 (6), pp.615-631.
- [54] Latour M. Montaner A. Galtier G. and Geneves G. Structural study of conformational phases in poly(vinylidene fluoride) by far-infrared spectoscopy. J. Polymer. Sci: Polymer. Phys. Ed. 19, 1121-1129 (1981).
- [55] Giacometti J. A. Ribeiro P. A. Raposo M. Marat-Mendes J. N. Carvalho Campos J. S. Dereggi A. S. Study of behaviour of biaxially stretched poly(vinylidene fluoride) films using the constant-current corona triode. J. appl. phys 78, (9) 5597-5603 (1995).
- [56] P. Maccone, G. Brinati, V. Arcella, Environmental stress cracking of PVDF in sodium hydroxide. Effect of chain regularity, Polymer engineering and science, 40, p. 761-767 (2000).

- [57] Farmer B. L. Hopfinger A. J. and Lando J.B. Polymorphism of poly(vinylidene fluoride) : potential energy calculations of the effects of head-to-head units on the chain conformation and packing of poly(vinylidene fluoride). J. Appl. Phys.43,4293-4303(1972).
- [58] Lovinger A.J. Davis D.D. Cais R.E. and Kometani J.M.
The role of molecular defects on the structure and phase transitions of poly(vinylidene).
Polymer. 28, 617-626(1987).
- [59] Marega.C, Marigo.A “Influence of annealing and chain defects on the melting behaviour of poly(vinylidene fluoride):European Plymer Journal 39; 1713-1720 (2003)
- [60] Takahashi Y. and Tadokoro H. Formation mechanism of kink bands in modification II of poly(vinylidene fluoride). Evidence for flip-flop motion between TGTG' and TG'TG conformation. Macromolecules. 13 1316-1317(1980).
- [61] Takahashi Y. and MIYAMOTO N.Kink motion in poly(vinylidene fluoride) form I. J. POLYM. Sci.; Polym. Phys. Ed. **52**, 2505-2515(1985).
- [62] Reed-Hsll R.E. “Physical Metallurgy Principal”; Van Nortrand D., Second Edition, New York, (1973).
- [63] Kelly A., Groves G.W. « Cristallographie and crystal Defects »; Longman, London, (1970).
- [64] Lin L., Argon A.S; « A Review: Structure and Deformation of Polyethylen »; Rapports of Research In Mechanics of Materials, Massachusetts Institute of technology, CAMBRIDGE, (1987), October.
- [65] Cowking A., Rider J.G ; « On Molecular and Textural Reorientation in Polythylene Caused by Applied Stress”; Journal of Materials Science, 4, (1969), 1051-1058
- [66] Keller A et Pope D.P ; « Identification of Structural Processes in Deformation of Orientated Polyethylene”; Journal of Materials Science, 6, 453-478 (1971).
- [67] Peterlin A; “Mecanisme For lamellar Branching in isotactic Polypropylene”, Jou of Materials Science, 12, 1290-1214 (1977).
- [68] Peterlin A; “Molecular Model of Drawing Polyethelene and Polypropylene”; Jou of Materials Science, 6, 490-508 (1971).
- [69] Powell P.C; “Engineering With Polymers”; Cahpman and Hall, New York, (1983).

- [70] J.M. Haudin, C. G'Sell, Mécanismes microscopiques de déformation des polymères semi-cristallins, in : Introduction à la mécanique des polymères, ed. C. G'Sell et J.M. Haudin, INPL, (1995).
- [71] Petermann J. Schultz J.M; "Lamellar Separation during the deformation of HDPE"; Journal of Materials Science, 13, 50-54 (1978).
- [72] Lionel VIGNOUD, Evolution des propriétés macroscopiques de deux résines époxydes lors du vieillissement sous irradiation, Thèse, (2001).
- [73] A. J. Kovacs, J. M. Hutchinson, J. J. Aklonis. "The relative contribution of temperature and structural parameters to volume and enthalpy recovery of glasses" , In : P. H.Gaskell, the structure of non-crystalline materials, proceeding of the symposium, Cambridge England, P 167-172 (1976).
- [74] Teyssedre G. Bernes A. and Lacabanne C. Cooperative relaxation / transition in ferroelectric polymers. J. Therm. Analys. 40, 711-719(1993).
- [75] Loufakis K. and Wunderlich B. Thermal analysis of the conformational disorder in semicrystalline poly(vinylidene fluoride) and poly(trifluoroethylene). Macromolecules. 20, 2474-2478(1987).
- [76] Macbriert Y V.J. and Douglass D.C. Cross relaxation in poly(vinylidene fluoride) from transient overhauser measurements Macromolecules. 10, 855-858(1977).
- [77] Latour M. Anis K. F. Measurements of thermally stimulated processes in vinylidene fluoride/hexafluoropropylene copolymers and poly(vinylidene fluoride) α -form homopolymers. J. Phys. D: Appl. Phys. 22, 806-808(1989).
- [78] Eliasson S. On TSD in the temperature range -60°C to 165°C. I. J. Phys. D: Appl. Phys. 18, 175-282(1985).
- [79] Yano S. Dielectric relaxation and molecular motion in poly(vinylidene fluoride). J. Polym. Sci.: Part A-2. 8, 1057-1072(1970).
- [80] Miyamoto Y. Dielectric relaxation and the molecular motion of poly(vinylidene fluoride) cristal form II under high pressure. Polymer. 25, 63-70(1984).
- [81] Samara G.A. Pressure dependence of the β molecular relaxation process and dielectric properties of poly(vinylidene fluoride). J. Polymer. Sci.: Part B: Polymer. Phys. 30, 669- 679 (1992).
- [82] Arisawa H. Yano O. and WADA Y. Dielectric loss of poly(vinylidene fluoride) at low temperatures and effect of poling on the low temperature loss. Ferroelectrics.32, 39-41. (1981).

- [83] Nabata Y. Dielectric relaxation in poly(vinylidene fluoride): δ relaxation. Jap. J. Appl. Phys. 29, 319-321(1990).
- [84] Abe Y. Kakizaki M. and Hideshima T. Mechanical relaxation of poly (vinylidene fluoride) and copolymer of vinylidene fluoride and tetrafluoroethylene in α and β relaxation regions. Jap. J. Appl. phys. 24, 208-213 (1985).
- [85] Ceccorulli G. Pizzoli M. and Scandola M. Alfonso G. C and Turturro A. Dynamic mechanical relaxations of poly(vinylidene fluoride)-poly(vinylpyrrolidone) blends. Polymer. 30, 1251-1256(1989).
- [86] A. Gasmi, thèse, Microstructure et relaxations dans PVDF (1996).
- [87] Choi C.H Contribution à l'étude de la cristallisation et des transitions du poly(fluorure de vinylidene) et quelques copolymères. Thèse de doctorat. Université " CLAUDE BERNARD LYON I. (1989).
- [88] Lovinger A.J. and WANG T.T. Investigation of the properties of directionally solidified poly(vinylidene fluoride) Polymer. 20, 725-732(1979).
- [89] V.Sencadas, S. Lanceros-Méndez, J. F. Mano, Characterization of poled and non-poled β -PVDF films using thermal analysis techniques [thermochimica Acta] 424, P 201-207 (2004).
- [90] Enns J. B. and Simha R. Transitions in semi cristalline polymers I. Poly(vinylfluoride) and Poly(vinylidene fluoride) J. Macromol. Sci.-Phys. B13,11-24(1977).
- [91] R.F. Boyer, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Wiley and Sons (1977).
- [92] Chand S. Bhatheja R. C, Sharma G. D. and Chandra S. Charge trapping levels in vacuum evaporated poly(vinylidene fluoride) films. Appl. Phys. Lett.64, 2509-2508 (1994).
- [93] Deterre Rémi et Froyer Gérard; Livre; "Introduction aux matériaux polymères" (2001).
- [94] J. F. Mano, V. Sencadas, A. Mello Costa, S. Lanceros-Méndez, Dynamic mechanical analysis and creep behaviour of β -PVDF films, Material science and Engineering A 370 P 336-340 (2004).
- [95] K. Tashiro, M. Kobayashi, H. Tadokoro, Vibrational spectra and disorder-order transition of Poly(vinylidene fluoride). Macromolecules, 14, P 1757-1764 (1981).

- [96] M. Kobayashi, K. Tashiro, H. Tadokoro, Molecular vibrations of three crystal forms of poly (vinylidene fluoride), 8, (2), P 158-171 (1975).
- [97] D.T. Grubb, K.W. Choi, The annealing of solution grown crystals of alpha and gamma poly (vinylidene fluoride). J.Appl. Phys., 52 (10), P 5908-5915 (1981).
- [98] A.J. Lovinger, Unit cell of the phase of poly (vinylidene fluoride). Macromolecules, 14, P 322-325 (1981).
- [99] S. Enomoto, Y. Kawai, M. Sugita, Infrared spectrum of poly (vinylidene fluoride) J.Polym.Sci., A2, (9), P 861-869 (1968.).
- [100] W.M. Prest Jr., D.J. Luca, The formation of the phase form the α and β polymorphs of poly (vinylidene fluoride). J.Appl. Phys., Vol.49, (10), P 5042-5047 (1978).
- [101] K. Matsushige, A.T. Takemura, Melting point of oriented poly(fluorure de vinylidène) from I crystal under tensile stress. J.Polym Sci., Polym. Phys, Ed., 18, 1665-1669, (1980).
- [102] M. Latour, Importance des processus d'injection dans la formation de l'effet piézoélectrique du poly (vinylidene fluoride) J.phys- lett., 41, P 35-38, (1980).
- [103] T. Wetnik, L. J. Willwerth, J.P. Phaneuf. Properties of poly(vinylidene fluoride). Part II. Infrared transmission of normal and thermally decomposed polymer .J. Polym. Sci., Vol.55, P 551-562 (1961).
- [104] K.Matsushige, K.Nagata, S.Imada, T.Takemura, the II-I crystal transformation of poly (vinylidene fluoride) under tensile and compressional stresses polymer, Vol.21, P 1391-1397 (1980).
- [105] V. Bharti, T. Kaura, R. Nath. Ferroelectric Hysteresis in Simultaneously Stretched and Corona-Poled PVDF Films. IEEE Trans. Dielectrics Elec. Insulation. 4 (6), P 738-741 (1997)
- [106] N. Betz, A. Le Moel, E. Balanzat, J. M. Ramillon, J. Lamotte, J. P. Gallas, G. Jaskierowicz, A FTIR Study of PVDF Irradiated by Means of Swift Heavy Ions.J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.32, P 1493- 1502 (1994)
- [107] B. Hilczer, J. Kulek. The Effect of Dielectric Heterogeneity on Pyroelectric Response of PVDF. IEEE Trans. Dielectrics Elec. Insulation, 5 (1), P 45-50 (1998)
- [108] B. Mattsson, H. Ericson, L. M. Torell, F. Sundholm. Micro- Raman Investigations of PVDF- Based Proton- Conducting Membranes . J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem, 37, P 3317-3327 (1999)

- [109] G. Chi Chen, J. Su, L. J. Fina. FTIR-ATR Studies of Drawing and Poling in polymer bilaminate Films. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 32, P 2065-2075 (1994)
- [110] S. Lanceros-Méndez, J. F. Mano, A. M. Costa and V. H. Schmidt, J. Macrom, FTIR and DSC studies of mechanically deformed β -PVDF films, *Sci. Phys., B*, 40 P 517-527 (2001)
- [111] S. Lanceros-Méndez, M. V. Moreira, J. F. Mano, V. H. Schmidt, and G. Bohannan, Dielectric behavior in an oriented β -PVDF film and chain reorientation upon transverse mechanical deformation, *Ferroelectrics*, 273, P 15-20 (2002).
- [112] V. Sencadas, R. Barbosa, J. F. Mano and S. Lanceros-Méndez, Mechanical characterization and influence of the high temperature shrinkage of β -PVDF films on its electromechanical properties, *Ferroelectrics*, 294, P 61-71 (2003).
- [113] 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).
- [114] S. Osaki and T. Kotaka, Electrical properties of form III (vinylidene fluoride), *Ferroelect.* 32, P 1-11 (1981).
- [115] D. H. Reneker, B. M. Fancini and J. Mazur, Energetics of defect motion which transports polyethylene molecules along their axis. *J. appl. Phys* 48, P 4032-4042 (1977).
- [116] D. H. Reneker and J. Mazur, Dispirations, disclinations, dislocations, and chain twist in polyethylene crystals, *Polymer*. 24, P 1387-1400 (1983).
- [117] D. Broussoux, B. Servet, F. Micheron; Morphologie et structure du polyfluorure de vinylidène) induites par orientations mécanique et éléctrique; *Revue technique Thomson CSF* (1980).
- [118] Ree T, Eyring H (1958) *Rheology* vol II chao III.
- [119] Matz DJ, Guldemont WG, Cooper SL (1972) *J of Polym Sci Polym Phys Ed* 10:1917.
- [120] Bauwens J-C (1981) *Polymer* 21:699.
- [121] Flory PJ, Yoon DY (1978) *Nature* 272:226.
- [122] Takahashi Y, Zakoh T, Hanatani N (1992) *Colloid Polym Sci* 269:781.

Le modèle de Ree- Eyring est donné par la relation suivante:

$$\frac{\sigma}{T} = \sum_{i=1}^N A_i a \sinh \left(C_i \dot{\epsilon} \exp \left(\frac{Q_i}{RT} \right) \right) \dots \dots \dots (1)$$

Quand: $\sigma \gg A_i T$ on peut utiliser l'approximation: $\sinh(x) \approx \exp(x)/2$

Donc : $\sinh [C_i \dot{\epsilon} \exp (Q_i/RT)] = \exp [C_i \dot{\epsilon} \exp (Q_i/RT)]/2$

On suppose : $x = C_i \dot{\epsilon} \exp (Q_i/RT)$ donc $\sinh \approx \exp(x)/2 = \exp(x) \cdot 1/2 = f_1 \cdot f_2$

On suppose: $f_1 = \exp(x) \rightarrow f_1^{-1} = \ln [\exp(x)] = x$

Et $f_2 = 1/2 \rightarrow f_2^{-1} = 2$

$$\rightarrow \text{asinh}(x) = \ln (f_1^{-1} \cdot f_2^{-1}) = \ln (2 \cdot x) = \ln (2 \cdot \underbrace{C_i \dot{\epsilon} \exp (Q_i/RT)}_x)$$

$$\rightarrow \text{asinh} = \ln (2 C_i \dot{\epsilon}) + \ln (\exp (Q_i/RT)) = \ln(2 C_i \dot{\epsilon}) + Q_i/RT$$

$$\rightarrow \text{asinh} = \ln (2 C_i \dot{\epsilon}) + Q_i/RT \dots \dots \dots (2)$$

En remplace (2) dans (1) l'equation (1) devient :

$$\frac{\sigma}{T} = \sum_{i=1}^N A_i \left(\ln(2 C_i \dot{\epsilon}) + \frac{Q_i}{RT} \right)$$

Annexe
