



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Larbi Tbessi-Tébessa

Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

Département : Sciences de la matière



## MEMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Physique

Option : Physique de la matière condensée

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Physique

Option : Physique de la matière condensée

**Thème :**

**Contribution à l'étude de la mobilité moléculaire au cours de phénomène de la relaxation dans les matériaux désordonnés**

Présenté par :

**Lemita Amel & Salmi Ayar**

Devant le jury :

<b>Zawai Souhaila</b>	<b>M.C.A</b>	<b>Université de Tébessa</b>	<b>Président</b>
<b>Mohamed elhadi</b>	<b>M.C.B</b>	<b>Université de Tébessa</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>Mansour</b>			
<b>Belghith Hana</b>	<b>M.C.B</b>	<b>Université de Tébessa</b>	<b>Examineur</b>

**Date de soutenance : 28/06/2020**



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Larbi Tébessi-Tébessa

Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

Département : Sciences de la matière

## MEMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Physique

Option : Physique de la matière condensée

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Physique

Option : Physique de la matière condensée

Thème :

**Contribution à l'étude de la mobilité moléculaire au cours de phénomène de la relaxation dans les matériaux désordonnés**

Présenté par :

**Lemita Amel & Salmi Ayar**

Devant le jury :

<b>Zawai Souhaila</b>	<b>M.C.A</b>	<b>Université de Tébessa</b>	<b>Président</b>
<b>Mohamed elhadi</b>	<b>M.C.B</b>	<b>Université de Tébessa</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>Mansour</b>			
<b>Belghith Hana</b>	<b>M.C.B</b>	<b>Université de Tébessa</b>	<b>Examineur</b>

**Date de soutenance : 28/06/2020**



République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université Larbi Tébessa –Tébessa  
Faculté des Science Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie



**Déclaration sur l'honneur de non-Plagiat**  
(À joindre obligatoirement au mémoire; Remplie et signée)



Nous soussignons

Nom, prénom: Lemita Amel & Salim Ayar

N° de carte d'étudiant: (1) 12/ 4026971 (2) 13/ 4099970

Régulièrement inscrits (es) en Master au Département Sciences de la Matière

Année universitaire: 2019/2020

Domaine: Sciences de la matière

Filière: Physique

Spécialité: Physique de la matière condensée

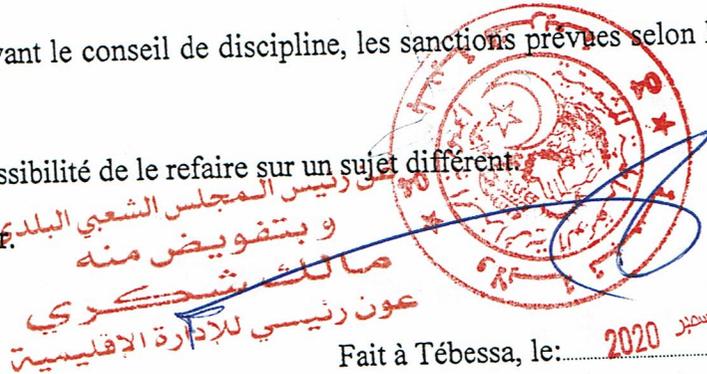
Intitulé du mémoire: Contribution à l'étude de la mobilité moléculaire  
au cours de phénomène de la relaxation dans les  
matériaux de Sordannés

Attestons que notre mémoire est un travail original et que toutes les sources utilisées ont été indiquées dans leur totalité. Nous certifions également que nous n'avons ni recopié ni utilisé des idées ou des formulations tirées d'un ouvrage, article, ou mémoire, en version imprimée ou électronique, sans mentionner précisément leur origine et que les citations intégrales sont signalées entre guillemets.

Sanctions en cas de plagiat prouvé:

Les étudiants seront convoqués devant le conseil de discipline, les sanctions prévues selon la gravité du plagiat sont:

- L'annulation du mémoire avec possibilité de le refaire sur un sujet différent.
- L'exclusion d'une année du master.
- L'exclusions définitive.



Fait à Tébessa, le: 03 سبتمبر 2020

Signature des étudiants (es):

(1): Salim

(2): Amel

# Remerciements

Tout d'abord, nous remercions Dieu de m'avoir donné force et puissance

Pour faire cet humble travail.

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude pour ce qui suit:

Notre administrateur et gestionnaire d'options:

**M. Mansour Mohammed Al-Hadi** pour avoir accepté de nous guider vers notre projet de la fin des études pour le soutenir et notes connexes encouragez, pour sa disponibilité, la confiance qu'il peut apporter et les précieux conseils qu'il a recueillis tout au long de la vie de ce projet.

Nous remercions également les membres du jury Le grand honneur qu'ils nous ont donné, en les acceptant La décision sur ce projet est la fin des études.

Enfin, nous remercions tous ceux qui ont contribué directement ou indirectement au développement de ce travail.

# *Dédicaces*

*Que ce travail témoigne de mes respects :*

*Les plus chères personnes dans la vie : ma mère lamia, qui a réussite,  
de par son amour, son soutien, tous les sacrifices et ses précieux conseils, et  
mon père mondji.*

*À Mes sœurs : khaoula, Ahlem, Mohamed elid abd almawla afnene et  
baraa Jeunes poussins chihab, ayoub el maria*

*À toute ma famille.*

*À tous mes amis.*

*À mon monsieur.*

*Mes professeurs de l'université de Tébessa qui doivent voir dans ce travail  
la fierté d'un savoir bien acquis.*

*Lemita Amel*

# *Dédicaces*

*Que ce travail témoigne de mes respects :*

*A mes parents : Mohammed et Hinda.*

*Grâce à leurs tendres encouragements et leurs grands sacrifices, ils ont pu créer le climat affectueux et propice à la poursuite de mes études.*

*Aucune dédicace ne pourrait exprimer mon respect, ma considération et mes profonds sentiments envers eux,*

*Je prie le bon Dieu de les bénir, de veiller sur eux, en espérant qu'ils seront toujours fiers de moi.*

*A mes belles sœurs : " Sara, Omayma, Hadil, Rahma, Malak, Mawada".*

*À mes beaux-frères : " Raïd Islam, Iyad ".*

*A tous la famille.*

*À Mes professeurs.*

*A tous mes collègues de ma promotion.*

*Salmi Ayar*

لقد تناولنا في هذه المذكرة الحركة الجزيئية أثناء ظاهرة الاسترخاء للـ PVDF انطلاقاً من الحبيبات حيث عن طريق قياس انعراج الأشعة السينية تم التعرف على التشكيل البنيوي البلوري , النسب البلورية بالإضافة الى التعرف على الطور البلوري للعينة.

بينما عن طريق تقنية DSC (الانتقالات الحرارية التسخين و التبريد ) تمت ملاحظة تأثيرات و تغيرات مهمة داخل العينة كما أجرينا قياسات و حسابات الثوابت درجة الحرارة تدفق حراري , المحتوى الحراري بدقة جيدة و أخيراً تحديد النسبة البلورية .

وقد تم تفسير النتائج على المستوى المجهرى, وكانوا على توافق جيد مع أعمال أخرى انجزت على نفس المادة ونفس طريقة التحضير.

## الكلمات المفتاحية

الاسترخاء الهيكلي , المسح الكالوري للمسح التفاضلي (DSC) , المحتوى الحراري , بوليمر, حيود الأشعة السينية .



# Abstract

---

In this note we discussed the molecular movement during the phenomenon of relaxation of PVDF from granules where by measuring the x-ray diffraction the crystal structural formation, crystal ratios in addition to the crystal phase of the sample were identified.

Whereas via DSC (thermal transfer, heating and cooling) technology, significant effects and changes were observed within the sample as we performed. Constant temperature measurements and calculations. Thermal flow, enthalpy with good accuracy, and finally crystallization.

The results were interpreted at the microscopic level, and they were in good agreement with other work carried out on the same material and in the same way of preparation.

key words:

Structural relaxation, differential caloric survey, (DSC) enthalpy, heat flux, polymer, X-ray diffraction DRX.

## Résumé

---

Dans cette note, nous avons discuté du mouvement moléculaire pendant le phénomène de relaxation du PVDF à partir de granules où, en mesurant la diffraction des rayons X, la formation structurale cristalline, des rapports cristallins en plus de la phase cristalline de l'échantillon ont été identifiés.

Alors que via la technologie DSC (transfert thermique, chauffage et refroidissement), des effets et des changements importants ont été observés au sein de l'échantillon au cours de nos mesures. Mesures et mesures à température constante. Flux thermique, enthalpie avec une bonne précision, et enfin le rapport cristallin a été déterminé.

Les résultats ont été interprétés au niveau microscopique, et ils étaient en bon accord avec d'autres travaux effectués sur le même matériau et de la même manière de préparation.

Les mots clés:

Relaxation structurelle, calorimétrie différentielle à balayage (DSC), flux de chaleur, l'enthalpie, traitement thermodynamique, diffraction des rayons X (DRX).

## Liste des figures

Figures N°	Titre	Page
<b>Figure I.1</b>	Configurations du polypropylène.	04
<b>Figure I.2</b>	Enchaînement de segments élémentaires C-C Définition de l'angle $\varphi_i$ .	05
<b>Figure I.3</b>	Conformation moléculaires.	06
<b>Figure I.4</b>	Structure des chaînes d'un polymère thermoplastique.	07
<b>Figure I.5</b>	Structure des chaînes d'un polymère thermodurcissable.	08
<b>Figure I.6</b>	Structure des chaînes d'un polymère élastomère.	09
<b>Figure I.7</b>	a) polymère amorphe. b) polymère ayant une certaine cristallinité.	10
<b>Figure I.8</b>	modèle de repliement des chaînes dans un monocristal.	11
<b>Figure I.9</b>	Structure schématique des lamelles.	11
<b>Figure I.10</b>	Représentation schématique d'un sphérolite et des lamelles le constituant.	12
<b>Figure I.11</b>	Différentes sollicitations mécaniques.	13
<b>Figure I.12</b>	Variation de volume au cours de la transition vitreuse dans un polymère.	15
<b>Figure I.13</b>	a) Conformation TGTG' de la phase $\alpha$ (atomes de fluor en bleu, carbone en noir, hydrogène en blanc) et moments dipolaires associés. b) Représentation de la maille cristalline de la phase $\alpha$ .	17
<b>Figure I.14</b>	a) Conformation TTTT de la phase $\beta$ (atomes de fluor en bleu, carbone en noir, hydrogène en blanc) et les moments dipolaires associés. b) Représentation de la maille cristalline.	18

## Liste des figures

---

<b>Figure I.15</b>	a) Segment de chaîne de phase beta (atomes de fluor en bleu, carbone en noir, hydrogène en blanc) et les moments dipolaires associés.	
	b) Représentation de sa maille cristalline.	18
<b>Figure II.1</b>	Organigramme de préparation d'échantillon.	22
<b>Figure II.2</b>	Schéma d'un banc de diffraction des RX (INEL).	23
<b>Figure II.3</b>	Schéma du principe de WAXS en transmission pour un film observé selon la face.	23
<b>Figure II.4</b>	Spectre de diffraction de RX d'un polymère semi cristallin.	24
<b>Figure II.5</b>	Schéma de principe de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC7) PERKEN ELMER.	27
<b>Figure II.6</b>	Spectre obtenu par analyse enthalpie que différentielle du poly (éthylène téréphtalate).	28
<b>Figure II.7</b>	Thermogramme de poly (éthylène téréphtalate) vieilli (trait plein) et non vieilli (tireté).	28
<b>Figure III.1</b>	Diffractogramme du film PVDF.	30
<b>Figure III.2</b>	Détermination de $T_f$ par DSC.	34
<b>Figure III.3</b>	Thermogramme de chauffe consécutive DSC d'un film PVDF Après une trempe (haut) et après un refroidissement lent (bas).	35
<b>Figure III.4</b>	Thermogramme DSC d'un film PVDF obtenu lors d'un refroidissement lent depuis l'état fondu.	36
<b>Figure III.5</b>	Thermogramme de chauffe consécutive à basses températures DSC d'un film PVDF.	37

---

**Liste des tableaux**

---

<b>Tableau N°</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>Tableau I.1</b>	Classification et phases des matériaux polymères au cours de traitement thermique.	20
<b>Tableau III.1</b>	Indexation des pics diffractés pour les formes cristallines.	31
<b>Tableau III.2</b>	Indexation des pics de diffraction.	31
<b>Tableau III.3</b>	Les différentes épaisseurs des lamelles cristallines.	32

---

## Liste de symboles

---

PVC: poly chlorure de vinyle.

PS: poly styrène.

PI: poly isoprène.

PMMA: poly méthacrylate de méthyle.

PVDF: poly fluorure de vinylidène.

PE: poly éthylène.

PP: poly propylène.

PA: poly amide.

PC: poly carbonate.

PU: poly uréthane.

$T_g$ : température de la transition vitreuse.

$T_f$ : température de fusion.

$T_v$ : température de vapeur.

V: volume.

H: enthalpie.

$T_f$ : température fictive.

$X_c$ : taux de cristallinité.

VDF: fluorure de vinylidène.

(tt): tête- tête.

(qq): queue-queue.

$\delta_{th}$ : conductivité thermique

TGTG': Trans Gauche-Trans Gauche'.

DSC: calorimétrie différentielle à balayage.

$C_p$ : capacité calorifique.

$\Phi$ : déphasage entre la contrainte appliquée et la déformation de l'échantillon.

$\epsilon$ : déformation. .

## Sommaire

المخلص

Abstract.

Résumé.

Remerciement.

Liste des tableaux.

Liste des figures.

.Liste des symboles

Introduction générale.

## Chapitre I

Etude bibliographique.

I. Etudes bibliographique.

I.1. Matériaux polymère .....	01
I.1.1. Définition .....	01
I.1.2. Enchaînement des unités constitutives (polymérisation) .....	02
1.2.1. Cas des homopolymères .....	02
1.2.2. Cas des copolymères .....	03
I.1.3. configuration et conformation .....	03
1.3.1. Configuration .....	03
1.3.2. Conformation .....	04
I.1.4. Classification des polymères .....	06
1.4.1. Les thermoplastiques .....	06
1.4.2. Les thermodurcissables .....	07
1.4.3. Les élastomères .....	08
I.1.5. Microstructure des polymères à l'échelle microscopique .....	09
1.5.1. Les polymères amorphes .....	09
1.5.2. Les polymères semi-cristallins .....	10

<b>I.1.6.</b> Morphologies des cristaux .....	10
<b>1.6.1.</b> Les cristallites (structure lamellaire).....	11
<b>1.6.2.</b> Le sphérolite.....	12
<b>I.1.7.</b> Les propriétés des polymères .....	12
<b>1.7.1.</b> Propriétés thermiques .....	12
<b>1.7.2.</b> Propriétés physiques .....	13
<b>1.7.3.</b> Propriétés mécaniques .....	13
<b>1.7.4.</b> Les propriétés optiques .....	14
<b>I.2.</b> Transition vitreuse .....	14
<b>I.3.</b> Présentation de PVDF .....	15
<b>3.1.</b> Structure moléculaire de PVDF .....	16
<b>I.4.</b> Polymorphisme du PVDF .....	16
<b>4.1.</b> Phase $\alpha$ ou II .....	17
<b>4.2.</b> La phase $\beta$ ou I.....	17
<b>4.3.</b> La phase $\gamma$ ou III .....	18
<b>4.4.</b> Phase $\delta$ ou IIP .....	19
<b>4.5.</b> Phase $\epsilon$ ou V.....	19
<b>I.5.</b> Transitions de phase dans les matériaux amorphes .....	19

## **Chapitre II**

Matériaux et technique expérimentale.

<b>II.</b> Matériaux et technique expérimentale	
<b>II.1.</b> Préparation des échantillons .....	22
<b>II.2.</b> Diffraction des rayons X.....	22
<b>2.1.</b> Principe.....	22
<b>2.2.</b> Diffraction des rayons X aux grands angles .....	23
<b>II.3.</b> Caractérisation des échantillons par diffraction des RX.....	23
<b>3.1.</b> Structures de phase cristalline.....	23

<b>3.2.</b> Taux de cristallinité.....	24
<b>3.3</b> Epaisseur des lamelles .....	25
<b>II.4.</b> Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) .....	25
<b>4.1.</b> Principe .....	25
<b>4.2.</b> Appareillage .....	26
<b>II.5.</b> Caractérisation des polymères amorphes .....	27
<b>5.1.</b> Transition vitreuse.....	27
<b>II.6.</b> Caractérisation des polymères semi-cristallins .....	28

### **Chapitre III**

#### Résultats et discussions.

<b>III.1.</b> Caractérisation structurale et morphologique.....	30
<b>1.1.</b> Par diffraction des rayons X... ..	30
<b>1.1.1.</b> Mesure	30
<b>1.1.2.</b> Discussions	30
<b>1.2.</b> Par Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	30
<b>1.2.1.</b> Mesure .....	30
<b>1.2.2.</b> Résultats.....	30
<b>III.2.</b> Conclusion .....	38
Référence .....	39
Conclusion général .....	40

## Introduction générale

Bien que les polymères naturels, tels que bois et fibres végétales, cuir, tendons d'animaux, laine, etc. soient les premiers matériaux utilisés par l'homme depuis l'antiquité, la synthèse et l'utilisation des polymères synthétiques n'ont réellement décollé que dans les années 1930-1950. Parallèlement au développement de nouvelles synthèses de polymères, les dernières décennies ont vu l'explosion de l'utilisation des polymères semicristallins et fluorés dans de nombreux secteurs (transport, mobilier, électroménager, emballage, médical...). En effet, il devenait possible d'obtenir des matériaux à faible coût, faciles à élaborer et présentant des propriétés fonctionnelles remarquables. Ces matériaux semblent encore promis à évoluer et à étendre leur domaine d'application.

Bien que les polymères soient indispensables dans la vie quotidienne et très utilisés, leur comportement thermomécanique reste encore insuffisamment compris et parfois controversé, alors que leur mise en œuvre, dans des conditions diverses, demande une connaissance approfondie de leur comportement physique. En particulier, le lien entre l'élaboration, paramètres microstructuraux et propriétés doit d'être bien déterminé afin d'optimiser le matériau par rapport à son utilisation. C'est particulièrement le cas des polymères semicristallins qui comprennent à la fois une phase amorphe et une phase cristalline. Néanmoins, la caractérisation de leur structure n'est pas facile en raison de la microstructure multi-échelles complexe des polymères semicristallins.

Le poly(fluorure de vinylidène) de code ISO PVDF est un polymère très utilisé dans le quotidien, particulièrement pour la tuyauterie, les accessoires et les cuves dans [l'industrie chimique](#), l'isolation électrique de fils et d'éléments piézoélectriques en électronique, ce qui lui fait un polymère semi-cristallin modèle pour l'étude du comportement thermique de sa relation avec leur organisation structurale.

Des nombreuses recherches portent sur l'élaboration et la cristallisation et leur influence sur la microstructure, et indirectement sur les propriétés physiques. Comme la microstructure des polymères semicristallins s'organise de manière différente aux différentes échelles, les analyses physiques et mécaniques doivent être faites à plusieurs échelles pour comprendre les modifications structurales lors de la cristallisation. Cette microstructure complexe est d'ailleurs conditionnée par les paramètres moléculaires et par les conditions de cristallisation.

## Introduction générale

L'objectif de ce travail est donc de déterminer le comportement thermique et la structure de PVDF à différentes échelles, puis à partir de ces données, d'obtenir une relation d'équivalence entre les paramètres l'entrée (techniques et conditions d'élaboration) et celles de sortie (structure, microstructure et paramètres physiques), dans le but d'être au niveau des exigences industrielles et technologiques.

Dans ce mémoire, un aperçu sur les matériaux amorphes, en particulier, les polymères semicristallin sera détaillé à travers une étude bibliographique abordant en parallèle la structure et la microstructure de PVDF et les différentes transitions de phases que se produisent lors de chauffe et de refroidissement des matériaux polymères comme la fusion et la transition vitreuse.

Ensuite, une description des techniques expérimentales et de matériaux utilisés sera présentée au chapitre 2. Le chapitre 3 s'attachera aux résultats expérimentaux obtenus lors de traitement thermique. Ils permettront de discuter d'une éventuelle équivalence entre (i) température et vitesse de chauffe ou refroidissement et (ii) du mode d'élaboration et la structure de la phase cristalline.

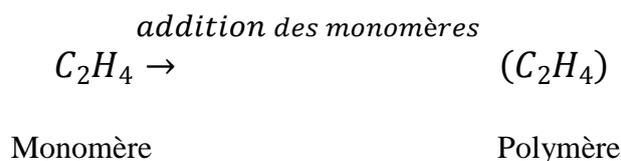
## Introduction

Dans une première partie, nous rappellerons les notions principales concernant les matériaux amorphes et l'état vitreux en particulier le matériau à étudier, *poly (fluorure de vinylidène)*. Ensuite, nous abordons les différentes phases cristallines qui existe dans ce matériau. Enfin, nous passerons en revue les diverse transitions ou relaxations structurale qui se produisent à l'intérieur de la matière amorphe lors d'un traitement thermique.

## I.1. Matériaux polymères

### I.1.1. Définition

Le mot «Polymère» vient du grec « pollus » plusieurs, et « meros » parties ou unités. En effet, un matériau macromoléculaire (organique ou inorganique), ou polymère est constitué de l'enchaînement répété d'un même motif (le monomère)  $n$  fois ( $n$  un grand nombre) comme :  $(C_2H_4)_n$  reliés les uns aux autres par des liaisons covalentes [1].



Dans notre environnement et dans notre vie pratique les matériaux polymères sont indispensables. Ils se sont imposés dans tous les domaines de nos activités: des objets les plus banals jusqu'à des applications techniques sophistiquées.

Ils sont souvent artificiels, et parfois produits par la nature car ils se trouvent dans le bois et les plantes sous forme de cellulose et d'amidon, dans les cheveux et les ongles, etc. L'ADN, les protéines, le collagène et la soie sont des exemples des polymères qui composent le monde vivant [2].

Ils présentent une importance potentielles grâce à leur large gamme de caractéristiques, durs, mous ou élastiques, transparents ou opaques, isolants et quelquefois conducteurs, plus ou moins résistants aux conditions agressives de leur usage, toujours légers. Cette diversité et richesse particulière de propriétés physico-chimique est reliée à la nature particulière de leurs molécules en forme de chaîne, ainsi que la variété des modes de préparation qu'elles adoptent, qui est à l'origine de cette diversité.



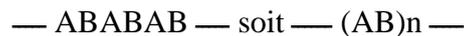
## 1.2.2. Cas des copolymères

On appelle copolymère un composé macromoléculaire résultant de la polymérisation de deux monomères ou plus A et B, appelés monomères. Selon la disposition relative des motifs A et B, on distingue [3] :

- **les copolymères statistiques** : Pour lesquels on obtient une répartition aléatoire des motifs A et B le long de la chaîne. La structure de ces copolymères est déterminée par la composition initiale du mélange de monomères et par les valeurs des rapports de réactivité du couple de monomères considérés.



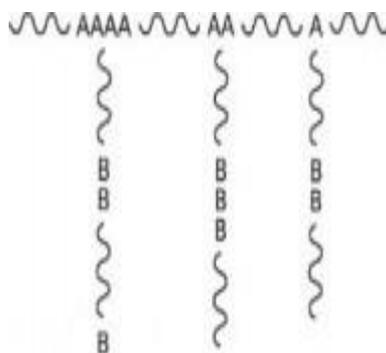
- **les copolymères alternés** : qui présentent une alternance régulière des motifs A et B.



- **Les copolymères à blocs** : Correspondant à l'alternance de blocs de polymères à motifs A et de polymères à motifs B.



- **Les copolymères greffés**: Correspondant à la fixation de greffons de polymère à motifs B sur un tronc de polymère à motifs A

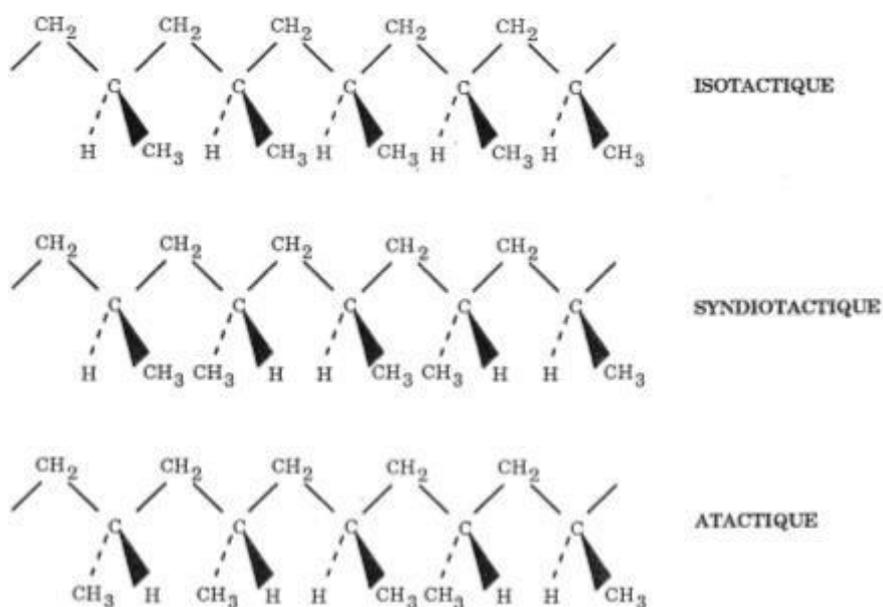


## I.1.3. configuration et conformation :

### 1.3.1. Configuration

Les configurations sont les différents arrangements spatiaux des atomes ou des substituants. La **Figure I.1** illustre le cas du polypropylène, La chaîne est placée en position étendue et le carbonate de chaîne est formé en ligne planaire en zigzag, alors nous obtenons les configurations suivantes [4] :

- dans un polymère **isotactique**, tous les substituants R se placent d'un même côté du plan formé par les carbones caténaux ;
- dans un polymère **syndiotactique**, les groupes R sont situés alternativement de part et d'autre du zigzag ;
- dans un polymère **atactique**, R est réparti aléatoirement.



**Figure I.1** : Configurations du polypropylène [4].

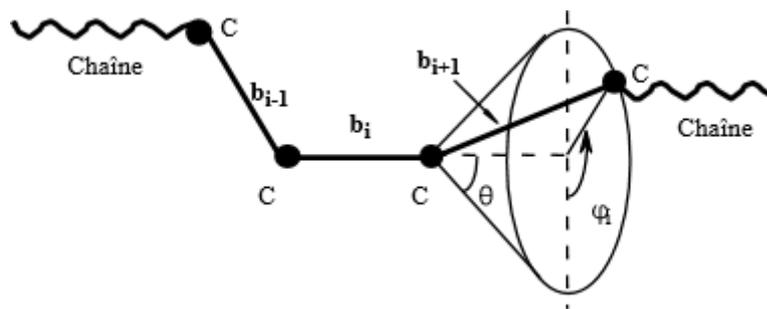
### 1.3.2. Conformation

Une fois connus l'enchaînement des unités constitutives et la Configuration dans une macromolécule linéaire, se pose le problème de son organisation spatiale ou conformation. Elle peut se définir sur le plan local et sur le plan global :

- La structure conformationnelle locale désigne l'orientation relative des segments de chaîne et des groupes latéraux. Elle dépend des interactions entre atomes et groupes de la structure covalente locale. Elle résulte des possibilités de rotation autour des liaisons covalentes.
- La structure conformationnelle globale est, à l'échelle de la chaîne, la disposition relative des atomes de carbone (ou d'oxygène, d'azote, etc.) constituant l'ossature de la chaîne. Elle dépend de la structure covalente locale, mais aussi

d'interactions intramoléculaires à grande distance, ou d'interactions intermoléculaires.

Soyons une grande molécule linéaire de formule  $(-\text{CH}_2\text{-CHR-})_n$ . Tous les segments C-C ont la même longueur  $b$ , et deux segments consécutifs d'un segment font entre eux le même angle  $\theta$ ,  $\pi - \theta$  est l'angle de valence. La position du segment  $b_{i+1}$  par rapport au segment  $b_i$  précédent sur le cône de l'axe binaire et demi-angle en haut  $q$  est déterminée par l'angle  $\phi_i$  défini sur la **figure I.2**. La valeur  $\phi_i = 0$  correspond à trois parties consécutives  $b_{i-1}$ , binaire, binaire 1 qui forment une ligne de bobinage plate.



**Figure I.2** Enchaînement de segments élémentaires C-C. Définition de l'angle  $\phi_i$  [4].  
Le PVDF peut prendre trois conformations différentes :

- Trans-trans (TT).

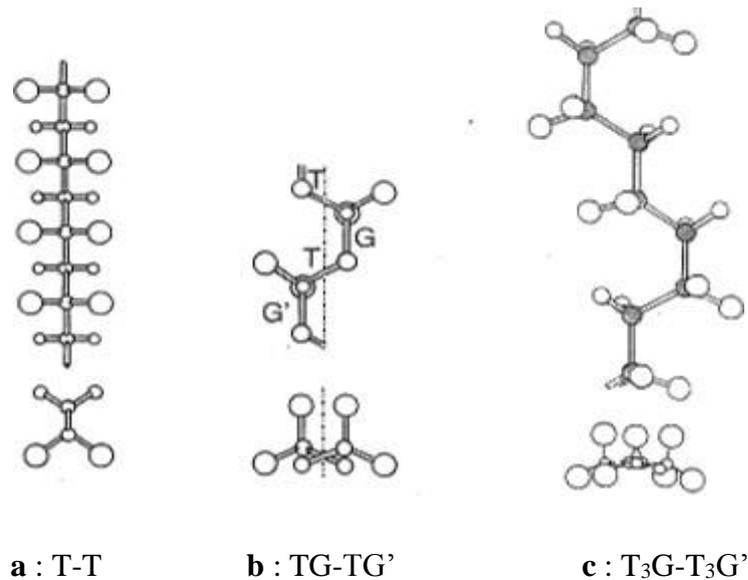
La conformation TT, l'encombrement stérique et les interactions dipolaires qui proviennent des rangées parallèles de groupements  $\text{CF}_2$  lui confèrent de fortes interactions intramoléculaires

- Trans-gauche et trans gauche' (TGTG').

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

- Trans- trans-trans gauche et trans- trans-trans gauche' (T3GT3G').

La troisième conformation, T3GT3G', fut plus difficile à découvrir et fut longtemps considérée comme une conformation TT contenant des défauts



**Figure I.3** conformations moléculaires [4].

## I.1.4. Classification des polymères

Il existe plusieurs classifications des matériaux polymères, généralement selon leurs structure ou propriétés physico-chimiques. Ils sont souvent classés d'après leurs propriétés thermomécaniques en trois grandes familles.

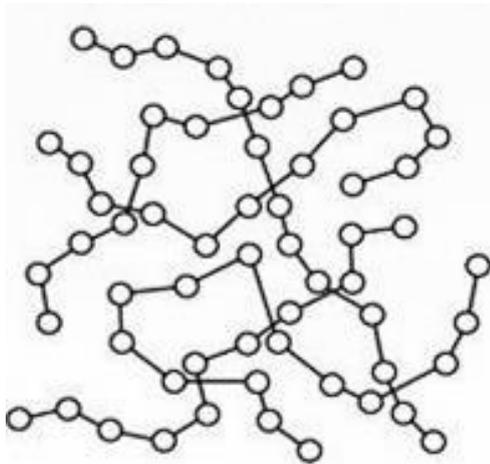
### 1.4.1. Les thermoplastiques

Les thermoplastiques se fondent lorsqu'on les chauffe et sont souvent formés par le processus d'addition. Ce sont des matières transformables à l'état fondu. Dans la plupart des procédés de fabrication, les thermoplastiques sont chauffés, puis formés par moulage, injection, extrusion ou thermoformage, avant d'être refroidis afin que le produit fini conserve sa forme. La structure des chaînes des thermoplastiques est presque linéaire (moins de réticulation),

**Figure I.4** On trouve aujourd'hui de nombreux types de thermoplastiques offrant une vaste gamme de propriétés intéressantes. On peut les rendre aussi souples que le caoutchouc, aussi rigides que le métal et le béton, ou aussi transparents que le verre, pour un usage dans de nombreux produits de tuyauterie et autres composants. Peu d'entre eux peuvent résister à des températures allant jusqu'à 315 °C. D'autres conservent leurs propriétés à -73 °C. Ils ne sont pas oxydés et ont une résistance élevée à la corrosion et sont d'excellents isolants thermiques et électriques. En raison de leur légèreté, de leur résistance mécanique élevée et de leur résistance aux impacts environnementaux, les thermoplastiques sont des matériaux idéals pour de nombreuses applications [5].

Les variétés les plus couramment utilisés sont [1]:

- Le poly fluorure de vinylidène PVDF.
- Le polycarbonate PC (verre organique).
- Les polyfines PE, PP.
- Les polyamides PA (Nylon).
- Le Vinyliques: PVC.



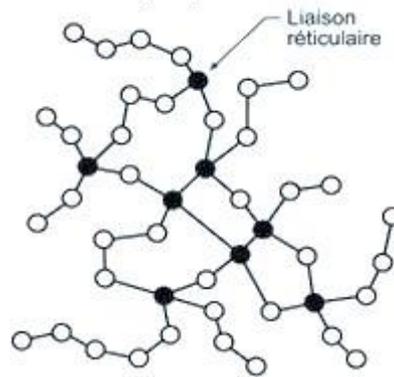
**Figure I.4** Structure des chaînes d'un polymère thermoplastique [5].

### 1.4.2. Les thermodurcissables

Sous l'influence de la chaleur, ou par l'addition, les matériaux thermodurcissables durcit. Ce sont des produits dont la conversion par réaction chimique conduit à des composés moléculaires tridimensionnels qui sont des matériaux réfractaires ou des solides réfractaires [5].

Dans cette catégorie on trouve les polymères suivants [1]:

- Les phénoplastes, obtenus par polycondensation du phénol et du formaldéhyde.  
Ex : la bakélite
- Les Urée Formaldéhyde : colles et mousses.
- Les polyuréthannes: PU (utilisés pour les colles, peintures...).
- Les silicones.



**Figure I.5** Structure des chaînes d'un polymère thermodurcissable [5].

### 1.4.3 Les élastomères

Ils sont des polymères déformables de manière réversible, obtenus à partir de polymères linéaires caractérisés par des liaisons extrêmement faibles, ils sont donc des liquides très visqueux. Pour être utilisés comme le caoutchouc, des liaisons pontales conférant ainsi aux matériaux une structure tridimensionnelle qui assure la réversibilité de la déformation mécanique. Les nœuds de réticulation sont introduits par une réaction chimique appelée vulcanisation après la mise en forme du matériau. Dans cette catégorie se trouvent les polymères suivants [2]:

- Le caoutchouc naturel (polyisoprène NR).
- Le polyisoprène de synthèse (isoprène stéréorégulier).
- Le polychloroprène (néoprène).



**Figure I.6** Structure des chaînes d'un polymère élastomère [5].

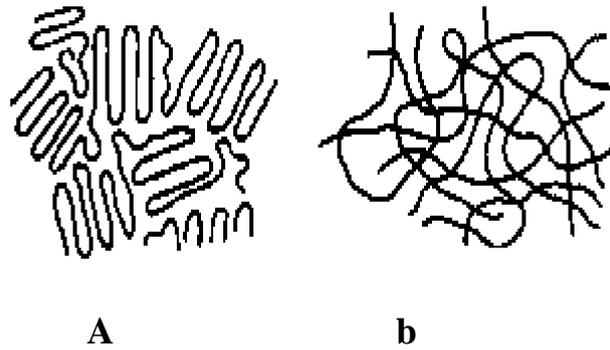
## I.1.5. Microstructure des polymères à l'échelle microscopique

Les chaînes macromoléculaires peuvent exister sous deux formes:

- totalement désordonnées dans un volume appelé zone amorphe.
- repliées dans une structure symétrique sous forme de lamelles ou des fibres, dans une zone cristalline.

### 1.5.1. Les polymères amorphes

A l'état dense, les polymères peuvent exister sous forme amorphe, A cet état, les macromolécules linéaires sont imbriquées de façon complexe et leur comportement dépend fortement de la température. A haute température c'est-à-dire à l'équilibre thermodynamique, elles adoptent une conformation globale en pelote statistique, avec les mêmes dimensions que la chaîne isolée, Si l'on refroidit le polymère, on va plus ou moins « figer » l'état structural de haute température, en raison du blocage des mouvements moléculaires responsables des changements de conformation : c'est la transition vitreuse, caractérisée par une température  $T_g$ . La transition vitreuse se traduit par la variation rapide de nombreuses propriétés du matériau: coefficient de dilatation volumique, capacité calorifique, module d'élasticité, viscosité, etc... [6]



**Figure I.7** a) polymère amorphe.

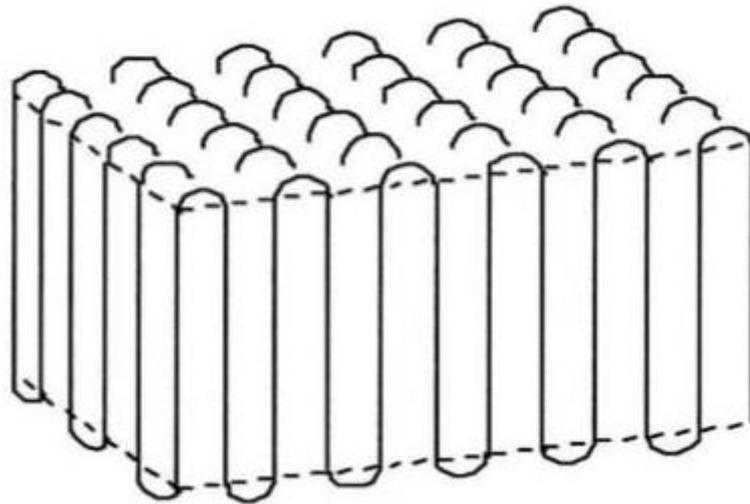
b) polymère ayant une certaine cristallinité [7].

### 1.5.2. Les polymères semi-cristallins

Ils sont constitués de phases cristallines et de phases amorphes du même polymère. Leur microstructure est souvent complexe et, en conséquence, la description de leurs propriétés aussi. Leurs propriétés mécaniques sont généralement bonnes.

### 1.1.6. Morphologies des cristaux

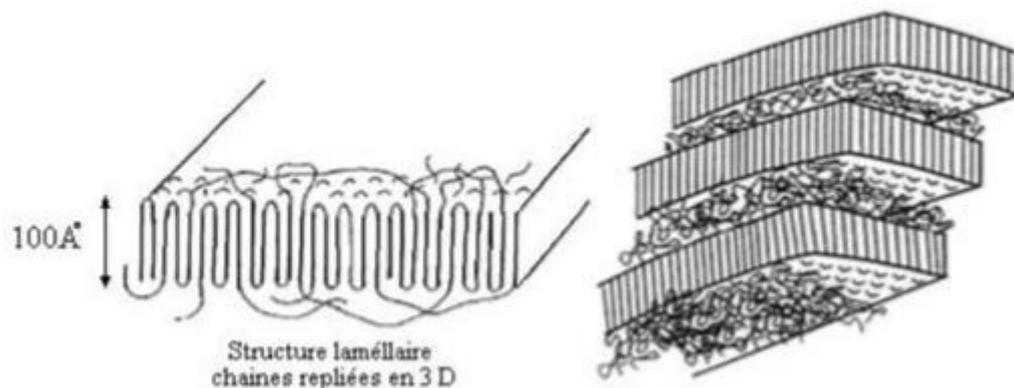
Les polymères naturels ont une morphologie fibreuse, dans laquelle les cristaux élémentaires sont des microfibrilles de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètre, les chaînes macromoléculaires étant étendues dans l'axe de la fibrille. Au contraire, dans les polymères synthétiques les morphologies cristallines obtenues lors de cristallisations statiques sont essentiellement lamellaires, avec des épaisseurs de lamelles généralement de l'ordre de la dizaine de nanomètres; l'axe des chaînes, est perpendiculaire au plan de la lamelle. Ce résultat fondamental a conduit au concept de repliements des chaînes. En effet, si l'on considère simultanément la longueur de la chaîne macromoléculaire est de quelques nanomètres, l'épaisseur des monocristaux est d'une dizaine de nanomètres et l'orientation des chaînes à l'intérieur des cristaux, il est nécessaire que les chaînes se replient sur elles-mêmes dans l'épaisseur du monocristal [8].



**Figure I.8** modèle de repliement des chaînes dans un monocristal [8].

### 1.6.1. Les cristallites (structure lamellaire)

Les cristallites ont une dimension moyenne de l'ordre de 1000 nm [8]. Le point fondamental découvert expérimentalement, est la tendance des polymères à cristalliser statiquement sous forme de lamelles **Figure I.9**, dans lesquelles les chaînes polymériques sont essentiellement repliées sur elles-mêmes. Dans une cristallite, les chaînes macromoléculaires linéaires non ramifiées sont repliées en accordéon, les parties rectilignes des repliements s'ajustent les unes contre les autres en empilement réguliers, c'est la définition même d'un cristal. L'interprétation de ce phénomène, repose sur un raisonnement de cinétique. La forme cristalline la plus stable thermodynamiquement est celle dans laquelle des chaînes sont étendues, mais la cinétique favorise le repliement. Ce type de matériaux est constitué de lamelles enrobées par la phase amorphe, ils sont dits semi cristallins.

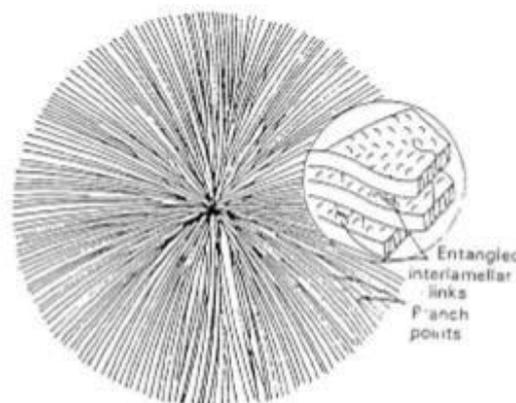


**Figure I.9** Structure schématique des lamelles [9].

## 1.6.2. Le sphérolite

Les lamelles cristallines et la phase amorphe s'organisent en arrangements semi-cristallins dont la taille peut varier d'un micromètre à plusieurs millimètres, en particulier dans les polymères synthétiques cristallisés à partir de l'état fondu. Les plus communément rencontrés sont les sphérolites.

Un sphérolite **Figure I.10** est un arrangement polycristallin, constitué de cristallites radiales séparées par la phase amorphe, qui croissent à partir d'un centre pour occuper tout l'espace offert.



**Figure I.10** représentation schématique d'un sphérolite et des lamelles le constituant [10].

## 1.1.7. Les propriétés des polymères

Lorsqu'on parle de propriété d'un matériau polymère, on se réfère à la façon dont il réagit à une sollicitation. On pourrait aussi la nommer comme une sensibilité à cette stimulation, ou bien son inverse, la stabilité et la résistance. Ainsi, les propriétés thermiques décrivent le comportement du matériau vis-à-vis de la chaleur.

### 1.7.1. Propriétés thermiques

Il existe deux types de températures de base qui sont nécessaires dans l'étude des matériaux polymères, la température de fusion  $T_f$  et la température de vitrification  $T_g$ . Bien que la dernière est partiellement importante pour les polymères amorphes, notamment les thermoplastiques amorphes, pour lesquels, il n'existe aucune force de cohésion importante autre que l'enchevêtrement.

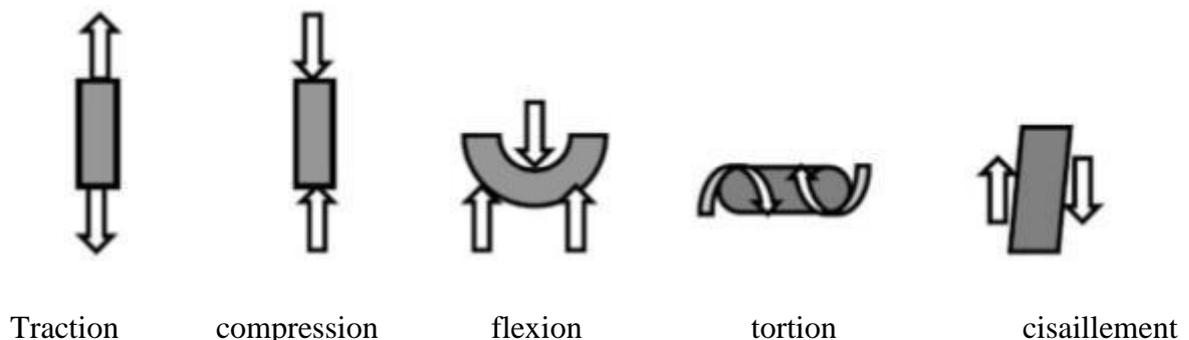
Les températures caractéristiques d'un seul et même matériau peuvent être classées de la façon suivante : Température de décomposition thermique > Température de fusion > Température de cristallisation > Température de transition vitreuse.

### 1.7.2. Propriétés physiques

Les propriétés des polymères sont plus sensibles aux influences extérieures que les minéraux tels que la température, la dureté, la densité de pression appliquée, le rayonnement UV et les facteurs chimiques. Les caractéristiques de résistance peuvent seulement varier en taille. Quels que soient les paramètres ou les matériaux spécifiés (masse molaire, vitesse de ramification, mouvement de la chaîne, vitesse de fixation, etc.), les conditions externes (humidité, facteurs chimiques, température, taux de contrainte, type et densité appliqués) [11].

### 1.7.3. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques peuvent décrire le comportement de matériaux soumis à des contraintes mécaniques telles que l'expansion, la torsion, le frottement, la pression, le cisaillement, les chocs ou sous l'influence de la gravité. Ils dépendent fortement du type de restriction appliquée.



**Figure I.11** Différentes sollicitations mécaniques [4].

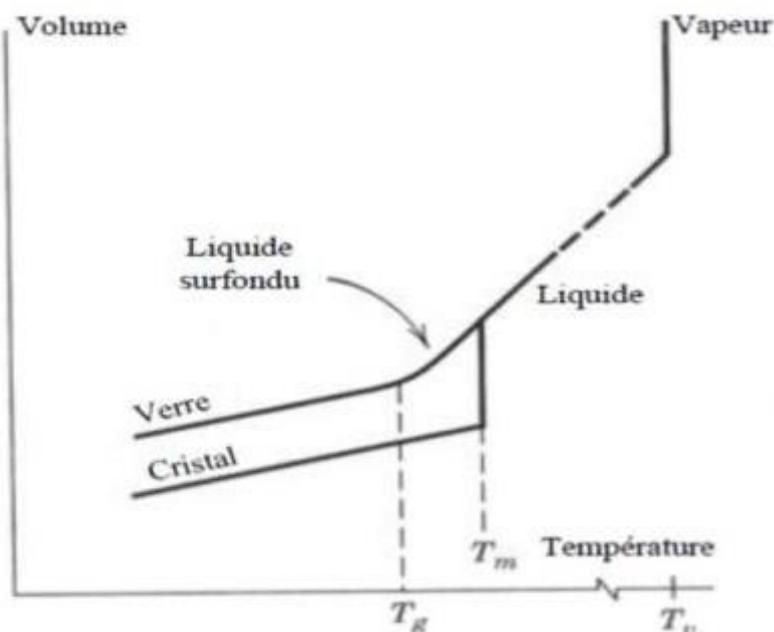
Les polymères tirent leurs propriétés mécaniques les plus importantes de la structure de la maille résultant des enchevêtrements de chaînes, à savoir l'élasticité du caoutchouc et le comportement visqueux dans le cas inférieur d'une part, et le verre et le ductile à l'état solide d'autre part [4].

### 1.7.4. Les propriétés optiques

Grâce à la composition chimique des polymères, ils peuvent être déterminés avec précision. En effet, un polymère semi-cristallin dont les cristaux sont au moins proches de la longueur d'onde de la lumière qui va se répandre, alors le matériau est opaque ou transparent. En revanche, le polymère amorphe, isotrope en lumière visible, est généralement transparent. Les ajouts de renforts ou d'additifs réduisent souvent la transmission de la lumière [4].

### I.2. Transition vitreuse

La transition vitreuse La transition vitreuse correspond au passage d'un état rigide à un état caoutchoutique où des portions de la chaîne polymère peuvent se mouvoir. Cette transition correspond à la zone de températures entre le domaine vitreux et le domaine caoutchoutique. Cette zone permet de définir une température caractéristique de la transition dite température de transition vitreuse  $T_g$ . On définit  $T_g$  par convention comme la température à laquelle le polymère, après refroidissement, retrouve son équilibre thermodynamique au bout de 1000 seconds. En pratique, un polymère qui a dépassé la température de transition vitreuse  $T_g$  est plus malléable, moins cassant. Du point de vue thermodynamique, la transition vitreuse ressemble à une transition thermodynamique de 2<sup>ème</sup> ordre bien qu'elle n'occasionne pas de changement brusque de l'enthalpie. Elle n'a lieu que dans la phase amorphe, elle est donc relativement peu visible dans les polymères fortement cristallins. Le comportement de la transition vitreuse correspond à un changement de la pente de la variation du volume spécifique en fonction de la température, c'est-à-dire à une discontinuité de sa dérivée première. Ce comportement est attribué à un pseudo transition de second ordre. Cependant, la valeur de  $T_g$  dépend de la vitesse de refroidissement du matériau lors du passage de l'état liquide surfondu à l'état solide vitreux, dans lequel le matériau paraît figé à l'échelle des temps d'observation. Le matériau est alors hors équilibre du point de vue thermodynamique. Ce constat amène à penser que la transition vitreuse ne peut être une simple transition thermodynamique du 2<sup>ème</sup> ordre, bien qu'elle présente certaines caractéristiques [13].



**Figure I.12** variation de volume au cours de la transition vitreuse dans un polymère [13].

### I.3. Présentation de PVDF:

Le poly fluorure de vinylidène est un polymère du fluorure devinylidène souvent noté PVDF, ou plus rarement PVF2, est un homopolymère thermoplastique semi-cristallin pur contenant environ 59 de fluor, un matériau noble, sans aucun additif. Sa grande résistance au feu, aux UV, aux produits chimiques et mécanique. Il a d'ailleurs été en premier lieu pour l'isolation électrique (gaines de câblage pour les ordinateurs par exemple) et de conduites pour la chimie (pipeline).

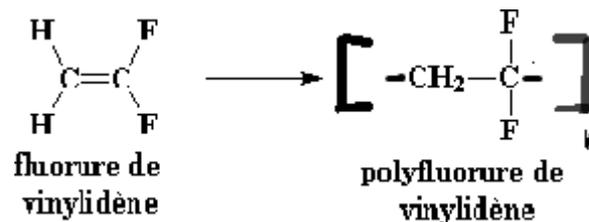
Le professeur Kawai découvre en 1969 les propriétés piézoélectriques du PVDF ouvrant ainsi le champ à de nouvelles applications telles que les transducteurs ou les membranes acoustiques ..... La performance continue également d'attirer l'attention de nombreux chercheurs, ceci principalement à cause de ses propriétés de : souplesse, possibilités de fabrication en grande surface, impédance acoustique bien adaptée à celle de l'eau et des milieux biologiques [14, 15].

Le PVDF de formule chimique  $[-CH_2-CF_2-]_n$  est un polymère de synthèse obtenu par polymérisation radicalaire du monomère fluorure de vinylidène (VDF)  $CH_2=CF_2$  [18]. La température de transition vitreuse  $T_g$  du PVDF est comprise entre  $-30^\circ C$  et  $-40^\circ C$ , sa température de fusion  $T_f$  varie de  $1600^\circ C$  à  $1770^\circ C$  selon la valeur de taux de cristallinité  $X_c$  qui dépend de

la méthode de synthèse et de sa masse molaire et ainsi les conditions de mise en œuvre et les traitements thermo et électromécaniques appliqués [16].

## 3.1. Structure moléculaire de PVDF

Le PVDF est fabriqué par polymérisation radicalaire du 1 difluoroéthylène comme ceci :



Où  $n$  dépend des conditions de préparation ( $n$  peut atteindre plusieurs centaines de milliers),

Cette polymérisation peut être réalisée en suspension ou en émulsion [17].

Le polyfluorure de vinylidène (PVDF) fait partie des thermoplastiques hautement cristallins. Sa structure moléculaire et sa grande cristallinité lui donnent une grande rigidité, même dans la plage supérieure de température. Son excellente résistance chimique ouvre à ce matériau un vaste champ d'applications. De plus, le PVDF présente une innocuité physiologique et il est difficilement inflammable.

La température élevée de polymérisation favorise la formation des défauts d'enchaînements [18].

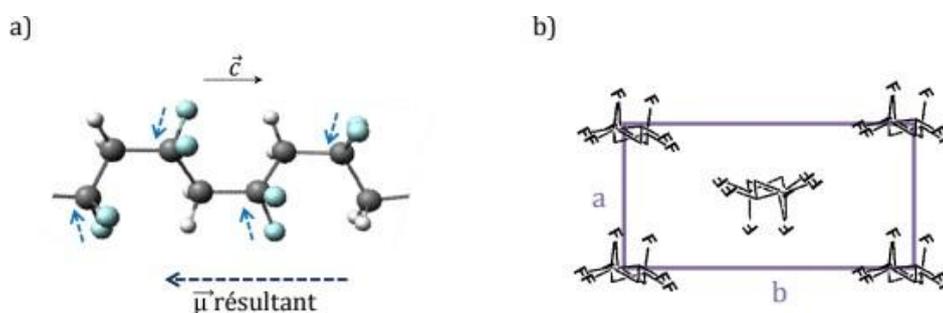
- Tête-tête (tt):  $-\text{CH}_2\text{-CF}_2+\text{CF}_2=\text{CH}_2 \rightarrow -\text{CH}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2$ .
- Queue-queue (qq):  $-\text{CF}_2\text{-CH}_2+\text{CH}_2=\text{CF}_2 \rightarrow -\text{CF}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_2$ .

## I.4. Polymorphisme du PVDF:

Le PVDF est dit polymorphe, c'est-à-dire qu'il possède plusieurs structures cristallines différentes. Dont, 5 ont pu être identifiées seulement. Parmi ces structures il existe 3 plus courantes qui sont  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et (notées également respectivement II, I et III). Les deux autres phases  $\delta$  (ou IIp) et  $\epsilon$  [[19], [20]] sont rencontrées plus rarement.

## 4.1. Phase $\alpha$ ou II:

La phase  $\alpha$  est la phase la plus commune car elle est la plus stable. Elle est obtenue par refroidissement depuis l'état fondu à des vitesses de refroidissement conventionnelles [[19], [20]]. De par sa conformation de chaîne de type TGTG', les éléments de chaînes de forme II, pris séparément, présentes une polarité créée par les groupements  $\text{CF}_2$  mais l'empilement successif des molécules cette conformation rend la structure apolaire. La maille de la phase  $\alpha$  est monoclinique de paramètres  $a = 4,96 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,64 \text{ \AA}$  et  $c = 4,96 \text{ \AA}$  ou  $4,62 \text{ \AA}$   $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  la conformation de la chaîne TGTG' est inclinée avec les angles  $T = 176^\circ$   $G = 45^\circ$

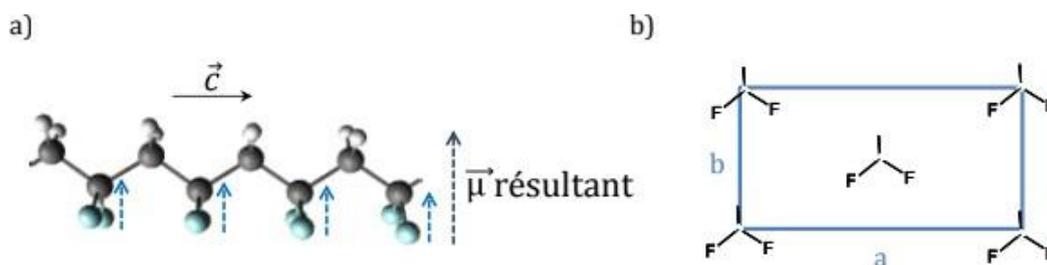


**Figure I.13 a)** Conformation TGTG' de la phase  $\alpha$  (atomes de fluor en bleu, carbone en noir, hydrogène en blanc) et moments dipolaires associés.

**b)** Représentation de la maille cristalline de la phase  $\alpha$  [14].

## 4.2. La phase $\beta$ ou I :

La phase  $\beta$  est la plus recherchée car c'est la phase cristalline la plus polaire car ses propriétés piézoélectriques et pyéro- électriques. La maille élémentaire de la phase  $\beta$  contient deux chaîne de conformation transe - tous TT (all- trans) dans une symétrie orthorhombique avec les constante de réseau suivantes :  $a = 8,58 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,91 \text{ \AA}$  et  $c = 2,56 \text{ \AA}$ . Ces chaînes au sein d'une maille sont toutes orientées dans la même direction. Le moment dipolaire résultant par maille est donc maximal ( $\mu = 2,1$  à  $2,3\text{D}$ ) [14].

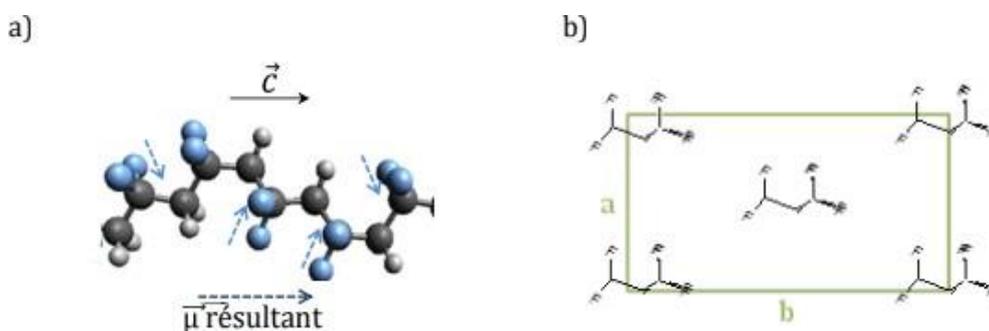


**Figure I.14** a) Conformation TTTT de la phase  $\beta$  (atomes de fluor en bleu, carbone en noir, hydrogène en blanc) et les moments dipolaires associés.

b) Représentation de la maille cristalline [14].

### 4.3. La phase $\gamma$ ou III :

L'existence de cette phase a été controversée puisque, d'après les clichés de rayon X et de spectroscopie infrarouge, les échantillons cristallisés en phase  $\alpha$  ont souvent été considérés comme un mélange de la phase I et II, également étudiée car elle possède un moment dipolaire non nul ( $\mu = 1$  à 1,2 D). Sa conformation est de type TTTGTTG'. Les chaînes forment une maille orthorhombique de paramètres :  $a = 4,96 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,58 \text{ \AA}$  et  $c = 9,26 \text{ \AA}$ . La phase  $\gamma$  est classiquement obtenue par cristallisation isotherme à une température proche de la fusion [21]. Il est également possible d'obtenir la phase  $\gamma$  par recuit à haute température ( $>155^\circ\text{C}$ ) pendant des temps très longs, mais ces deux méthodes ne permettent pas d'avoir une transition de phase complète (environ 40%). La méthode la plus efficace est alors la mise en solution du PVDF sous phase  $\alpha$  avec un solvant polaire de type diméthylacetamide ou diméthylformamide, [15].



**Figure I.15** a) Segment de chaîne de phase beta (atomes de fluor en bleu, carbone en noir, hydrogène en blanc) et les moments dipolaires associés.

b) Représentation de sa maille cristalline [15].

### 4.4. Phase $\delta$ ou IIP :

L'application d'un champ électrique intense (1 à 2 MV/cm) sous la forme II-PVDF, inverse les moments dipolaires des chaînes alternées. Ce qui introduit une nouvelle forme cristalline appelée la phase  $\delta$  ou Iip, cette dernière est donc la version polaire de la forme II Les constantes structurales de la phase Iip comme suit :  $a=4.96\text{\AA}$ ,  $b = 9.64 \text{\AA}$ ,  $c = 4.62 \text{\AA}$ . et groupe d'espace P21 [22].

### 4.5. Phase $\epsilon$ ou V :

Proposée par Lovinger [23], qui l'a observée après avoir effectué un recuit à des températures très élevées (170 °C) sur un film en phase III. La maille cristalline de cette phase est la même que celle de la phase cristalline III, sauf que les chaînes sont antiparallèles. En fait, c'est la phase III non polaire. D'autres structures cristallines comme  $\alpha'$  et  $\alpha''$  ont été proposées mais peu étudiées. Elles sont obtenues dans des conditions spéciales [24] [25].

## I.5.Transitions de phase dans les matériaux amorphes

Une transition de phase d'un polymère est un changement de comportement observé dans certaines conditions, tels le passage de l'état caoutchouteux à l'état visqueux à chaud et le passage à un état soit vitreux, soit cristallin à basse température. Les polymères sont des matériaux utilisés dans des applications variées, déterminées par leurs propriétés et leur mise en forme, dont le comportement change avec la température ou les sollicitations. L'étude des transitions est donc déterminante pour comprendre le comportement du matériau et choisir son domaine d'utilisation.

On peut classer les polymères en quatre catégories :

**Tableau I.1** classification et phases des matériaux polymères au cours de traitement thermique.

Caractéristiques	élastomère	thermoplastique amorphe	thermoplastique semi-cristallin	thermodurcissable
propriétés mécaniques	élastique à $T > T_g$	élastique à $T > T_g$	plastique à $T > T_g$	rigide, peu déformable
Températures d'utilisation	$T > T_g$	$T < T_g$	$T > T_g$	$T < T_g$
structure des chaînes	chaînes réticulées	chaînes linéaires	chaînes linéaires	chaînes réticulées
ramollissement/fusion	Infusible	ramollissement	ramollissement puis fusion plus ou moins franche	infusible

Ces types de polymères présentent des transitions différentes. On entend par transition un changement de comportement qui se traduit par des modifications structurales, et ce sous l'effet de la variation d'un paramètre extérieur. Dans notre cas, le paramètre peut être la température ou une sollicitation mécanique plus ou moins rapide.

Par comportement, on pense à : vitreux, plastique/caoutchouteux ou visqueux. Ces trois domaines sont séparés par deux transitions principales, respectivement la transition vitreuse et la fusion ou fluidification.

Comme on peut le voir, ces transitions ne sont pas observées dans tous les cas :

- La transition vitreuse est tout le temps observée mais n'est pas très visible dans le cas de polymères très cristallins. Elle est parfois décrite comme étant une transition de phase du 2<sup>ème</sup> ordre : elle ne s'accompagne pas d'un changement d'état. Le matériau est solide (par opposition à liquide ou gazeux) et il le reste. Elle marque le passage de l'état vitreux (à basse température : cassant) à un état caoutchouteux, et concerne la phase amorphe.
- La fusion est-elle une transition du 1<sup>er</sup> ordre : il y a effectivement le changement d'état du matériau, qui passe de caoutchouteux à liquide (visqueux en pratique). Il n'y a fusion que pour les polymères semi-cristallins (seule la partie cristalline est concernée).
- La fluidification est une transition du second ordre qui se traduit par la fluidification de la partie amorphe des polymères à une dimension.

En effet, les thermodurcissables et les élastomères sont des réseaux 3D plus ou moins réticulés et qui ne se fluidifient pas. Dans tous les cas, si l'on chauffe trop, on finit par détruire le polymère.

- **Approche microscopique**

À l'état vitreux (en dessous de la  $T_g$ ), il n'y a pas de mouvements des segments de chaîne, seulement des vibrations de liaisons et rotations de substituants. On a une compacité maximale et localement l'enthalpie domine (c'est-à-dire les interactions). Si l'on augmente la température (après la transition vitreuse), des mouvements de chaînes sans glissement ont lieu. Il subsiste des interactions (déformations sans glissement partiellement réversibles). Pour définir la température de transition vitreuse, on peut utiliser la théorie du volume libre. Elle dit que cette température est celle pour laquelle on a un volume libre constant lorsqu'on refroidit. Il existe aussi la théorie cinétique qui prend en compte la vitesse de refroidissement/chauffage, et la théorie thermodynamique, qui prédit  $T=T_g$  lorsque l'entropie tend vers 0.

Au-dessus de la fusion ou fluidification (quand elle a lieu), on assiste à des écoulements de chaînes entières. Les interactions fortes à courte distance ont disparu et il y a écoulement. Si l'on continue d'apporter de l'énergie, on finit par rompre des segments et le polymère se décompose.

### II.1. Préparation des échantillons

PVDF kymar 720 de masse molaire  $M=200$  kg/mol,  $d =175$

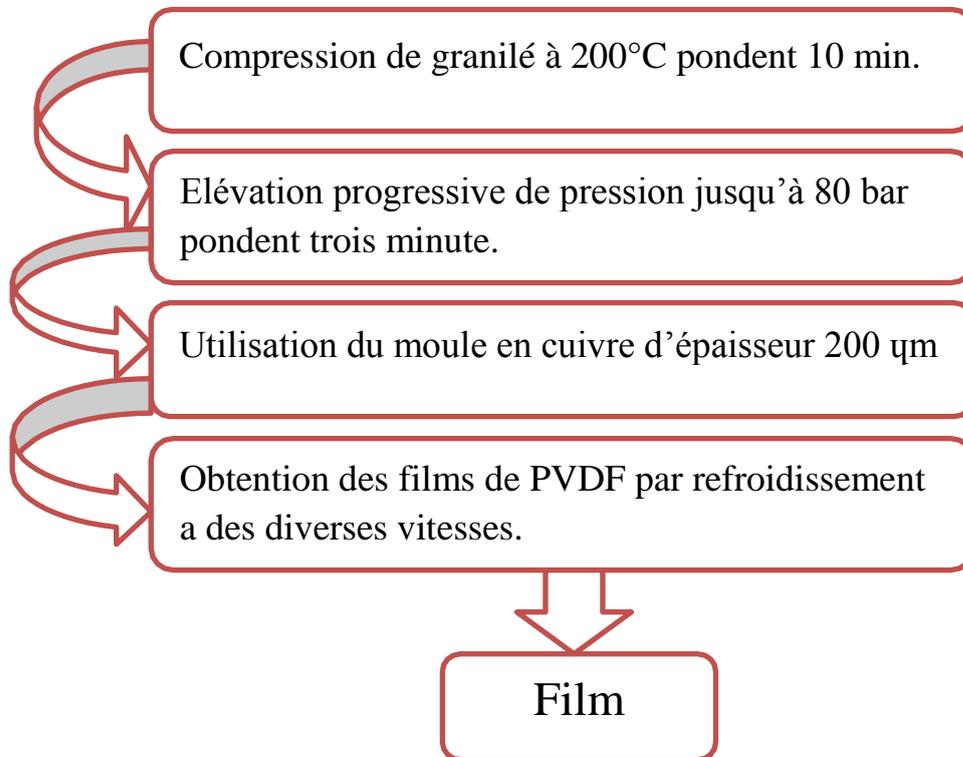
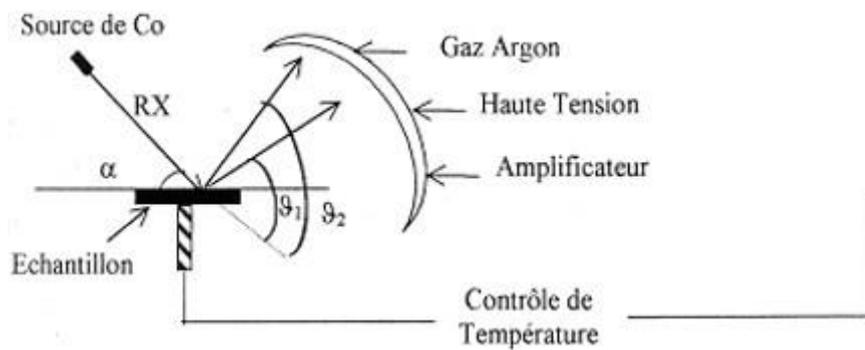


Figure II.1 Organigramme de préparation d'échantillon.

### II.2. Diffraction des rayons X

#### 2.1. Principe

La diffusion de rayons-X est une méthode permettant d'étudier la structure des matériaux à différentes échelles allant de quelques centaines de nanomètres jusqu'à l'Angström. Les différents niveaux d'organisation semi-cristalline sont étudiés en utilisant la diffusion aux grands angles (WAXS) et petits (SAXS). Les diffractogrammes sont obtenus en enregistrant l'intensité du faisceau diffracté en fonction de l'angle de déviation  $2\theta$  du faisceau incident. [24]



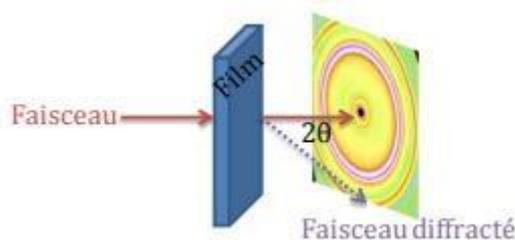
**Figure II .2** Schéma d'un banc de diffraction des RX (INEL) [24].

### 2.2. Diffraction des rayons X aux grands angles

La diffraction des rayons X aux grands angles WAXS (Wide Angle X-ray Scattering) est une technique permettant d'étudier la structure des matériaux à l'échelle atomique, est sensible aux fluctuations spatiales de densité électronique, donc aux fluctuations de densité dans le cas d'un matériau à un seul composant. Appliquée au cas des polymères semi-cristallins, ces fluctuations proviennent de la présence de phase amorphe et de cristaux de masse volumiques différentes.

Cette méthode permet d'accéder à [24]:

- La taille et la répartition des cristallites.
- La longue période d'empilement des lamelles cristallines.
- Cette technique nous renseigne aussi sur le taux de cristallinité.



**Figure II.3** Schéma du principe de WAXS en transmission pour un film observé selon la face [24].

### II.3. Caractérisation des échantillons par diffraction des RX

#### 3.1. Structures de phase cristalline

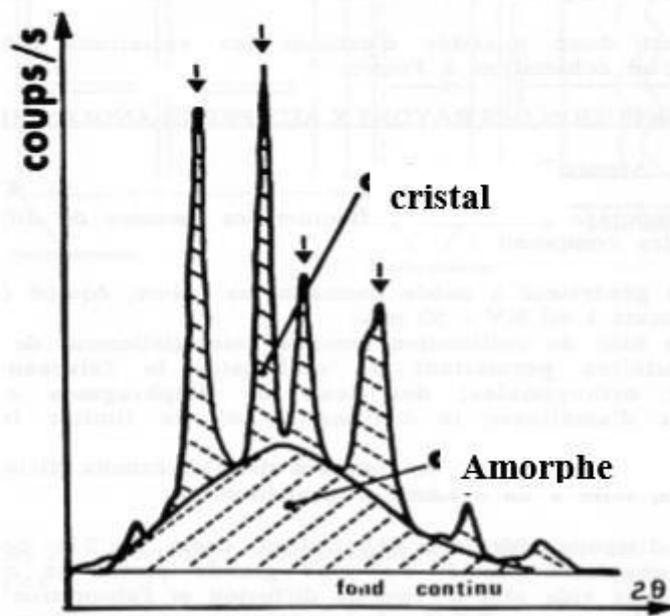
Le schéma de diffraction donne des informations sur la perturbation du matériau. En particulier, dans un polymère semi-cristallin, les rayons X d'enroulement d'un gramme sont un pic caractéristique de la phase cristalline, et on peut également déterminer le type et la proportion de la phase cristalline.

La position angulaire de la propriété de pic de diffraction de l'agrégat cristallin est donnée par la loi de Bragg [16]:

$$\dots\dots\dots (II - 1) \qquad 2d_{hkl} \sin(\theta) = n \lambda$$

#### II.3.2. Taux de cristallinité

Si l'échantillon est totalement cristallin, Le diffractomètre fournit des diagrammes de diffractions sous forme des raies alors que celui des échantillons amorphe ne comporte qu'une bosse, Dans le cas des polymères semi-cristallin les deux type de diagrammes sont superposé **figure II.3** [16].



**Figure II.4** spectre de diffraction de RX d'un polymère semi cristallin [16].

Le taux de cristallinité est calculé d'après la formule ;

$$X_c = \frac{A_c}{A_c + A_a} \dots\dots\dots (II - 2)$$

Ou: Ac: Aire de surface du pic cristallin.

Aa: Aire de la bosse amorphe.

### 3. 3. Epaisseur des lamelles

Lorsque le cristal a des dimensions infinies Les pics de diffraction sont infiniment minces. L'élargissement des rais peut être relié aux dimensions des cristallites. Nous pouvons évaluer les dimensions moyennes des cristallites en se basant sur la formule de Scherrer: [16]

$$\dots\dots\dots (II - 3) \qquad D_{hkl} = \frac{0.9\lambda}{\delta(2\theta)\cos\theta}$$

: Dimension apparente des cristallines perpendiculairement (hkl).  $D_{hkl}$

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

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

### 4.1. Principe

Le principe des techniques caloriques différentielles est basé sur la mesure des changements de l'énergie thermique fournie à l'échantillon à l'analyseur, par rapport à celle répartie sur un corps inerte appelé contrôle, ce qui le force à un programme de température contrôlée.

En analyse thermique différentielle (ATD), la grandeur mesurée est le gradient de température entre l'échantillon et le témoin. Dans ce cas, les flux de chaleur transmis à l'échantillon et au témoin sont identiques.

En fait, l'analyse enthalpique différentielle (EDA) est la technique la plus courante pour décrire les polymères: elle permet une analyse quantitative des transitions en termes d'énergie. En principe, le gradient de puissance électrique nécessaire pour maintenir l'échantillon et le

contrôle à une température identique est mesuré, soit en imposant une température élevée soit, en conditions isothermes. Parmi les applications classiques de cette technologie, on peut citer:

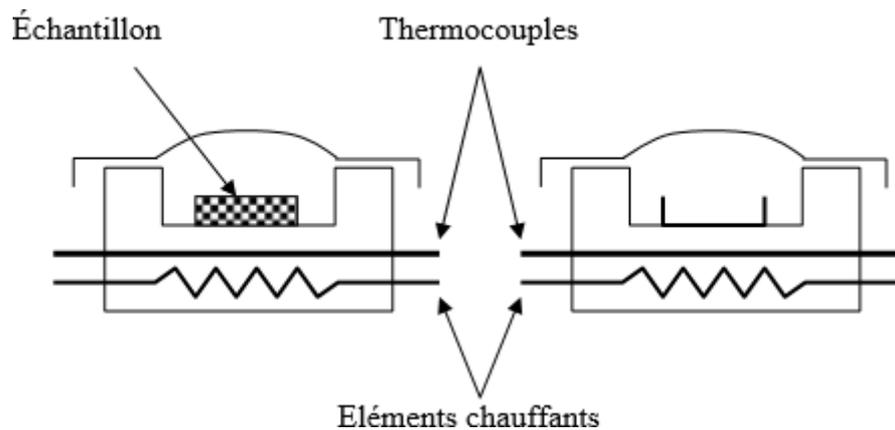
- la détermination de la température de transition vitreuse [25].
- la détermination de la température de fusion.
- les mesures de taux de cristallinité.
- l'étude de la ségrégation de phases.
- l'analyse de la pureté de produits (pharmacologie).
- les mesures de taux de polymérisation des résines.
- le suivi de la dégradation des polymères.

Les faibles masses d'échantillon nécessaires, la rapidité des mesures, la large diffusion des dispositifs commerciaux, ainsi que leur application très répandue dans les laboratoires, font de ces techniques un outil de première importance pour l'étude des propriétés thermiques des polymères et composites

### 4.2. Appareillage

Les dispositifs de mesure d'ATD et d'AED sont réalisés sur la base de deux enceintes identiques, régulées en température, contenant l'échantillon à analyser et le témoin. En AED, les dispositifs dits à compensation de puissance sont constitués de deux fours identiques. La mesure effectuée est celle du gradient de puissance fourneaux deux fours pour maintenir leurs températures égales. Cependant, dans la plupart des cas, le dispositif de chauffage des enceintes est unique. On mesure alors le gradient de température entre les deux enceintes. Cette mesure est le résultat recherché pour l'ATD. Pour l'AED, elle est convertie en gradient de puissance électrique en utilisant les équations de la chaleur. Cette procédure est bien évidemment transparente pour l'utilisateur.

L'une des raisons pour lesquelles toutes ces technologies ont été utilisées est la nécessité d'un étalonnage rigoureux de l'équipement, qui se traduit par une précision dans les mesures de température et d'énergie. Ce procédé est réalisé à l'aide de corps standards dont la température et la transmission thermique sont connues (fusion de l'indium par exemple) [26]



**Figure II.5** Schéma de principe de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC 7) PERKEN ELMER [26].

### II.5. Caractérisation des polymères amorphes

La transition vitreuse est le principal changement d'état intervenant dans les polymères amorphes. Il correspond au passage d'un état liquide surfondu à un état vitreux lors du refroidissement dans la région de la température de transition vitreuse  $T_g$ . Bien que ce phénomène ne corresponde pas à une transition de phase au sens thermodynamique du terme, il se manifeste par une variation importante des propriétés dimensionnelles, mécaniques, thermiques... [27]

#### 5.1. Transition vitreuse

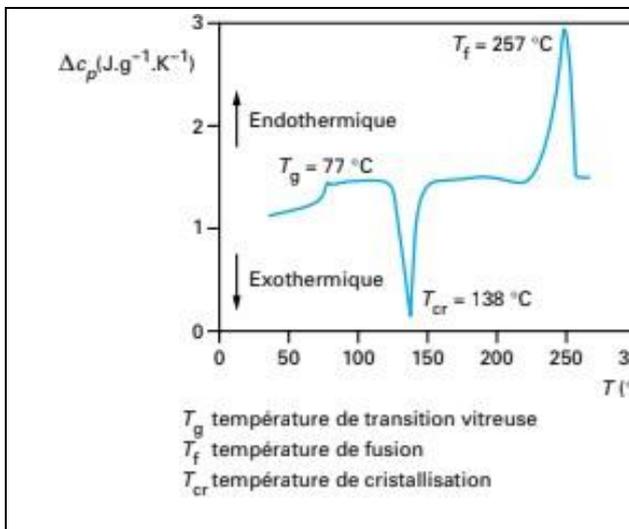
Plusieurs paramètres structuraux dont la tactique, la masse molaire ou la présence de grands groupes latéraux ayant une influence sur la température de vitrification des polymères. Dans le DAE, lorsqu'un changement soudain de la capacité thermique se produit, la température de transition vitreuse est indiquée et un exemple est illustré sur les figures 1 et 2. Cette différence de la capacité thermique est obtenue directement à partir de la différence du débit à partir duquel la chaleur est enregistrée au passage de  $T_g$ :

$$\Delta C_p = \frac{\Delta w}{P_m} \dots \dots \dots (II - 4)$$

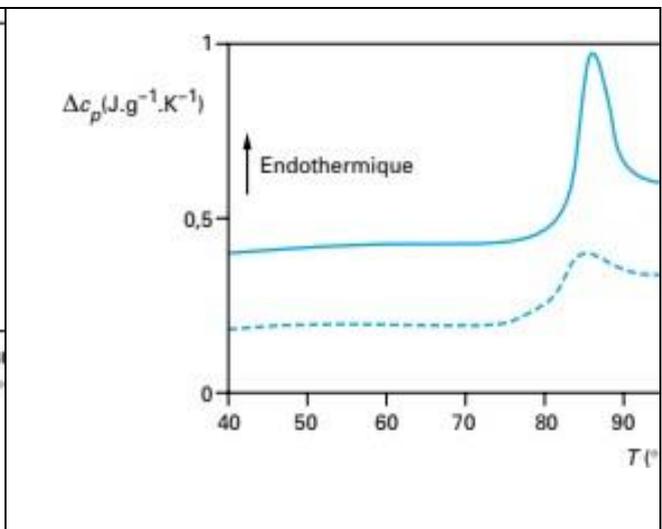
Avec  $m$  masse de l'échantillon.

$\beta$  vitesse de balayage en température.

$T_g$  est déterminée soit au point de semi-vitrification (point milieu du saut de  $C_p$ ), soit à la température à laquelle une variation de  $W(T)$  se produit (on set) lors de la montée en température [28]. Pour des mesures précises, il est nécessaire de préciser non seulement la méthode utilisée pour déterminer  $T_g$  mais également la vitesse de balayage en température,  $T_g$  est sensible à l'orientation mécanique subie par l'échantillon, mais également à la vitesse de refroidissement lors du passage à  $T_g$ , préalablement à la mesure. Si cette vitesse augmente, la structure est figée avec une densité moindre et un volume libre supérieur, de sorte que la température de transition vitreuse mesurée au cours de la remontée en température augmente [29].



**Figure II.6** Spectre obtenu par analyse enthalpie que différentielle du poly (éthylène téréphtalate) [27].



**Figure II.7** Thermogramme de poly (éthylène téréphtalate) vieilli (trait plein) et non vieilli (tireté) [27].

### II.6. Caractérisation des polymères semi-cristallins

DSC est particulièrement important pour la détermination du taux de cristallinité des polymères. L'enthalpie de fusion, est déterminée à partir de la surface du pic endothermique. Le calcul du taux de cristallinité, selon la formule :

$$X_c = \Delta H_f / \Delta H_{f0} \dots\dots\dots (II - 5)$$

Dans certains cas, la cinétique de cristallisation des polymères est relativement lente. Ainsi, s'ils sont refroidis depuis l'état fondu à des vitesses élevées, des polymères n'atteignent pas un taux de cristallinité optimal tels que le PET ou le poly (étheré\_thercétone) (PEEK).

### III.1. Caractérisation structurale et morphologique

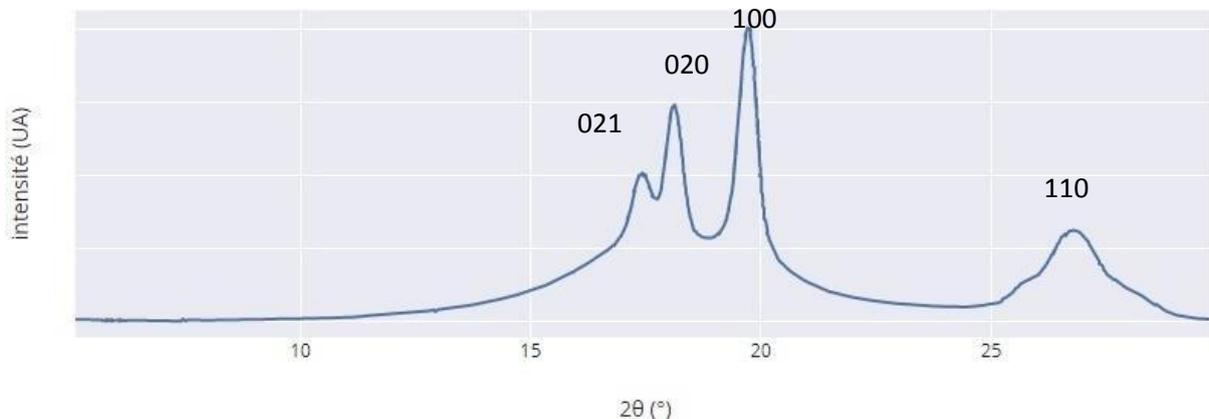
#### 1.1. Par diffraction des rayons X

##### 1.1.1. Mesure

Le rayonnement utilisé dans cette caractérisation par diffraction des rayons X est obtenu à partir d'une micro source (GENIX CORRECT) équipé d'un anti cathode (anode) de cuivre qui produit un rayonnement de longueur d'onde  $\lambda_{K\alpha}(\text{Cu}) = 1.54 \text{ \AA}$  le voltage appliqué allant jusqu'à 50 KV. La distance entre l'échantillon et le détecteur est ajustée à 10 cm.

Les diffractogrammes obtenus après les corrections (black) associées au bruit de la caméra de détection et (blanc) liées au bruit de montage.

Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures suivantes :



**Figure III.1** Diffractogramme du film PVDF.

##### 1.1.2. Discussions

À partir des diffractogrammes des rayons X, il est clair de distinguer 4 pics caractéristiques des phases cristallines dans le PVDF. Comme premier résultat, on peut dire que notre échantillon est semi-cristallin. Pour identifier les phases on utilise le tableau d'indexation des pics dans le cas de PVDF.

**Tableau III.1** Indexation des pics diffractés pour les formes cristallines [14].

Forme I		Forme II		Forme III	
Plan Hkl	$2\theta_{hkl}$	Plan Hkl	$2\theta_{hkl}$	Plan Hkl	$2\theta_{hkl}$
200	20.7	100	17.8	101	17.6*
110	20.8*	020	18.4	020	18.2
310	36.3*	110	20.1	110	20.7
020	36.5	120	25.7	310	36.2
101	36.6*	021	26.7	020	36.4
		030	27.7*	101	37.8*
		111	27.9	120	37.3*
		121	32.2	011	39.6
		130	33.2	111	42.1
		200	36	220	42.2
		040	37.2		
		210	37.4		
		131	38.6		

Les pics enregistrés sur les clichés RX sont associés aux angles  $2\Theta = 17.8^\circ, 18.5^\circ, 20.1^\circ, 26.7^\circ$  et aux plans de diffraction cité sur la tableau suivant:

**Tableau III.2** Indexation des pics de diffraction.

$2\Theta (^\circ)$	Hkl
17.8°	100
18.5°	020
20.1°	110
26.1°	021

La première lecture du tableau nous indique que notre échantillon est cristallisé sous la phase cristalline  $\alpha$ .

Comme cité précédemment, diffractogrammes RX nous permettent de calculer plusieurs paramètres, en particulier le taux de cristalline et l'épaisseur des lamelles cristallines.

- Le taux de cristallite

On peut obtenir ce paramètre soit par le calcul de la surface de l'air sous pics de diffraction ou par la méthode de calcul de masse, dans notre cas le taux de cristallinité présente le rapport de la la surface de l'aire sous pic par apport à la surface total (pics et halo amorphe).

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

$A_c$ : Aire de surface du pic cristallin.

$A_a$ : Aire de la bosse amorphe.

$$x_c = \frac{48354}{16437 + 7767}$$

$$x_c = 50\%$$

La valeur de  $X_c$  est dans le bon intervalle par-rapport aux résultats de la littérature pour

L'échantillon de PVDF préparés par la même technique

- épaisseurs des lamelles cristallines, obtenu à partir de la formule de Scherrer (II – 3).

Le tableau suivant résume les différentes épaisseurs pour les pics enregistrés

**Tableau III.3** Les différentes épaisseurs des lamelles cristallines.

$D_{100}$	$1.87A^\circ$
$D_{020}$	$2.99A^\circ$
$D_{110}$	$2.75A^\circ$
$D_{021}$	$1.04A^\circ$

Ces valeurs des épaisseurs montrent clairement la nature de désordre qui donne la particularité structurale des matériaux amorphes. Donc, il y a une certaine différence entre les épaisseurs des lamelles cristallines dans les différentes directions.

Pour confirmer les résultats obtenus à partir du rayon X on a caractérisé le matériau par une autre technique est la DSC.

### 1.2. Par Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

#### 1.2.1. Mesure

L'appareillage utilisé dans notre mesure est un DSC de type (PEKIN ELMER 7) qui nous permette de mesuré le flux de chaleur absorbé ou dégagé par notre échantillon qui soumis est un traitement thermique de chauffe et de refroidissement avec une vitesse de monté ou de descente  $v = 1^{\circ}\text{C}/\text{min}$   $\longrightarrow$   $40^{\circ}\text{C}$  dans un intervalle de température de  $-60^{\circ}\text{C}$  à  $220^{\circ}$ .

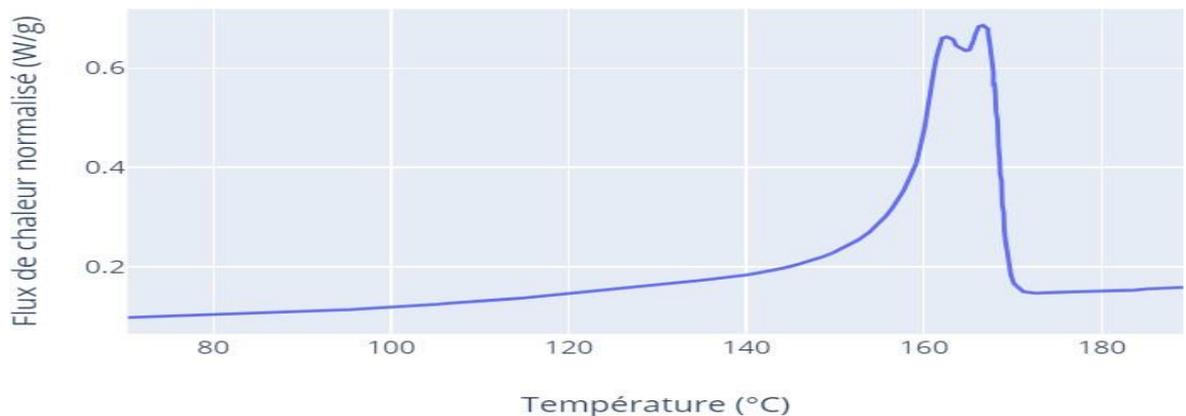
Cette mesure nous a fournée un aperçu sur les changements qui se passe à l'échelle moléculaire dans notre échantillon qui apparaissent dans les thermogrammes DSC sous forme de variation remarquable de paramètre thermodynamique.

#### 1.2.2. Résultats

Les mesure ont été effectué dans trois domaines de température dans le but de détecter les diffèrent relaxation séparément: à hautes température à température moins élevé et à basse température on a détecté trois transition différent.

- **La fusion**

Après le chauffe avec une vitesse relativement élevée ( $v = 15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) on a obtenu le thermogramme suivant :



**Figure III.2** Détermination de  $T_f$  par DSC.

La courbe représente les changements de flux de chaleur en fonction de la température, on remarque la superposition de deux larges pics situés à 163 °C et 167 °C, ils correspondent au fur et au mesure au phénomène de fusion. Généralement, la fusion se représente dans les thermogrammes DSC par un seul pic pointu, cette doublure de pics peut être justifiée par deux arguments :

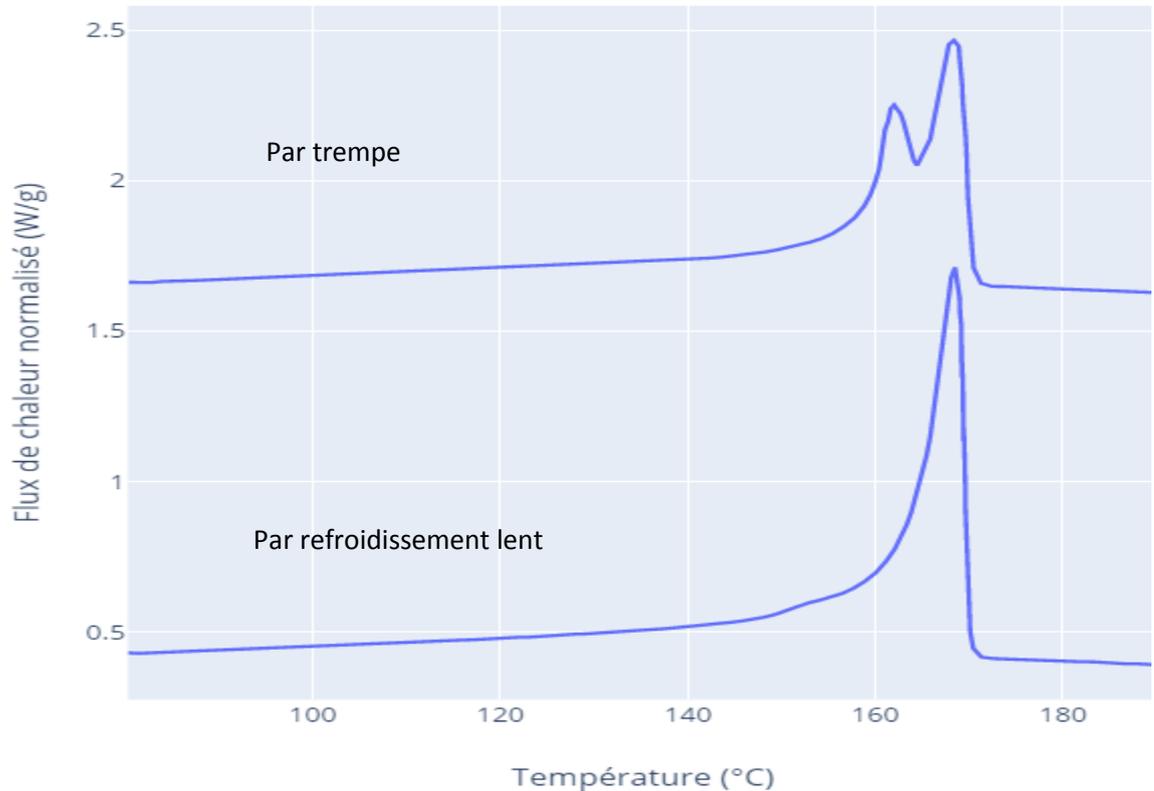
La première : la fusion de cristaux de petites tailles à une température légèrement inférieure à celle des cristaux ordinaires.

La deuxième: la vitesse de refroidissement élevée favorise la formation d'un nombre important de cristaux défectueux qui fondent à une température proche de  $T_f$  de cristaux ordinaires.

Pour confirmer notre opinion nous avons effectué un traitement thermique sur deux échantillons :

- obtenu par trempé à partir de l'état fondu.
- Obtenu par un refroidissement lent de vitesse ( $v= 2$  °C/min)

Les thermogrammes obtenus sont présentés sur la **figure III.4**



**Figure III.3** Thermogramme de chauffe consécutive DSC d'un film PVDF après une trempe (haut) et après un refroidissement lent (bas).

On remarque clairement la disparition de pic secondaire pour l'échantillon obtenu par refroidissement lent contrairement à celui obtenu par trempe. Ce qui justifie l'existence de cristaux défectueux dans le premier échantillon caractérisé par un double pic de fusion.

Donc, la cristallisation parfaite est assurée par refroidissement lent par contre la trempe favorise la formation des cristaux incomplets ou déformés.

Le thermogramme ci-dessus nous a permis de calculer le taux de cristallinité à partir de l'équation

$$X_c = \Delta H_f / \Delta H_{f0}$$

$\Delta H_f$ : Aire sous le pic de fusion.

$\Delta H_{f0}$ : Enthalpie de fusion de la phase cristalline (25 cal/g, dans le cas du PVDF calculée pour la phase II).

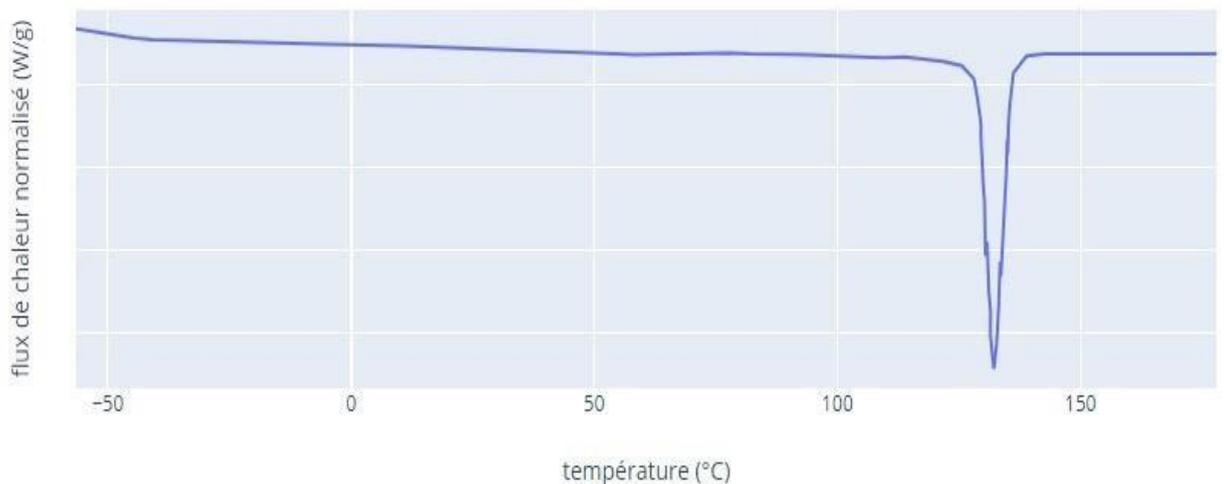
$$X_c = \frac{5080}{104}$$

$$X_c = 48.5\%$$

Donc l'enthalpie absorbée par l'échantillon nécessaire pour fusionner les cristaux de la phase  $\alpha$  est  $\Delta H_f = 5080 \text{ J/g}$ .

- **Cristallisation**

Pendant le traitement de refroidissement depuis l'état fondu on a trouvé deux relaxations différentes schématisées sur les thermogrammes DSC.

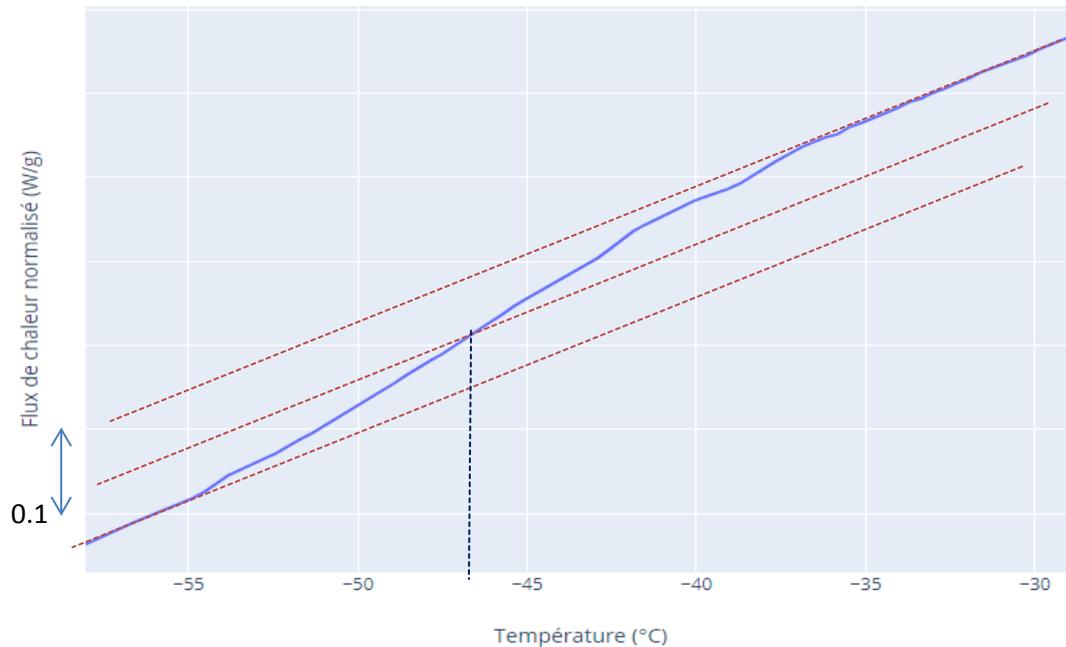


**Figure III.4** Thermogramme DSC d'un film PVDF obtenu lors d'un refroidissement lent depuis l'état fondu.

Un pic exothermique caractéristique de la cristallisation de PVDF apparaît vers 132°C sous la phase  $\alpha$ . Le pic est identique à celui qui indique la cinétique de cristallisation.

- **Transition vitreuse**

A basse température on a remarqué une faible variation de la capacité calorifique de matériau comme présentée sur la **figure III.5**



**Figure III.5** Thermogramme de chauffe consécutive à basses températures DSC d'un film PVDF.

L'échantillon a absorbé une faible quantité de chaleur pour activer les mouvements des segments de chaînes dans la zone amorphe responsables de la transition vitreuse comme cité dans le paragraphe **I,5**. Cette faible variation est due au taux de cristallinité élevé ce qui empêche les mouvements moléculaire dans une large partie du matériau.

La température de la transition vitreuse déterminée par la méthode des tangentes est citée vers  $-47^{\circ}\text{C}$  qui est très proche de celle trouvée par la plupart des chercheurs.

## III.2. Conclusion

Pendant la caractérisation de notre matériau, des mesures structurales par DRX et des traitements thermiques par DSC ont été effectuées. Dans le but de donner aux lectures et chercheurs une lecture claire sur la fiche d'identité de PVDF, des paramètres physiques importants ont été calculés et mesurés, on a trouvé que:

- Le matériau est semicristallin de taux de cristallinité  $X_c = 50\%$  par RX et  $X_c = 48.5\%$  par DSC.
- Les épaisseurs des lamelles cristallines ont été calculées dans différentes directions cristallographiques, ils varient entre 1 et 3 Å.
- Lors des traitements de chauffe et de refroidissement, le PVDF passe par trois transitions différentes à des températures bien déterminées ( $T_f = 167^\circ\text{C}$ ,  $T_c = 132^\circ\text{C}$  et  $T_g = -47^\circ\text{C}$ ).

La préparation de notre échantillon, par vitesse de refroidissement relativement élevée, nous a fourni un film qui contient une fraction des cristaux défectueux signés par un double pic de fusion dans les mesures DSC.

La cristallisation, assurée par un refroidissement lent lors de la préparation de l'échantillon, a éliminé ce type de cristallites défectueuses.

## conclusion

Ce mémoire avait pour objectif d'élaborer et de caractériser un film polymère semicristallin avec des propriétés physiques particulières. Dans ce cadre, la structure et le comportement thermique de PVDF ont été étudiés.

Dans la première partie de ce travail nous avons présenté l'essentiel sur la forme, la structure et la morphologie des matériaux amorphes ainsi les différentes transitions de phases qu'ils subissent lors de traitement thermique. Puis nous avons donné un aperçu sur la structure et le polymorphisme de PVDF, sujet de cette étude.

L'élaboration des films de PVDF à partir de l'état fondu et les techniques de caractérisation (par WAXS et DSC) ont été abordés dans la deuxième partie.

Nous avons collecté les résultats obtenus lors des mesures et les discutés dans dernière partie pour arriver à récolter les fruits de ce travail.

L'analyse structurale, soit par diffraction des rayons X à grandes angles soit par la calorimétrie différentielle à balayage, nous a permis de trouver des paramètres structurales (types des phases cristallines, taux de cristallinité et l'épaisseur des lamelles cristallines). Le traitement thermique, par chauffe et refroidissement, lors des mesures DSC a fourni des thermogrammes incluant des importantes informations sur les transitions de phases : les températures, les enthalpies d'activation et leur cinétique.

Le mode de préparation, par compression des granulés de PVDF, nous a fourni des films de PVDF semicristallin en forme cristalline de type  $\alpha$  seulement qui occupe la moitié du matériau. Ce taux de cristallinité a été calculé par DRX (50%) et par DSC (48%). Nous avons exploité les mesures DRX et calculé l'épaisseur des lamelles cristallines de la phase  $\alpha$  dans différentes directions. Finalement et à partir des thermogrammes DSC, nous avons identifié les températures des transitions de phases ( $T_f = 167^\circ\text{C}$ ,  $T_c = 132^\circ\text{C}$  et  $T_g = -47^\circ\text{C}$ ) et l'enthalpie de fusion des cristaux  $\alpha$  ( $\Delta H_f = 5080 \text{ J/g}$ ). La cinétique de cristallisation des films a été relativement rapide grâce au taux de cristallinité élevé. Cependant, une vitesse de refroidissement rapide induit la formation des cristaux défectueux, marqué par un double pic endothermique lors d'une chauffe en DSC.

Nous pouvons affirmer qu'il y a une relation évidente entre la microstructure et le comportement thermomécanique des polymères semicristallins. Comme la connaissance de

## conclusion

leur comportement est indispensable pour leur mise en forme et mise en œuvre, un travail de caractérisation structurale plus approfondie des microstructures telles que la microscopie à force atomique (AFM), microscopie électronique à transmission (TEM) peut être encore nécessaire. L'étude structurale et thermomécanique des polymères semicristallins formés par étirement est aussi intéressante car ce type de polymère est souvent rencontré.

## liste des références

---

- [1] L. Fatiha, Le rôle des défauts dans la déformation plastique du poly (Fluorure de vinylidène) (PVDF), thèse de magister, Université Badji Mokhtar, Annaba, (2010).
- [2] Z. Beniaiche, L'effet du mode de préparation sur la structure du poly (fluorure de vinylidène) (PVDF), thèse de master. Université Larbi tébessi-Tebessa, (2016).
- [3] F. Michel, Structure moléculaire et morphologie des polymères.
- [4] S. Abdoulaye, propriétés physico-chimiques et d'usage de matériau composites à charge dégradable produits par co-broyage, thèse de doctorat, université de Toulouse, (2008).
- [5] H. Kawai, The piezoelectricity of Poly (vinylidene fluoride) Japan. J. Appl. Phys, 8, P 975-976(1969).
- [6] W.J. Macknight, F.E. Karasz et J.R. Frie, Solid state transition behavior of blends, Polymer Blends, chap. 5, vol. I. Éd. D.R. Paul, S. Newman, Acad. Press Inc N.Y. 1978.
- [7] S. Etienne et L. david, Introduction à la physique des polymères, Dunod, Paris (2002).
- [8] M. H. Mansour, effet d'étirage sur les propriétés thermomécanique de poly (Fluorure de vinylidène) (PVDF), thèse de magister, Université Badji Mokhtar. Annaba. (2006).
- [9] N. Guenoua, étude de la relaxation mécanique du poly (fluorure de vinylidène) (PVDF) obtenu à partir d'une solution, d'une fusion et d'une extrusion, thèse de magister, université Badji Mokhtar, Annaba, (2010).
- [10] L. Abdellatif, caractérisation morphologique et mécanique du polyéthylène semi cristallin extrudé, thèse de magister, université Badji mokhtar, Annaba, (2012).
- [11] A.M. Cunha and, S. Fakirov, Structure development during Polymer Processing, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, P 351-385, (2000).
- [12] E. Serge et D. L'oraine, introduction à la physique des polymères deuxième édition, Dunod, paris, (2012).
- [13] J.P. Pascault, «caractéristiques physiques des matériaux macromoléculaire ». cours Polycopiés 4 G.P.M, Institut National des Science appliquées de Lyon, P 222.

## liste des références

---

- [14] N. A .Hazeg, contribution A l'étude des phénomènes de relaxation et de vieillissement dans les polymères amorphes, thèse de doctorat, université de lorraine, (2006).
- [15] Y. Miyamoto, Dielectric relaxation and the molecular motion of poly (vinylidène fluoride) Cristal form III, under high pressure, *Polymer*. 25, P 63-70, (1989).
- [16] A. Lassouad, thermodynamique de la relaxation structurale et la transition vitreuse dans les matériaux amorphes cas de poly vinylidène de fluorure PVDF (2014).
- [17] A. j. Lovinger, *Développements in cristalline polymères*, Elsevier Applied Science Publishers, Ltd. Barking, P. 195-273, (1982).
- [18] D. Karabell, Séparateurs macroporeux innovants à base de poly (fluorure de vinylidène) (PVDF) pour super condensateur, Thèse de doctorat, Université de Grenoble, (2011).
- [19] R .Gregorio, Jr, Cestari, M.et Bernardino, F. E, Dielectric behaviour of thin films of PVDF/PZT and PVDF/BaTiO<sub>3</sub> composites, *Journal of Materials Science*, 31, P 2925-2930. (1996).
- [20] A. Lovinger, *J. Ferroelectric Polymers*, *Science*, 220, P 1115–1121. (1983).
- [21] M. Latour, M. Galtier , et G. Geneves, Structural Study of Conformational Phases in Poly (vinylidene Fluoride) by Far-Infrared Spectroscopy, *Journal of Polymer Science*, 19, P 1121–1129. (1981).
- [22] M.H. Mansour, l'effet des traitements thermomécanique sur les propriétés du poly (Fluorure de vinylidène) préparé à partir d'une solution, thèse de magister, université Badji Mokhtar Annaba
- [23] A. J. Lovinger, poly (vinylidène fluoride), Bell Laboratoire, new Jorsi, USA.Mokhtar. Annaba (2006).
- [24] S. Benaissa. Contribution à l'étude des propriétés mécaniques du poly (fluorure de vinylidène) (PVDF) en fonction de la température d'étirement,Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar. Annaba. (2009).
- [25] B. WUNDERLICH, *Thermal analysis*. Acad, Press Inc, Londres 1990.
- [26] C. Eyraud et A. Accary, *Analyses thermique et calorimétrie différentielles. Traitée Analyse et caractérisation*, Techniques de l'Ingénieur, P 1 295, 7-1992.

## liste des références

---

- [27] E.J. Donth, Relaxations and thermodynamics in polymers, Glass transition. Akademie Verlag Gbmh, Berlin 1992.
- [28] B. Wunderlich, Thermal analysis. Acad. Press Inc, Londres 1990.
- [29] A.J. Kovacs, A multiparameter approach for structural recovery of glasses and its implication for their physical properties. Ann. N.Y. Acad. Sci. 371, p. 38, 1981.