

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR
BADJI MOKHTAR UNIVERSITY



جامعة باجي مختار – عنابة –

Faculté des Sciences
Département de Physique

Année 2010

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MAGISTER

**ETUDE DES PROPRIETES MECANIQUES ET PIEZO-
ELECTRIQUES DU POLY (FLUORUE DE VINYLIDENE) (PVDF)
EN FONCTION DE LA TEMPERATURE**

Option: Physique et Application Des Solides Mal Ordonnés

Par

Amel LAKEL

Directeur du mémoire: Ali GASMI **Pr.** Université d'Annaba

Devant le Jury:

Président: Saidi KHIARI **M.C.** C. Universitaire d'EL-Tarf
Examineurs: Mokhtar GHERS **Pr.** Université d'Annaba
Abdelaziz AMARA **Pr.** Université d'Annaba
Tahar CHELOUFI **M.C.** Université d'Annaba

DEDICACE

Je dédie ce modeste travail à:

Celle qui a consacré sa vie et souffert

*Pour veiller à mon bien être, à la source de ma
réussite, à ma chère mère. Que Dieu la garde.*

*A mon père, qui m'a donné l'espoir et le courage nécessaire pour
l'accomplissement de ce travail, et qui m'a encouragée dans mes études.*

A mes chers frères et sœurs. Hichem, Houda, Mouhamed, Zineb.

A toutes mes amies Faouzia, Aida, Hayette, Adel, Mehrez.

A mes chers collègues de travail.

REMERCIEMENTS

*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. Un grand remerciement aussi au laboratoire de physique de solide*

*J'exprime toute ma gratitude à monsieur le Docteur **S.KHIARI**, maitre de conférences du centre universitaire d'EL-Tarf, d'avoir accepté de présider le jury.*

*Mes remerciements les plus sincères vont à Monsieur le Professeur **M.GHERS**, professeur à l'université de Annaba, d'avoir accepté d'en être l'examineur.*

*Mes remerciements les plus sincères vont à Monsieur le Professeur **A. AMARA**, professeur à l'université de Annaba, d'avoir accepté d'en être l'examineur.*

*Je remercie également Monsieur **T. CHELOUFI** Maitre de conférences à l'université d'Annaba pour l'aide scientifique et d'avoir accepté d'en être l'examineur.*

Je n'oublierai jamais l'aide qu'il m'a apportée et pour son encouragement.

Résumé

Les films de Poly (fluorure de vinylidène) (PVDF) sont maintenant utilisés comme capteurs hydrophones, et comme transducteur en microscopie acoustique.

Ces matériaux possèdent des propriétés électro-mécaniques très intéressantes. Dans un premier temps nous avons étudié l'effet piézoélectrique en fonction de la température d'étirement et du champ électrique.

La spectrométrie mécanique, associée à la diffraction des rayons X, nous a permis de mettre en évidence les différentes relaxations, les phases cristallines et le taux de cristallinité.

Les résultats obtenus par ces techniques ont été discutés en termes de mélange de deux phases cristallines et l'évolution du taux de cristallinité. L'activité piézoélectrique est basée sur la transition de phase II vers la phase I et le changement dimensionnel macroscopique.

Abstract

The movies of poly (fluoride of vinylidène) (PVDF) is now used as hydrophones sensors, and as transducer in mecriscopie acoustics. These materials possess very interesting electromechanical properties. At first we studied the piezoelectric effect according to the temperature of stretching and the electric field.

The mechanical spectrometry, associated with the diffraction of the X-rays, allowed us to bring to light the various relaxations and the crystalline phases and the rate of cristallinités.

The results (profits) obtained by techniques were discuss in terms of mixture of two crystalline phases and the evolution rate of cristallinité. The piezoelectric activity is based on the transition of phase II towards the phase I and the macroscopic dimensional change.

ملخص

وتستخدم الآن هذه الأفلام (PVDF) بوصفها أجهزة استشعار المائي ، وكما محول *mecriscopie* الصوتية. هذه المواد لها خصائص مثيرة جدا للاهتمام الميكانيكية والكهربائية. في خطوة أولى درسنا تأثير كهروضغطية كدالة لدرجة الحرارة والكهربائية المجال تمتد. وقد مكن الطيف الميكانيكية بالإضافة إلى حيود الأشعة السينية ، ولنا لتسليط الضوء على مختلف الارحاء ومرحل البلورية ومعدل التبلور. ونوقشت نتائج التقنيات من حيث خليط من مرحلتين البلورية ومعدل تطور التبلور. ويستند هذا النشاط كهروضغطية على الانتقال من المرحلة الثانية إلى المرحلة الأولى وتغيير الأبعاد العيانية.

Table des matières

<u>Introduction générale</u>	1
 <u>Chapitre I: Généralités sur les polymères</u>	
I.1. Historique	4
I.1.2. Introduction	4
I.1.3. Différents types de polymères	5
I.1.3.a. Les homopolymères	5
I.1.3. b. Les copolymères	6
I.1.4. Structure du polymère	6
I.1.4.1. La structure primaire	7
I.1.4.2. Structure secondaire.....	7
I.1.4.3. Structure tertiaire	7
I.2. Présentation du PVDF	8
I.3. Structure moléculaire	8
I.4. Morphologie	9
I.4.1. Assemblage des chaînes (arrangement des molécules)	9
I.4.2. les cristallites (structure lamellaire).....	9
I.4.3. Les sphérolites	10
I.5. conformation moléculaire	11
I.6. La phase amorphe	13
I.7. Structure cristalline	14
I.7.1. la phase II	14
I.7.2. la phase I.....	15
I.7.3. la phase III	17
I.7.4. la phase IV	18
I.7.5. la phase V	19
I.8. Relation entre les paramètres d'élaboration et les différentes formes cristallines	19
I.9. Les défauts structuraux dans le PVDF	21
I.10. Mécanisme de déformation dans les polymères semi cristallin	24
I.10.1 Déformation plastique dans les lamelles cristallines.....	24
I.10.2 Déformation plastique dans la phase amorphe inter lamellaires.....	26
I.10.3. Transition et relaxation dans le PVDF	28
I.11. Propriétés mécaniques des polymères	32
I.11.1. Transition vitreuse et relaxation structurale.	32
a. Transition vitreuse.....	32
b. Relaxation structurale.....	34

I.11.2. Comportement mécanique	35
I.11.2.1. Propriétés mécaniques en déformations linéaires	35
I.11.3.1.a Relaxation principale β	37
I.11.3.1.b. Relaxation secondaire ou sous vitreuse (ϵ, γ, \dots)	38

Chapitre II: La piézo-électricité

II.1. Introduction	40
II.2. Principes de la piézoélectricité	40
III.3. Définition générale de l'effet piézo-électrique	41
II.3.1. Définition	41
II.3.2. Réduction du nombre de modules indépendants notation Matricielle	42
II.3.3. Effet piézo-électrique inverse	44
II.4. Définition des constantes piézo-électriques	44
II.5. Propriétés mécaniques (élastique)	46
II.5.1. Notation tensorielle	47
II. 5 2. Notation matricielle	47
II.6. Piézo-électricité dans le matériau PVDF	49
II.6.1. Introduction	49
II.6.2. Polarisation	50
II.6.3. Origine de la piézo-électrique dans le PVDF	51
II.6.4. Caractéristiques physiques du PVDF	51
II.6.5. Les avantages et les inconvénients des PVDF	53

Chapitre III: Matériau et technique expérimentale

III. Les conditions expérimentales	54
III. 1. Préparation des échantillons	54
III. 1. 1. Préparation des plaques	54
III. 1. 2. Préparation des films	55
III. 2. Méthode de mesure de la constante piézo-électrique e_{31}	55
III. 3. Diffraction de rayons X	58
a. le taux de cristallinité	59
b. L'épaisseur des lamelles	60
III.4. Spectrométrie mécanique	60
III.4.1. La spectrométrie mécanique à basse fréquence	61
III.4.2 Dispositif et principe de fonctionnement	61
a. Partie mécanique	62
b. Partie électronique	62

Chapitre IV: Résultats expérimentaux

<i>IV. Introduction</i>	66
<i>IV. 1. Mesure de la constante piézo-électrique</i>	66
<i>IV.1. 1. Constante piézo-électrique en fonction de la température d'étirage</i>	66
<i>IV.1.2. Constante Piézo-électrique en fonction du champ électrique</i>	67
<i>IV.1.3. Constante piézo-électrique en fonction de la température de polarisation</i>	68
<i>IV.2. Diffraction X</i>	69
<i>IV.3. Analyse dynamique par spectrométrie de relaxation mécanique</i>	72
<i>IV.4. L'effet du champ électrique</i>	78
<i>IV.5. L'effet de la température de polarisation</i>	81
<u>Conclusion générale</u>	85
<i>Références bibliographiques</i>	86

LISTE DES FIGURES

Fig.	Titre	Page
I. 1	structure lamellaire d'un polymère semi-cristallin.	9
I. 2	Représentation schématique d'une sphérolite.	10
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.	15
I.7.	Maille cristalline de la phase I.	16
I.8.	Maille cristalline de la phase III.	18
I.9.	maille cristalline de la phase IV.	18
I.10.	phase antipolaire V.	19
I.11.	Relation entre les paramètres d'élaboration et les différentes phases cristallines 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.	26
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).	28
I.20.	Comportement schématique de l'enthalpie (H) ou du volume libre (V) en fonction de la température (T), lors d'un refroidissement depuis l'état liquide.	33
I.21.	Evolution de l'enthalpie (H) ou du volume libre (V) lors de la relaxation structurale du matériau amorphe.	34
I.22.	Représentation schématique de l'évolution de $\tan \delta$ et G' d'un Polymère non réticulé pour une sollicitation à fréquence constante (1Hz) et lors d'une montée en température.	36
I.23.	Temps de relaxation tracé en fonction de la température, au voisinage de T_g .	37
I.24.	Mouvements moléculaires des chaînes.	39
II.1.	Effets piézoélectriques direct et indirect.	41
II.2.	Corps non centrosymétrique.	41
II.3.	Polarisation d'un film PVDF.	50
II.4.	La polarisation des polymères piézo-électriques.	50
III.1.	Schéma des éléments de compresseur.	55

III.2.	Schéma de l'appareillage pour la mesure de la constante piézo-électrique e_{31} .	56
III.4.	Schéma du principe de la loi de Bragg	58
III.5.	Spectre des rayons X : évolution du taux de cristallinité.	59
III.6.	Schéma principal du spectromètre mécanique	64
III.7.	Schéma général du dispositif électronique du spectromètre.	65
IV.1.	Constante piézo-électrique e_{31} en fonction de la température d'étirage T_t étiré 4 fois et polarisé à $T_p=80$ °C sous un champ électrique $E_p=400$ Kv/cm.	67
IV.2.	Constante piézo-électrique e_{31} en fonction de l'intensité du champ de polarisation E_p pour échantillon (A, B).	68
IV.3.	Constante piézo-électrique e_{31} en fonction de la température de polarisation T_p pour échantillon (A) poudre, (B) solution.	69
IV.4.	Diagramme de la diffractomètre à poudre.	70
IV.5.	Module élastique et le frottement intérieur d'un film étiré et polarisé mesuré 1 Hz, au champ électrique $E_p=200$ Kv/cm, $T_p=100$ °C.	73
IV.6.	Module élastique et le frottement intérieur d'un film étiré et polarisé mesuré à 0.3 Hz, au champ électrique $E_p=200$ Kv/cm, $T_p=100$ °C.	74
IV.7.	Module élastique et le frottement intérieur d'un film étiré et polarisé mesuré à 0.3 Hz, au champ électrique $E_p=300$ Kv/cm, $T_p=100$ °C.	75
IV.8.	Module élastique et le frottement intérieur d'un film étiré et polarisé	76

	mesuré à 1 Hz, au champ électrique $E_p=300$ Kv/cm, $T_p=100$ °C.	
IV.9.	Module élastique et le frottement intérieur d'un film étiré et polarisé mesuré à 0.3 Hz, au champ électrique $E_p=400$ Kv/cm, $T_p=100$ °C.	77
IV.10.	Module élastique et le frottement intérieur d'un film étiré et polarisé mesuré à 1 Hz, au champ électrique $E_p=400$ Kv/cm, $T_p=100$ °C.	77
IV.11.	Comparaison des spectres du frottement intérieur d'un film étiré et polarisé mesuré à 0.3 Hz et 1 Hz en fonction de la température aux différents champs électrique.	79
IV.12.	Comparaison des module élastique d'un film étiré et polarisé mesuré à 0.3 Hz et 1 Hz en fonction de la température aux différents champs électrique. $E_p= (200, 300, 400)$ Kv/cm. $T_p=100$ °C.	80
IV.13.	Comparaison des spectres du frottement intérieur d'un film étiré et polarisé mesuré à 0.3 Hz et 1 Hz en fonction de la température. - $T_p= (60, 90, 100)$ °C. - $E_p=400$ Kv/cm.	82
IV.14	Comparaison des modules élastique d'un film étiré et polarisé mesuré à 0.3 Hz et 1 Hz en fonction de la température. $T_p= (60, 90, 100)$ °C, $E_p=400$ Kv/cm.	83

Introduction Générale

Ce travail est principalement consacré à l'étude des propriétés mécanique et piézo-électriques du polyfluorure de vinylidène (PVDF) en fonction des traitements électromécaniques.

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

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

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

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

Le PVDF est un polymère semi-cristallin, avec au moins cinq phases cristallines (I ou β , II ou α , III ou γ , IV ou δ et V ou ϵ) ; célèbre pour ses propriétés pyroélectriques, piézoélectriques et ferroélectriques [2-6].

la phase II est formée pendant la cristallisation du polymère fondu à refroidissement modéré dans les conditions normales [7], les chaînes de la phase II ont une conformation TGTG'.

La phase polaire I est la plus importante pour ses applications extensives, dont les propriétés piézo et pyroélectriques. Récemment, la phase I est obtenue par déformation

mécanique de films cristallisés du polymère fondu à une vitesse de refroidissement très rapide [8] et à partir d'un chauffage lent d'une solution de diméthylformamide (DMF) [9].

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

La phase III, aussi polaire, est obtenue à partir d'une solution telle que le diméthylformamide, ou dans le diméthylsulphoxide, avec une conformation T_3GT_3G' .

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

Il est bien connu que les matériaux polymères semi-cristallins sont le siège de divers phénomènes de relaxation mécanique (α_1 , β' , β, γ) qui ont été mise en évidence à l'aide de différentes techniques telles que, en particulier, la spectrométrie mécanique.

La relaxation α_1 est attribué aux mouvements moléculaires au niveau de la phase cristalline, et α_2 est attribuée à un pic de recuit à $T_p=100$ °C, la relaxation β' ou transition vitreuse haute, est associée aux mouvements moléculaires à l'interface cristal-amorphe et la relaxation principale β , concerne des mouvements coopératifs dans la phase amorphe, la relaxation γ , est attribuée aux mouvements locaux (vraisemblablement dans la partie amorphe).

Le mécanisme et l'origine responsable de la piézoélectricité, ils sont maintenant bien caractérisés ne sont cependant pas encore bien compris et nécessite des vérifications.

L'objectif de ce travail est d'apporter des informations nouvelles concernant L'étude des propriétés mécaniques et piézo-électrique du poly (fluorure de vinylidène) (PVDF) en fonction de la température.

Les phénomènes de relaxation mécanique observés dans le poly (fluorure de vinylidène) (PVDF) et de suivre leur évolution sous l'effet champ électrique polarisé et de la température de polarisation. La technique de spectrométrie mécanique à basse fréquence est particulièrement adaptée à cet objectif car le domaine des basses fréquences permet entre autre un bon découplage entre les différents phénomènes de relaxation observés.

Ce travail est divisé en deux parties:

La première partie concerne l'étude théorique qui comporte elle-même deux chapitres: dans le premier chapitre nous donnons une introduction générale sur les polymères, le polymorphisme cristallin du PVDF, les transitions de la phase cristallines, les défauts moléculaires et les relaxations dans le PVDF.

Dans la deuxième partie les définitions sur la piézoélectricité, le principe de la piézo-électricité et les équations piézo-électriques, les propriétés mécaniques et aussi les avantages et les inconvénients des PVDF.

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

Le dernier chapitre, rassemble tous nos résultats et discussions obtenus sur le matériau étudié.

I.1. Historique :

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

A cette époque, on distinguait les molécules organiques en deux catégories:

- Les cristalloïdes.
- Les colloïdes.

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

Les colloïdes sont des molécules visqueuses, ne cristallisant pas et ayant des températures de fusion mal définies. Lorsque l'on mesurait leur masse molaire, on la trouvait supérieur à 100 000. Cela renforçait l'idée que ces molécules étaient des agrégats. Les chimistes allemands appelaient cette chimie la chimie des saletés. En 1925, Staudinger déclare que les colloïdes sont une association de plus de 100 000 atomes de carbones reliés entre eux par des liaisons covalentes. A l'époque, c'est une hérésie. (Théorie de la chimie moléculaire)

Dans le début des années 1950, Carothers et Flory admettent et montrent que des édifices covalents de masse molaire supérieure à 100 000 existent. C'est le fondement de la théorie des polymères. Dès cette époque, on a établi la notion de polymères.

I.1.2. Introduction :

Les polymères, appelés communément "matières plastiques", sont indissociables de notre environnement et de notre vie pratique. Ils se sont imposés dans tous les domaines de nos activités: des objets les plus banals jusqu'à des applications techniques sophistiquées, en passant par leur utilisation dans les produits d'hygiène ou alimentaires. Le plus souvent synthétiques, quelquefois naturels, ils doivent cet essor à leur large gamme de caractéristiques, durs, mous ou élastiques, transparents ou opaques, isolants et quelquefois conducteurs, plus ou moins résistants aux conditions agressives. Un polymère est une macromolécule formée de l'enchaînement covalent d'un très grand nombre d'unités de répétition qui dérivent d'un ou de plusieurs monomères (qui sont également appelés motifs) et

préparée à partir de molécules appelées monomère, chaque monomère comporte au minimum deux sites réactifs.

I.1.3. Différents types de polymères :

Il existe deux types de polymères

- a) - Les homopolymères.
- b) - Les copolymères

I.1.3.a. Les homopolymères :

Les homopolymères sont des polymères qui ne possèdent qu'une seule unité. Parmi les homopolymères, on peut citer le polyéthylène.

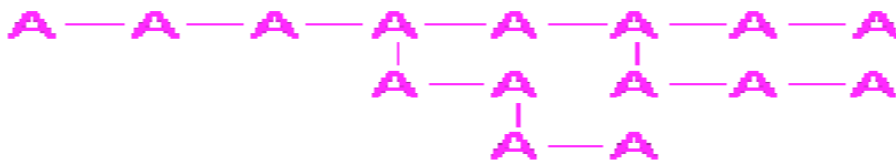
Il existe, au sein des homopolymères, différentes familles. Pour la suite du paragraphe, A sera l'unité de l'homopolymère.

Parmi les différents types d'homopolymères, nous trouvons.

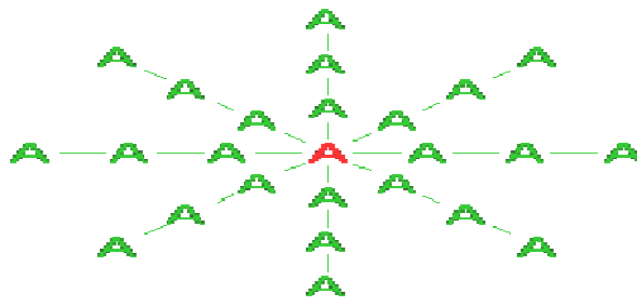
- Les homopolymères linéaires.



- Les homopolymères branchés.



- Les homopolymères étoilés.



I.1.3. b. Les copolymères :

Les copolymères sont des polymères qui possèdent plusieurs unités. Comme pour les homopolymères, les copolymères peuvent se classer dans différentes familles. On parle alors de modes de copolymères. Parmi les différents modes de copolymères, nous trouvons.

- Le mode statistique.



- Le mode alterné.



- Le mode séquencé.



- Le mode greffé.



Les polymères, qu'ils soient homo ou copolymères, peuvent être réticulés. Un polymère réticulé est un polymère dont certaines de ses chaînes sont reliées entre elles par des ponts chimiques covalents. La plupart des polymères doivent être réticulés avant leur utilisation. En effet, un polymère est un liquide et pour le maintenir en place, il faut le réticuler.

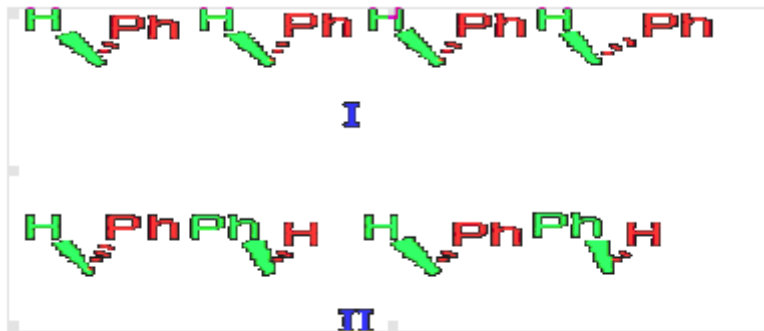
I.1.4. Structure du polymère :

Un polymère va avoir une structure que l'on peut détailler en plusieurs niveaux :

- 1 - Structure primaire.
- 2- Structure secondaire.
- 3 - Structure tertiaire.

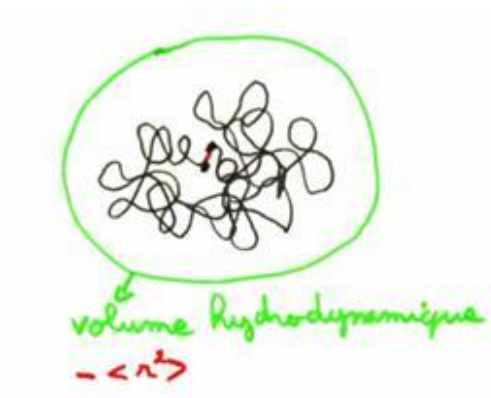
I.1.4.1. La structure primaire :

La structure primaire est l'enchaînement covalent des motifs monomères. Ainsi du point de vue stéréoisomérique, le motif $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Ph})-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Ph})-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Ph})-$ va avoir plusieurs formes :



I.1.4.2. Structure secondaire :

C'est la conformation d'une chaîne isolée. Ainsi, en solution, la chaîne se met en pelote statistique.



I.1.4.3. Structure tertiaire :

Cette structure touche à l'organisation des chaînes au sein du matériau. Certains polymères, à l'état solide, gardent leur forme pelote. On va donc avoir un matériau constitué de pelotes statistiques enchevêtrées. Un matériau amorphe est un verre et l'on dit alors que le polymère est à l'état vitreux. Si le polymère est constitué d'hélices ou de zigzags, il y a des possibilités de réorganisation de ces hélices. On a alors organisation des hélices ou des zigzags du matériau à l'échantillon supérieur. Les zones organisées baignent dans des zones amorphes. Ces structures sont parfaitement analysables par analyse thermique.

Cette analyse va nous dire si le polymère a une structure amorphe ou s'il existe une certaine organisation de celle-ci.

I.2. Présentation du poly (fluorure de vinylidène) (PVDF) :

Le polyfluorure de vinylidène est un polymère semi cristallin. 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. Certain de ces variétés appartiennent à des groupes de symétrie polaire et présente 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 [12]. 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 [13].

La température élevée de polymérisation favorise la formation des défauts d'enchaînement [14] :

- 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 obtenue par analyse en résonance magnétique nucléaire (RMN) haute résolution. [11,15, 77].

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 des chaînes macromoléculaires repliées.

Ainsi Fond et G'sell indiquent que le comportement d'un polymère semi-cristallin devrait être caractérisé à l'échelle du sphérolite et également à l'échelle de la lamelle [16]

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, ce qui est inférieure à la longueur d'une macromolécule (10000 à 1000000 nm) [17]. 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).

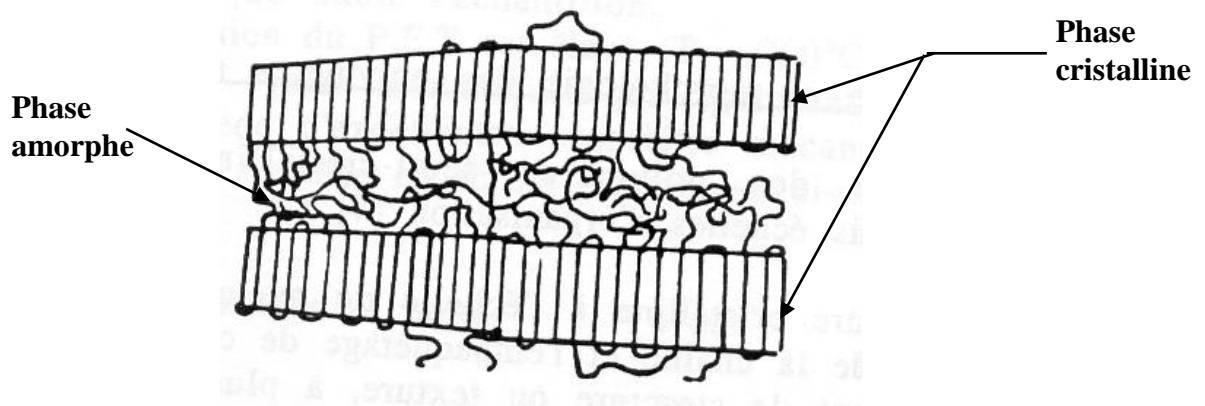


Figure I.1 : Structure lamellaire d'un polymère semi-cristallin [18].

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.

Gregorio et al [19] ont montré que le PVDF cristallisé à une température supérieure à 155 °C, présente une morphologie composé des sphérolites annelés, ou non et des sphérolites mixtes.

La différence d'indices entre les directions radiales et tangentielles produit une biréfringence qui permet d'observer les sphérolites entre polariseurs croisés. Les sphérolites ont alors l'aspect d'une croix de malte sombre sur fond claire, elles sont généralement de l'ordre de quelques dizaines de microns [20].

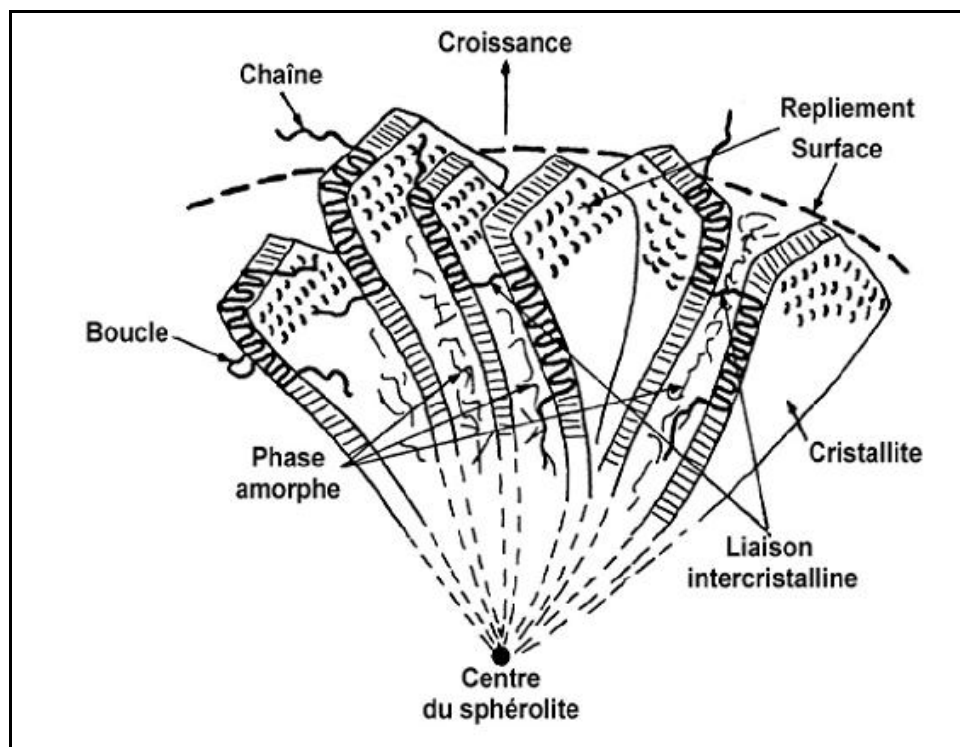


Figure I.2 : Représentation schématique d'une sphérolite [21]

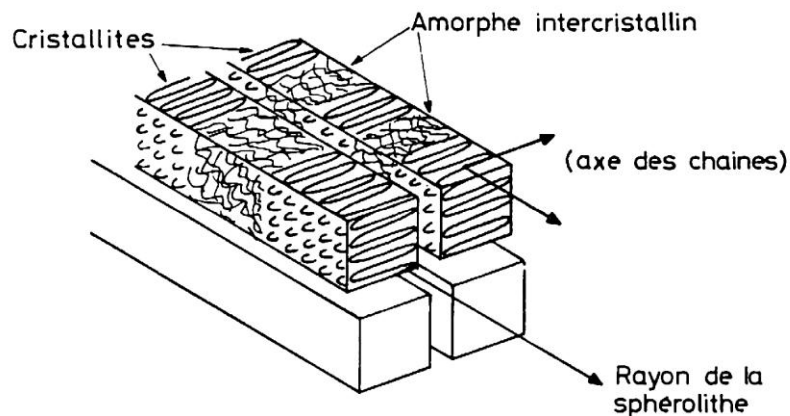


Figure I.3 : Structure sphérolitique

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 [22] 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 leur 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.

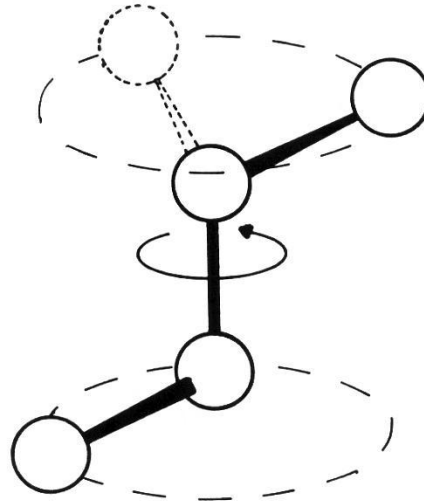


Figure I.4: Représentation simplifiée de la rotation d'un groupement autour d'une liaison covalente simple (seuls les groupements de la chaîne principale sont représentés)

Le PVDF peut prendre trois conformation différentes : $TGTG'$, TT et T_3GT_3G' 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 [23,24].

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 [23].

La troisième conformation, T_3GT_3G' , fut plus difficile à découvrir et fut longtemps considérée comme une conformation TT contenant des défauts [25,26].

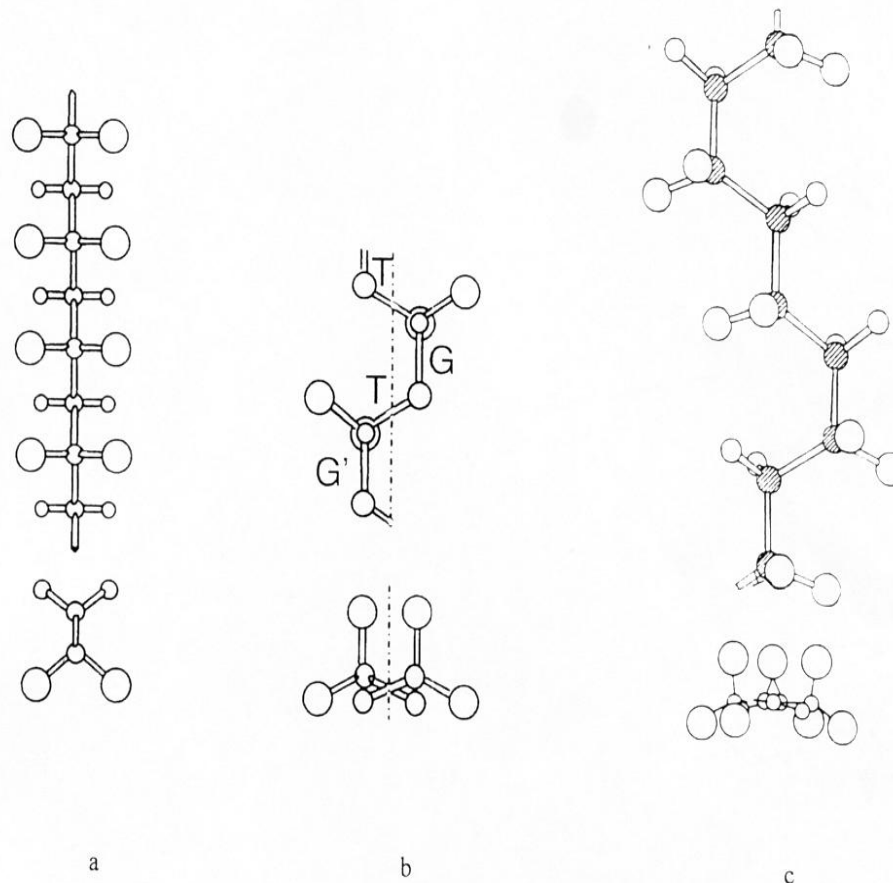


Figure I.5 Conformation moléculaire :

- a) : T-T
- b) : TG-TG'
- c) : T₃G-T₃G'

I.6. La phase amorphe :

A l'échelle du cristallite, on remarque une certaine ductilité qui intervient contrairement aux sphérolites seuls. 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 [27] 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 [28].

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 global 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 :

C'est la phase cristalline la plus décrite dans le cas du PVDF (Figure I.6). Elle n'a aucune propriété électrique ; l'absence de moment dipolaire est liée à un arrangement antiparallèle des chaînes dans la cellule unité [29].

La phase cristalline II a été mise en évidence pour la première fois par Galperin et al [30], est normalement obtenue par cristallisation du polymère fondu à refroidissement modéré ou rapide (<160°C). Cette phase peut être obtenue à partir des solution de cristallisation Xylène/acétone, de monochlorobenzène de diméthylformamide (DMF) produise aussi cette phase [29].

En 1966, Lando et al [32] ont donné pour la première fois les paramètres cristallins suivants : $a = 0.966$ nm, $b = 0.494$ nm, $c = 0.464$ nm.

A la suite de plusieurs travaux postérieurs [25,30], la maille cristalline a été précisée. Les valeurs des paramètres cristallins suivants : $a = 0,496$ nm, $b = 0,964$ nm, $c = 0,462$ nm.

Le modèle conformationnel le plus souvent proposé est l'enchaînement TGTG' et forme une structure monoclinique (pseudo-orthorhombique).

On peut atteindre 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 [31].

D'après Gregorio et al [29], la cristallisation à 160°C durant 20 min présente seulement la phase II avec une température de fusion de 167 °C. La masse volumique de cette phase est de 1.92 g cm⁻³ [26].

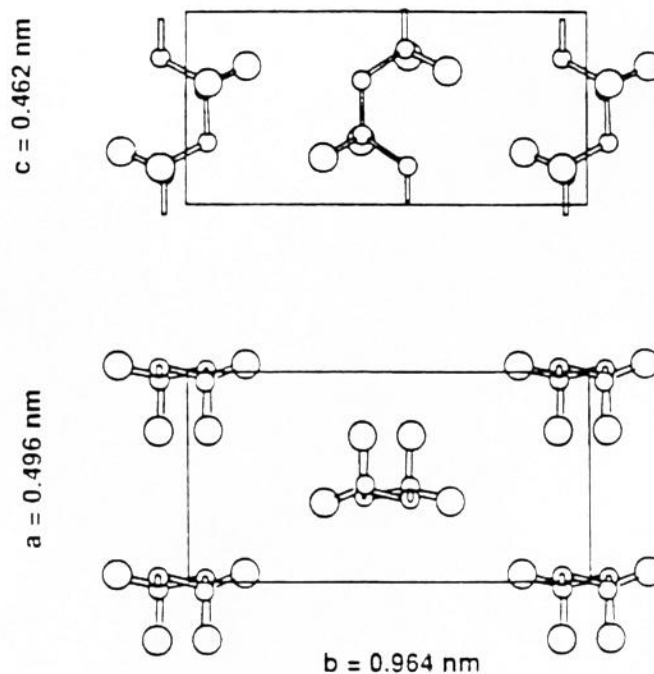


Figure I.6 : La maille cristalline de la phase II [28]

I.7.2. La phase I :

Cette phase a été mise en évidence par Lando et al [32], c'est la phase la plus importante et la plus utilisable d'un point de vue technologique à cause de ses propriétés piézo et pyroélectrique.

Cette phase n'apparaît pas lors de la cristallisation du polymère, sous pression et température normale, à partir de l'état fondu. On l'obtient en étirant le film de PVDF, initialement solidifié dans la phase II quatre à cinq fois sa longueur initiale à une température inférieure à 80 °C. 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 [31].

La maille cristalline orthorhombique, a été déterminée pour la première fois par GAL'PERIN et al [30], 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 [25] 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 [25], et la température de fusion est $T = 170$ °C.

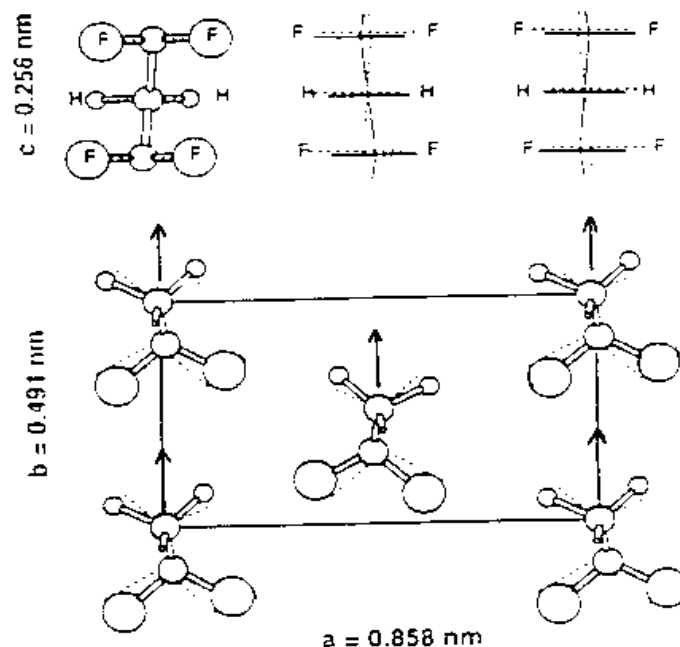


Figure I.7 : Maille cristalline de la phase I

I.7.3. La phase III :

L'existence de cette phase avait été suggérée par plusieurs auteurs [33,34]. L'étude de l'effet de la haute pression sur la stabilité de ces formes faite par Hsegawa et al [25] 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 solution de cristallisation telles que le diméthylformamide (DMFA), ou dans le diméthylsulphoxyde (DMSO), dans le diméthyl-acetamide (DMA). Ainsi la cristallisation de cette phase semble commencer à des températures supérieures à 150 °C et est maximale à 170 °C [35].

L'étude par diffraction des rayons X aux grandes angles (WAXS) faite par ces même auteurs [36,37], révèle une maille monoclinique avec les paramètres cristallins: $a = 0,8.66$ nm, $b = 0,493$ nm, $c = 0,258$ nm et un angle $\beta = 97^\circ$; le groupe spatial est C_{121} (C_2), avec une conformation T_3GT_3G' .

En 1979 Weinhold et al [38] ont montré que les paramètres de maille définis par l'infrarouge (IR) et WAXS sont complètement différents de ceux donnés par Hasigawa ; ainsi la maille est orthorhombique avec : $a = 0,497$ nm, $b = 0,966$ nm qui sont presque les paramètres de plan (a, b) de la phase II, mais avec $c = 0,918$ nm (Fig I.8).

Sur un film en phase III orienté, Takahashi et al [36] par des études de diffraction des rayons X ont proposé la maille cristalline monoclinique polaire avec des paramètres cristallins $a = 0,496$ nm, $b = 0,95$ nm, $c = 0,923$ nm et $\beta = 92.9^\circ$.

Iovinger [37] 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 au niveau des paramètres cristallins ; par contre ces paramètres de maille sont très légèrement différents de ceux proposés par Weinhold [39].

La masse volumique de cette phase est 1.94 g cm⁻³ [25] et la température de fusion de celle-ci est supérieure a celle de la phase II et I [29].

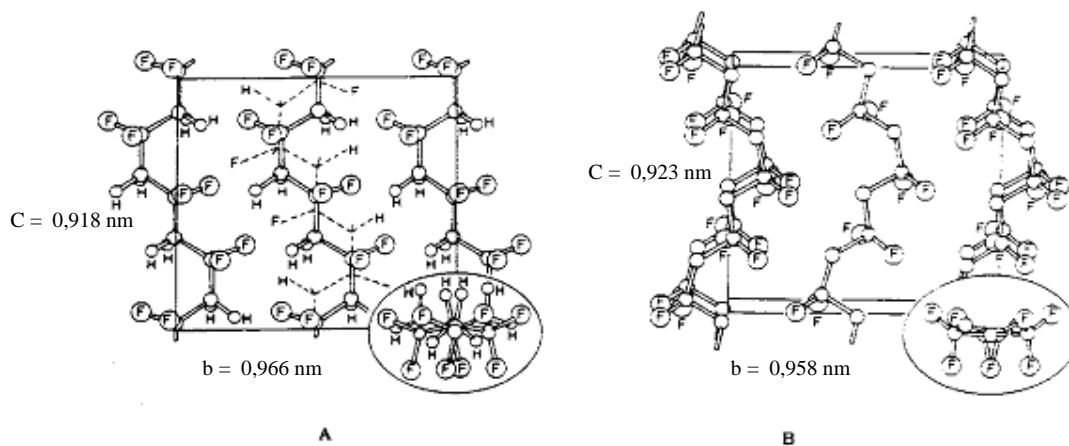


Figure I.8: Maille cristalline de la phase III [40]

I.7.4. La phase IV :

Cette phase étudiée par Bachman et al, en utilisant la diffraction des rayons X et l'infrarouge. Elle est obtenue par polarisation d'un films initialement en phase II, sous un champ électrique supérieur à 1 MV/cm [41, 42].

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).

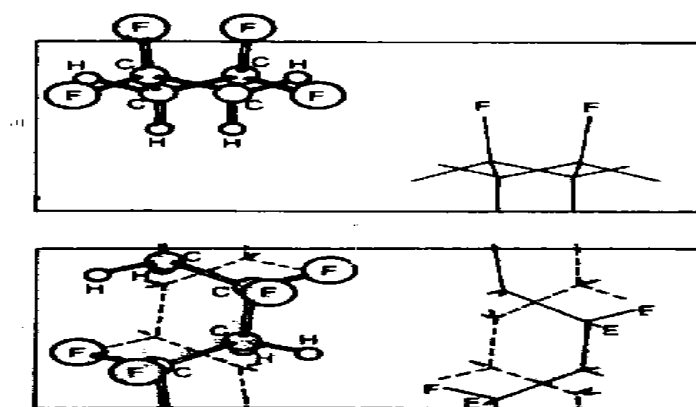


Figure I.9 : Maille cristalline de la phase IV [40]

I.7.5. La phase V :

La phase V s'obtient par l'application des traitements thermiques sur des films constitués de la phase III [40] (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).

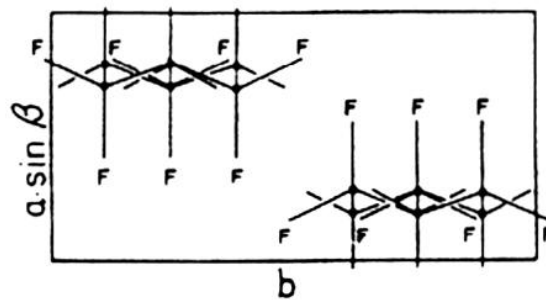


Figure I.10 : Phase antipolaire V [40].

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 [11,51], L'étirage à cette température n'altère pas la phase originale. Bien que par étude de diffraction des rayons X montre que la transition de la phase II vers la phase I la plus stable apparaît lorsque l'étirement s'effectuera pour une température égale 72 °C et à une vitesse plus lente [43].

Le schéma de la figure I.11 résume quelque transformation possible à partir des données de la littérature [29, 37, 40, 45, 46].

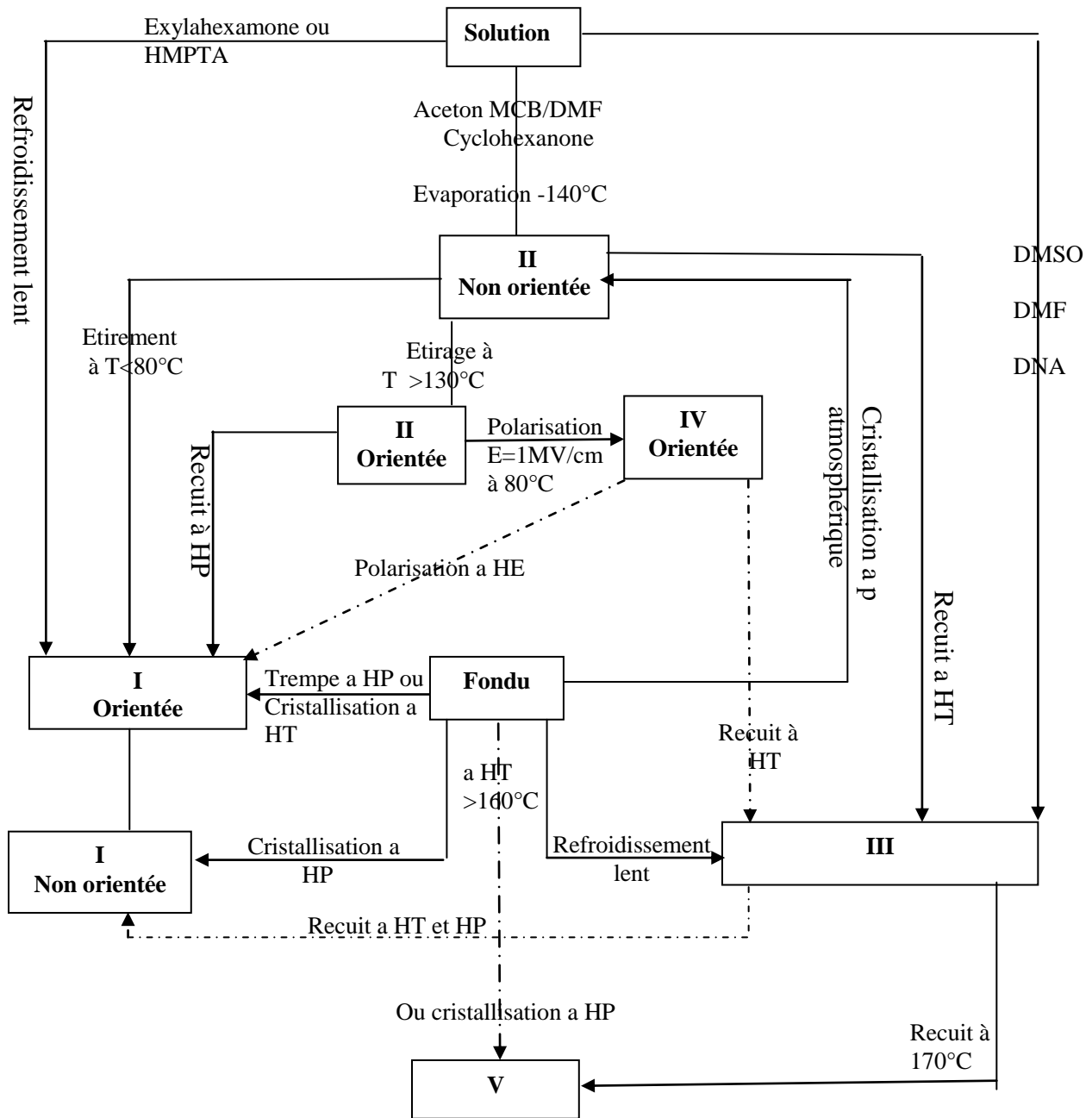


Figure I.11 : Relation entre les paramètres d'élaboration et les différentes phases cristallines du PVDF

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

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. (Le cas du PVDF ces défauts sont entre 3.5 et 6 % par mole [47]). Ces défauts jouent un rôle important sur la cristallisation du matériau et sur la stabilité conformationnelle.

En 1972, Fermer et al [48] 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)

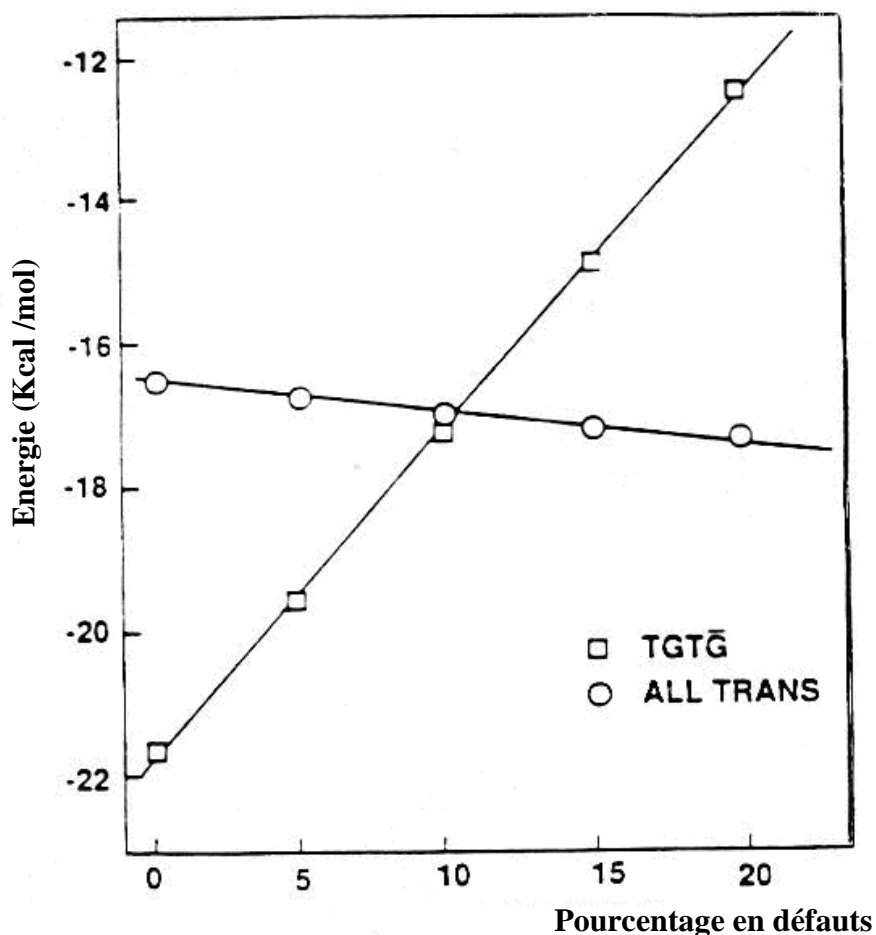


Figure I.12 : Energie potentielle en fonction de taux du défauts ttqq pour la conformation T-T et TG-TG' [48]

Lovinger et al [49] ont montré par étude de diffraction X aux grandes 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 (paraélectrique), qui se transforme ensuite en phase I (Figure I.13).

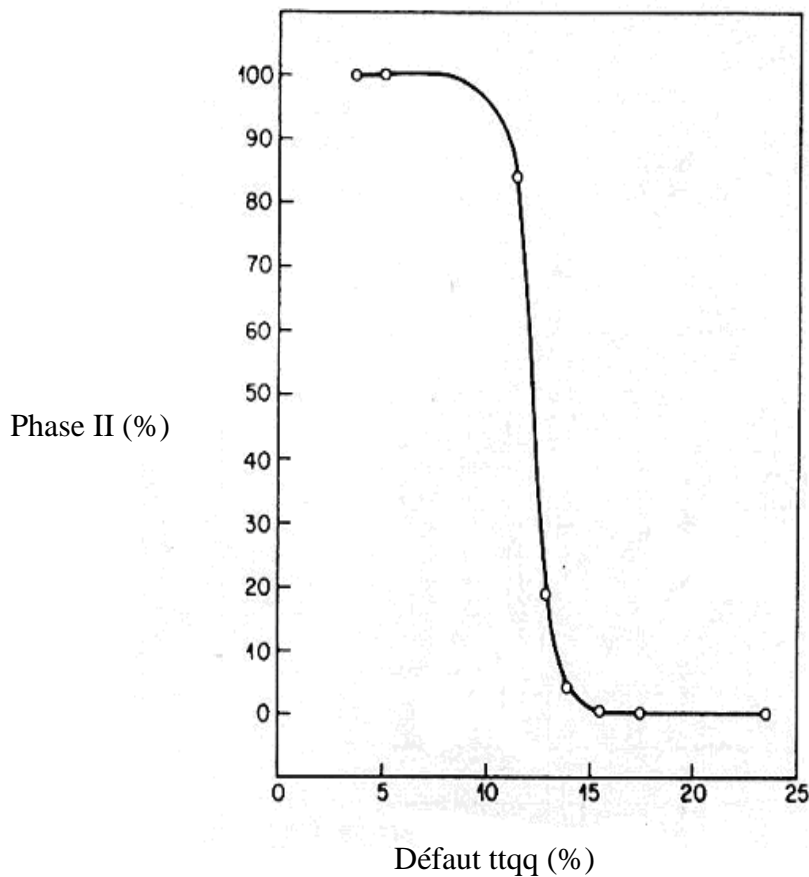


Figure I.13. Influence du pourcentage de défauts ttqq sur la phase cristalline du PVDF [49].

La distance intermoléculaire et la taille des cristallites augmentent avec le taux de défauts d'enchaînement, qui influe beaucoup sur la transition réversible de la phase paraélectrique vers la phase ferroélectrique durant le chauffage et le refroidissent. Par contre à un taux de défauts de 0.2% il n'y a aucune transformation de phase [49] ; des travaux effectués en 2003 montrent que les défauts empêchent l'épaississement des cristallites [50].

Takashi et al [52], ont proposée un défaut de bande « Kink » dans la phase cristalline qui est en relation avec les conditions thermomécanique (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 parallèle et antiparallèle

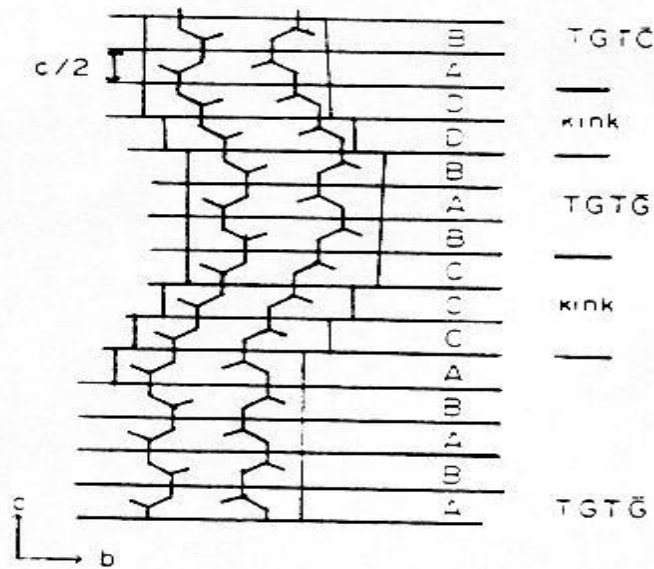


Figure I.14. Schéma de décrochement dans la phase II [51]

Takahshi et al [52] ont mise en évidence l'existence de Kinks dans la phase I (Figure I.15). Les Kinks dans la phase cristalline de PVDF peuvent être animés des mouvements locaux.

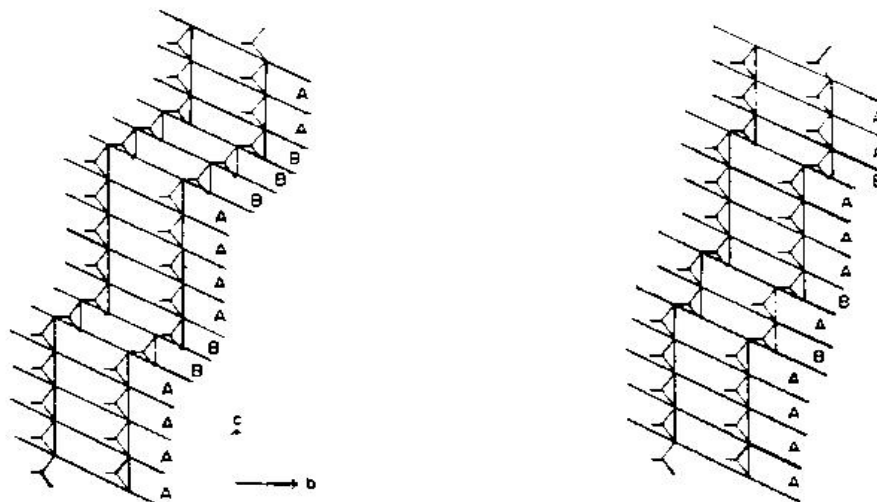


Figure I.15. Deux types de défauts de décrochement dans la phase I [52]

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 successives notre attention sur le glissement au sein des lamelles cristallines puis sur le déploiement des chaînes dans les zones amorphes interlamellaires

I.10.1 Déformation plastique dans les lamelles cristallines :

Les innombrables travaux de métallurgie physique [53] ont montrés 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 [54] ; on appelle « système de glissement facile » le système pour lequel le déclenchement du glissement se produit pour la plus faible cission 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 [55]).

Les études antérieures ont montré deux direction de glissement sont à envisager dans les cristaux polymères :

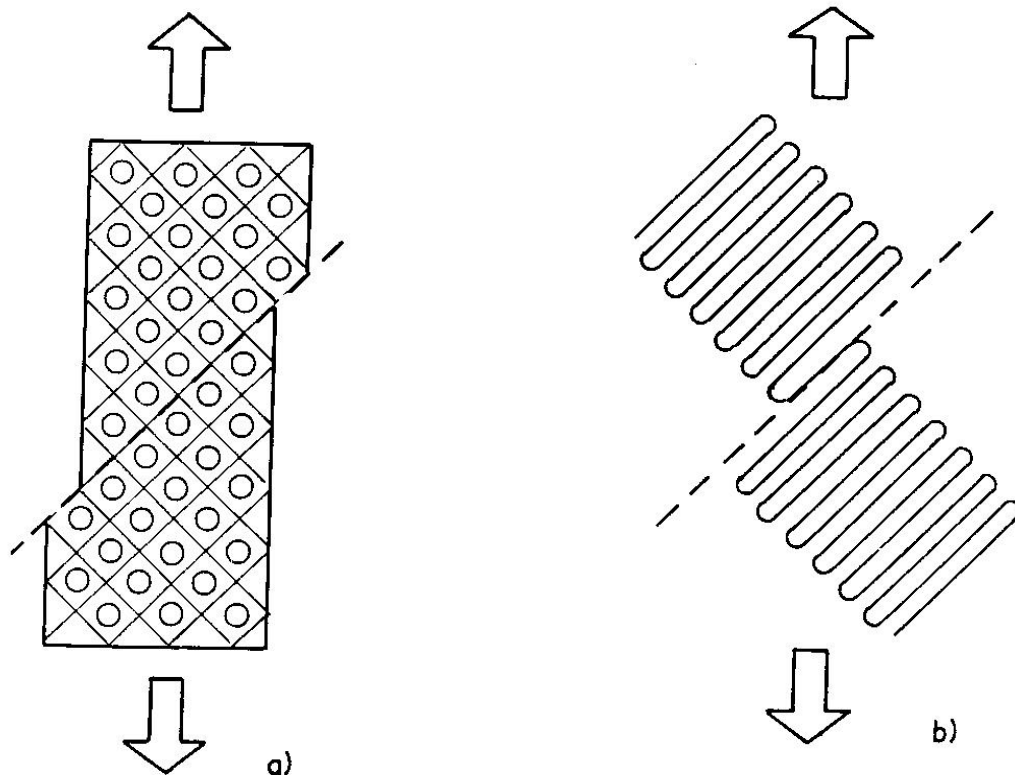


Figure I.16 : Glissement cristallographique
a) dans un cristal à petites molécules
b) dans un cristal moléculaire

- **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 de chaînes.

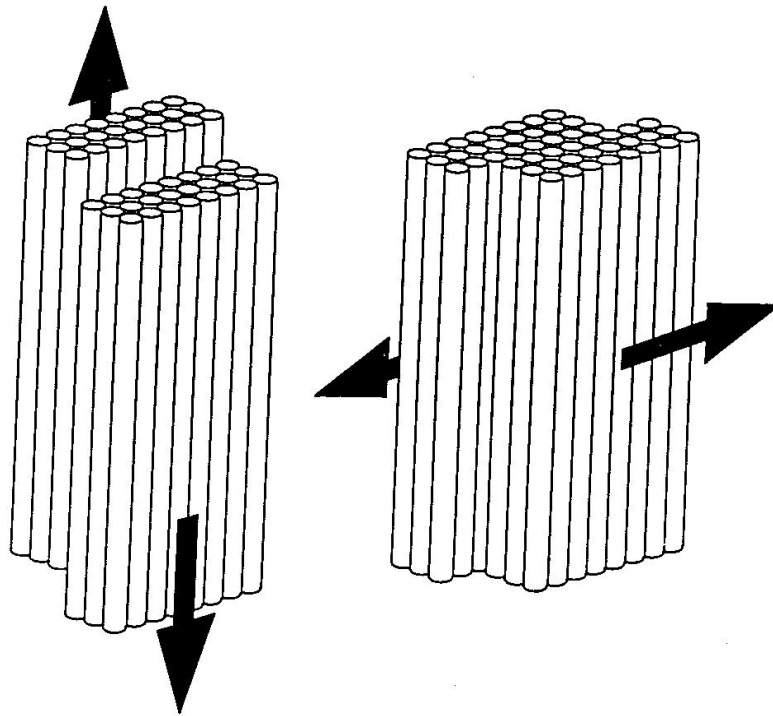


Figure I.17 : Glissement parallèlement et perpendiculairement aux chaînes polymères

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 [56, 57, 58, 59]. Ce modèle met en jeu deux mécanismes de déformation :

-le glissement interlamellaires et la séparation interlamellaires.

- **Glissement interlamellaire :**

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 [58], 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.

- **Séparations 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) [57]. 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 interlamellaires par comparaison à l'étendue des lamelles, selon la théorie de l'élasticité caoutchoutique confinée [60] (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 de glissement interlamellaire au début de la déformation, mais qu'elle augmenterait progressivement pour de plus grandes déformations [61]. Dans le cas où les lamelles cristallines ne sont pas plates mais torsadées (Figure I.19.a) Les auteurs [62] 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.

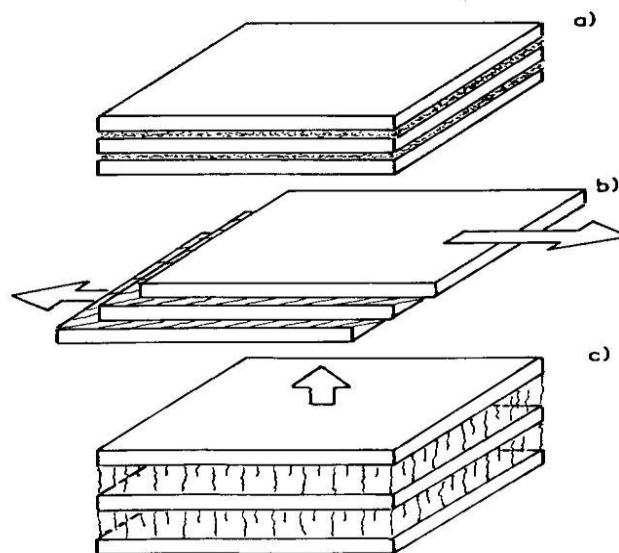


Figure I.18 Mécanismes de déformation de la phase amorphe dans les polymères semi-cristallins

- a) Etat non déformé
- b) Glissements interlamellaires
- c) Séparations interlamellaires

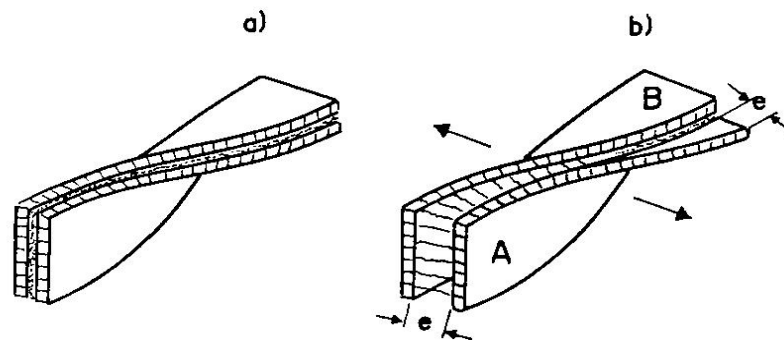


Figure I.19 : Modèle de lamelles cristallines torsadées

- a) Etat initial
 b) Déformation de la phase amorphe par séparation lamellaire (A) et par glissement lamellaire (B)

I.10.3. Transition et relaxation dans le PVDF :

Le PVDF présente un certain nombre de transition qui ont été étudiés par la calorimétrie (DSC) [65, 66] et des processus de relaxation qui ont été mises en évidence par plusieurs méthodes telles que : RMN [67], mesures pyroélectriques [65], courant thermo-stimulé (CTS) [65], dépolérisation thermo-stimulé (TSD) [68, 69], spectrométrie diélectrique [70, 71, 72 et 73] et mécanique [74, 75, 76 et 77].

- YANO [70], 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 le 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 [71] 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 [72] 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 [78] ont observé, pour un film extrudé, deux relaxations à la fréquence 1 KHz. La relaxation β , située 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 [73] ont observé trois relaxation 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). La relaxation δ et ε sont associées aux défauts cristallines de type Kink.
- En 1990 NABATA [74] 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 désordonnée.
- ABE et al [75] 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 au mouvement moléculaire à l'intérieur des cristaux.
- CECCORULLI et al [76] ont observé quatre relaxations à la fréquence 3 Hz : la relaxation γ (-100 °C) est due au mouvement moléculaire locale 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 au mouvement moléculaire dans la phase cristalline.

- NABATA [74] a observé quatre relaxations mécaniques à la fréquence 0.016 Hz pour un PVDF forme II. La relaxation α_{ml} (-13 °C) est attribuée au mouvement 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 préfusion des cristaux II.
- LOVINGER et al [79] 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).
- A.GASMI [77] a trouvé par 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 descente en température. L'origine de cette relaxation est bien établie. La relaxation β' , localisée entre (10 – 30°C), pose encore 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.
- El-MOHAJER et al [80], 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 faible situé autour -39 °C pour les deux échantillons, mais avec intensité de IM plus grande que celle de CM. Un pic de transition vitreuse haut qui varie considérablement avec les processus de transformation, ils ont trouvé que $T_{g_u} = 50$ °C pour CM et $T_{g_L} = 45$ °C pour les deux échantillons.
- Par la méthode (DMA), SENCADAS et al [81] en utilisant des films polaires et non polaires, ils ont trouvés deux relaxations à une fréquence 1 Hz pour les deux films, ils ont été analysé dans deux directions longitudinale et transversale : la relaxation β à -30 °C, qui 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 phase cristalline.

- Des études faites par MANO et al [82], deux phénomènes de relaxations ont été montrés sur des films PVDF de type I à une fréquence 1 Hz : la relaxation β située vers -35°C : qui est attribuée aux mouvements segmentaires coopératives dans la phase amorphe. La relaxation α 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 TgL et haute TgU) par dilatométrie et DSC qu'ils ont associé à deux types de phase amorphe [83,78] :
 - l'amorphe inter-sphérolitique caractérisé par une transition vitreuse basse TgL.
 - l'amorphe inter-lamellaire caractérisé par une transition vitreuse haut TgU.

- CHOI et al [78] ont trouvé par DSC TgL = -47°C et TgU = 17°C et un pic endothermique à 66°C qui l'ont appelé Tcd: Transition de désordre conformationnel.

- LATOUR et al [68] par la méthode de courant de dépolérisation 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 [68] 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 LATOUR et al 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 [69] 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 [65] : ont été utilisés les méthodes TSC, DSC et les mesures pyro-électrique, ils ont trouvé la relaxation β qui correspondrait à la transition vitreuse à -41 °C si la forme cristalline est de type II et -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_c , qui se manifeste sous forme d'un pic de faible intensité situé à 47-60°C, disparaît après le deuxième chauffage. Un vieillissement à l'ambiante pendant quelques heures fait réapparaître cette relaxation.

- CHAND et al [84], 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 charge 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.

I.11. Propriétés mécaniques des polymères :

I.11.1. Transition vitreuse et relaxation structurale :

a. Transition vitreuse :

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

Lorsque le matériau est à l'état liquide et qu'il est refroidi, son volume et son enthalpie diminuent jusqu'à une température de fusion T_f . c'est à cette température que deux processus différents peuvent se produire:

→ Le liquide cristallise.

→ Le liquide ne cristallise pas et il continue à se trouver dans l'état liquide en dessous de T_f

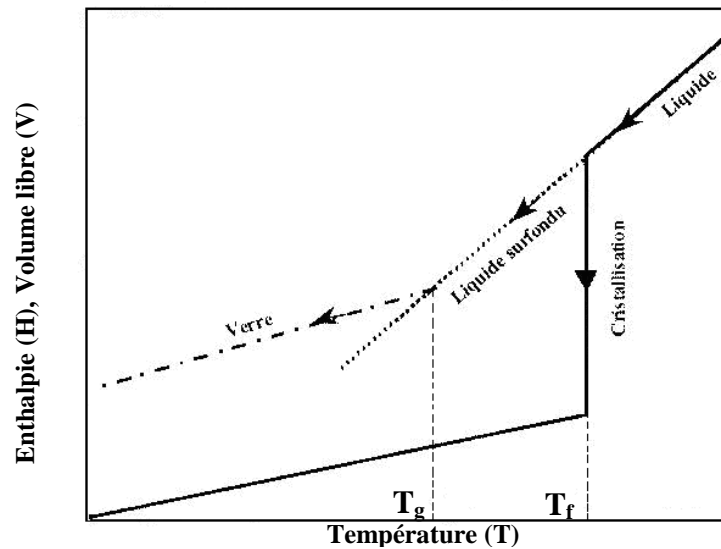


Figure I.20 : Comportement schématique de l'enthalpie (H) ou du volume libre (V) en fonction de la température (T), lors d'un refroidissement depuis l'état liquide [63]

C'est dans ce second cas que l'on dit que le liquide est un 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 du changement de 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 relaxation structurale affectent à leur tour les propriétés (comportement mécanique, thermique et diélectrique...). Les premières études relatives à ces phénomènes [64] concernent l'évolution des grandeurs thermodynamiques (volume spécifique, enthalpie) en fonction du temps. Lorsque le matériau vitreux se trouve à son état hors d'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).

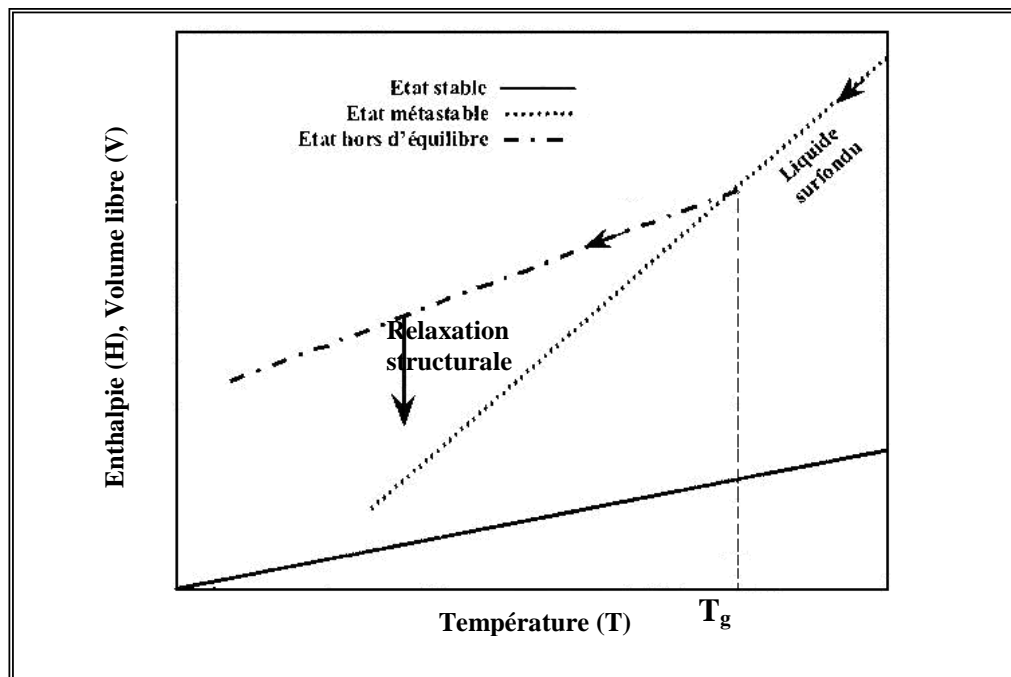


Figure I.21: Evolution de l'enthalpie (H) ou du volume libre (V) lors de la relaxation structurale du matériau amorphe [63]

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.

I.11.2. Comportement mécanique :

Lorsqu' on sollicite mécaniquement un polymère, la déformation qui résulte de la contrainte appliquée, présente une composante élastique instantanée, et une composante différée: les matériaux polymères ont en effet un comportement viscoélastique. Lorsque les contraintes appliquées sont faibles, le matériau à un comportement linéaire; dans ces conditions, le module mesuré par les différentes techniques est indépendant du niveau de contrainte appliquée. Lorsque les contraintes deviennent plus fortes, le comportement en déformation dépend de la contrainte appliquée et le comportement est non-linéaire. Notre approche de l'étude des propriétés physiques et mécaniques des matériaux polymères est la suivante: nous étudions le comportement mécanique des polymères aux petites déformations (caractérisation des différentes relaxations).

I.11.2.1. Propriétés mécaniques en déformations linéaires :

Deux types d'essais simples sont généralement utilisés pour caractériser les matériaux polymères soumis à des faibles déformations:

- ↪ On applique une sollicitation statique au matériau; on effectue ainsi un essai de fluage.
- ↪ On applique une sollicitation dynamique, on mesure le module complexe du matériau.

Avec ces deux techniques, on obtient Figure (I.22) des informations sur les processus de relaxation qui caractérisent la mobilité d'atomes et de groupes d'atomes. Pour des mesures à une fréquence proche du Hertz, on peut diviser ce schéma:

- ↪ Aux plus basses températures, le polymère se trouve à l'état vitreux et hors équilibre thermodynamique. Dans cette zone, le module est élevé et $\tan \delta$ met en évidence une ou plusieurs relaxations secondaires.
- ↪ Lorsque la température continue à augmenter, on constate une chute rapide du module sur plusieurs décades. Est en même temps, $\tan \delta$ passe par un maximum. Pour des sollicitations proches du Hertz, la température de

l'évolution de la mobilité moléculaire du réseau est très proche du passage de la température de transition vitreuse.

- ↪ Après le passage de la relaxation principale, le module qui a fortement chuté, reste quasiment constant: le matériau présente un comportement caoutchoutique.
- ↪ Dans le cas des thermoplastiques non réticulés, lorsque la température continue à augmenter, le polymère s'écoule, ce qui se traduit par une chute du module caoutchoutique; cet écoulement est dû au désenchevêtrement des chaînes.

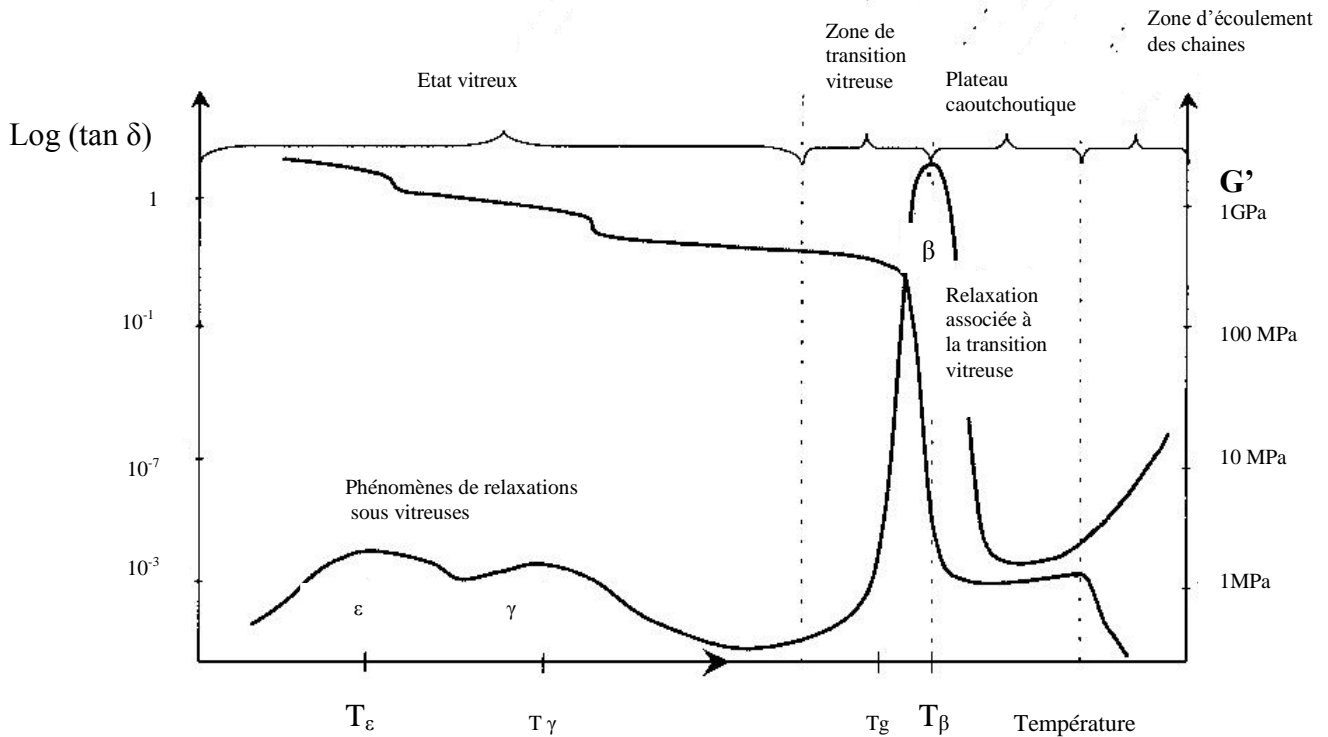


Figure (I.22): Représentation schématique de l'évolution de $\tan \delta$ et G' d'un Polymère non réticulé pour une sollicitation à fréquence constante (1Hz) et lors d'une montée en température [63]

I.11.3.1.a. Relaxation principale β :

La relaxation β 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.23). Cette détermination du temps τ_β repose sur l'hypothèse que $2\pi f\tau_\beta = 1$ 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.

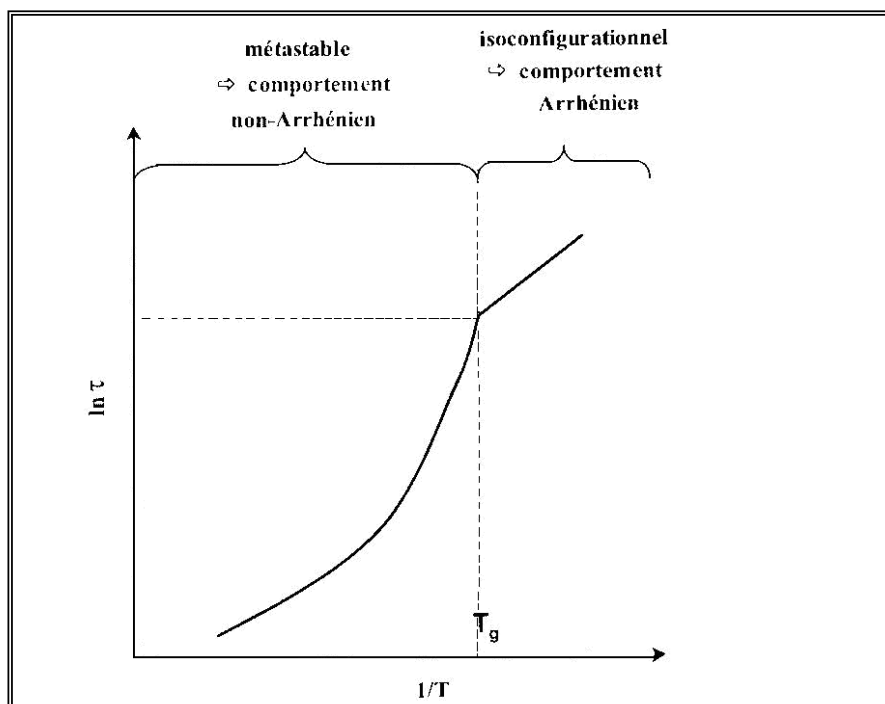


Figure (I.23) : Temps de relaxation tracé en fonction de la température, au voisinage de T_g

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 de 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.

I.11.3.1.b. Relaxation secondaire ou sous vitreuse (ϵ, 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 secondaire la plus élémentaire (que l'on appelle ici γ) et qui est décrite habituellement par une loi d'Arrhénius

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{-E_a}{RT}$$

Où τ : est le temps de relaxation.

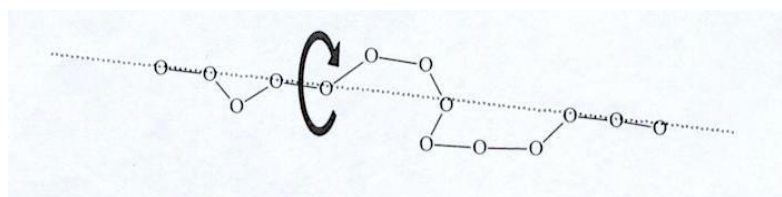
τ_0 : est le facteur préexponentiel.

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

E_a : l'énergie d'activation.

Pour schématiser, Lionel VIGNOUD [63] invoque en générale trois types de mouvements (figure I.24) :

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



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



Groupe latérale

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

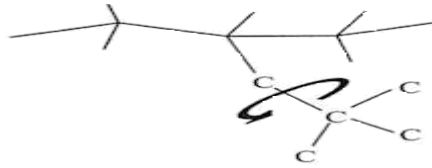


Figure (I.24) : Mouvements moléculaires des chaînes

Ces relaxations secondaires peuvent être plus complexes, et font intervenir à la fois des mouvements intrachânes (A et B) et des mouvements interchânes.

II. La piézo-électricité :

II.1.Introduction :

Certains matériaux se polarisent lorsqu'ils sont soumis à des contraintes mécaniques. Ce phénomène a été observé expérimentalement, pour la première fois par Jaques et Pierre Curie en 1880. En effet, ces derniers découvrirent que certains cristaux développaient des charges négatives et positives sur certaines portions de leurs surfaces lorsqu'ils étaient comprimés dans des directions particulières. Ces charges étaient proportionnelles à la pression exercée et disparaissent lorsque la pression cesse d'être exercée. Avant la fin de l'année 1881, les frères Curie vérifièrent et affirmèrent l'existence de l'effet inverse, c'est-à-dire, que ces mêmes cristaux, lorsque soumis à l'action d'un champ électrique, se déforment. Le phénomène ainsi décrit porte le nom de "**piézoélectricité**".

La piézoélectricité se rapproche beaucoup de l'électrostriction. L'électrostriction est un phénomène selon lequel tous les cristaux se déforment lorsqu'ils sont soumis à un champ électrique. Inversement, une modification mécanique des dimensions d'un cristal, par application de contraintes, pourra faire apparaître des moments dipolaires : mais ce phénomène n'existe que pour quelques cristaux tels que la somme des moments qui apparaissent ne soit pas nulle. C'est dans ce cas qu'on parle de piézoélectricité. Tandis que l'électrostriction n'est pas réversible, la piézoélectricité est caractérisée par une réciprocité de **l'effet direct** (application d'une déformation mécanique par application d'un champ électrique) et **l'effet inverse** (apparition d'une polarisation par application de contraintes mécaniques) [85] (figure II.1).

II.2.Principes de la piézoélectricité :

On peut définir la piézoélectricité comme la propriété que possèdent certains matériaux à se polariser sous l'effet de contraintes mécaniques et à se déformer sous l'effet d'un champ électrique [85]. Si une compression est appliquée à la place d'une traction, le signe de la polarité est inversé. De même, si les polarités du champ électrique appliqué changent de signe, le signe de la contrainte développée s'inverse aussi.

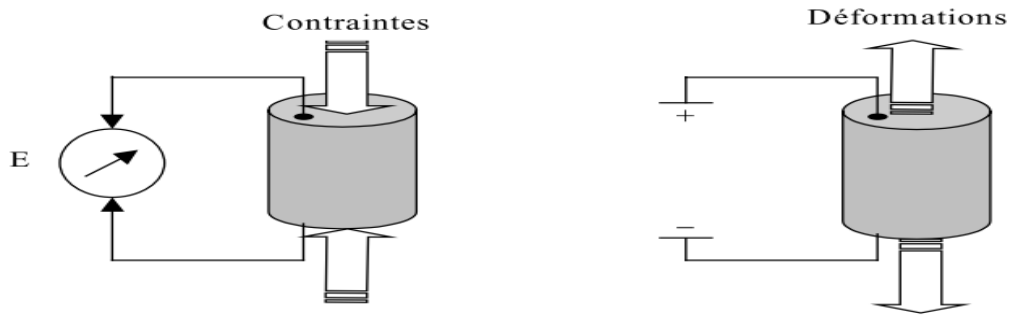


Figure II.1 : Effets piézoélectriques direct et indirect.

Seuls les matériaux non conducteurs peuvent être piézoélectriques [85]. La piézoélectricité résulte de la création de dipôles internes au sein de chaque maille du cristalline.

Pour qu'il y ait apparition ou non de ces dipôles internes, les propriétés symétriques des cristaux sont fondamentales. En effet, tout cristal possédant un et un seul centre de symétrie ne peut être piézoélectrique (Figure II.2).

En l'absence de centre de symétrie ou en présence de plusieurs, la redistribution des charges internes de chaque maille due aux contraintes mécaniques externes peut aboutir à une polarisation. La polarisation se fait selon un axe privilégié qu'on appelle «axe polaire».

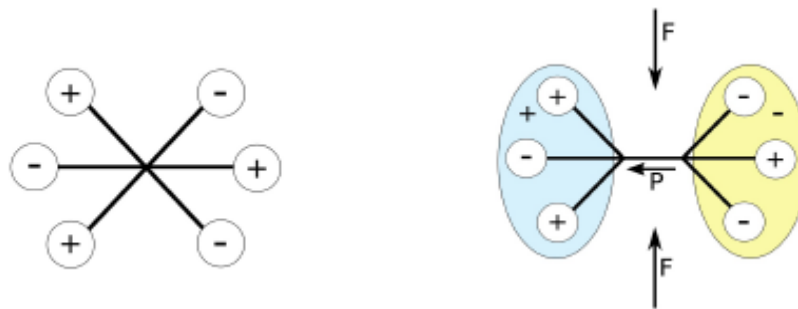


Figure II.2 : Corps non centrosymétrique.

II.3. Définition générale de l'effet piézo-électrique :

II.3.1. Définition :

Sous une contrainte, certains cristaux sont le siège d'un moment électrique dont l'intensité est proportionnelle à la contrainte appliquée. C'est l'effet piézo-électrique direct.

Si une tension uni axiale σ est appliquée selon l'un des axes binaires à un cristal de quatrax (classe 32) par exemple, l'intensité du moment électrique par unité de volume (ou charge de polarisation par unité d'aire) est :

$$P = d\sigma \quad (1.2)$$

d : Une constante appelée module piézo-électrique.

On sait qu'un état de contrainte est en général représenté par un tenseur de rang deux ; à neuf composantes, alors que la polarisation d'un cristal, qui est un vecteur possède trois composantes ; or, si une contrainte σ_{ij} s'exerce sur un cristal piézo-électrique, chaque composante de la polarisation p_i est liée linéairement à toutes les composantes de σ_{ij} [86].

La relation générale entre P_i et σ_{ij} est donc :

$$P_i = d_{ijk} \sigma_{jk} \quad (i, j, k=1, 2, 3) \quad (1.3)$$

Où

d_{ijk} : les modules piézo-électriques, avec i, j, k caractérisent les trois directions principales du cristal.

II.3.2. Réduction du nombre de modules indépendants notation matricielle :

Un tenseur quelconque de rang trois possède 27 composantes indépendantes sous formes développées, ces composantes forment un ensemble à trois dimensions ayant la forme d'un cube.

Si le premier indice des d_{ijk} désigne la couche dans laquelle se trouve ces composantes particulières, le second indique la ligne et troisième la colonne ; les trois couches de coefficients sont présentées dans le tableau A :

Le tableau [A]

1 ^{ère} couche i=1	2 ^{ème} couche i=2	3 ^{ème} couche i=3
d_{111} d_{112} d_{113}	d_{211} d_{212} d_{213}	d_{311} d_{312} d_{313}
(d_{121}) d_{122} d_{123}	(d_{221}) d_{222} d_{223}	(d_{321}) d_{322} d_{323}
(d_{131}) (d_{132}) d_{133}	(d_{231}) (d_{232}) d_{233}	(d_{331}) (d_{332}) d_{333}

d_{ijk} est symétrique en j et en k ; les coefficients entre parenthèses ne sont pas indépendants, il reste 18 coefficients d_{ijk} indépendants ce qui permet l'utilisation de la notation matricielle. Avec de nouveaux symboles, le tableau [A] ci dessous devient :

$$\begin{matrix}
 d_{11} & \frac{1}{2}d_{16} & \frac{1}{2}d_{15} & d_{21} & \frac{1}{2}d_{26} & \frac{1}{2}d_{25} & d_{31} & \frac{1}{2}d_{36} & \frac{1}{2}d_{35} \\
 & d_{12} & \frac{1}{2}d_{14} & & d_{22} & \frac{1}{2}d_{24} & & d_{32} & \frac{1}{2}d_{34} \\
 & & d_{13} & & & d_{23} & & & d_{33}
 \end{matrix} \tag{B}$$

Notation tensorielle	11	22	33	23,32	31,13	12,21
Notation matricielle	1	2	3	4	5	6

De même pour la matrice de contrainte :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \longrightarrow \begin{pmatrix} \sigma_1 & \sigma_6 & \sigma_5 \\ \sigma_6 & \sigma_2 & \sigma_4 \\ \sigma_5 & \sigma_4 & \sigma_3 \end{pmatrix} \tag{C}$$

Après cette réduction la relation (1.3) devient :

$$P_i = d_{ij} \sigma_j \quad (i=1, 2, 3 \quad j=1, 2, 3, 4, 5, 6) \tag{1.4}$$

Le tableau développé des d_{ij} s'écrit :

d_{11}	d_{12}	d_{13}	d_{14}	d_{15}	d_{16}
d_{21}	d_{22}	d_{23}	d_{24}	d_{25}	d_{26}
d_{31}	d_{32}	d_{33}	d_{34}	d_{35}	d_{36}

II.3.3. Effet piézo-électrique inverse :

La forme d'un cristal piézo-électrique est légèrement modifiée par l'application d'un champ électrique c'est l'effet piézo-électrique inverse [87]. Il existe une relation linéaire entre les composantes du vecteur d_{ij} , l'intensité du champ électrique dans le cristal et les composantes du tenseur des déformations ε_{ij} qui caractérise les modifications de forme du cristal. Bien plus, les coefficients liant le champ et la déformation dans l'effet inverse, sont les même que ceux qui lient la contrainte à la polarisation.

La relation générale entre ε_{ik} et E_i est :

$$\varepsilon_{jk} = d_{ijk} E_i \quad (1.5)$$

II.4. Définition des constantes piézo-électriques :

Pour définir les constantes piézo-électriques pour un système homogène, on choisit le déplacement diélectrique D et le champ électrique E_i comme variables diélectriques ; la contrainte T_j et la déformation S_j comme variables élastiques. Ces variables expriment les faibles déformations de l'état d'équilibre. Ainsi les équations électromécaniques des substances piézo-électriques peuvent en combinant ces variables [88,89] :

$$D_i = \varepsilon_{ik}^T E_k + 4\Pi d_{il} T_e$$

$$S_j = d_{jk} E_k + S_{il} T_e$$

$$D_i = \varepsilon_{ik}^S E_k + 4\Pi e_{il} S_e$$

$$T_j = -e_{jk} E_k + C_{jl}^E S_l$$

$$E_i = \beta_{ik}^T D_k - g_{il}^D T_l$$

$$S_j = \frac{1}{4\Pi} g_{jk} D_k + S_{jl}^D T_l$$

$$E_i = \beta_{ik}^S D_k - h_{il} T_l$$

$$T_j = -\frac{1}{4\Pi} h_{jk} D_k + C_{jl}^D S_l$$

Où :

$i, k = 1, 2, 3$ et $j, l = 1, 2, 3, 4, 5, 6$.

ε_{ik} : Constante diélectrique.

β_{ik} : l'inverse de contrainte diélectrique.

S_{jl} : Constante élastique.

C_{jl} : Module élastique.

Les lettres S et T se rapportent aux conditions mécaniques aux limites respectivement fixes et libres. Les lettres D et E désignent les conditions électriques aux limites respectivement en court circuit et en circuit ouvert. Les constantes piézo-électriques, d_{ij} , e_{ij} , g_{ij} , h_{ij} sont définies comme suit :

$$d_{ij} = \frac{1}{4\Pi} \left(\frac{D_i}{T_j} \right)_E = \left(\frac{S_j}{E_j} \right)_T$$

$$e_{ij} = \frac{1}{4\Pi} \left(\frac{D_i}{S_j} \right)_E = - \left(\frac{T_j}{E_i} \right)_S$$

$$g_{ij} = - \left(\frac{E_i}{T_j} \right)_D = 4\Pi \left(\frac{S_j}{D_i} \right)_T$$

$$h_{ij} = - \left(\frac{E_i}{T_j} \right)_D = -4\Pi \left(\frac{T_j}{D_i} \right)_S$$

Ou : $i=1, 2, 3$ et $j=1, 2, 3, 4, 5, 6$.

d_{ij} : constante piézo-électrique à déformation constante (module piézo-électrique).

e_{ij} : constante piézo-électrique à contrainte constante (constante piézo-électrique).

g_{ij} : constante piézo-électrique de la pression (contrainte dans les cristaux non chargés à la pression donnée)

h_{ij} : constante piézo-électrique de la déformation (contrainte sans la charge à la déformation donnée).

Les deux premières relations expriment l'effet piézo-électrique direct et les deux dernières l'effet piézo-électrique inverse.

Ces constantes sont reliées entre elles par :

$$\frac{d_{ij}}{e_{ij}} = S_{ii}^E \quad \frac{g_{ij}}{h_{il}} = S_{jl}^D$$

$$\frac{d_{ij}}{g_{hf}} = \frac{\varepsilon_{ih}^T}{4} \quad \frac{e_{ij}}{h_{kl}} = \frac{\varepsilon_{ik}^S}{4\Pi}$$

- Facteur de couplage électromécanique des matériaux piézo-électrique.

Lorsque ces matériaux sont exposés à un champ électrique E, ils possèdent, dans le cas du volume considéré (à l'état fixé) une énergie W^S . A l'état libre ils ont besoin d'une énergie supplémentaire, donc l'énergie totale W^T . $W_m = W^T - W^S$ Peut être considérée comme l'énergie mécanique accumulée par déformation. Le rapport de cette énergie W_m à l'énergie totale.

W^T est appelé le carré du facteur de couplage électromécanique.

$$K^2 = \frac{W_m}{W^T} = \frac{W^T - W^S}{W^T} = 1 - \frac{W^S}{W^T}$$

Les valeurs des énergies pour un corps piézo-électrique sont :

$$W^S = \frac{E_j^2 \varepsilon_{jj}^S}{2} \quad W^T = \frac{E_j^2 \varepsilon_{jj}^T}{2}$$

$$\text{D'où :} \quad K^2 = 1 - \frac{\varepsilon_{jj}^S}{\varepsilon_{jj}^T} \quad \text{et} \quad 1 - K^2 = \frac{\varepsilon^S}{\varepsilon^T} = \frac{S^E}{S^D}$$

II.5. Propriétés mécaniques (élastique) :

Si la charge est relâchée, la déformation est totalement recouvrable en quelques instants.

L'expérience montre que l'on peut poser des relations linéaires entre les composantes du champ des contraintes et celles de la déformation, quand la contrainte appliquée est suffisamment petite pour que la déformation le soit également.

On donnera successivement les expériences de ces relations en notation tensorielle et en notation matricielles.

II.5.1. Notation tensorielle :

La loi de Hook sous forme généralisée s'écrit :

$$\epsilon_{ij} = \sum_{kl} S_{ijkl} \sigma_{kl} \quad (k, l=1, 2, 3) \quad (1.6)$$

Les paramètres S_{ijkl} sont appelés coefficients d'élasticité, les 81 coefficients forment un tenseur de rang 4. Les contraintes élastiques ont les dimensions de l'inverse d'une pression.

Réciproquement :

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \epsilon_{kl} \quad (k, l=1, 2, 3) \quad (1.7)$$

Les paramètres C_{ijkl} sont appelés coefficients de rigidité. Les 81 composantes forment un tenseur de rang 4. Les constantes de rigidité ont la dimension d'une pression.

Le changement du système d'axes de références s'effectue suivant des relations du type :

$$C'_{ijkl} = \sum_{mnpq} a_{im} a_{jn} a_{kp} a_{lq} C_{mnpq} \quad (1.8)$$

Les valeurs des composantes de la contrainte et celles de la déformation étant symétrique par rapport aux deux indices $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ et $\epsilon_{ij} = \epsilon_{ji}$ [90] en trouve que les 81 coefficients C ou (S) ne prennent en réalité que 36 valeurs distinctes. En outre l'application du premier principe de la thermodynamique à l'expression de l'énergie stockée ramène à 21 le nombre des valeurs indépendantes. Si le réseau cristallin demeure inchangé au cours de l'opération de symétrie, il en sera de même du teneur des constantes élastiques (ou rigidité) ; cette considération peut encore réduire le nombre des valeurs distinctes.

II. 5. 2. Notation matricielle :

Comme les deux premiers et les deux derniers indices des S_{ijkl} et C_{ijkl} sont symétriques, on utilise la contraction suivante du système des indices :

Notation tensorielle	11	22	33	23,32	31,13	12,21
Notation matricielle	1	2	3	4	5	6

On trouve les relations suivantes entre les valeurs des constantes élastiques et de rigidités en notations tensorielle et matricielle.

$$C_{ijkl} = C_{mn} \quad m \text{ et } n$$

$$S_{jkl} = S_{mn} \quad \text{Si } m \text{ et } n = 1, 2, 3.$$

$$2S_{ijkl} = S_{mn} \quad \text{Si } m=1, 2, 3 \text{ ou l'inverse } n=4, 5, 6.$$

$$4S_{ijkl} = S_{mn} \quad \text{Si } m \text{ et } n = 4, 5, 6.$$

Prenons maintenant l'équation (1.6) et développons-la en ε_{11} et ε_{23} :

$$\varepsilon_{11} = S_{1111}\sigma_{11} + S_{1112}\sigma_{12} + S_{1113}\sigma_{13} + S_{1121}\sigma_{21} + S_{1122}\sigma_{22} + S_{1123}\sigma_{13} + S_{1131}\sigma_{31} + S_{1132}\sigma_{32} + S_{1133}\sigma_{33} \quad (1.9)$$

$$\varepsilon_{23} = S_{2311}\sigma_{11} + S_{2312}\sigma_{12} + S_{2313}\sigma_{13} + S_{2321}\sigma_{21} + S_{2322}\sigma_{22} + S_{2323}\sigma_{23} + S_{2331}\sigma_{31} + S_{2332}\sigma_{32} + S_{2333}\sigma_{33}$$

En notation matricielle : ces deux équations deviennent :

$$\varepsilon_1 = S_{11}\sigma_1 + \frac{1}{2}S_{12}\sigma_6 + \frac{1}{2}S_{15}\sigma_5 + \frac{1}{2}S_{16}\sigma_6 + \frac{1}{2}S_{12}\sigma_2 + \frac{1}{2}S_{14}\sigma_4 + \frac{1}{2}S_{15}\sigma_5 + \frac{1}{2}S_{14}\sigma_4 + S_{13}\sigma_3 \quad (1.10)$$

$$\frac{1}{2}\varepsilon_4 = \frac{1}{2}S_{41}\sigma_1 + \frac{1}{4}S_{46}\sigma_6 + \frac{1}{4}S_{45}\sigma_5 + \frac{1}{4}S_{46}\sigma_6 + \frac{1}{2}S_{42}\sigma_2 + \frac{1}{4}S_{44}\sigma_4 + \frac{1}{4}S_{45}\sigma_5 + \frac{1}{4}S_{44}\sigma_4 + \frac{1}{2}S_{43}\sigma_3$$

En général, l'équation (1.6) prend donc la forme abrégée.

$$\varepsilon_i = S_{ij}\sigma_j \quad (i, j=1, 2, 3, 4, 5, 6) \quad (1.11)$$

L'introduction des facteurs 2 et 4 dans les définitions des S_{ij} a pour but d'éviter des facteurs 2 et 4 dans l'équation (1.10), ce qui permet d'écrire ces équations sous forme condensée.

et
$$\sigma_i = C_{ij}\varepsilon_j \quad (i, j=1, 2, 3, 4, 5, 6) \quad (1.12)$$

La forme de la matrice qui correspond à un corps totalement isotrope est donc :

$$\begin{array}{cccccc} S_{11} & S_{12} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{12} & S_{11} & 2(S_{11} - S_{12}) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2(S_{11} - S_{12}) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2(S_{11} - S_{12}) \end{array}$$

D'après les relations (contrainte -déformation) pour les corps isotropes, on déduit le module de Young E , le module de rigidité G et le coefficient de poisson ν :

$$E = \frac{I}{S_{11}}$$

$$\nu = \frac{-S_{12}}{S_{11}}$$

$$G = \frac{1}{2(S_{11} - S_{12})}$$

II.6. Piézo-électricité dans le matériau PVDF :

II.6.1. Introduction :

Le polyfluorure vinylidène (PVDF ou PVF2) est un polymère résistant et chimiquement inerte, doté d'une faible constante diélectrique. La découverte de la piézo-électricité dans le PVDF par Kawai, en 1969, a redonné un nouvel élan aux chercheurs sur ce matériau. Ses caractéristiques inhérentes (malléabilité, faible impédance acoustique, performance acoustique dans une large bande et disponibilité en feuilles de grandes dimensions) favorisent l'utilisation du PVDF dans diverses applications de transducteurs (hydrophones, microphones, capteurs d'ondes de choc, interrupteurs, capteurs de pression, sondes ultrasonores pour échographie, capteurs pour contrôles non destructifs, micro acoustique...).

Le PVDF doit être étiré et polarisé pour être piézo-électrique. Cette caractéristique limite la fabrication de transducteurs à base de PVDF, qui sont disponibles seulement en films très minces. Plus 1978 sont apparus les copolymères de fluorure de vinylidène et de trifluoroéthylène, notés P(VF₂-VF₃) ou P(VDF-TrFE) [91, 92]. Ces copolymères ont suscité l'intérêt de la communauté scientifique non seulement par la présence d'une transition de Curie (température au-dessus de laquelle le matériau perd ses propriétés piézo-électriques) qui confirme la ferroélectricité de ces matériaux, mais aussi pour leur principale différence avec le PVDF : ils cristallisent directement, à partir de l'état fondu et dans une large gamme de composition, dans une phase polaire (phase I) analogue à la phase ferroélectrique du PVDF.

Le PVDF fut synthétisé pour la première fois en 1901 par Swarts. Il est constitué principalement de chaînes linéaires de formule (CH₂-CF₂)_n, obtenues par polymérisation

radicalaire du monomère $\text{CH}_2=\text{CF}_2$, le difluoroéthylène (ou fluorure de vinylidène). Lorsque le processus de polarisation ou «**poling**» est réalisé correctement, une orientation permanente des dipôles est obtenue comme le montre le principe de la figure (II.3).

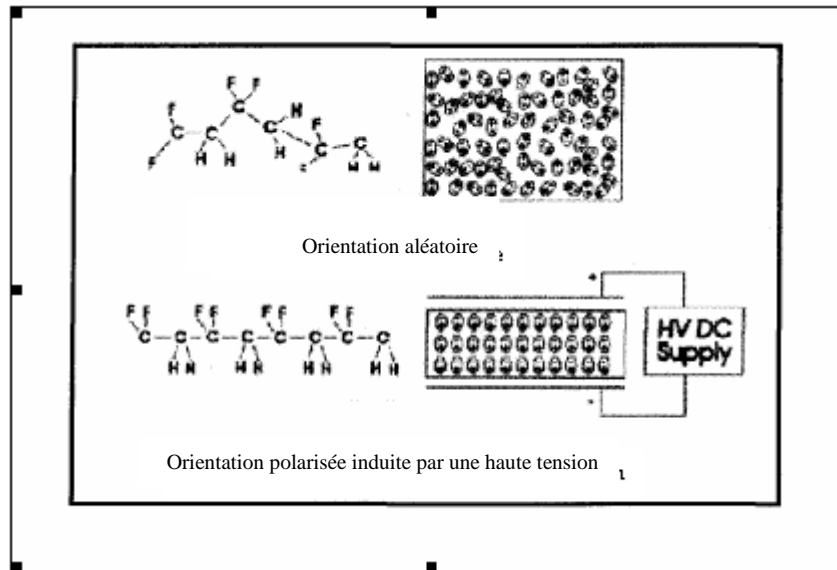


Figure II. 3 : Polarisation d'un film PVDF.

II.6.2. Polarisation :

A l'échelle cristalline, la plus petite particule ayant les propriétés piézo-électriques est appelée maille. La piézoélectricité se manifeste par une polarisation de cette maille. A l'échelle de celle-ci, la polarisation résulte de la création de dipôles internes des charges électriques générées par les déformations de la maille sous l'action de contraintes.

Les céramiques polycristallines sont formées de grains et de joints de liaison. Chaque grain est divisé en domaines dont les dipôles sont orientés aléatoirement les domaines s'orientent parallèlement à ce champ et conservent cette direction par la suite même en l'absence de champ figure (II.4). Le cristal est alors polarisé. Cette classe de cristaux est dite ferroélectrique.

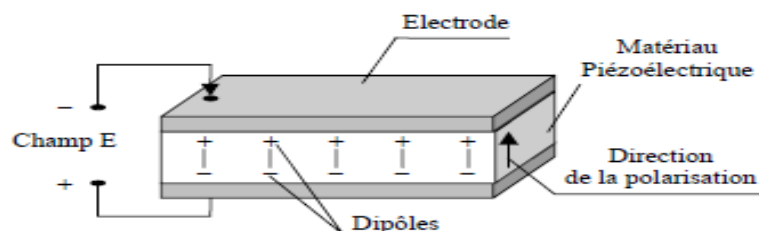


Figure II.4 : La polarisation des polymères piézo-électriques.

La polarisation n'est stable que dans un domaine de température donné. Au delà de la température de CURIE, il se produit une transition de phase et le matériau passe de l'état ferroélectrique à l'état para électrique. Il perd alors ses propriétés piézo-électriques.

II.6.3. Origine de la piézo-électrique dans le PVDF :

Les origines physiques des propriétés piézo-électriques (et pyroélectriques) de ce Matériau sont restées longtemps controversées. De nombreux modèles ont été avancés afin d'expliquer ces propriétés [92, 93, 94, 98].

Le modèle couramment admis est celui de cristallites ferroélectriques noyées dans une matrice amorphe. Il apparaît que l'activité piézo-électrique (et pyroélectrique) de ces matériaux provient à la fois:

- Des variations de leurs dimensions géométriques (effet de Poisson) dues à la contrainte ou à la température ;
- Des variations de la polarisation des cristallites dues à la contrainte ou à la température (effets intrinsèques);
- Des variations de permittivité (effets d'électrostriction) dues à la déformation.

II.6.4. Caractéristiques physiques du PVDF :

Le tableau (II.1) présente les propriétés électromécaniques du PVDF et ses copolymères P(VF2-VF3), comparées à celles d'une céramique PZT. Les valeurs présentées dans ce tableau sont obtenues pour des fréquences allant de 10 Hz à 50 MHz à température ambiante. Les propriétés électriques, mécaniques et piézo-électriques des polymères piézo-électriques dépendent fortement des conditions de fabrication [91, 95, 92].

Les PVDF sont des matériaux souples à faible densité, à faible vitesse du son et présentent un amortissement mécanique relativement important à haute fréquence. Ces matériaux sont bien adaptés pour l'émission comme pour la réception d'ondes acoustiques dans les milieux sous-marins, vivants ou encore à travers d'autres polymères.

Tableau II.1 : Principales propriétés du PVDF, de son copolymère P(VF2-VF3), comparées à celles de la céramique PZT-4 [96].

Propriétés	PVDF	P(VF2-VF3)	PZT-4
Masse volumique ρ (Kg.m ⁻³).10 ³	1,78	1,88	7,5
Vitesse du son en épaisseur c (m.s ⁻¹)	2200	2400	4630
Impédance acoustique Z (Kg.m ⁻² .s ⁻¹).10 ⁶	3,9	4,51	34,4
Constante élastique C_{33}^D (N.m ⁻²).10 ⁹	9,1	11,3	159
Constantes piézo-électriques			
e_{33} (C.m ⁻²)	-0,14	-0,22	15,1
d_{33} (C.N ⁻¹).10 ⁻¹²	-30	-32	140
h_{33} (V.m ⁻¹).10 ⁹	-2,6	-4,7	2,7
Facteur de couplage électromécanique k_t	0,2	0,3	0,51
Permittivité relative ζ_r	6,2	5,3	635
Tangente des pertes diélectriques $\tan \delta_e$	0,25	0,14	0,02
Tangente des pertes mécaniques $\tan \delta_m$	0,10	0,04	0,004
Champ coercitif (V.μm ⁻¹)	45	36	0,7

Du tableau II .1, nous pouvons déduire que :

- Le facteur de couplage électromécanique K_t est de 0,2 à 0,3, une valeur bien plus faible que celle des céramiques (PZT).
- Les champs électriques maximaux applicables aux polymères PVDF sont supérieurs à ceux que supportent les céramiques, du fait que les champs coercitifs sont plus élevés dans ces polymères [97]. Cela implique donc qu'on peut appliquer une énergie électrique supérieure sur le PVDF et ainsi obtenir une énergie mécanique du même ordre de grandeur que celle d'une céramique PZT.
- La constante diélectrique des polymères PVDF est plus faible que celle des céramiques, et le coefficient de pertes diélectriques est plus élevé. Les coefficients piézo-électriques de charge des céramiques sont plus élevés que ceux des polymères à base de PVDF. Les coefficients de tension sont plus élevés que ceux des céramiques.
- Les caractéristiques de ces polymères (C_{33} , ζ_{33} , $\tan \delta_m$, $\tan \delta_e$) sont dépendantes de la température et de la fréquence.

II.6.5. Les avantages et les inconvénients des PVDF :

Les avantages des films piézo-électriques PVDF peuvent être regroupés comme suit:

- Les films PVDF sont caractérisés par leur bonne flexibilité, leur légèreté et leur coût abordable. Ils peuvent être installés sur des configurations complexes et sont disponibles dans une grande variété d'épaisseurs, variant généralement de 9 μm jusqu'à 110 μm .
- Le principal intérêt des films PVDF réside dans le fait qu'ils peuvent être utilisés dans une large gamme de fréquence s'étendant de 0,001 Hz à 10^9 Hz. En outre, ils présentent une très faible absorption d'humidité (inférieure à 0,02 %), ainsi qu'une très bonne résistance aux agressions extérieures (agents chimiques, rayons ultraviolets). Ils sont flexibles et peuvent être adaptés facilement à des formes courbes.
- La majorité des matériaux piézo-électriques non polymères présentent une grande impédance acoustique et ne peuvent être couplés à d'autres milieux tels que la glace, l'eau ou d'autres matériaux. Les PVDF ont l'avantage d'avoir une impédance acoustique proche de celle de l'eau ou de la glace.

Le principal désavantage des films PVDF réside dans leur faible coefficient de couplage électromécanique K_t , nettement inférieur à d'autres matériaux piézo-électriques tel que les céramiques PZT. Afin de compenser cette faible valeur du coefficient de couplage électromécanique, il est nécessaire d'appliquer au film PVDF une forte tension électrique à leurs bornes.

En résumé, retenons que le PVDF doit être orienté mécaniquement, polarisé électriquement et stabilisé thermiquement, pour bénéficier des caractéristiques piézoélectriques. Signalons que le PVDF peut être utilisé dans divers domaines comme capteurs ou transducteurs. Il s'avère bien adapté chaque fois qu'au moins une de ses propriétés intrinsèques est exploitée: grande surface, faible épaisseur, faible impédance acoustique, sensibilité élevée en tension.

Matériau et techniques expérimentales :

III. Les conditions expérimentales :

L'expérimentation sur l'effet piézo-électrique peut se décomposer en deux stades. Dans le premier, il s'agit de préparer les échantillons à partir de la poudre fourni par le fabricant et dans un deuxième stade, d'étudier l'effet piézo-électrique par la mesure du coefficient e_{31} , avec en parallèle l'observation du changement de la structure cristalline de l'échantillon sous l'influence des traitements appliqués.

Le changement structural sera étudié par les techniques suivantes :

- ❖ La diffraction des rayons X.
- ❖ La spectrométrie mécanique.

III. 1. Préparation des échantillons :

La préparation des échantillons se décompose en deux parties :

III. 1. 1. Préparation des plaques :

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

Sous l'action de la chaleur et de la pression, la poudre se ramollit, coule à l'intérieur de la cavité du moule et prend la forme voulue.

Après l'application initiale de la pression, on ouvre légèrement le moule afin de libérer les gaz. (Fig.III.1).

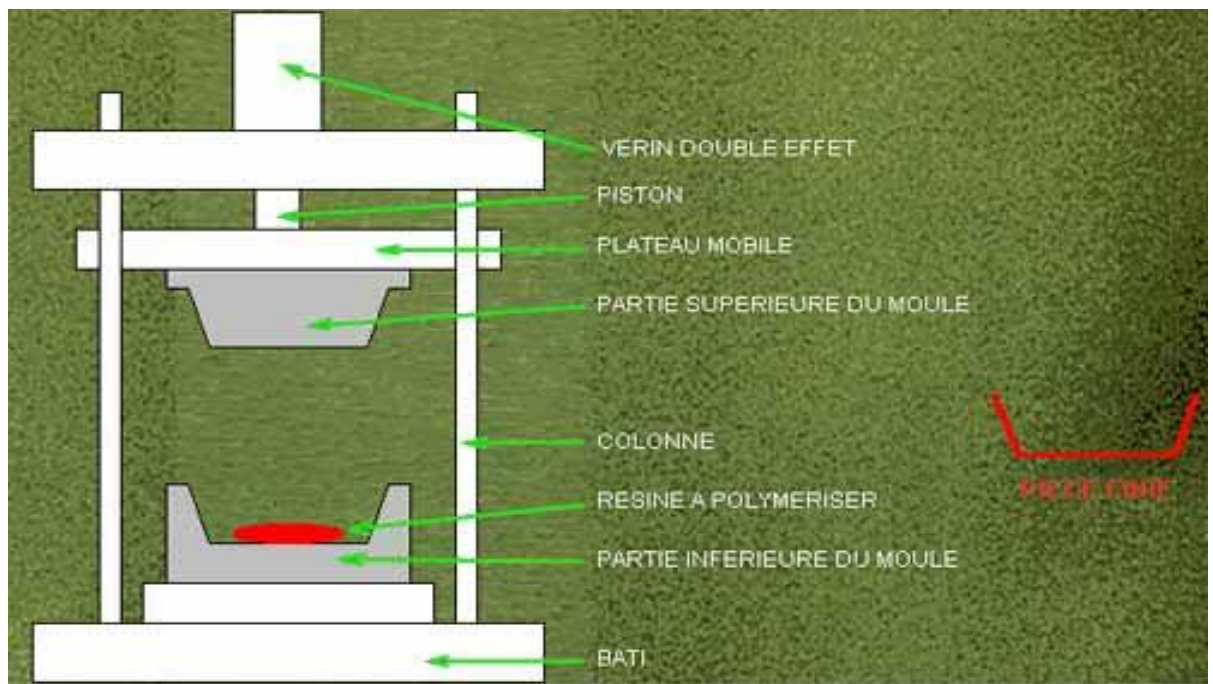


Figure III.1 : Schéma des éléments de compresseur.

III. 1. 2. Préparation des films :

L'opération consiste à faire :

- a) Allonger le film de trois à quatre fois sa longueur initiale, dans la gamme de température d'étirage $T_t = 75-110$ °C juste après l'étirage on fait un recuit à 120°C pendant 20mn.
- b) Polariser le film étiré sous un champ électrique $E_p = (200, 300, 400)$ KV/cm, dans l'intervalle de température de polarisation $T_p = (60, 90, 100)$ °C pendant 30 mn.
- c) Peindre les deux surfaces par une couche mince d'argent (électrodes).

III. 2. Méthode de mesure de la constante piézo-électrique e_{31} :

On a effectué les mesures de la constante piézo-électrique
Le dispositif expérimental utilisé est schématisé dans la figure (III. 2).

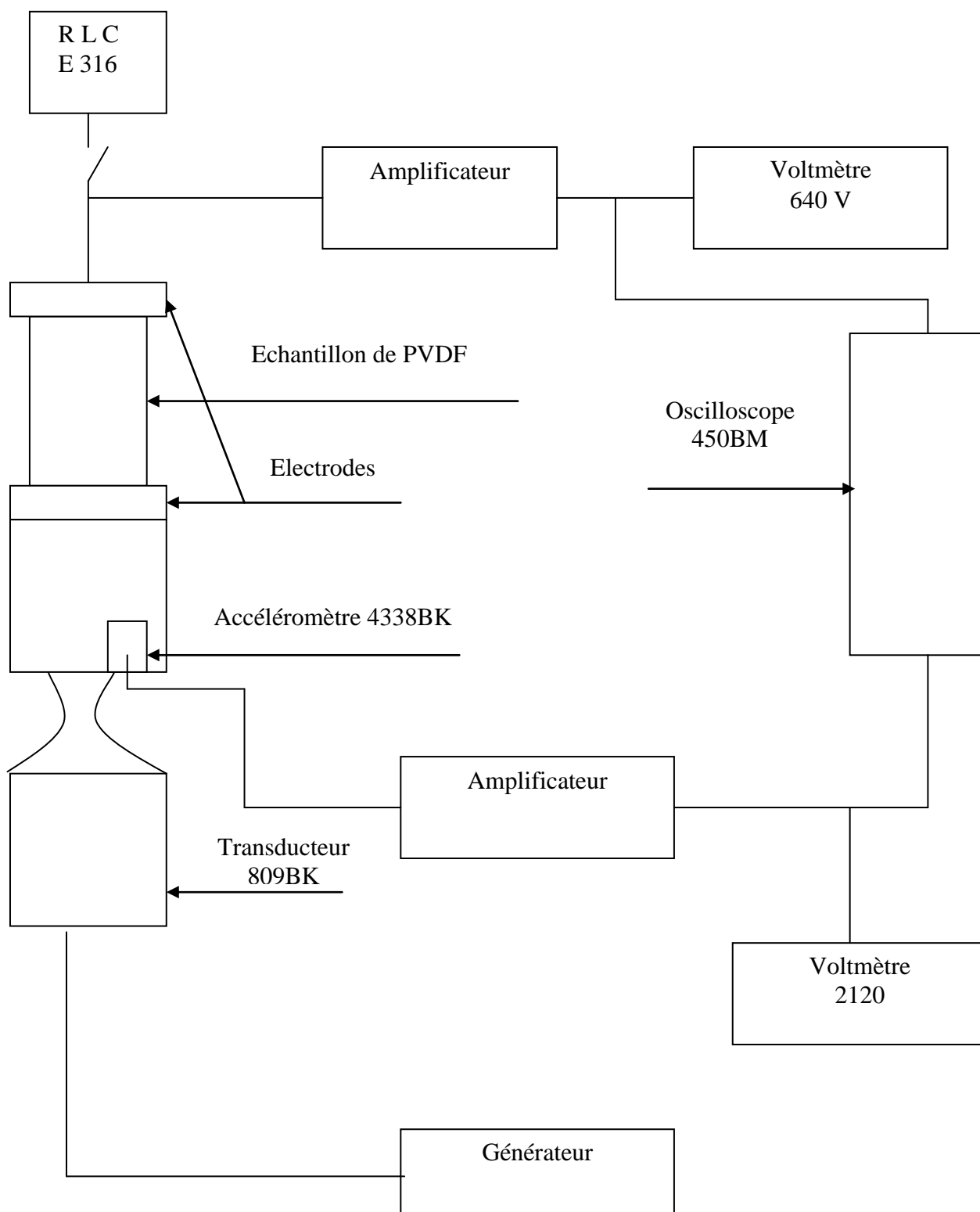


Figure III. 2 : Schéma de l'appareillage pour la mesure de la constante piézo-électrique e_{31} .

L'effet piézo-électrique se manifeste de la manière suivante :

- ✓ On place l'échantillon entre les électrodes de telle façon que la direction d'étirage du film soit en parallèle à la vibration (direction 1 dans la figure III.3).
- ✓ On applique une vibration sinusoïdale au film, avec une fréquence de 150 Hz, sous la condition que les électrodes sur la surface du film soient court-circuitées. On détecte alors la tension électrique créée suivant la direction 3.

L'accéléromètre est un transducteur électromécanique qui produit à sa sortie une force électromotrice (f.e.m) proportionnelle à l'accélération à laquelle le transducteur est soumis.

Le signal de sortie peut- être électriquement transformé et lisible sur un voltmètre.

La constante piézo-électrique e_{31} est définie comme la polarisation induite par unité de déformation [99].

$$e_{31} = \left(\frac{CV_3}{A} \right) / \left(\frac{\Delta L}{L} \right)_1$$

Où :

C : le changement de la capacité du système induit par l'échantillon.

V_3 : la tension électrique dans la direction 3.

A : la surface des électrodes.

$(\Delta L/L)_1$: la déformation relative du film dans la direction 1.

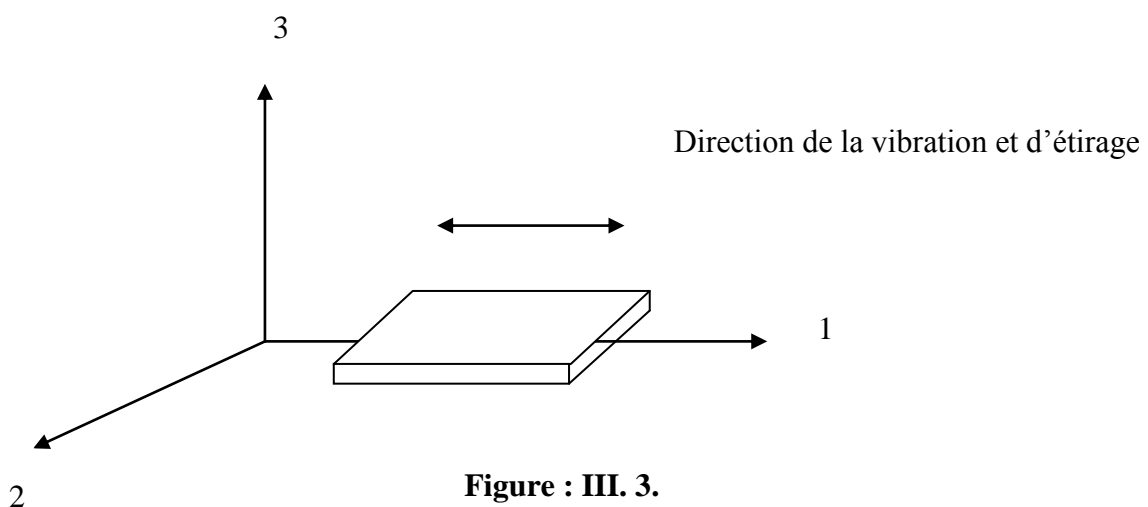


Figure : III. 3.

III. 3. Diffraction de rayons X :

Dans le but d'éliminer les erreurs dues au film et avoir une mesure précise de l'intensité que nous avons utilisée la méthode de diffractomètre. En gros, le principe consiste de remplacer le film photographique par un détecteur. Le signal du détecteur est amplifié et intégré ; puis commande la déviation d'un enregistreur à défilement continu de bande, de vitesse réglable.

On obtient ainsi un diagramme $I(2\theta)$ formé de pics correspondant aux réflexions (hkl) , la position des pics, est donnée avec grande précision, leur aire mesurée au dessus du fond est proportionnelle à l'intensité $I(hkl)$.

La source constitué d'un tube d'anticathode de cuivre est bombardée par un faisceau d'électrons très énergétiques (20 mA, 40 KV).

Le rayonnement émis est constitué de raies $\text{Cu } K_{\alpha 1} = 1.54051 \text{ nm}$, $\text{Cu } K_{\alpha 2} = 1.54433 \text{ nm}$; la raie $\text{Cu } K$ est éliminée par un filtre de nickel.

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

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

Où d_{hkl} : distance inter- réticulaire

θ : Angle d'incidence (et de diffraction)

λ : Longueur d'onde du rayon incident.

La figure (III.4) illustre le principe de diffraction de Bragg.

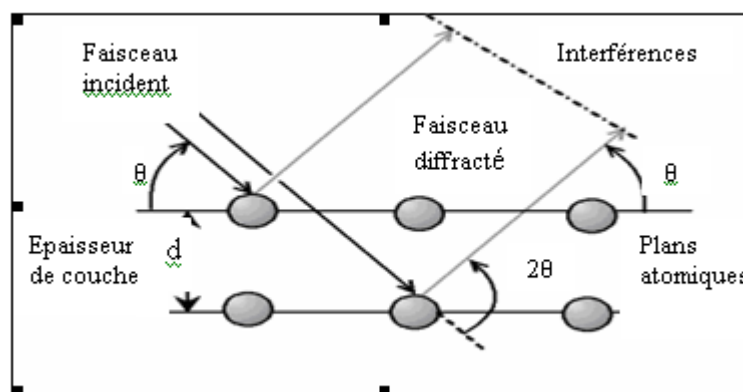


Figure III.4 : Schéma du principe de la loi de Bragg.

Ces mesures nous donnent deux types d'informations.

a. le taux de cristallinité :

Le diagramme de diffraction d'un polymère entièrement cristallin, n'est constitué que de raies, alors que celui d'un échantillon amorphe ne comporte qu'une bosse.

Dans les polymères semi-cristallins les deux types de diagramme sont superposés, la bosse correspond à la phase amorphe, les raies à la phase cristalline Fig (III.5).

Le taux de cristallinité est calculé d'après la formule suivante :

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

Où : A_c : l'aire correspondant à la phase cristalline

A_a : l'aire correspondant à la phase amorphe

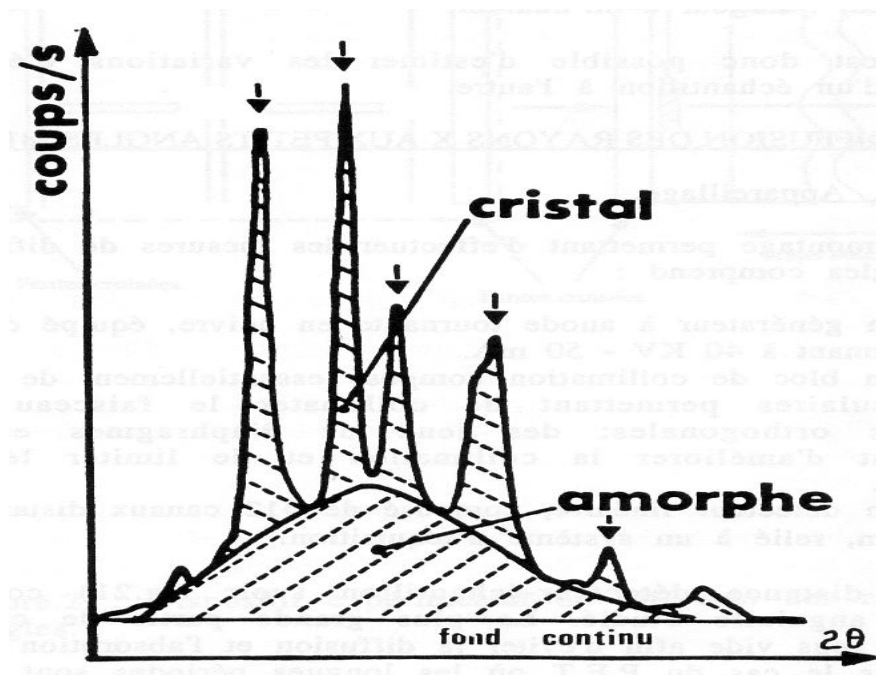


Figure III.5 : Spectre des rayons X : évolution du taux de cristallinité.

b. L'épaisseur des lamelles :

Les pics de diffraction sont théoriquement infiniment minces lorsque le cristal a des dimensions infinies.

L'élargissement des raies en dehors de celui dû au dispositif expérimental, est relié aux dimensions des cristallites.

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

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

Où :

D_{hkl} : est dimension apparente des cristallites perpendiculaire au plans (hkl).

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

$\delta(2\theta)$: est la largeur à mi-hauteur du pic.

λ : est la longueur d'onde utilisée (Cu \rightarrow $\lambda = 1,54\text{nm}$).

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

III.4. Spectrométrie mécanique :

Cette technique permet d'étudier les propriétés mécaniques dynamique du matériau en particulier le module dynamique dans une gamme de températures ou de fréquences donnée.

La mesure du module d'élasticité dynamique permet l'analyse des mouvements atomiques ou moléculaires mis en jeu lors de la déformation du matériau [100]

Le module dynamique : -rapport contrainte / déformation- peut s'écrire :

$$G^* = \sigma(t) / \varepsilon(t) = G \exp(j\varphi) = G' + j G''$$

Où :

φ : est le déphasage entre la contrainte appliquée et la déformation de l'échantillon.

La grandeur $\tan \varphi = G'' / G'$ est appelée coefficient du frottement intérieur (ou amortissement), caractérisant l'aptitude du matériau à dissiper de l'énergie sous contraintes cycliques.

Les mesures du module dynamique (G) et du frottement intérieur ($\tan\varphi$) en fonction de la température ou de la fréquence, correspondent à des phénomènes de relaxations associées à la mobilité des chaînes moléculaires.

III.4.1. La spectrométrie mécanique à basse fréquence :

Les phénomènes de relaxation dans les matériaux polymères sont en fait quelque peu compliqués. A basse température, les mouvements atomiques locaux entraînent des relaxations de faibles intensités, alors qu'à une température proche et supérieure à la température de transition vitreuse T_g , cela provoque sur ces matériaux des pertes mécaniques et des changements importants de leur module (jusqu'à cinq décades d'ordre de grandeur et plus) en conséquence des réarrangements coopératifs des atomes ou molécules [101].

L'intérêt principale des techniques basses fréquences réside dans le fait que :

- les processus activés thermiquement peuvent être observés à des températures plus basses.
- Avec le même appareil, on peut travailler sur une plus grande gamme de fréquences sur le même échantillon. Ceci est particulièrement intéressant dans la physique des solides non cristallins ou semi-cristallins où les fonctions de la relaxation sont complexes et où la simplicité thermorhéologique n'est pas observée.

Ainsi, pendant l'utilisation d'un spectromètre à très basse fréquences de haute résolution [102], cet appareil se base sur le principe du pendule de torsion inversé, avec une suspension adaptée et travaillant dans un régime d'oscillations forcées.

III.4.2 Dispositif et principe de fonctionnement :

Le dispositif expérimental se compose essentiellement d'une partie mécanique et d'une partie électronique :

a- Partie mécanique :

Dans le cas des matériaux isotropes, les valeurs du module de cisaillement complexe G^* sont obtenues en mesurant les valeurs de la rigidité en torsion complexe K^* :

$$K^* = C^* (L / \theta^*) = G^* / F$$

Où :

C^* : couple de torsion appliqué de l'échantillon.

θ^* / L : déformation angulaire par unité de longueur.

F : Facteur de forme de l'échantillon.

Dans le cas de formes géométriques élémentaires, cylindriques ou parallélépipédiques, le facteur de forme F est une fonction simple des dimensions de l'échantillon. Dans le cas des corps plats composites la relation entre la rigidité, les modules et les dimensions devient compliqué [103].

Une représentation schématique du spectromètre est donnée sur la figure (II.6), Le couple de torsion est appliqué à l'échantillon par l'intermédiaire de l'interaction du champ magnétique d'une bobine fixe : $C = \Gamma i M$. où M est le moment magnétique de l'aimant mobile, i est le courant électrique généré dans la bobine et Γ est le coefficient de couplage entre le courant i et l'excitation du champ magnétique. La déformation angulaire de l'échantillon est mesurée par un capteur optique, ce qui permet d'obtenir des valeurs de K pouvant être faibles à partir des mesures de i et θ . Il est nécessaire d'utiliser un aimant de terre rare très stable et d'observer des précautions particulières au niveau de la réalisation du système d'excitation magnétique pour éviter les courants induits.

Dans le cas où l'on recherche des valeurs quantitatives des modules, l'étalonnage devient nécessaire. La sensibilité du détecteur de déformation de torsion ainsi que la constante d'excitation Γ doivent être déterminées avec précaution. Le moyen le plus pratique est de faire les mesures préliminaires sur un échantillon calibré, ce qui conduit à un étalonnage de tout l'instrument.

b- Partie électronique :

L'assemblage mécanique fonctionnant sous le contrôle du dispositif électronique, montré sur la figure (II.7), permet de réaliser des balayages de fréquences et/ou des

températures. Le balayage de fréquences utilisé par le spectromètre varie de 10^{-5} à quelques Hz, tandis que la gamme de température s'étend entre 77 K et 570 K. La déformation de cisaillement relative peut être ajustée sur une bande allant de quelque 10^{-6} à 10^{-4} , elle dépend de la forme et du module de l'échantillon étudié. Le mode de fonctionnement peut être soit la contrainte contrôlée, soit la déformation contrôlée. Le dernier mode convient particulièrement, à l'étude des matériaux présentant une phase vitreuse à une température proche ou supérieure à la température de transition vitreuse car la rigidité varie beaucoup avec la température.

Le traitement des données des signaux représentatifs du couple, c'est-à-dire la contrainte de cisaillement et la déformation de torsion, donne la valeur de module complexe dynamique

$G^*(j\omega)$ comme une fonction de la fréquence angulaire ω et/ou de la température. Quand les expériences sont menées dans des conditions particulières (exemple de l'échantillon à faible rigidité : c'est le cas du film), il y a lieu d'examiner la fiabilité des quantités dérivées à partir des mesures expérimentales.

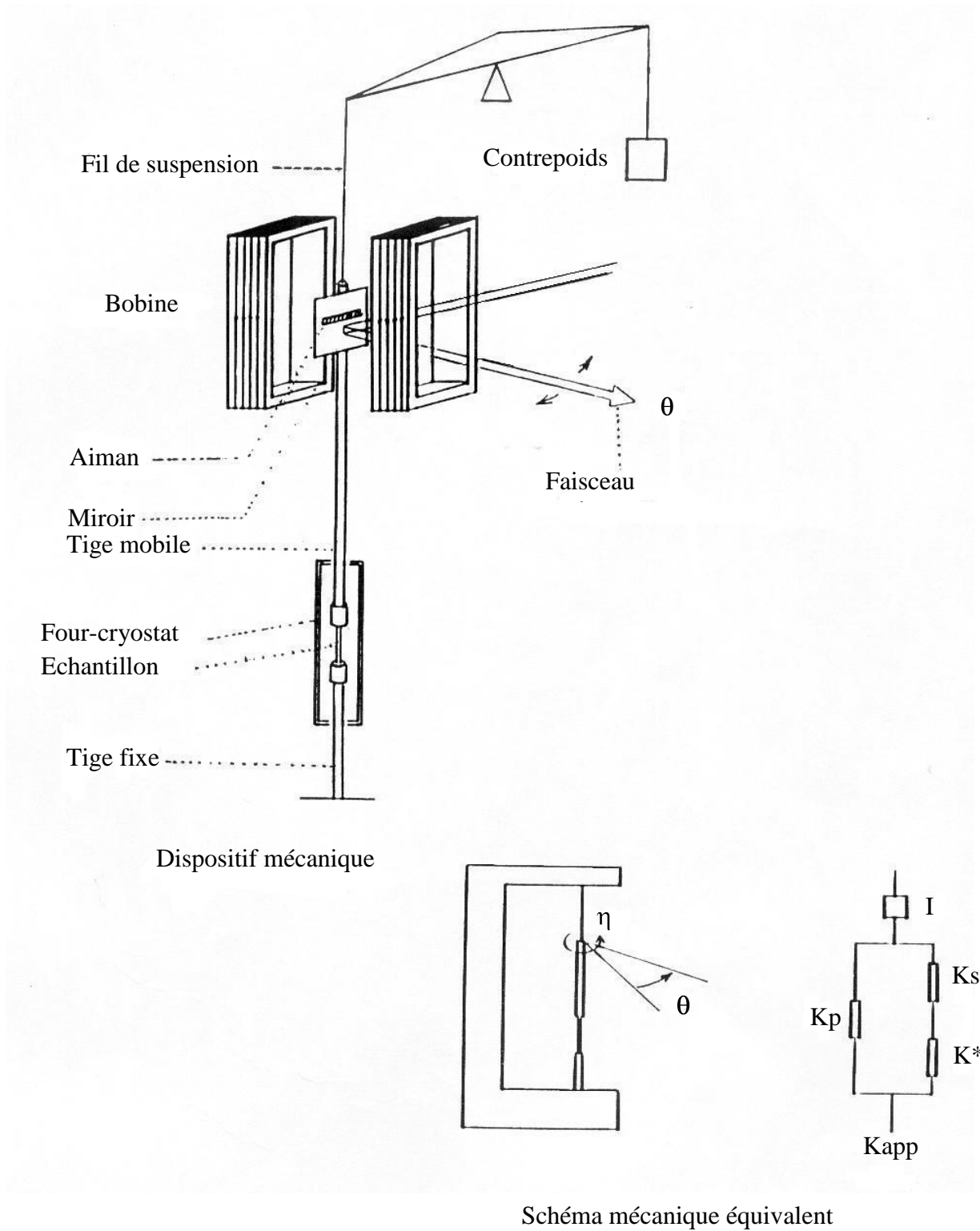


Figure III.6 : Schéma principal du spectromètre mécanique

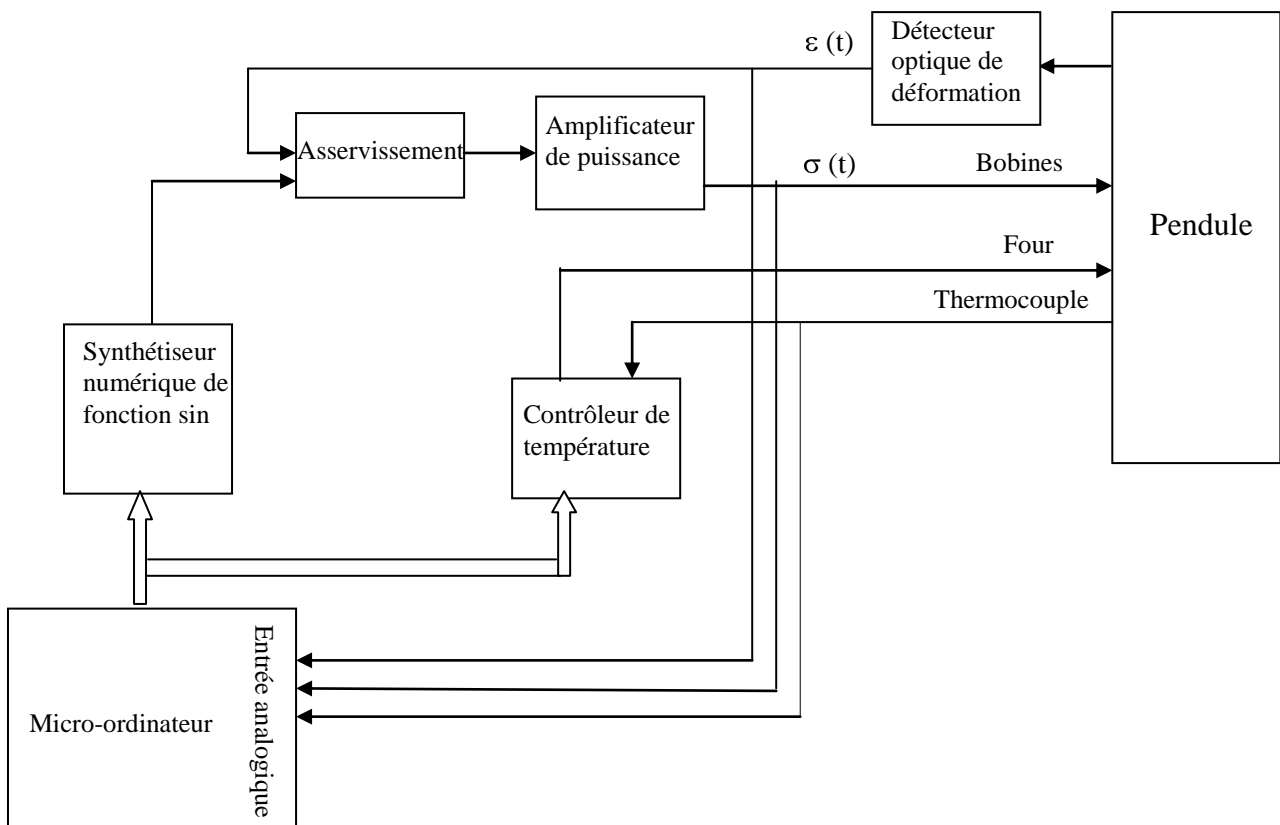


Figure III.7 : Schéma général du dispositif électronique du spectromètre.

IV. Introduction :

Les matériaux élaborés sont des échantillons de PVDF. Ils ont été obtenus sous les conditions indiquées dans le chapitre précédent. Leur caractérisation a été réalisée par mesure de la constante piézoélectrique e_{31} , par diffraction de rayons X et par spectroscopie mécanique. L'interprétation des résultats obtenus fait l'objet de ce chapitre.

IV. 1. Mesure de la constante piézo-électrique :

La richesse des formes conformationnelles dans le PVDF, rend difficile l'interprétation des phénomènes moléculaires causés par les traitements macroscopiques. On applique, donc parallèlement à la mesure des propriétés macroscopiques, l'effet piézoélectrique. Les méthodes permettent de suivre les phénomènes microscopiques (la structure et la dynamique moléculaire dans les différentes phases de PVDF).

Nous avons donc réalisé sur des échantillons de PVDF, en parallèle avec les mesures de la constante piézo-électrique e_{31} , les observations spectroscopiques mécaniques et de diffraction des rayons RX.

IV.1. 1. Constante piézo-électrique en fonction de la température d'étirage :

La figure (IV.1) montre l'existence de l'effet piézo-électrique du PVDF après les traitements ; étirage des films dans la gamme de température $T_t = 75-110$ °C, recuit à 120 °C pendant 20 mn et de polarisation électrique avec $E_p = 400$ KV/cm à une température de polarisation $T_p = 80$ °C pendant un temps $t_p = 30$ mn.

On observe que la constante piézo-électrique diminue au fur et à mesure que la température d'étirage augmente. Ceci montre que la transition de la phase cristalline II vers la phase I a lieu à une température inférieure à 80 °C.

La phase I joue un rôle important dans l'activité piézoélectrique après polarisation électrique.

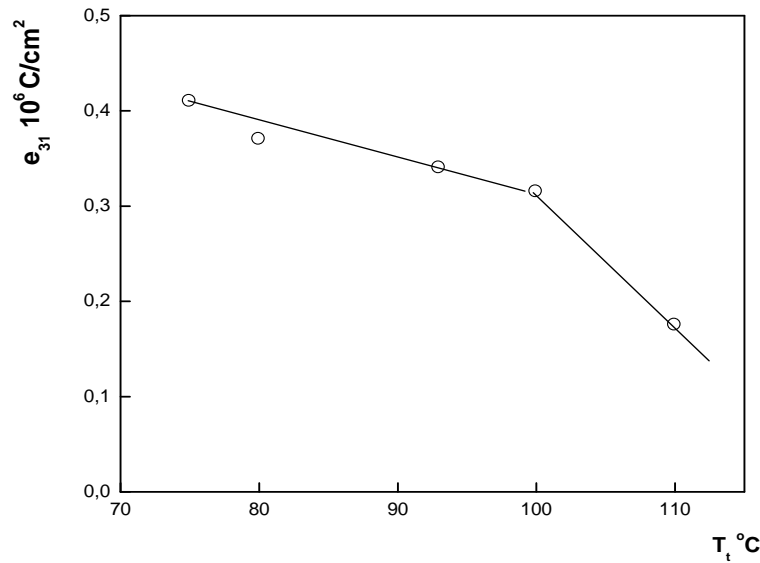


Figure (IV. 1) : Constante piézo-électrique e_{31} en fonction de la température d'étirage T_t étiré 4 fois et polarisé à $T_p=80$ °C sous un champ électrique $E_p=400$ KV/cm.

IV. 1. 2. Constante Piézo-électrique en fonction du champ électrique :

La figure (IV.2) montre la variation de la constante piézo-électrique e_{31} en fonction de l'intensité du champ électrique E appliqué à l'échantillon. La courbe montre que la constante piézo-électrique e_{31} est une fonction linéaire du champ électrique qui ne passe pas par l'origine.

D'après MURAYAMA [104], le module piézo-électrique d_{31} , la relation existe entre e_{31} et d_{31} , $e_{31} = \frac{d_{31}}{S_{11}^E}$ pour des électrets (les matériaux diélectrique ayant une polarisation semi permanente reliée aux charges de surface semi permanentes) polarisés à différentes température de polarisation pendant 30 mn, dépend linéairement du champ électrique et passe par l'origine. Ceci suggère l'existence d'un champ électrique seuil égal 113 KV/cm, nécessaire pour l'apparition de l'effet piézo-électrique.

La dépendance de l'effet piézo-électrique du au processus de polarisation peut être expliquée par l'orientation des dipôles dans la direction du champ électrique et de la formation spécifique de la charge piégée.

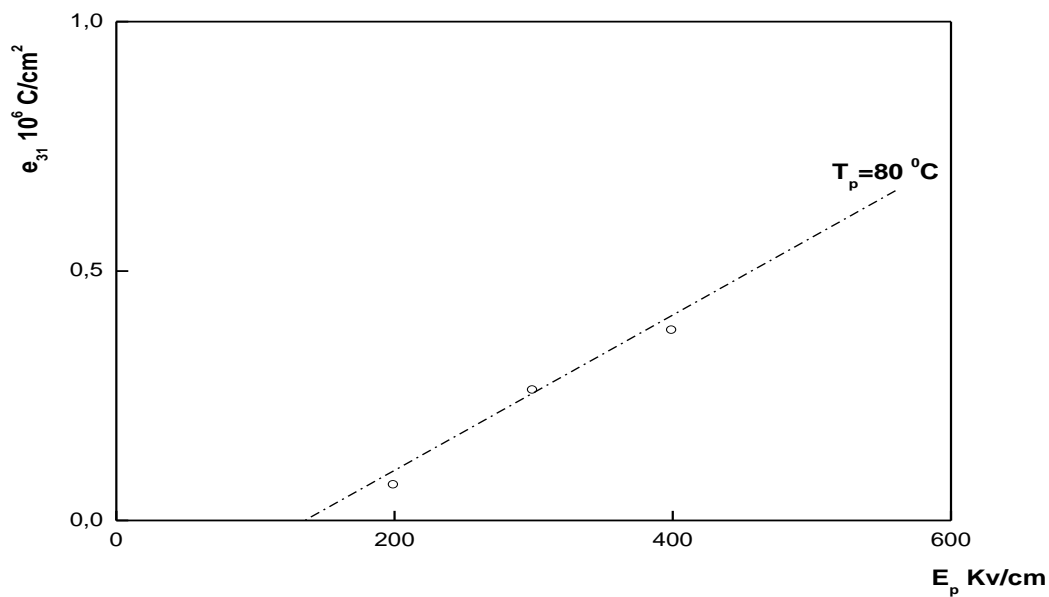


Figure (IV. 2) : Constante piézo-électrique e_{31} en fonction de l'intensité du champ de polarisation E_p .

IV. 1. 3. Constante piézo-électrique en fonction de la température de polarisation :

La figure (IV.3) montre que la constante piézo-électrique est une fonction linéaire de la température de polarisation. Nous constatons que :

- La constante piézo-électrique e_{31} du film A est supérieure à celle du film B, bien qu'ils soient polarisés sous le même champ électrique $E_p=400$ KV/cm. Ceci montre que le mode de préparation des échantillons joue un rôle important.
- D'après MURAYAMA [104] l'effet piézo-électrique augmente avec le champ électrique E. Ceci montre que la température augmente la mobilité des chaînes dont les moments dipolaires peuvent être orientés plus facilement dans la direction du champ E_p et augmente la mobilité des charges présentes dans le PVDF. L'extrapolation à zéro sur l'axe T_p , montre qu'en dessous de la température de 21°C, le champ électrique appliqué n'est plus capable de provoquer le mécanisme responsable de l'effet piézo-électrique.

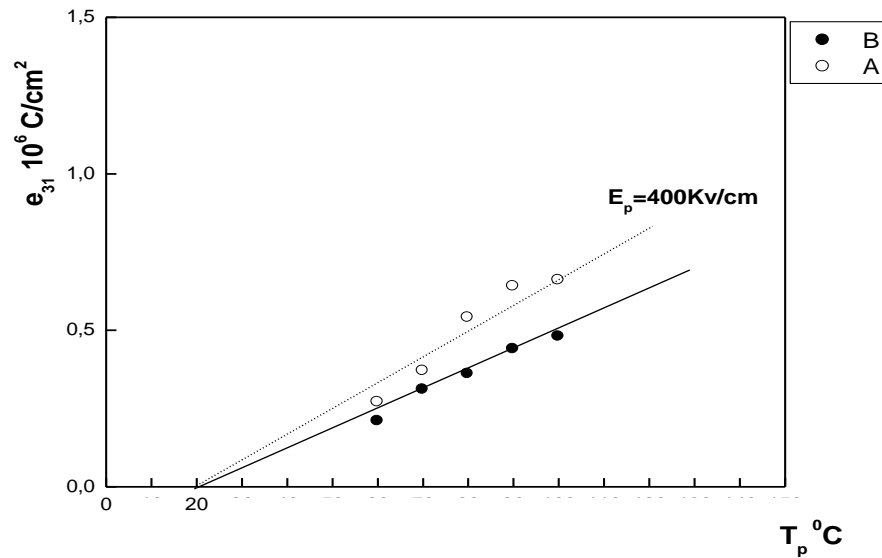


Figure (IV.3) : Constante piézo-électrique e_{31} en fonction de la température de polarisation T_p pour échantillon (A) poudre, (B) solution.

IV. 2. Diffraction des rayons X :

Les méthodes diffractométriques nous renseignent sur la structure cristalline du matériau, le taux de cristallinité et la dimension moyenne des cristallites. Pour pouvoir comparer l'effet du champ électrique, nous avons tracé sur la même figure les spectres des rayons X pour les différents champs électriques.

La Figure (IV.4) présente un exemple de spectres $I(2\theta)$ des intensités de diffraction des rayons X. On voit deux pics dont l'un est positionné à $2\theta=20.6^\circ$ et correspond aux plans (110) + (200) qui caractérise la phase I et l'autre est à repéré à $2\theta =18.4^\circ$ qui correspond à la phase II aux plans (110) + (200).

L'évolution de ces spectres en fonction des conditions de traitement des échantillons peut donc apporter des informations sur le rendement des transitions présentes dans le matériau.

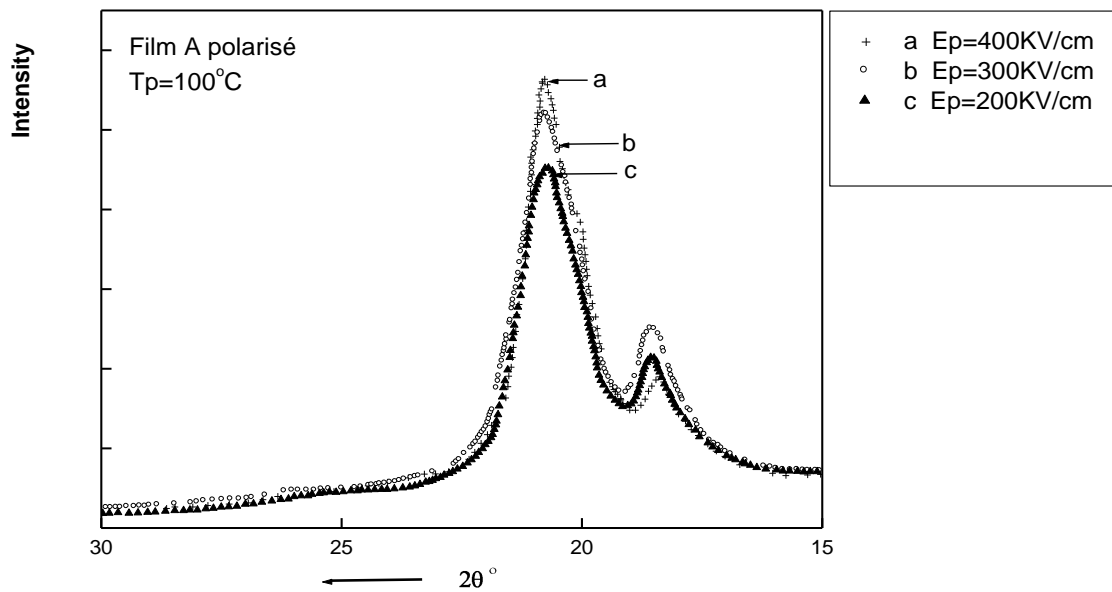


Figure IV. 4 : Diagramme du diffractomètre à poudre.

A partir des diffractions des rayons X, nous avons pu évaluer le taux de cristallinité X_c et la dimension moyenne des cristallites perpendiculaires aux plans (110) + (200), en utilisant les formules suivantes :

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

Où : A_c : l'aire correspondant à la phase cristalline

A_a : l'aire correspondant à la phase amorphe

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

Où :

D_{hkl} : est la dimension apparente des cristallites perpendiculaires au plans (hkl).

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

$\delta(2\theta)$: est la largeur à mi-hauteur du pic.

λ : est la longueur d'onde utilisée ($\text{Cu} \rightarrow \lambda = 1,54 \text{ nm}$).

Nous regroupons les valeurs du taux de cristallinité et de la dimension moyenne des cristallites dans le tableau (IV.1) :

Tableau IV.1 : Taux de cristallinité X_c et dimension moyenne des cristallites perpendiculaires aux plans (110) + (200) D_{hkl} .

E_P (KV/cm)	X_c (%)	$D_{(110)}$ (nm)
200	46.34	1.22
300	50	1.16
400	52	1.15

Ces résultats montrent que :

- Le taux de cristallinité augmente au fur et mesure que le champ électrique augmente.
- La dimension moyenne des cristallites des films étirés et polarisés diminue avec le champ électrique. Ceci montre qu'à $T_p=100^\circ\text{C}$, le dipôle électrique s'orienter facilement quand le champ électrique augmente. Ce dernier provoque ou induit de l'ordre à l'intérieure de la phase cristalline et amorphe.

IV.3. Analyse dynamique par spectrométrie de relaxation mécanique :

Les relaxations ont été caractérisées par la spectrométrie mécanique. Il existe des relations très complexes entre la morphologie de PVDF et son histoire thermomécanique sur les degrés de liberté moléculaires. Grâce à la spectrométrie mécanique à basse fréquence et haute résolution, nous avons pu observer et caractériser la relaxation principale associée à la transition vitreuse et les autres relaxations.

La figure (IV.5) montre le spectre du module élastique G' et le frottement intérieur ($\tan \delta$) obtenu d'un film PVDF étiré et polarisé à température de polarisation $T_p=100^\circ\text{C}$ et à un champ électrique $E_p=200\text{ KV/cm}$ à la fréquence 1 Hz en fonction de la température.

On observe quatre relaxations distinctes localisées à -99°C , -31°C , 50°C et 84°C , on les appelle respectivement γ , β , β' , α_1 et un pic de recuit α_2 situé 110°C .

- La relaxation γ , située vers -99°C est attribuée aux mouvements locaux (vraisemblablement dans la partie amorphe).
- La relaxation β , située vers -31°C correspond à des mouvements coopératifs c'est-à-dire à la transition vitreuse puisque d'une part l'énergie d'activation apparente est élevée ($E_a=290.4\text{ KJ/mol}$ déterminée à partir de la loi d'Arrhenius) et d'autre part une chute importante du module de cisaillement.
- La relaxation β' , située vers 50°C appelée transition vitreuse haute d'après la littérature [80], qui apparaît comme une épaule est attribuée aux mouvements moléculaires à l'interface cristal-amorphe.

LOVINGER [79] a trouvé la relaxation β' dans le PVDF de type II vers 50°C qu'il a associé aux mouvements moléculaires dans la phase cristalline.

- La relaxation α_1 , située vers 84°C se présente à plus haute température, est associée à divers mouvements moléculaires dans la phase cristalline.
- Le pic α_2 , située vers 110°C , est attribué à un pic de recuit à $T_p=100^\circ\text{C}$.

Le déplacement en température des pics des relaxations avec les fréquences 0.3 Hz et 1 Hz nous permettons de déterminer l'énergie d'activation (E_a) figure (IV.5) et (IV.6).

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

Où τ est le temps de relaxation, τ_0 est le facteur préexponentiel
 $R = 8,3143 \text{ J/mol.K}$ étant la constante des gaz parfaits.

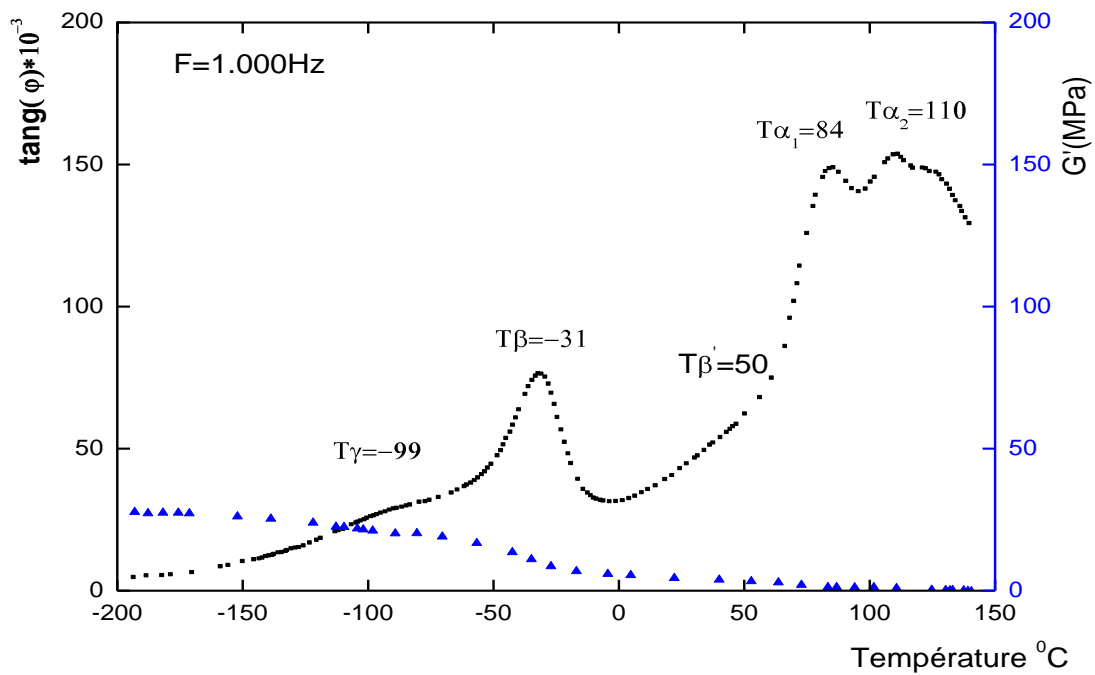


Figure (IV.5) : Module élastique et le frottement intérieur d'un film étiré et polarisé mesuré 1 Hz, au champ électrique $E_p=200 \text{ Kv/cm}$, $T_p=100 \text{ °C}$.

Le déplacement en température des pics des relaxations avec les fréquences 0.3 Hz et 1Hz, les figures (IV.5) et (IV.6) permettent de déterminer l'énergie d'activation (E_a) les résultats sont regroupés donc le tableau (IV.2).

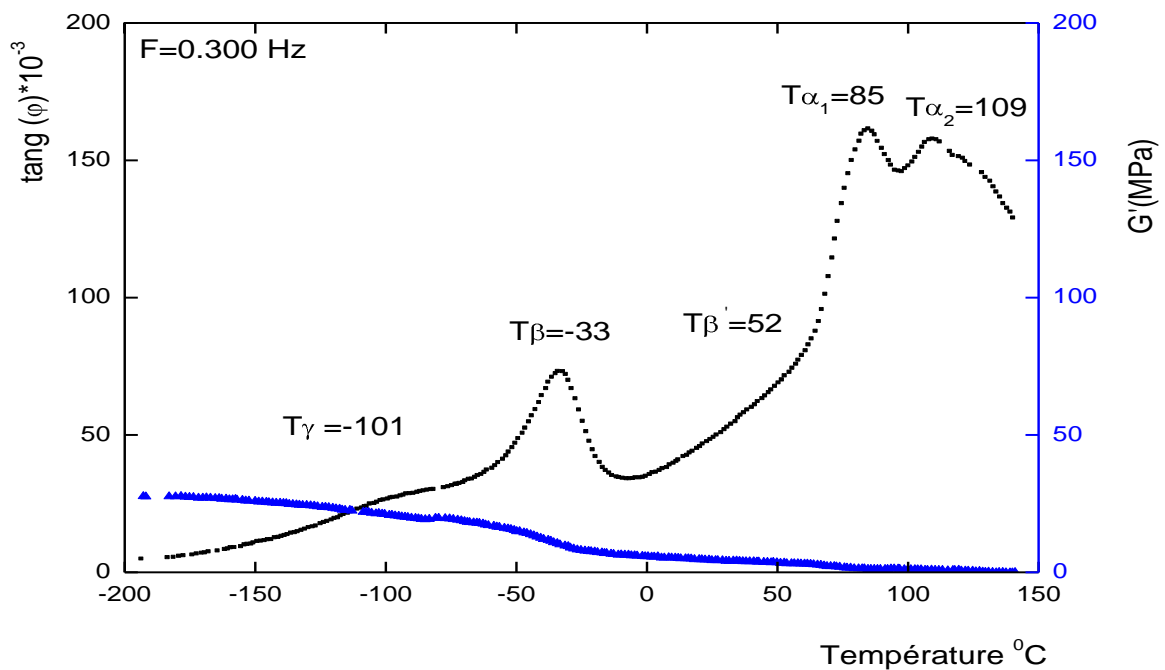


Figure (IV.6) : Module élastique et le frottement intérieur d'un film étiré et polarisé mesuré à 0.3 Hz, au champ électrique $E_p=200$ KV/cm, $T_p=100$ °C.

La figures (IV.7) montre le spectre du module élastique G' et le frottement intérieur ($\text{tg } \varphi$) obtenue d'un film PVDF étiré et polarisé à une température de polarisation $T_p=100$ °C et à un champ électrique $E_p=300$ KV/cm au fréquence 1 Hz en fonction de la température.

Les quatre relaxations observées pour les films étires et polarisé sont :

- La relaxation γ , située vers -103 °C, est attribuée aux mouvements locaux des chaînes dans la phase amorphe.
- La relaxation principale β , localisée vers -35 °C, est associée à une transition vitreuse dans la phase amorphe, car l'énergie d'activation $E_a=280.84$ KJ/mole est élevée.
- La relaxation β' , située vers 32 °C, est associée à une transition vitreuse haute.
- La relaxation α_1 , située vers 63 °C attribuée à divers mouvements moléculaires dans la phase cristalline.
- Le pic α_2 , située vers 113 °C, est attribué à un pic de recuit à $T_p=100$ °C.

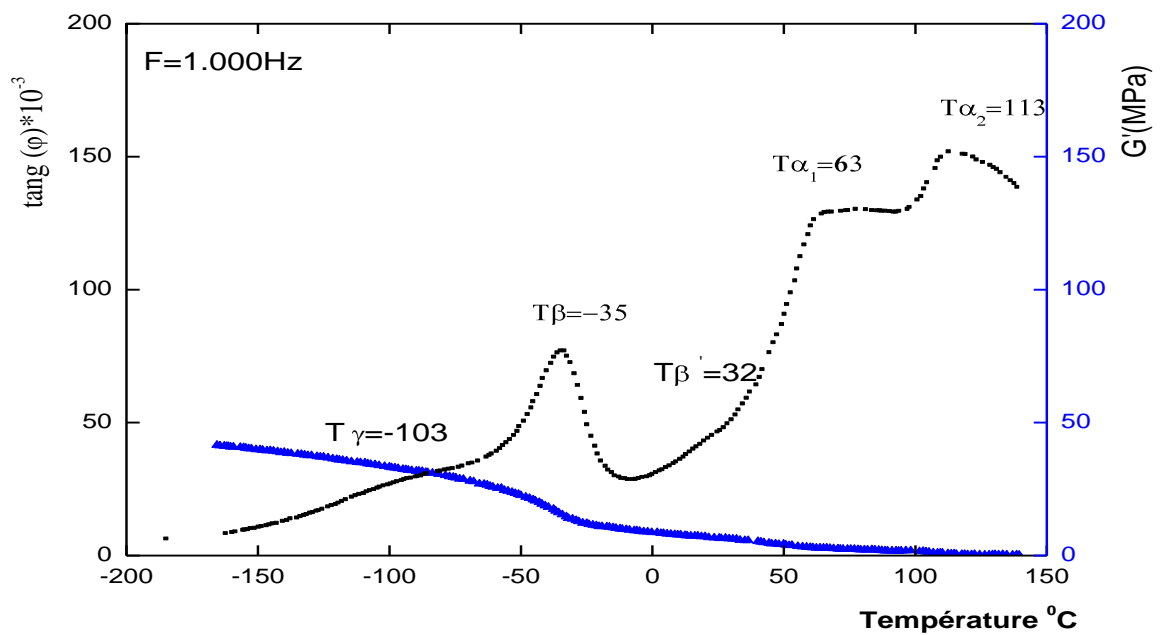


Figure (IV.7) : Module élastique et le frottement intérieur d'un film étiré et polarisé mesuré à 1 Hz, au champ électrique $E_p = 300 \text{ Kv/cm}$, $T_p = 100^{\circ}\text{C}$.

Le déplacement en température des pics des relaxations avec les fréquences 0.3 Hz et 1 Hz dans les figures (IV.7) et (IV.8) permettent de déterminer l'énergie d'activation (E_a). Les résultats sont regroupés dans le tableau (IV.2).

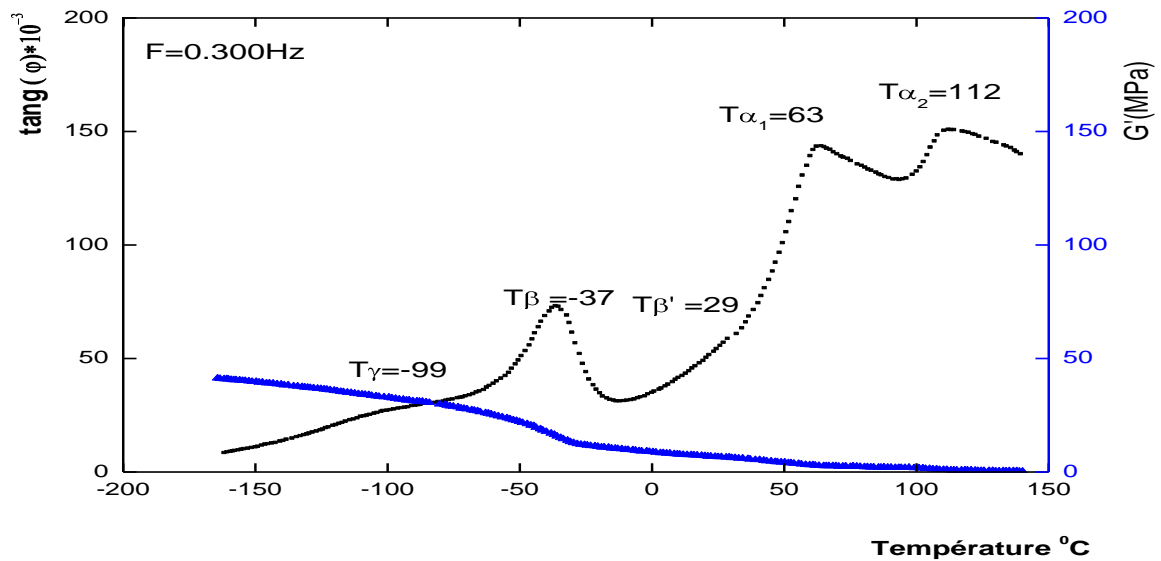


Figure (IV.8) : Module élastique et le frottement intérieur d'un film étiré et polarisé mesuré à 0.3 Hz, au champ électrique $E_p=300$ Kv/cm, $T_p=100$ °C.

La figures (IV.9) montre le spectre du module élastique G' et le frottement intérieur ($\text{tg } \varphi$) obtenue d'un film PVDF étiré et polarisé à température de polarisation $T_p=100$ °C et un champ électrique $E_p=400$ KV/cm à la fréquence 1 Hz en fonction de la température.

Les quatre relaxations observées pour les films étirés et polarisé sont :

- La relaxation γ , située vers -101 °C, est attribuée aux mouvements locaux des chaînes dans la phase amorphe.
- La relaxation principale β , localisée vers -33 °C, est associée à une transition vitreuse dans la phase amorphe, puisque l'énergie d'activation apparente $E_a = 285.6$ KJ/mol, est élevée.
- La relaxation β' , située vers 31 °C, associée à une transition vitreuse haute dans la phase amorphe.
- La relaxation α_1 située vers 97 °C attribuée à divers mouvements moléculaires dans la phase cristalline.

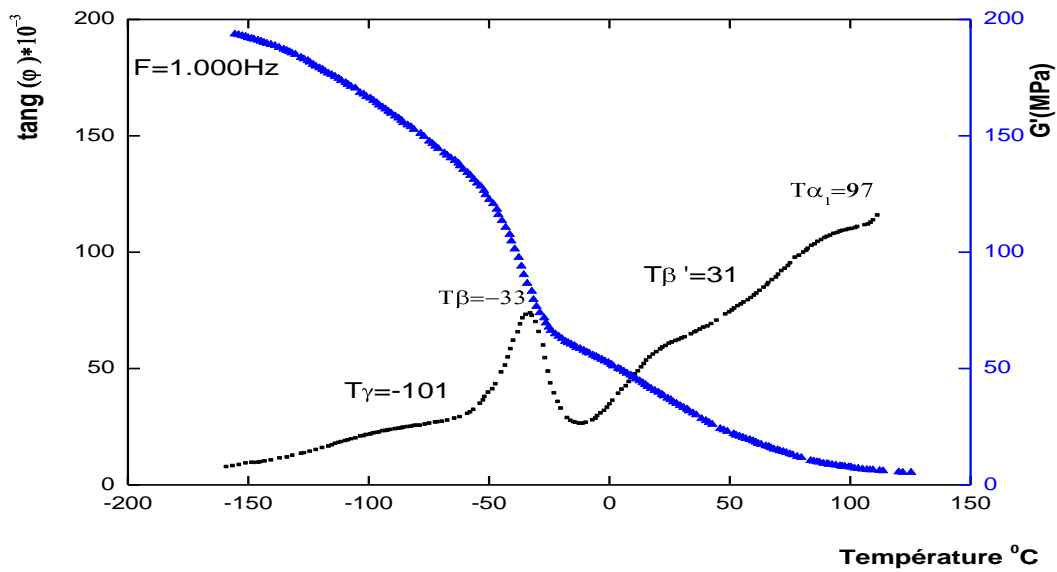


Figure (IV.9) : Module élastique et le frottement intérieur d'un film étiré et polarisé mesuré à 1 Hz, au champ électrique $E_p=400$ Kv/cm, $T_p=100$ °C.

Le déplacement en température des pics des relaxations avec les fréquences 0.3 Hz et 1Hz dans les figures (IV.9) et (IV.10) permet de déterminer l'énergie d'activation (E_a). Les résultats sont regroupés dans le tableau (IV.2).

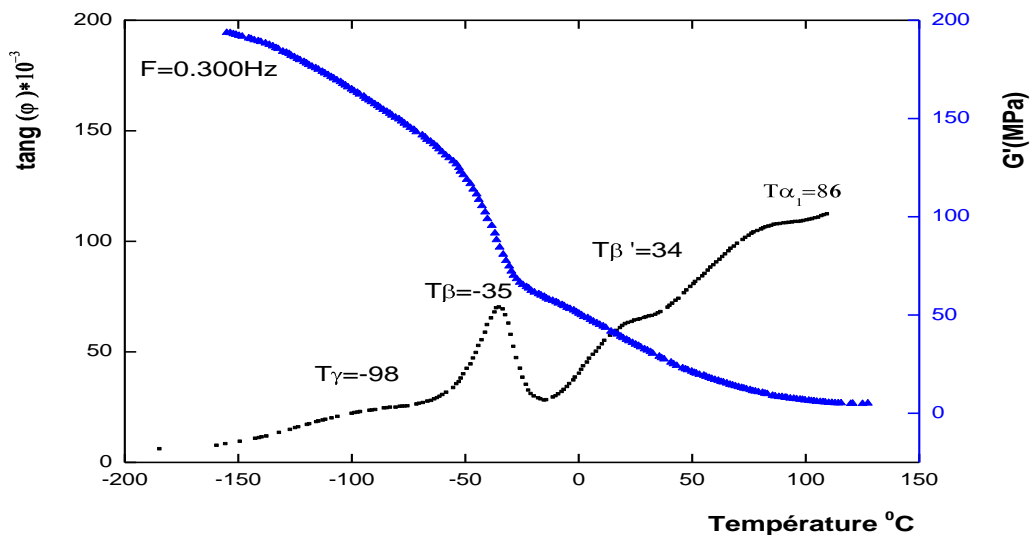


Figure (IV.10) : Module élastique et le frottement intérieur d'un film étiré et polarisé mesuré à 0.3 Hz, au champ électrique $E_p=400$ Kv/cm, $T_p=100$ °C.

IV.4. L'effet du champ électrique :

Pour élucider le mécanisme responsable de l'effet piézo-électrique nous avons effectué des polarisations à tous champs électriques sur des échantillons, à une température de polarisation $T_p = 100^\circ\text{C}$.

Pour pouvoir comparer l'effet des champs électriques, nous avons tracé sur la même figure les frottements intérieurs ($\tan\phi$) en fonction de la température.

La figure (IV.11) montre une variation des spectres de frottement intérieur d'un film de PVDF polarisé à 200, 300 et 400 KV/cm dont l'analyse montre que :

- La diminution de l'amplitude de la relaxation γ quand le champ électrique augmente.
- La relaxation β est décalée vers les hautes températures. Ce qui explique que le taux de cristalline augmente. Ce pendant, pour le champ $E_p = 400$ KV/cm, la relaxation β est située entre les deux. Ceci est probablement dû à la présence de deux phases cristallines (I+II).
- Ainsi après l'application du champ électrique à 200, 300 et 400 KV/cm, l'amplitude de la relaxation β' augmente avec le champ électrique. Ceci montre que l'interface cristal – amorphe augmente avec le champ électrique.
- La relaxation α_1 , s'élève vers les hautes températures au fur et à mesure que le champ augmente.
- En dehors de ces quatre relaxations, le frottement intérieur présente un pic correspondant un pic de recuit (température polarisation à 100°C).

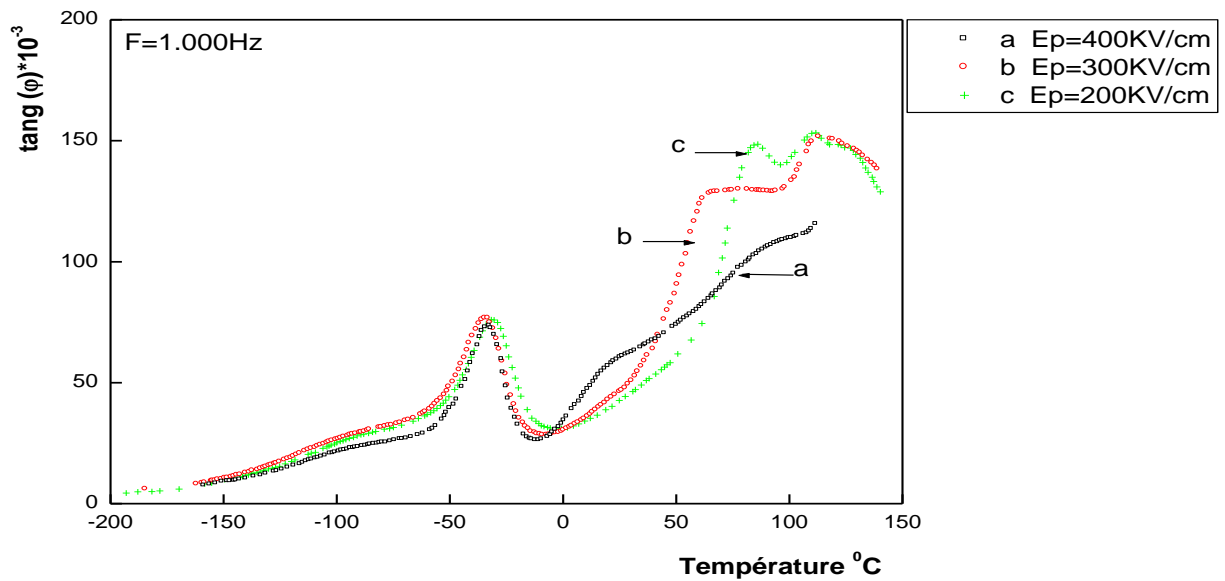


Figure (IV.11) : Comparaison des spectres du frottement intérieur d'un film étiré et polarisé mesuré à 1 Hz en fonction de la température aux différents champs électrique $E_p = (200, 300, 400) \text{ Kv/cm}$, $T_p = 100^{\circ}\text{C}$.

Afin de qualifier l'influence du champ électrique sur les caractéristiques mécaniques, un examen des échantillons polarisés à différentes champ électrique.

Pour pouvoir les comparer, nous avons tracé sur la même figure le module G' .

La figure (IV.12) montre la variation du module G' de l'échantillon polarisé à 200, 300 et 400 KV/cm. Cette variation du module est reliée principalement à la différence de cristallinité entre l'échantillon polarisé à 400 et 200 Kv/cm.

En effet l'échantillon polarisé à 400 Kv/cm est plus cristallin par conséquent il est très rigide, ce qui explique un module G' plus élevé. Ceci est bon accord avec le taux de cristallinité X_c trouvé par les rayons X.

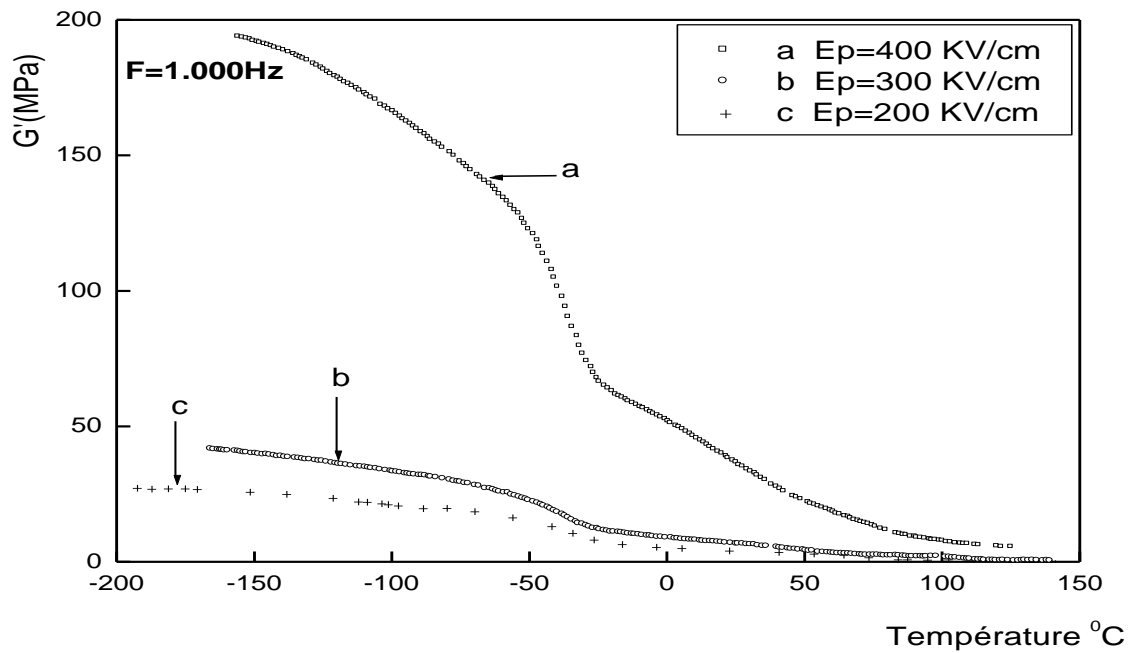


Figure (IV.12) : Comparaison des modules élastiques d'un film étiré et polarisé mesuré à 1 Hz en fonction de la température aux différents champs électrique, $E_p = (200, 300, 400)\text{ Kv/cm}$, $T_p=100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Nous regroupons les positions en températures des pics de relaxation et l'énergie d'activation $E_{a\beta}$ dans le tableau (IV.2) suivant :

Tableau (IV.2) : Position en température des pics de relaxation et les énergies d'activations $E_{a\beta}$ aux fréquences ($F = 0.3, 1 \text{ Hz}$) pour des films étirés et polarisés en fonction des champs électriques polarisés.

$E_p \text{ (KV/cm)}$		$T_\gamma \text{ (}^\circ\text{C)}$	$T_\beta \text{ (}^\circ\text{C)}$	$T_{\beta'} \text{ (}^\circ\text{C)}$	$T_{\alpha 1} \text{ (}^\circ\text{C)}$	$T_{\alpha 2} \text{ (}^\circ\text{C)}$	$E_{a\beta} \text{ (Kj/mole)}$
200	1Hz	-99	-31	50	84	110	290.4
	0.3Hz	-101	-33	52	85	109	
300	1Hz	-103	-35	32	63	113	280.84
	0.3Hz	-99	-37	29	63	112	
400	1Hz	-101	-33	31	97	/	285.6
	0.3Hz	-98	-35	34	86	/	

On note que l'énergie d'activation $E_{a\beta}$ diminue de façon aléatoire quand le champ de polarisation augmente.

IV.5. L'effet de la température de polarisation :

A titre de comparaison, nous avons tracé sur la même figure les frottements intérieurs ($Tg \phi$) en fonction de la température

La figure (IV.13) montre une variation des spectres de frottement intérieur d'un film de PVDF obtenu par solution noté (B) polarisé à 400Kv/cm pour les températures de polarisation $T_p = (100, 90, 60)^\circ\text{C}$ dont l'analyse montre que :

L'amplitude de la relaxation β et α augmente au fur et à mesure que la température de polarisation diminue. Les pics de relaxation β et α se décalent vers les hautes

températures. Ceci indique que la phase cristalline augmente avec la température de polarisation.

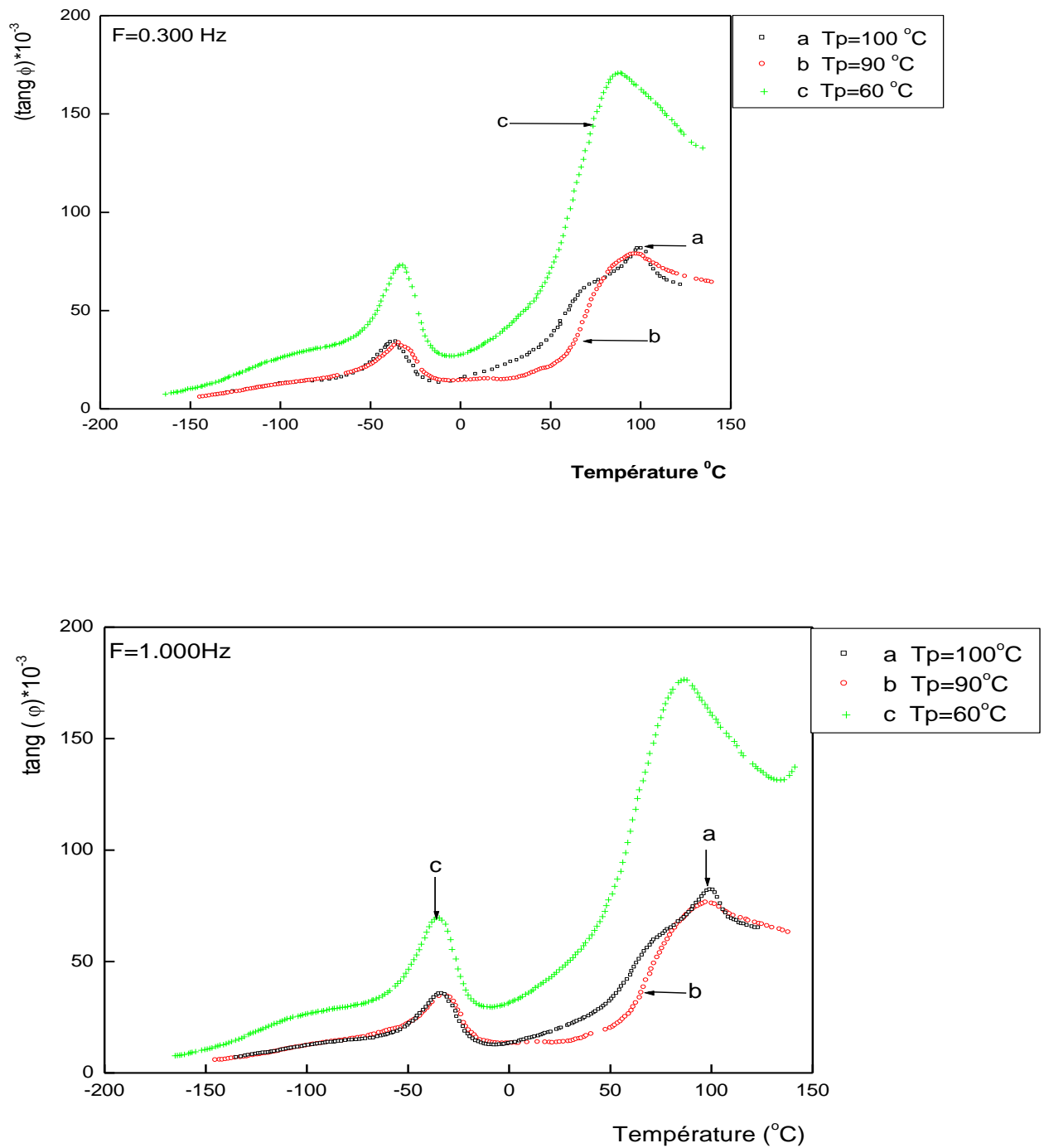


Figure (IV.13) : Comparaison des spectres du frottement intérieur d'un film de solution (B) étiré et polarisé mesuré à 0.3 Hz et 1 Hz en fonction de la température aux différents températures de polarisations $T_p = (60, 90, 100)^\circ\text{C}$, $E_p = 400 \text{ Kv/cm}$.

La figure (IV.14) montre la variation du module G' de l'échantillon polarisé à 400KV/cm, pour des températures de polarisations $T_p = (60, 90, 100)^\circ\text{C}$

On note que le module G' augmente avec la température de polarisation. Ce qui explique que cette dernière joue le même rôle que la température de recuit, qui fait augmenter le taux de cristallinité.

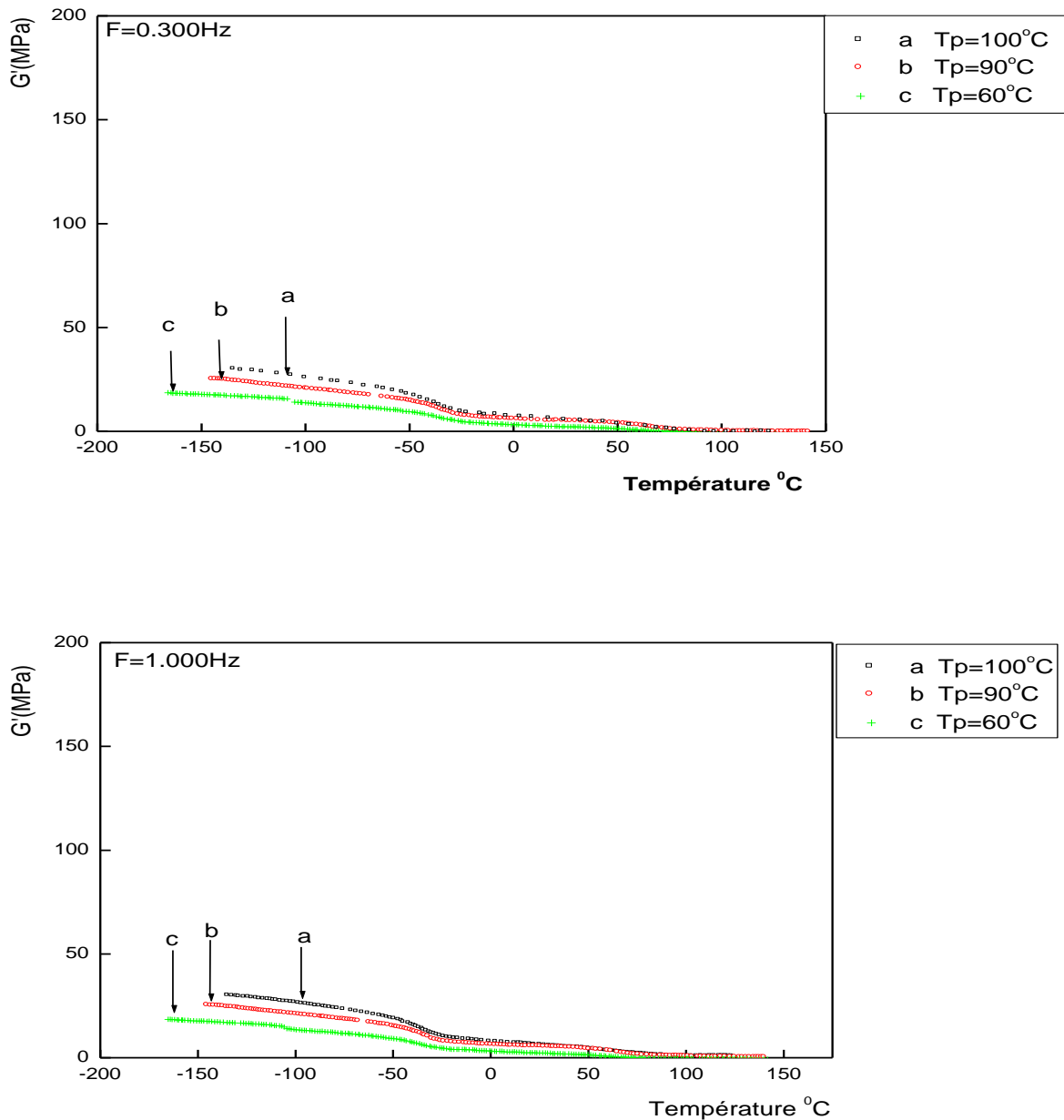


Figure (IV.14) : Comparaison des modules élastiques d'un film de solution (B) étiré et polarisé mesuré à 0.3 Hz et 1 Hz en fonction de la température, aux différents températures de polarisations $T_p = (60, 90, 100)^\circ\text{C}$, $E_p = 400\text{Kv/cm}$.

Nous rassemblons les positions en température des pics de relaxations et l'énergie d'activation $E_{a\beta}$ dans le tableau (IV.3).

Tableau (IV.3) : Position en température des pics de relaxation et les énergies d'activations Aux fréquences ($F = 0.3, 1\text{Hz}$) pour des films de la solution étiré et polarisés en fonction des températures de polarisations.

$T_p(^{\circ}\text{C})$		$T_{\gamma} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\beta} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\beta'} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\alpha 1} (^{\circ}\text{C})$	$E_{a\beta}(\text{Kj/mole})$
60	1Hz	-107	-37	36	85	188.01
	0.3Hz	-102	-34	35	86	
90	1Hz	-90	-33	56	96	285.6
	0.3Hz	-92	-35	54	95	
100	1Hz	-87	-34	56	99	283.21
	0.3Hz	-86	-36	55	98	

On remarque que l'énergie d'activation E_a est augmentée de façon aléatoire au fur et à mesure que la température de polarisation augmente pour un champ électrique à 400KV/cm .

Conclusion Générale :

L'ensemble des résultants présentés dans ce travail révèle un effet important de la polarisation sur la morphologie du PVDF. L'augmentation du champ électrique montre qu'il n'existe pas de différences structurales significatives entre le PVDF obtenu à partir de la poudre et à partir de solution. Ce pendant nous avons constaté que le taux de cristallinité augmente avec le champ électrique et les dimensions des cristallites diminuant.

- La constante piézo-électrique diminue avec la température d'étirage.
- L'effet piézo-électrique augmente au fur et à mesure que la température et le champ de polarisation augmente.
- La constante piézo-électrique e_{31} du film obtenu à partir de la poudre A est supérieure à celle du film obtenu à partir d'une solution B, bien qu'ils soient polarisés sous le même champ électrique. Ceci montre que le mode de préparation des échantillons joue un rôle important.

La spectrométrie mécanique nous a permis :

- De mettre en évidence quatre types de relaxation mécaniques et un pic de recuit.
- De montrer que le module G' varie beaucoup avec les conditions électro-thermomécaniques. En effet le module des films de PVDF cristallisés à partir d'une solution est plus faible que celui d'un échantillon cristallisé par moulage, ce qui est compatible avec sa forte proportion en phase amorphe.

L'association de la spectroscopie mécanique, à la mesure des constantes piézo-électriques et les rayons X nous permettent de constater que les conditions électro-thermomécaniques influencent surtout le taux de cristallinité et par conséquent la polarisation et l'activation piézo-électriques du matériau.

L'activité piézoélectrique du PVDF est influencée par le changement structural et dimensionnel macroscopiques.

Références bibliographiques

Références bibliographiques du chapitre I

- [1] J. Zhang, J.C. Baboux, P. Guy, “ PVDF Large aperture spherical transducer in the transient mode”; GEMPPM, Inst. Nat. des Sci. Appliques, Villeurbanne; 517-520 vol. 1; (1994).
- [2] Auciello O, Scott JF, Ramesh R. Phys Today;51:22 (1998).
- [3] Reece TJ, Ducharme S, Sorokin AV, Poulsen M. Appl Phys Lett;82:142 (2003).
- [4] Omote K, Ohigashi H. J Appl Phys;81:2760 (1997).
- [5] Zhao ZX, Bharti V, Zhang QM. Appl Phys Lett; 73:2054 ((1998).
- [6] Furukawa T. IEEE Trans Electr Insul;24:375 (1989).
- [7] H.S. Nalwa, J. Macromol. Sci. C31341-432 (1991).
- [8] D. SONG, D. YANG, and Z. FENG, J.Mat. Sci., 25, 57 (1990).
- [9] S.M.Rocha, W-L.Araujo, and S.A. Soares, Proc 1st Brazilian. Polym. Congress, Sao Paulo, P.353. (1991).
- [10] Wang J, Li H, Liu J, Daun Y, Jiang S, Yan S. J Am Chem Soc 2003;125:1496.
- [11] D. Yang, Ferroelect, 101, 291 (1990).
- [12] G.M. Ssseler, I. Acoust Soc. An. 70(6) 1596 (1981).
- [13] A.J.Lovinger, IN “Developments in crystalline Polymers “ Elsevier Applied Science Publishers Lt d. Barking, 1 P.195-273,(1982).
- [14] C.W. Wilson Iii, E.R. Santu JR., J.Polym. Sci, C8, 97.(1965).
- [15] B. Servet, Thèse de 3^{ème} cycle, Paris, (1980).
- [16] C. Fond, C. G'Sell, Localisation des déformations et mécanismes d'endommagements dans les polymères multiphasés, Mécanique & industries, 2002, 3, p. 431-438
- [17] Wunderlich. B. Macromolecular physics- crystal structure. New-York: Acadéc Press. Tome 1: (1973).549 p.
- [18] 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.
- [19] 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).
- [20] Norton. D. R. and Keller. A. “The sphérolitic and lamellar morphology of melt-cristallised isotactic polypropylene Polymer. (1985). Vol.26. p.704-716.

- [21] Pascault. J.P. “caractéristiques physiques des matériau macromoléculaire ». Cours photocopiés 4 G.P.M. Institut National des Science appliquées de Lyon.222 p.
- [22] Arridge R.G.C.; “Mechanic of polymers” Clarendon Press, Oxford, (1975).
- [23] 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)
- [24] B.I. Farmer, A.J. Hopfinger, JB. Lando.-Polymorphisms of Poly(vinylidene Fluoride): Potential energy calculation of the effects of head-to-head units on the chain conformation and packing of Poly(vinylidene Fluoride).
- [25] 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)
- [26] W.W.Doll, J.B.Lando, J. *Macromol. Sci. phys*, B2,219, (1968).
- [27] S. Hellinckx, A quantitative model describing physical ageing in isostatic polypropylenes, *Colloid & polymer science*, 273, p. 130-137, (1995).
- [28] S. Castagnet, Comportement mécanique du PVDF : compétition entre cavitation et écoulement visqueux, Thèse, Université de Poitiers, (1998).
- [29] Gregorio Jr R, Cestari M. *J Polym Sci Part B Polym Phys*;32:859-70, (1994).
- [30] Gal'perin Y.E. Stogalin YU.V. and Mlenik M.P. *Vysokomol. Soed.* 7, 933-938 (1965).
- [31] 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).
- [33] Natta G. Allegra G. Bassi I.W. Caporiccio G.and Torti E. Isomorphism phenomena in systems containing fluorinated polymers and in new fluorinated copolymers. *J. Polymer. Sci: Part A.* 3, 4263-4278 (1965).
- [34] Cortili G. and Zerbi G. Further infra-red data on poly(vinylidene fluoride). *Spectrochimica acta.* 23A, 2216-2218(1967).
- [35] S. Osaki, T. Kotaka, Electrical properties of form III poly(vinylidene fluoride), *Ferroelectrics*, 32, p. 1-10, (1981).
- [36] Takahashi Y. and Tadokoro H. Crystal structure of form III of poly(vinylidene fluoride). *Macromolecules.* 13, 1317-1318 (1980).
- [37] Lovinger A.J. Unit cell of the γ phase of poly(vinylidene fluoride). *Macromolecules.* 14, 322-325 (1981).
- [38] 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).

- [39] S. Weinhold, M.H.Litt, J.B.Lando, *Macromolecules*, 13, 1178(1980).
- [40] A.J.Lovinger, *Macromolecules*, 15, 40, (1982).
- [41] Bachmann M. and Gordon L. The cristal structure of phase 4 of poly(vinylidene fluoride). *J. Appl. Phys.* 51, 5095-5099. (1980).
- [42] G.T. Davis, J.E.Mckinnet, M.G. Broadhurst, S.C. Roth, *J.Appl Phys* , , 49, 4998, (1978).
- [43] S. Benaissa , Effet de la température d'étirement sur la structure et la microstructure du Poly(fluorure de Vinylidène) , Thèse, physique des matériaux, Université d'Annaba, Algérie (2000).
- [44] Broussoux D. Servet B. Micheron F. Morphologie et structure du poly(fluorure de vinylidène) induites par orientations mécanique et électrique. *Revue Technique Thomson CSF* (1980)
- [45] Latour M. Montaner A. Galtier G. and Geneves G. Structural study of conformational phases in poly(vinylidene fluoride) by far-infrared spectroscopy. *J. Polymer. Sci: Polymer. Phys. Ed.* 19, 1121-1129 (1981).
- [46] 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).
- [47] 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).
- [48] 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).
- [49] 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).
- [50] 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)
- [51] 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).
- [52] Takahashi Y. and MIYAMOTO N. Kink motion in poly(vinylidene fluoride) form I. *J. POLYM. Sci.; Polym. Phys. Ed.* 52, 2505-2515(1985).

- [53] Reed-Hsll R.E. "Physical Metallurgy Principal"; Van Nortrand D., Second Edition, New York, (1973).
- [54] Kelly A., Groves G.W. « Cristallographie and crystal Defects » ; Longman, London, (1970)
- [55] 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.
- [56] Cowking A., Rider J.G ; « On Molecular and Textural Reorientation in Polythylene Caused by Applied Stress"; Journal of Materials Science, 4, (1969), 1051-1058
- [57] Keller A et Pope D.P ; « Identification of Structural Processes in Deformation of Orientated Polyethylene"; Journal of Materials Science, 6, 453-478 (1971).
- [58] Peterlin A; "Mecanisme For lamellar Branching in isotactic Polypropylene", Jou of Materials Science, 12, 1290-1214 (1977).
- [59] Peterlin A; "Molecular Model of Drawing Polyethelene and Polypropylene"; Jou of Materials Science, 6, 490-508 (1971).
- [60] Powell P.C; "Engineering With Polymers"; CAHPMAN AND HALL, NEW YORK, (1983).
- [61] 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).
- [62] Petermann J. SCHULTZ J.M; " Lamellar Separation during the deformation of HDPE"; Journal of Materials Science, 13, 50-54 (1978).
- [63] Lionel VIGNOUD, Evolution des propriétés macroscopiques de deux résines époxydes lors du vieillissement sous irradiation, Thèse, (2001)
- [64] 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)
- [65] Teyssedre G. Bernes A. and Lacabanne C. Cooperative relaxation / transition in ferroelectric polymers. J. Therm. Analys. 40, 711-719(1993)
- [66] Loufakis K. and Wunderlich B. Thermal analysis of the conformational disorder in semicrystalline poly(vinylidene fluoride) and poly(trifluoroethylene). macromolecules. 20, 2474-2478(1987).

- [67] Macbriert Y V.J. and Douglass D.C. Cross relaxation in poly(vinylidene fluoride) from transient overhauser measurements *Macromolecules*. 10, 855-858(1977).
- [68] 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).
- [69] Eliasson S. On TSD in the temperature range -60°C to 165°C . I. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 18, 175-282(1985).
- [70] Yano S. Dielectric relaxation and molecular motion in poly(vinylidene fluoride). *J. Polym. Sci.: Part A-2*. 8, 1057-1072(1970).
- [71] Miyamoto Y. Dielectric relaxation and the molecular motion of poly(vinylidene fluoride) cristal form II under high pressure. *Polymer*. 25, 63-70(1984).
- [72] 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).
- [73] 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).
- [74] NABATA Y. Dielectric relaxation in poly(vinylidene fluoride): δ relaxation. *Jap. J. Appl. Phys.* 29, 319-321(1990)
- [75] 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)
- [76] 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).
- [77] A. Gasmi, thèse, Microstructure et relaxations dans PVDF (1996).
- [78] 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).
- [79] Lovinger A.J. and WANG T.T. Investigation of the properties of directionally solidified poly(vinylidene fluoride) *Polymer*. 20, 725-732(1979).
- [80] El Mohajir B-E, Heymans N. *Polymer*; 42: 5661-5667 (2001).

- [81] 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).
- [82] 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).
- [83] 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)
- [84] 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).

Références bibliographiques du chapitre II

- [85] S. Le dren, "Elaboration de couches épaisses piézoélectriques déposées sur substrats pour des applications microtechniques", Thèse de doctorat, INSEA, Lyon, septembre (2000).
- [86] J.N.NYE (Propriétés physiques des cristaux) Dunod (1961).
- [87] H BURKARD et G.PFISTER.J.of appli physi 45 (8) 3360 (1974).
- [88] WALTER, GUYTON CADY Piézo-électricité introduction to the theorie and application of elctro-mec nical phenomena in cristal (1946).
- [89] T.FURUKAWA et E.FUKADA .j of polymer sci polymer physics édition 14.1979 (1976).
- [90] C.KITTEL (Introduction à la physique de l'état solide) Dunod U niversité Paris (1972).
- [91] Ohigashi H., «The Applications of Ferroelectrics Polymers», chapter 11, Blackie and Son Ltd- London (1988).
- [92] Leug W.P. et Yung K.K., « Internal losses in PVDF ultrasonics transducers », Journal Applied Physics, Vol 50. N° 12, pp 8031, (1979).
- [93] Wada Y. et Hayakawa R., « A model theory of piezo and pyroelectricity of PVDF electret. Ferroelectrics », Vol 32, pp 115,(1976).
- [94] Wada Y. et Hayakawa R., « A model theory of piezo and pyroelectricity of PVDF electret. Ferroelectrics », Vol 32, pp 115,(1982).
- [95] Coursant R.H., Megnio C. et Tellier J.M., « Automatic method of intrinsinc characterisation of lossy piezoelectric structures », in Proc. 6 th ISAF 86 IEEE, pp 730, (1986).

[96] Rizet N., « Contrôle actif de vibration utilisant des matériaux piézo-électriques ». Thèse présentée devant l'institut national des sciences appliquées de LYON. (1999).

[97] Micheron F., « Thermodynamique du PVF2 et applications », extrait de la revue technique thomson- CSF, Vol 11, N°3, pp 513,(1979).

[98] BROADHURST, M.G; Davis, G.T Mc KINNEY, JE and COLLINS,R.E.

Piézoélectricité and pyroélectricité in PVDF –A model .J.appl .Phys, vol 49 N 10, pp 4997(1978).

Références bibliographiques du chapitre III

[99] R.HAYAKAWA et Y.WADA. Advances in Polymer sci 11 (1973) 1

[100] S. Etienne, J.Y. Cavaille, J. Perez, R. Poit and M. Salvia « Automatic system for ananalysis of micromechanical proprieties”, . Rev. Sci. Instrum. Vol. 53.p .1257-1266 (1982).

[101] FerrY J.D. Viscoelastic properties of polymers, 3rd edition, j wiew and sons, New york (1980).

[102] Etienne S. Very low frequency mechanical spectroscopy: Special applications. Mechanical spectroscopy in materials science. L. Magalas. Editeur, Elsevier (Amsterdam). sous presse (1996).

[103] Muskelishvili N. Some basic problems of the mathematical theory of elasticity, P. Noordhoff lth, Groningen (1963).

Références bibliographiques du chapitre IV

[104] N.MURAYAMA, I of polymer sci, polymer phys edition 13 929 (1975).