



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 des matériaux et applications

Thème

Evolution structurale induite par étirage uniaxial des films minces de Poly (Fluorure De Vinylidène) (PVDF) préparés par thermo-compressage

Présenté par:

Khelif Ishak

Taleb Zakaria

Devant le jury:

Bouhelal Mouna	Prof	Université de Tébessa	Président
Mansour Mohamed El Hadi	MCB	Université de Tébessa	Rapporteur
Boudiar Abid	MCA	Université de Tébessa	Examineur

Date de soutenance: 2021/06/24

RÉSUMÉ

L'étude structurale et microstructurale du PVDF obtenu à partir d'une thermo-compressage, menée grâce à des mesures de diffraction X au grands angles, a tout d'abord permis d'identifier la morphologie, le taux de cristallinité, les fractions des phase cristallines ainsi que l'évolution morphologique lors des traitements thermomécaniques. Cependant, l'évolution des cristallites existantes a été contrôlée après un étirage uniaxial à différentes températures. Les transitions entre phases cristallines présentes dans le PVDF au cours de balayage en température ont été analysées par une étude dynamique mécanique pour déterminer la relation contrainte-déformation. On a essayé de mettre en évidence le mécanisme des mouvements microscopiques des chaînes moléculaires responsables de transitions dans les phases: amorphe, cristalline, interphase cristal/amorphe.

Mots clé : PVDF, thermo-compressage, étirement uniaxiale, polymères semicristallin.

ABSTRACT

The structural and microstructural study of PVDF obtained from thermo-compression, carried out using wide-angle X-ray diffraction measurements, first of all made it possible to identify the morphology, the degree of crystallinity, the fractions of crystalline phase as well as morphological evolution during thermomechanical treatments. However, the evolution of the existing crystallites was checked after uniaxial stretching at different temperatures. The transitions between crystal phases present in PVDF during temperature scanning were analyzed by a dynamic mechanical study to determine the stress-strain relationship. We tried to demonstrate the mechanism of microscopic movements of molecular chains responsible for phase transitions: amorphous, crystalline, crystal / amorphous interphase.

Keywords: PVDF, thermo-compression, uniaxial stretching, semi-crystalline polymers.

ملخص

الدراسة الهيكلية والبنية الدقيقة لثنائي فلوريد متعدد الفينيلدين التي تم الحصول عليها من الانضغاط الحراري ، والتي أجريت باستخدام قياسات حيود الأشعة السينية ذات الزاوية العريضة ، أتاحت أولاً تحديد التشكل ودرجة التبلور وأجزاء الطور البلوري بالإضافة إلى الشكل المورفولوجي. التطور خلال المعالجات الحرارية الميكانيكية. ومع ذلك، تم التحقق من تطور البلورات الموجودة بعد التمدد أحادي المحور عند درجات حرارة مختلفة. تم تحليل التحولات بين الأطوار البلورية الموجودة في ثنائي فلوريد متعدد الفينيلدين أثناء مسح درجة الحرارة بواسطة دراسة ميكانيكية ديناميكية لتحديد علاقة الإجهاد والانفعال. حاولنا توضيح آلية الحركات المجهرية للسلاسل الجزئية المسؤولة عن انتقالات الطور: الطور البيني غير المتبلور ، البلوري ، البلوري / غير المتبلور.

الكلمات المفتاحية: ثنائي فلوريد متعدد الفينيلدين ، الضغط الحراري ، التمدد أحادي المحور ، البوليمرات شبه البلورية.

Remerciement

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance au directeur de mémoire, Dr Mansour Mohamed El Hadi. Je la remercie de m'avoir encadré, orienté, aidé et conseillé.

En remercie Mr Sifi Ghrieb, le PDG de l'université industrielle au niveau de ministère de l'industrie pour son aide et soutien lors d'exploitation des techniques expérimentales au niveau des établissements de ministère.

Nous présentons nos profonds remerciements aux membres de jury qui ont bien voulu accepter d'examiner et de juger notre travail de recherche.

Enfin, nous souhaitons adresser nos remerciements les plus sincères au corps professoral et administratif de l'Université Larbi Tébessi - Tébessa -, pour la richesse et la qualité de leur enseignement et qui déploient de grands efforts pour assurer à leurs étudiants une formation actualisée.

Dédicace

Avant tout **الله الحمد**

Nous remercions le dieu le tout puissant de nous avoir donné la foi, l'énergie et la patience pour la réalisation de notre projet d'étude.

De toute ma tendresse et mon profond amour de dédié ce travail :

Mon encadreur dc Mansour Mohamed El Hadi De m'avoir donné la possibilité de réaliser ce travail, je vous remercie pour vos conseils pratiques, technique et scientifique tout au long de cette formation.

Je voudrais également souligner vos qualités scientifiques et humaines.

A mon exemple éternel, mon soutien a moral, Celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, que dieu te protège, À mon cher père.

À la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur : Maman.

À ma chère sœur :Imen , et mes frères adorés : Haroun, soulaimen, abdelhakim, abdelmalek. Pour leurs encouragements permanents, et leur appui et leur soutien moral.

À mon ami: Ishak, pour leur soutien moral, leur patience et leur compréhension tout au long de ce projet.

À tous ceux que je n'ai pas pu citer.

Zakaria

Dédicace

En préambule à ce mémoire nous remerciant Allah qui nous aide et nous donne la patience et le courage durant cette année d'étude. Je dédie ce mémoire aux personnes qui nous ont apporté leur aide.

Nos remerciement s'adresse à Mr Mansour Mohamed El Hadi pour la qualité de son encadrement exceptionnel, pour son patience, son rigueur et son disponibilité durant notre préparation de ce mémoire.

A l'homme, mon précieux offre du dieu, qui doit ma vie, ma réussite et tout mon respect : mon cher père Ahmed.

A la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais épargné aucun effort pour me rendre heureux : mon adorable mère Assia.

A mes frères mes proches qui n'ont pas cessé de me conseiller, encourager et soutenir tout au long de mes études. Que dieu le protège et leur offre la chance et le bonheur.

Sans oublier mon binôme Zakaria pour son soutien moral, son patience et son compréhension tout au long de ce mémoire.

Merci à tous et à toutes

Ishak Khelif

Table des figures

1.2	shéma de polymérisation par addition[3].	5
1.3	shéma de polymérisation par condensation[3]	6
1.4	Configurations du polypropylène[3].	9
1.5	Enchaînement de segments élémentaires C-C. Définition de l'angle ϕ_i . [3]	10
1.6	Différent conformation moléculaire de PVDF [3].	10
1.7	Structure des chaînes des polymères a :thermoplastique, b : thermodurcissable et c :élastomère. [5]	12
1.8	modèle de repliement des chaines dans un monocristal . [6]	13
1.9	La structure d'un sphérolite. a : représentation schématique de sphérolite et des lamelles cristallines.b : image par Macroscopie Electronique d'un polymorphe du PVDF. [8]	14
1.10	Morphologie semi cristalline d'un polymère a différent échelle.[9]	14
1.11	Différentes sollicitations mécaniques appliquées sur un polymère semi-cristallin . .	15
1.12	Structure cristallin de la phase α dans le PVDF a) Conformation TGTG' (atomes de fluor en bleu, carbone en noir, hydrogène en blanc) et moments dipolaires associés. b) Représentation de la maille cristalline de la phase α . c) la conformation de la chaine TGTG'. [12]	18
1.13	Structure cristallin de la phase β dans le PVDF a) Conformation TTTT (atomes de fluor en bleu, carbone en noir,hydrogène en blanc) et les moments dipolaires associés. b) Représentation de la maille cristalline [12].	19

1.14	Structure cristallin de phase γ dans le PVDF	
	a) Segment de chaine (atomes de fluor en bleu, carbone en noir, hydrogène en blanc) et les moments dipolaires associés.	
	b) Représentation de sa maille cristalline [13].	20
1.15	Schéma d'obtention des différents phases du PVDF et différent transition d'une phase à une autre en fonction des conditions d'élaboration, cristallisation et les traitements appliqués[23].	22
1.16	Présentation du mécanisme moléculaire de la transformation II vers III.	23
1.17	schéma présentatif des rotations intramoléculaires induites par l'application d'un champ électrique. [6]	24
1.18	microstructure d'un polymère semi cristallin Schultz, 1984	25
2.1	Schéma présentative d'un diffractomètre à compteur [10]	29
2.2	Forme d'un diffractogramme RX d'un polymère semi-cristallin [6].	30
2.3	Exemple de relation contrainte déformation d'un polymère semi cristallin.[26]	32
2.4	la machine instron 4466.	33
3.1	Diffractogrammes d'un film Non étiré.	35
3.2	Diffractogrammes d'un film étiré a température à T= 35°C.	35
3.3	Diffractogrammes d'un film étiré a température à T=55°C.	36
3.4	Diffractogrammes d'un film étiré a température à T=90°C.	37
3.5	diffractogrammes des ensemble des échantillons.	37
3.6	Variation de :a) taux de cristallinité, b) épaisseur des cristallites. Avec la température d'étirage	39
3.7	Courbe contrainte-déformation à différentes températures d'étirage	40

Liste des tableaux

3.1	indexation des échantillons de PVDF.	34
3.2	morphologie des films PVDF préparés et indexation des pic RX	38
3.3	taux de cristallinité et épaisseur des lamelles cristallines pour toutes les échantillons	38

Table des matières

Table des figures	i
Liste des tableaux	iii
Table des matières	iv
Introduction	2
1 étude bibliographique	3
1.1 Matériaux polymères	3
1.1.1 Définition	3
1.1.2 Elaboration des polymères	4
1.1.3 Enchaînement des unités constitutives (polymérisation)	6
1.1.4 configuration et conformation	8
1.1.5 Classification des polymères	11
1.1.6 Morphologies des cristaux	12
1.1.7 Les propriétés physiques des polymères	15
1.2 Aperçu sur le PVDF	16
1.2.1 Structure moléculaire de PVDF	17
1.2.2 Polymorphisme du PVDF	17
1.2.3 Propriété physique de PVDF	20
1.2.4 Transition entre phase cristalline dans le PVDF	21
1.2.5 Déformation d'un polymère semi-cristallin	24

2	Mesures et technique expérimentale	26
2.1	préparation des échantillon	26
2.2	Diffraction des rayons X(DRX)	28
2.2.1	Description de la méthode	28
2.2.2	DRX pour les matériaux semi-cristallines	29
2.2.3	Appareillage utilisée	31
2.3	Analyse mécanique	31
3	Discussion des résultats	34
3.1	analyses structurales	34
3.2	analyse de comportement mécanique	40
3.3	Conclusion	40

Introduction Générale

Notre sujet d'étude concerne un type de matériaux qui est connu depuis longtemps, mais c'est avec le développement des polymères de synthèse que la science des matériaux macromoléculaires a pris son essor. Il devient possible d'obtenir des matériaux faciles à élaborer présentant de bonnes propriétés physiques et chimiques : faible densité, remarquable inertie chimique, résistance aux hautes températures, propriétés diélectriques exceptionnelles. . . .

A cause des besoins industriels des matériaux à propriétés particulières, disponibles et moins chères, les investigations des chercheurs sont orientées vers les polymères et en particulier ceux à propriétés fonctionnelles comme la ferroélectricité ou la piézoélectriques, conductivité électrique, ainsi que les polymères à cristaux liquides et bioactifs.

Dans le but de faire connaître à un large public les caractéristiques de ces polymères, nous avons fait une analyse structurale qui' concerne l'un d'eux qui présentes des propriétés chimiques et électriques remarquables. Le poly (vinylidène de Fluorure) (PVDF) est un des meilleurs polymères dont les propriétés diélectriques et piézoélectriques sont remarquables, ces dernières dépendent essentiellement de l'existence de structures cristallines polaires. Ce qui lui fait un polymère semi-cristallin modèle pour l'étude du comportement thermique de sa relation avec leur organisation structurelle.

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 semi-cristallins s'organise de manière différente aux différentes échelles, les analyses physiques et mécaniques doivent être faites à plusieurs échelles pour comprendre les modifications structurelles lors de la cristallisation. Cette microstructure complexe est d'ailleurs conditionnée par les paramètres moléculaires et par les conditions de cristallisation.

La première partie de ce travail est une contribution à un aperçue sur les matériaux poly-

mères, sa structure, ses modes de préparation et polymérisation ainsi que ses propriétés physiques et la morphologie de l'état semi-cristallin. Suivie par l'étude structurale du PVDF et son comportement thermomécanique qui se manifeste sous forme de transitions entre phase cristallines. De plus, nous avons exposé la technique de mise en œuvre thermo-compressage et nous nous sommes intéressés à cette méthode d'élaboration d'autant plus qu'elle permet d'obtenir des films de PVDF minces et des variétés allotropiques différentes.

Les traitements thermomécaniques influents d'une façon remarquable sur le comportement du matériau, l'analyse de fait nous a conduit à effectuer des essais expérimentaux à savoir la diffraction des rayons X aux grands angles et l'étirement uni-axial.

Chapitre 1

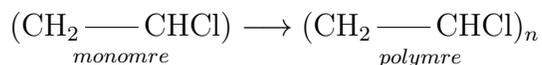
étude bibliographique

Nous allons aborder dans ce chapitre les matériaux polymères d'une manière générale en commençant par un aperçu sur leur structure ainsi que les méthodes de polymérisation. Ensuite nous avons décrit les différentes configurations et conformations présentes dans les matériaux polymères. Après avoir cité les divers propriétés et la morphologie semi-cristalline des polymères nous allons aborder l'un des important matériaux polymères à l'échelle technologique, industriel et économique à savoir le PVDF , en le définissant, donner ses structures, ses phases et ses propriétés en particulier les propriétés mécaniques.

1.1 Matériaux polymères

1.1.1 Définition

Le terme polymère est un mot scientifique composé de deux partie poly ou pollus d origine grec qui vent dire plusieurs et meros càd parties. Un motif (monomère) tel que (CH_2-CHCl) est répété n fois pour former $(CH_2-CHCl)_n$ par des liaisons covalentes, ce qui donne un polymère. C'est une appellation d'une grande famille des matériaux non cristalline ayant des macromolucules [1] .



Les polymères ont une importance est de plus en plus grande, vue leurs présence un peu partout dans notre vie passant des plus petit objets jusqu'aux applications les plus compliquées. Les polymère existent sous forme naturelle (bois,les plantes, les cheveux, les angles, le protéine, la

soie, l'adn ...) ou dans la plupart des cas artificielle ,(plastique, caoutchou vetment, produit cosmetique ,matreaux de constrection ...) Ils rassemble des propriétés physiques opposées dans le même matériaux sous des conditions déférentes , ils peut être durs ou élastiques, transparents ou opaques, isolants et parfois conducteurs,résistants aux conditions de leur utilisation, souvent légers... ce qui leurs donne la grande l'im- portance qu'on vient de citer.la richesse est la diversité des propriété physico-chimie des matériaux polymère est produit par la nature spécifique de leurs molécules en forme de chaîne et leurs différents modes de préparation [2].

1.1.2 Elaboration des polymères

La préparation des polymères est possible grâce à deux grandes catégories de réactions chimiques, a partir de molécules de faible masse moléculaire (monomères) et des réaction for- mant des Composés de masse moléculaire élevée (polymères = macromolécules) le processus de forma- tion ou la polymérisation est assuré par deux mode [3] :

polyaddition (Polymérisation par addition)

Les différents types les réactions de polymérisation en chaîne ont plusieurs types de réactions tel que la polymérisation radicalaire, la polymérisation ionique et la polymérisation coordinative ou par coordination. Le déroulement de chacune de ces réactions se fait en trois étapes : amor- çage, propagation ou croissance, et terminaison.L'amorçage consiste en la transformation d'un monomère en un centre actif,ce dernier étant beaucoup plus réactif qu'un monomère garantie la croissance rapide de la chaîne moléculaire par ajout successif de molécules monomères.La dernière étape qui est la terminaison correspond à la combinaison soit entre deux chaînes en croissance (polymérisation radicalaire) ou bien entre ces derniers et le résulter de l'agent de terminaison ou de transfert ; leur rôle est de saturer les groupements terminaux réactifs des macromolécules en croissance ainsi que de contrôler leur longueur. Les réactions d'amorçage sont nombreuses quand le nombre d'amorceur est grand[4].

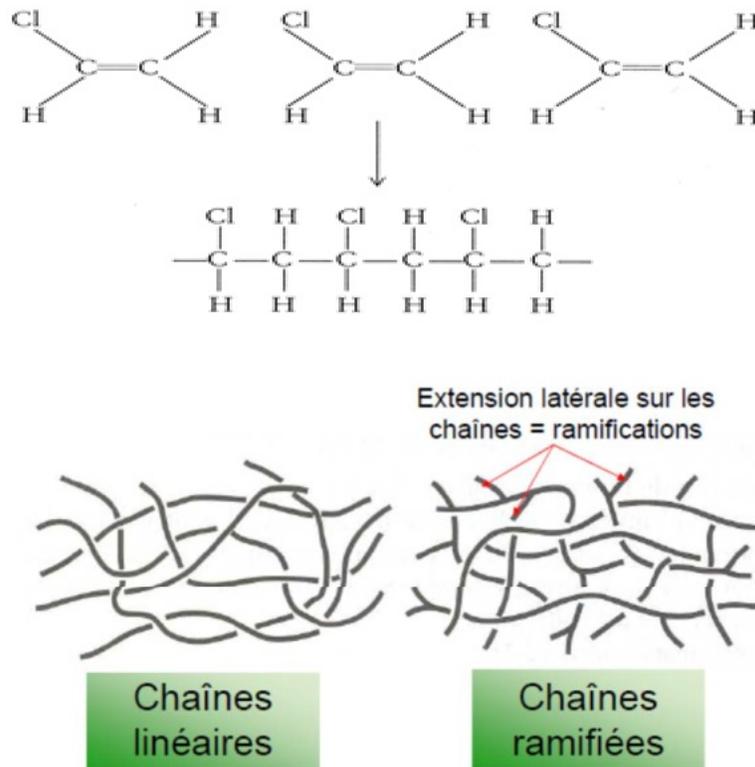


FIGURE 1.2 – schéma de polymérisation par addition[3].

Polymérisation par condensation (polycondensation)

Les réactions de polycondensation sont des réactions par étapes : la construction de la macromolécule se fait par réactions successives entre les groupement terminaux de molécule monomères. Des oligomères sont obtenues en premier, ces derniers sont constitués d'un petit nombre de monomères. L'ajout progressif d'autres molécules monomères ainsi que les réaction entre oligomères donne naissance à un polymère. La polycondensation a une particularité qui est l'élimination d'un tiers du constituant pendant la réaction. La réaction de polyaddition est similaire à la réaction de polycondensation. Cette dernière est endothermique, par contre la réaction de polyaddition est exothermique. Les substances ayant des masses molaires faibles ne sont pas éliminés[4].

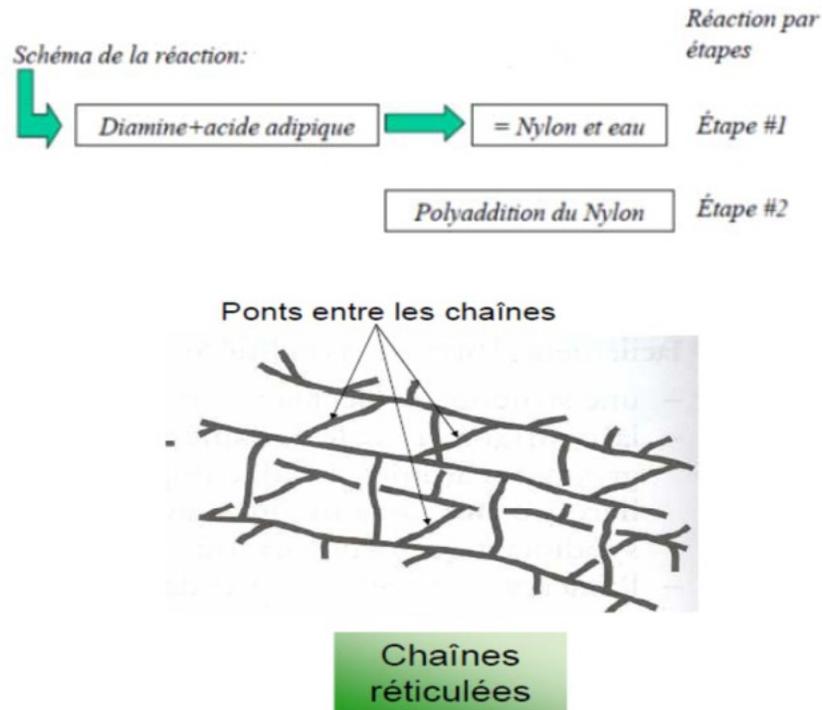
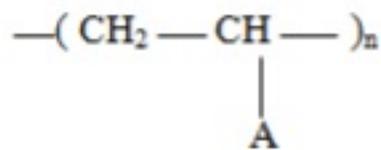


FIGURE 1.3 – schéma de polymérisation par condensation[3] .

1.1.3 Enchaînement des unités constitutives (polymérisation)

Cas des homopolymères

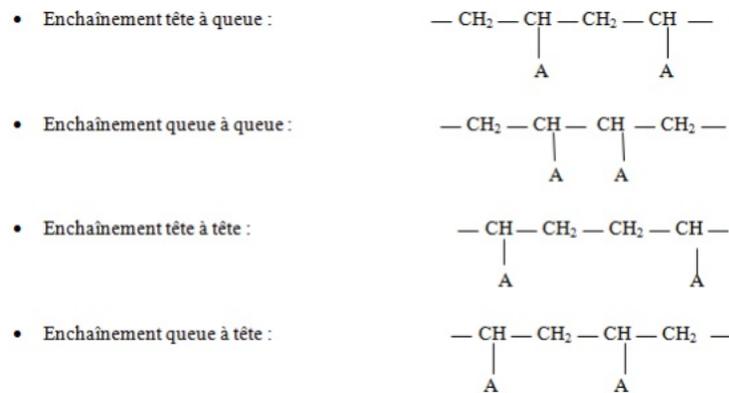
Un seul type de monomère donne naissance aux homopolymères. L'exemple des polymères vinyliques de la formule générale suivante peut décrire les différents types d'enchaînements des unités monomères :



A est un groupement qui se diffère d'un polymère vinylique à autre.

Les réactions de polymérisation procédant par l'ajout d'un centre actif porté par la chaîne polymère en cours de croissance sur une molécule monomère conduisent à de tels structure .

Le nouveau centre actif formé a deux structures possible résultantes, alors on a quatre isomères différents pour la séquence formée de deux motifs successifs :



Pendant la réaction de polymérisation la formation d'un matériaux régulier correspond a l'en- chaînment de type tête à queue qui est favorisée en terme d'énergie par contre le défaut d'enchaînement a une importance non négligeable en particulier pour les polymères autres que vinyliques[4].

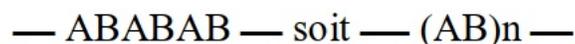
Cas des copolymères

Un copolymère est un composé macromoléculaire issue de la polymérisa- tion de Deux mo- nomères voire plus A et B dits monomère. On diffère d'après la répartiti- on relative des motifs A et B[4] :

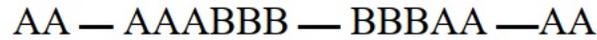
- les copolymères statistiques : Pour lesquels on obtient une répartition aléatoire des motifs A et B le long de la chaîne. La structure de ces copolymères est déterminée par la com- position initiale du mélange de monomères et parles valeurs des rapports de réactivité du couple de monomères considérés.



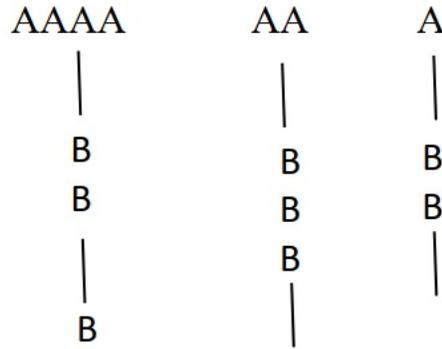
- les copolymères alternés : qui ont une alternance régulière des motifs A et B.



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



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



1.1.4 configuration et conformation

Configuration

La configuration est la disposition des atomes ou des substituants dans l'espace présente la situation du polypropylène, la chaîne carbonate est en position zigzag, l'orientation et la disposition des branches (R) CH_3 et H par rapport au plan de la chaîne définissent les configurations suivantes :

- Dans les polymères isotactiques, tous les substituants R sont situés du même côté du plan formé par la chaîne carbonate.
- Dans un polymère syndiotactique, les substituants R se placent en ZIGZAG dans les deux cotés .
- dans un polymère atactique, R se placent d'une façon aléatoire[3].

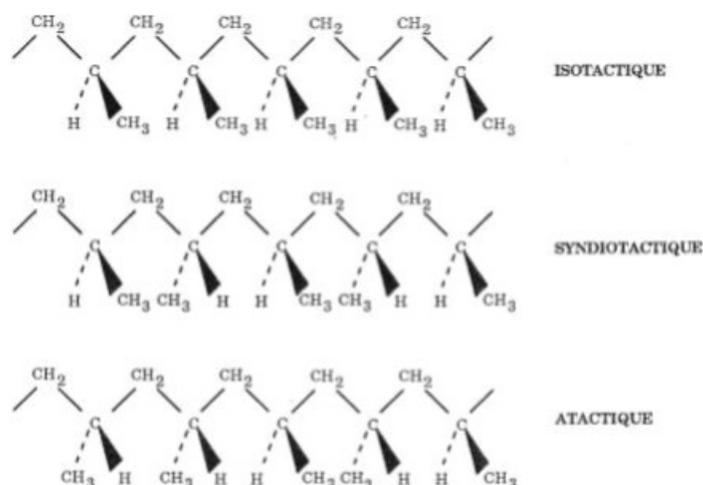


FIGURE 1.4 – Configurations du polypropylène[3].

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 $(-CH_2 - CHR-)_n$. Tous les segments C-C ont la même longueur b , et deux segments consécutifs d'un segment font entre eux le même angle θ , $\pi - \theta$ est l'angle de valence. La position du segment b_{b+1} par rapport au segment b_i précédent sur le cône de l'axe binaire et demi-angle en haut ϕ est déterminée par l'angle ϕ défini sur la figure 1.5. La valeur $\phi_i = 0$ correspond à trois parties consécutives b_{i-1}, b_i, b_{i+1} qui forment une ligne de bobinage plate.

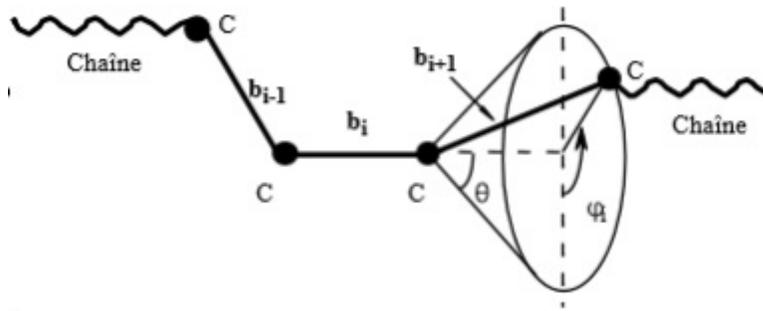


FIGURE 1.5 – Enchaînement de segments élémentaires C-C. Définition de l'angle ϕ_i . [3]

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 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

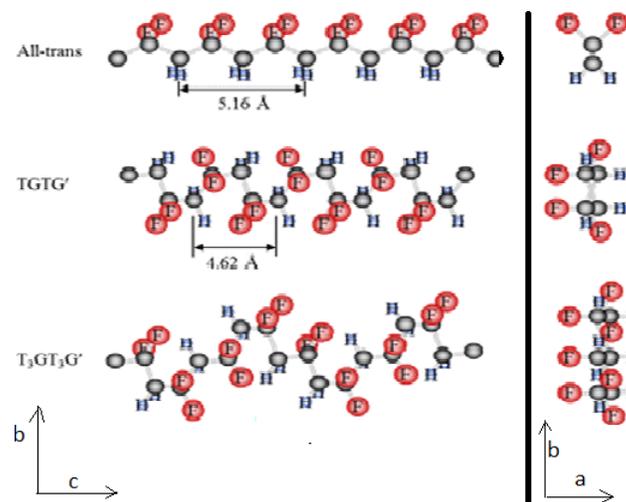


FIGURE 1.6 – Différents conformations moléculaires de PVDF [3].

1.1.5 Classification des polymères

On distingue différentes classifications des matériaux polymères. Ils sont classés généralement d'après leur structure ou leurs propriétés physico-chimiques. On les classe selon leurs propriétés thermomécaniques en trois grandes familles.

Les thermoplastiques

Les thermoplastiques sont la plupart du temps formés par le processus d'addition et se fondent par le chauffage. Ils peuvent être transformés à l'état fondu. Dans la majorité des opérations de fabrication, ils sont chauffés, après formés par moulage, injection, extrusion ou thermoformage, puis refroidis pour que le produit résultant garde sa forme. La structure de leurs chaînes est pratiquement linéaire, Figure 1.7

Il existe aujourd'hui plusieurs types de thermoplastiques ayant de nombreuses propriétés à exploiter. Ils peuvent être souples comme le caoutchouc, rigides tel que le métal et le béton, transparents comme le verre, pour les utiliser dans la tuyauterie et autres composants. Rares sont ceux qui supportent des températures au-delà de 315 °C. Y'en a d'autres qui gardent leurs propriétés à -73 °C.

Ils résistent fortement à la corrosion puisque ils ne sont pas oxydés, et ils sont considérés des excellents isolants thermiques et électriques. Les thermoplastiques sont des matériaux très adéquats à plusieurs utilisations puisqu'ils sont légers, à forte résistance mécanique et environnementales.

Les polymères les plus utilisés sont : le poly fluorure de vinylidène PVDF le poly-carbonate PC (verre organique), les polyéthylène PE, PP, les polyamides PA (Nylon) et les Vinyliques : PVC [5].

Les thermodurcissables

Les matériaux thermodurcissables durcit par la chaleur ainsi que par l'addition. L'obtention des composés moléculaires tridimensionnels est possible par la conversion des matériaux thermodurcissables par réaction chimique. Ces composés sont des matériaux réfractaires ou des solides réfractaires [5].

Dans cette classe on distingue les polymères suivants : les phénoplastes, obtenus par polycondensation du phénol et du formaldéhyde Ex : la bakélite, les Urée Formaldéhyde : colles et mousses, les polyuréthanes : PU (utilisés pour les colles, peintures. . .) et les silicones [1].

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 : le caoutchouc naturel (polyisoprène NR), le polyisoprène de synthèse (isoprène stéréorégulier) et le polychloroprène (néoprène)[2].

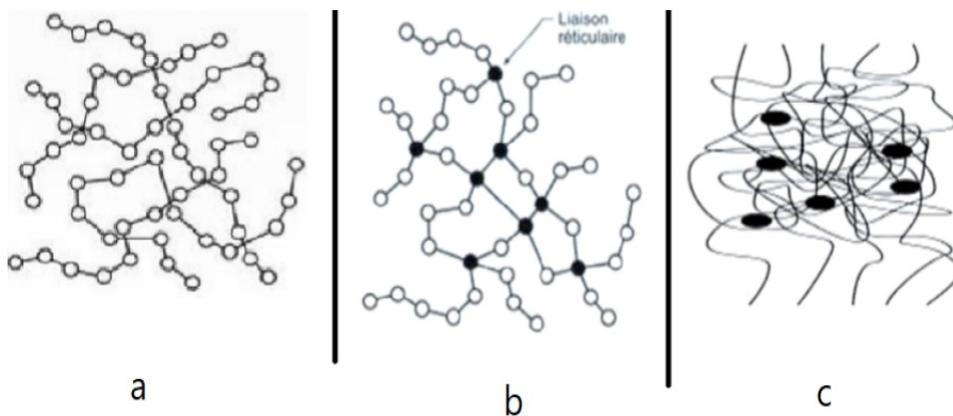


FIGURE 1.7 – Structure des chaînes des polymères a :thermoplastique, b : thermodurcissable et c :élastomère. [5]

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 [6].

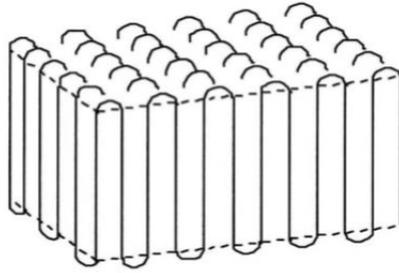


FIGURE 1.8 – modèle de repliement des chaînes dans un monocristal . [6]

Les cristallites (structure lamellaire)

La dimension des cristaux est d'environ 1000 nm. Le point fondamental découvert expérimentalement, est la tendance des polymères à cristalliser statiquement sous forme de lamelles figure 1.10, 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. Ceci s'explique par la logique 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 [7].

Le sphérolite

Les lamelles cristallines et la phase amorphe sont disposées en arrangements semicristallins. Leur taille varie d'un micromètre à plusieurs millimètres, Surtout dans les polymères synthétiques cristallisés à partir de l'état fondu. Le plus courants rencontrés sont les sphérolites. Un sphérolite Figure 1.9 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 [8].

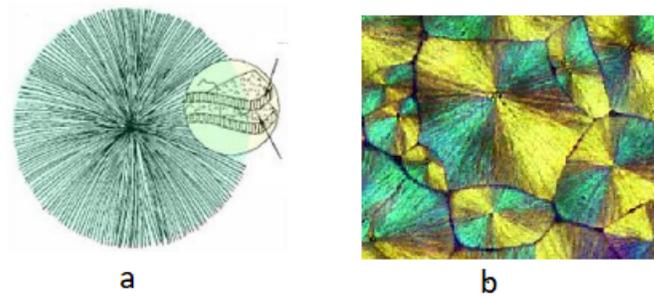


FIGURE 1.9 – La structure d'un sphérolite. a : représentation schématique de sphérolite et des lamelles cristallines. b : image par Macroscopie Electronique d'un polymorphe du PVDF. [8]

Dans un matériaux polymère semi cristalline les phase amorphe et cristalline s'arrange d'une façon adéquate, comme il est montré c'est dessus, on trouve la matrice amorphe libre et l'amorphe inter lamellaire et inter sphérolitique pour assurer une certain flexibilité de la phase cristalline cette dernière formé à partir de repliement des chaînes pour former les lamelles et disposition de celles-ci dans une forme sphérique donne les sphérolites comme il est utilisé sur la figure 1.10.

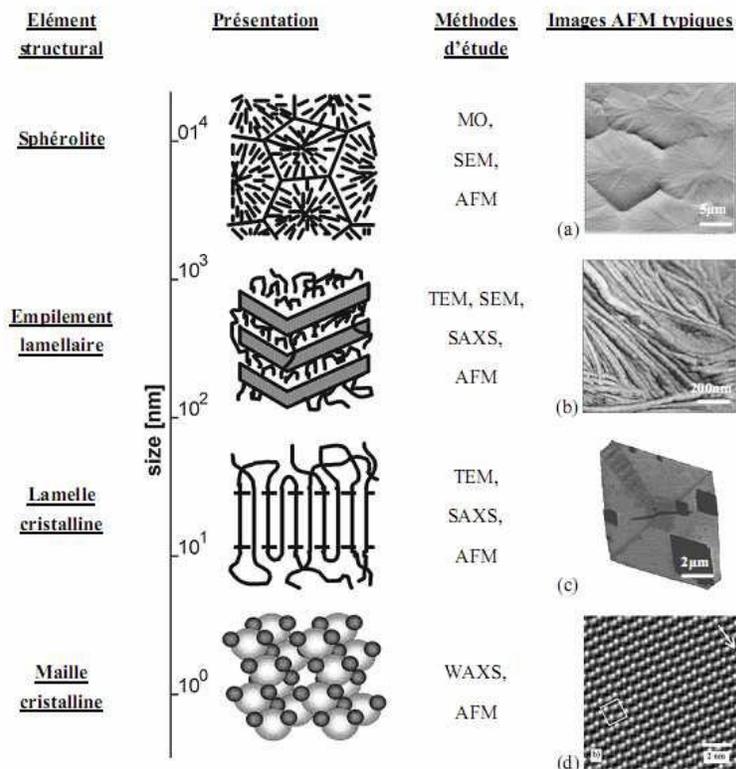


FIGURE 1.10 – Morphologie semi cristalline d'un polymère a différent échelle.[9]

1.1.7 Les propriétés physiques des polymères

Les polymères présente une importance potentielle a l'échelle technologique et économique grâce a leurs propriété physique diverse et remarquable par rapport a celles des matériaux cristallines.

propriétés thermiques

Généralement les polymères ce caractérise par deux température qui correspond a des transition ou des changement des tas ; la température de transition vitreuse T_g et la température de fusion T_f . 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'une seule substance peuvent être classées comme suit :

Température de décomposition thermique > Température de fusion > Température de cristallisation > Température de transition vitreuse.

Propriétés mécaniques

Il reflète le comportement des matériaux soumis à des contraintes mécaniques telles que l'étirement, la torsion, le frottement, la compression, le cisaillement, l'impact ou sous l'influence de la gravité, Ils dépendent fortement du type de restriction appliqué[10].

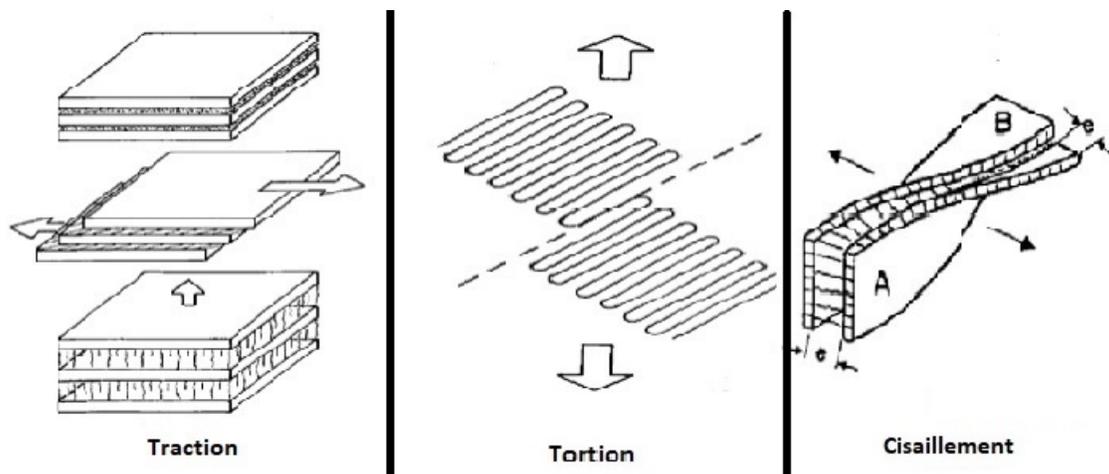


FIGURE 1.11 – Différentes sollicitations mécaniques appliquées sur un polymère semi-cristallin .

Les propriétés optiques

La composition chimique des polymères contribue aux propriétés optiques, 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 sera diffusée, le matériau sera opaque ou transparent. En revanche, le polymère amorphe, isotrope en lumière visible, est généralement transparent. Ce qui réduit la transmission de la lumière, c'est d'ajouter des renforts ou des ajouts [3]

1.2 Aperçu sur le PVDF

Choix de matériau

Le PVDF est l'un des polymères les plus complexes. A l'heure actuelle, on a recensé plusieurs phases cristallines et différents types de défauts cristallins qui font encore aujourd'hui l'objet de multiples recherches. De même la phase amorphe présente différents types de transitions.

Malgré de très nombreuses études effectuées sur ce polymère, beaucoup de points sont encore mal définis et souvent controversés. On peut citer par exemple l'origine des propriétés piézo et pyroélectrique, l'origine de la relaxation diélectrique α , le comportement en solution, les paramètres thermodynamique comme : la température de fusion (T_f) et la conductivité thermique (σ_{th}).

La variété allotropique de PVDF et la possibilité de transition entre phases cristallines sous plusieurs conditions et contraintes, nous a attiré de faire cette investigation particulièrement sur la transition de la phases cristalline II vers la phases I sous contrainte mécanique à différentes températures. Ce phénomène qui est jusqu'à l'heure actuelle un sujet de controverse[1].

diffinition

Le poly(fluorure de vinylidène) est un polymère du fluorure de vinylidène. Son nom anglais est « PolyVinylidene Fluoride », de code ISO : PVDF. Il est commercialisé sous les noms Dyflor (Evonik), Forafon, Kynar (Arkema) et Solef (Solvay). [11] Le PVDF est un fluoropolymère thermoplastique semi-cristallin (taux de cristallinité voisin de 50 %) très résistant. À l'instar des autres fluoropolymères, il supporte les rayons ultraviolets, a une bonne résistance au feu et aux agents chimiques les plus corrosifs, et a d'ailleurs été utilisé en premier lieu pour l'isolation électrique. En 1969, le Pr Kawai découvre les propriétés piézoélectriques de ce polymère, ouvrant ainsi le champ à de nouvelles applications (transducteurs, batteries, etc.)

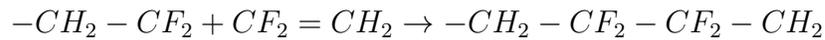
Le PVDF de formule chimique $[-CH_2 - CF_2 -]_n$ [12] est un polymère de synthèse obtenu par polymérisation radicalaire du monomère fluorure de vinylidène(VDF) $CH_2 = CF_2$. La tempéra-

ture de transition vitreuse(T_g) du PVDF est comprise entre -300°C et -400°C , sa température du fusion(T_f) varie de 1600°C à 1770°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. Le PVDF se cristallise sous plusieurs phases cristallines qui sont : $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ et ε les phases α, β et γ sont les plus souvent rencontrées[13].

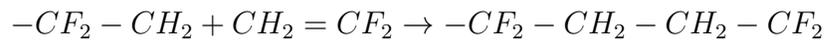
1.2.1 Structure moléculaire de PVDF

Le PVDF est généralement obtenu à partir de la polymérisation radicalaire de 1 difluoroéthylène, cette polymérisation peut être réalisée en deux procédés : émulsion ou suspension. La température élevée de polymérisation favorise la formation des défauts enchainements [1]

— Tête-tête(tt) :



— Queue-queue(qq) :



1.2.2 Polymorphisme du PVDF

Le PVDF existe sous de nombreuses formes. Parmi ces structures il existe 3 plus courantes qui sont α, β, γ et (notées également respectivement II, I et III). Les deux autres phases σ (ou II_p) et ε , sont rencontrées plus rarement.

Phase α ou II

La phase α 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. De par sa conformation de chaîne de type TGTG', les éléments de chaînes de forme II, pris séparément, présentent une polarité créée par les groupements CF_2 mais l'empilement successif des molécules cette conformation rend la structure apolaire. La maille de la phase α 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 $T = 176^\circ$ $G = 45^\circ$ [14] [15]

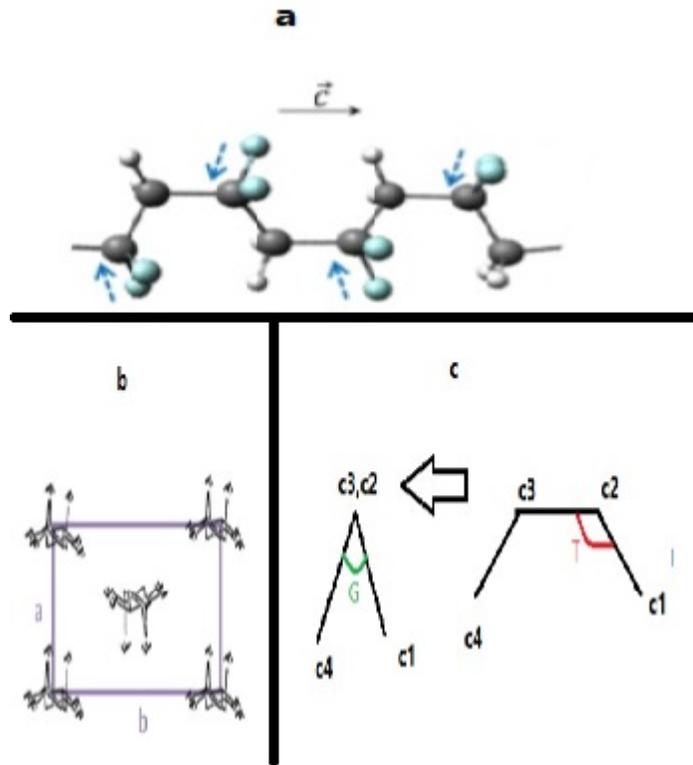


FIGURE 1.12 – Structure cristalline de la phase α dans le PVDF

- a) Conformation TGTG' (atomes de fluor en bleu, carbone en noir, hydrogène en blanc) et moments dipolaires associés.
- b) Représentation de la maille cristalline de la phase α .
- c) la conformation de la chaîne TGTG'. [12]

La phase β ou I

La phase β est la plus recherchée car c'est la phase cristalline la plus polaire qui donne lieu à des propriétés piézo et pyéro- électriques. La maille élémentaire de la phase β contient deux chaînes de conformation transe - tous TT (all- trans) dans une symétrie orthorhombique avec les constantes 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 ($\mu = 2,1 \text{ à } 2,3\text{D}$) [12].

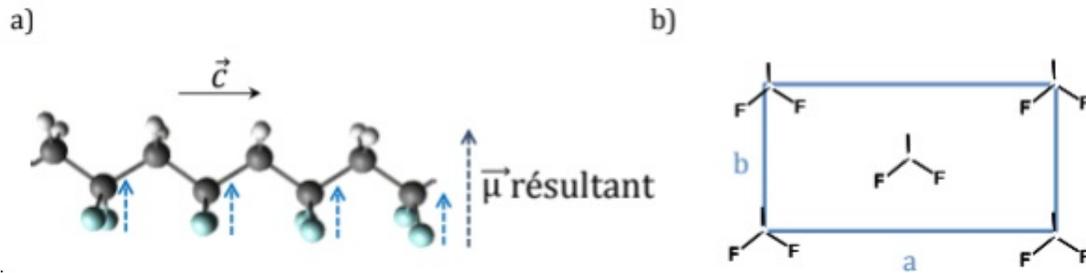


FIGURE 1.13 – Structure cristalline de la phase β dans le PVDF

a) Conformation TTTT (atomes de fluor en bleu, carbone en noir, hydrogène en blanc) et les moments dipolaires associés.

b) Représentation de la maille cristalline [12].

La phase γ 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 γ 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 TTTGTTTG'. Les chaînes forment une maille orthorhombique de paramètres : $a = 4,96$ Å, $b = 9,58$ Å et $c = 9,26$ Å. La phase γ est classiquement obtenue par cristallisation isotherme à une température proche de la fusion [16]. Il est également possible d'obtenir la phase γ 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 α avec un solvant polaire de type diméthylacetamide ou diméthylformamide [13].

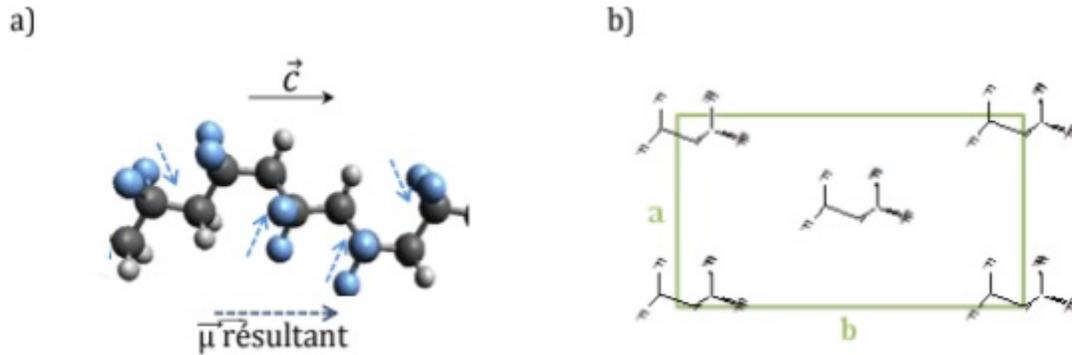


FIGURE 1.14 – Structure cristalline de phase γ dans le PVDF

a) Segment de chaîne (atomes de fluor en bleu, carbone en noir, hydrogène en blanc) et les moments dipolaires associés.

b) Représentation de sa maille cristalline [13].

Phase σ 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 σ ou IIP, cette dernière est donc la version polaire de la forme II. Les constantes structurales de la phase II_p comme suit : $a=4.96\text{\AA}$, $b = 9.64 \text{\AA}$, $c = 4.62 \text{\AA}$. et groupe d'espace P21 .[17]

Phase ε ou V

Proposée par Lovinger [18], 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 α et γ ont été proposées mais peu étudiées. Elles sont obtenues dans des conditions spéciales [19] [20].

1.2.3 Propriété physique de PVDF

Ce polymère attire le regard des chercheurs, ceci principalement à cause de ses propriétés, piézo-électriques découvertes par KAWAI en 1969 [21] et pyroélectriques par Bergman en 1973 [22].

Le PVDF donne lieu à de multiples applications du fait de ses propriétés qui, pour certaines utilisations, ont une importance prépondérante (souplesse, possibilités de fabrication en grande

surface, impédance acoustique bien adaptée à celle de l'eau et des milieux biologiques). Il est utilisé par exemple dans le domaine des microphones, des haut-parleurs, des hydrophones et des sondes pour échographie médicale. Ainsi que ce polymère possède de bonnes propriétés mécaniques et chimiques, une relative facilité de mise en œuvre et un constant diélectrique élevé, dont la possibilité de l'utiliser dans le domaine des condensateurs sous forme de film mince[1].

Actuellement le PVDF est exploité comme liant pour électrodes ou comme revêtement de protection des membranes de séparation des batteries hauts performances dans les véhicules électriques et les appareils électroniques grand public puisque il est l'un des meilleur polymères résistants au vieillissement atmosphérique, aux agressions chimiques dans une large gamme de température. Récemment le PVDF sous forme membrane est sélectionné dans le prétraitement de l'osmose inverse ainsi que dans le domaine des eaux potable comme un ultra filtre ou raison de sa résistance ou produits de nettoyage.

1.2.4 Transition entre phase cristallins dans le PVDF

Les conditions de cristallisation jouent un rôle majeur dans l'obtention de telle ou telle phase du PVDF . Lorsque le film de PVDF est obtenu par voie solvant, il peut cristalliser en phase α , β ou γ en fonction de la nature du solvant (polarité, température d'ébullition) et de la température d'évaporation. Le paramètre-clé se trouve être le taux d'évaporation qui favorise une cristallisation lente de cristaux β lorsque celui-ci est faible ou une cristallisation rapide de cristaux α lorsque celui-ci est fort. Cependant, dans la majorité des cas, on se retrouve avec un mélange de phases α et β voire γ . Dans le cas d'une cristallisation à partir du fondu, la phase α est obtenue majoritairement dans des conditions normales alors que la phase β peut être obtenue sous cristallisation à haute pression[24].

En raison de ses propriétés intéressantes, différentes stratégies ont été élaborées pour maximiser la proportion de phase β cristallisée en mélangeant du PVDF avec du PMMA (homopolymère ou copolymère bloc), différentes argiles, ou encore des nanotubes de carbone (CNT).

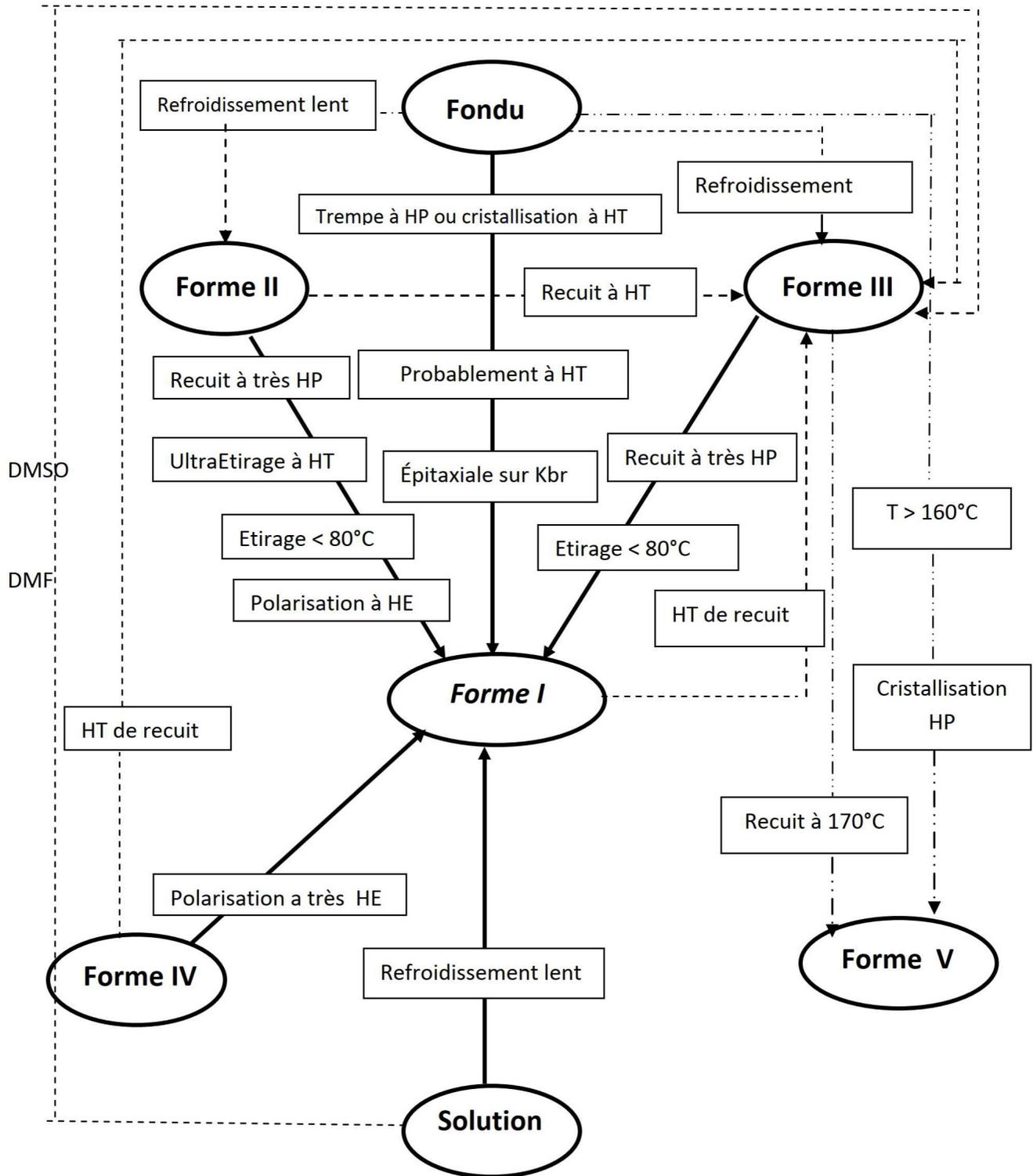


FIGURE 1.15 – Schéma d’obtention des différents phases du PVDF et différents transitions d’une phase à une autre en fonction des conditions d’élaboration, cristallisation et les traitements appliqués[23].

Il s'agit d'étudier les différentes transformations conformationnelles de l'état solide par des traitements thermiques, mécaniques, électriques et radiatifs.

Transitions induites thermiquement

Gianotti, pendant le recuit des sphérolites II à 160°C, a remarqué la transformation de la forme II vers la forme I. à l'opposé, Prest et Luca ont utilisé la spectroscopie IR pour voir que les sphérolites résultants de la transition précédente sont de type III. De même Osaki et Ishida ont conclu que la transition conduit à l'apparition des sphérolites III pendant le recuit des monocristaux de type II à 170°C. Lovinger, d'après son investigation morphologique de la transformation à l'état solide des sphérolites II, a trouvé que la transition II \rightarrow III introduite dans la région intersphérolitique entre la phase II et III. Par contre, d'autres auteurs ont localisé le début de transition au niveau des nucléons des sphérolites II. Le mécanisme moléculaire de la transition II \rightarrow III, introduite par le recuit, a été discuté par Takahashi et Tadokoro et Lovinger. La transition précédente résulte de la rotation autour des axes colinéaires (C_3C_4 et C_7C_8) (figure : 3.6), c'est le changement de chaque liaison Gauche à une liaison Trans et chaque deuxième liaison Gauche' (G') à une liaison Gauche qui introduit la transformation conformationnelle TGTG' \rightarrow T3 GT3 G'

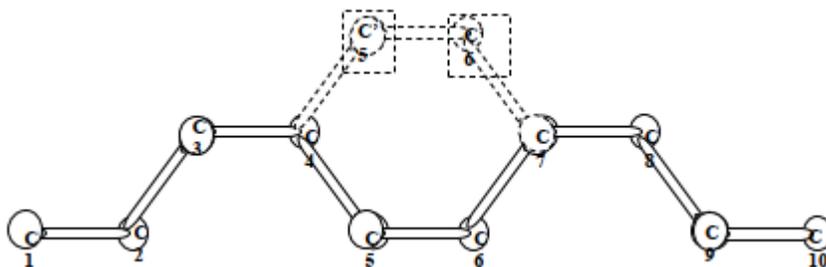


FIGURE 1.16 – Présentation du mécanisme moléculaire de la transformation II vers III.

Transitions induites par étirement mécanique

l'étirement uniaxial ou biaxial introduit l'une des transitions les plus importantes dans le PVDF, l'étirement transforme les échantillons contenant la phase II anti-polaire à des films de phase I polaire, cette transformation est connue dès la découverte des structures cristallines des phases I et II, elle a été examinée par diffraction des rayons X, microscopie électronique à transmission MET, spectroscopie IR, mesures piézoélectriques et technique statique, mécanique et dynamique. La transition apparaît généralement dans l'intervalle de température (50 –

100°C). La proportion de la phase I quant à elle décroît avec la diminution de la température. L'étirement de la phase II induit une contrainte suffisamment élevée pour détruire l'ordre cristallin de la phase II, puis les cristaux II s'orientent dans la direction d'étirement et s'organisent en formant des structures cristallines de type I. [6]

Transitions induites électriquement

Un champ électrique élevé introduit une transition de la phase II à sa forme polaire (IIp). Lovinger a proposé un modèle simple pour expliquer le mécanisme moléculaire de la transition II IIp sous champ électrique élevé, la rotation de chaque deuxième chaîne autour de chaque liaisons G et G' perm et d'altéré la conformation de TGTG' à TG'TG (figure :1.17)[6].

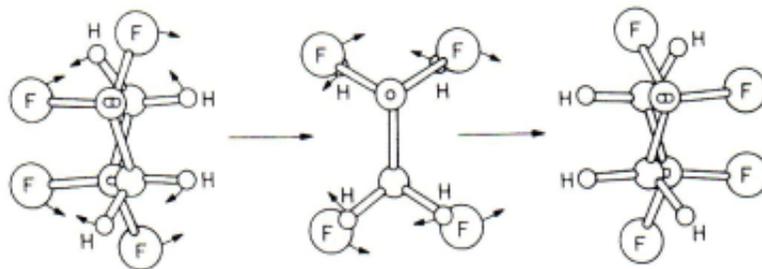


FIGURE 1.17 – schéma présentatif des rotations intramoléculaires induites par l'application d'un champ électrique. [6]

1.2.5 Déformation d'un polymère semi-cristallin

Dans un polymère semi-cristallin non orienté, il existe trois niveaux de microstructure ou échelles d'organisations :

- Structure cristalline à l'échelle de quelques nm qui caractérise la conformation de la chaîne et représente les interactions entre les segments de chaînes voisines et contrôle ainsi le comportement de la phase amorphe.
- Le second niveau de microstructure est localisé aux alentours de 10 nm où les chaînes s'organisent en lamelles cristallines, il caractérise l'épaisseur d'une couche de lamelle et de phase amorphe, figure 1.18.
- au niveau de mm ou μm on trouve l'échelle d'arrangement des lamelles cristallines dans des éléments plus complexes (sphérolites)[6].

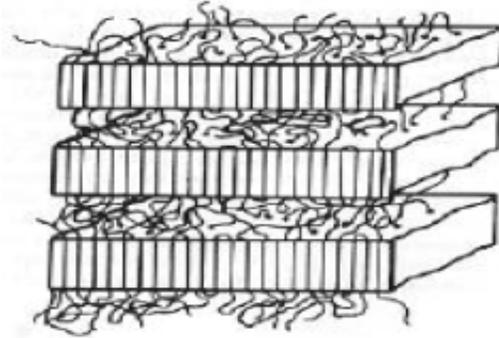


FIGURE 1.18 – microstructure d'un polymère semi cristallin Schultz, 1984

au niveau de mm ou μm on trouve l'échelle d'arrangement des lamelles cristallines dans des éléments plus complexes (sphérolites)

- A l'intérieur d'une cristallite, des défauts provoquent des augmentations locales de distances inter-chaînes. Cela favorise le glissement des chaînes les unes par rapport aux autres.
- Au niveau des lamelles cristallines et de la phase amorphe, on peut assister à un étirement de l'ensemble qui se traduira évidemment à plus petite échelle par un glissement des chaînes de phase amorphe.
- les sphérolites se déforment et prennent une forme ellipsoïdale, lorsque l'étirement est important, la morphologie devient fibrillaire et les chaînes moléculaires recristallisent en s'orientant dans la direction de l'étirement[6].

De par la présence de deux phases aux comportements différents, phase amorphe (molle) et phase cristalline (rigide), la déformation des polymères semi-cristallins n'est pas encore complètement identifiée. Elle dépend de la température, mais également de la proportion de chaque phase[6].

Chapitre 2

Mesures et technique expérimentale

Dans cette recherche, après avoir présenté le protocole de préparation de nos échantillons, nous avons exploité la technique expérimentale de caractérisation structural la plus fiable, c'est la diffraction des rayons X pour définir les phases cristallines dans les échantillons préparés et calculer le taux de cristallinité ainsi que l'épaisseur des lamelles. Le traitement thermodynamique est assuré par la technique DMTA.

2.1 préparation des échantillon

Au cours de cette étude sont préparé à partir de PVDF granule de type kynar 720 fourni par la société arkima le protocole suivie pendant la préparation et résumer sur l'organigramme suivent

PVDF de type grade kynar 720, granulé fourni par la société
Arkema

$$M = 2 \times 10^6 \text{ g/mol et } \rho = 1,78$$

thermo-compression à $T = 210^\circ\text{C}$ dans une
presse dragon

cycle 10min de fonte sans pression

élévation progressive de pression à 50 bar pendant
2 minutes

déposition dans un cadre de Cu d'épaisseur
 $e=200\mu\text{m}$ et dimensions $12\text{cm}\times 12\text{cm}$

2.2 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs. Les atomes s'organisent donc en plans réticulaires plus ou moins denses qui sont désignés par leurs coordonnées (h, k, l) dans un système de repérage de l'espace.

2.2.1 Description de la méthode

Principe de technique

La technique de diffraction des rayons X s'appuie sur le fait qu'un réseau cristallin est constitué d'un empilement de familles de plans réticulaires parallèles et équidistants. Le faisceau de rayons X incident est réfléchi partiellement par le premier plan. Le faisceau non réfléchi "tombe" sur le deuxième plan pour être à nouveau partiellement réfléchi. Et ainsi de suite. Pour que les ondes diffusées par les différents plans soient en phase et que l'intensité totale de l'onde diffusée soit importante, il faut :

relation de Bragg

$$2d\sin\theta = n\lambda \dots\dots\dots(2.1)$$

Ces faisceaux diffractés interfèrent entre eux, conduisant à la production d'un signal intense dans certaines zones précises de l'espace. C'est ce signal qui est collecté par le détecteur, et tracé sous forme d'une courbe (diffractogramme) qui présente des pics à des angles bien spécifiques de diffraction. La position de ces pics est une véritable signature de l'arrangement des atomes à l'intérieur d'un cristal (distance entre atomes, entre plans intra cristallins).

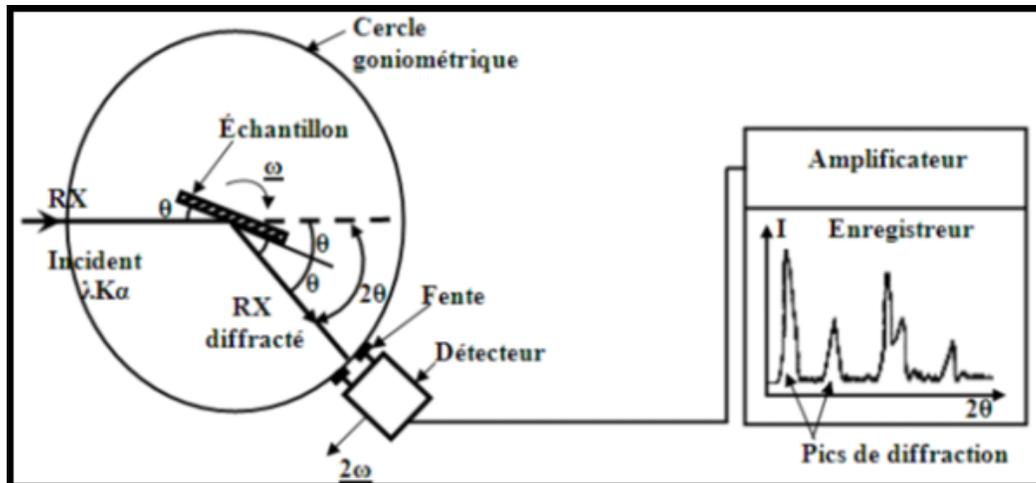


FIGURE 2.1 – Schéma présentative d'un diffractomètre à compteur [10]

Pour résumer, la diffraction des rayons X repose sur l'enregistrement d'un diffractogramme et sur l'analyse des pics de ce diagramme qui permet de caractériser les cristallites présents dans l'échantillon à partir des éléments suivants :

- Position des pics : analyse qualitative, identification de phases cristallines présentes
- Largeur des pics : taille et forme des cristallites, contraintes internes
- Intensité des pics : estimation de composition chimique, analyse quantitative, orientation préférentielle

Méthode de diffraction

L'équation de Bragg comporte deux paramètres expérimentalement variables, θ et λ . Pour réaliser les conditions de diffraction sur une famille de plans (hkl), un seul des deux paramètres peut être arbitrairement fixe. Le choix du paramètre variable détermine deux groupes de méthodes de diffraction des rayons X : $-\theta$ fixe, λ variable : méthode de Laue. $-\lambda$ fixe, θ variable : méthode du cristal tournant ou méthode de poudres[18].

2.2.2 DRX pour les matériaux semi-cristallines

Le diagramme de diffraction des rayons X d'un matériau cristallin n'est constitué que des raies, alors que celui d'un échantillon entièrement amorphe ne comporte qu'une bosse. Dans les polymères, semi-cristallins, les deux types de diagramme sont superposés, la bosse correspondant à la phase amorphe, les raies (pics) à la phase cristalline figure 2.2..

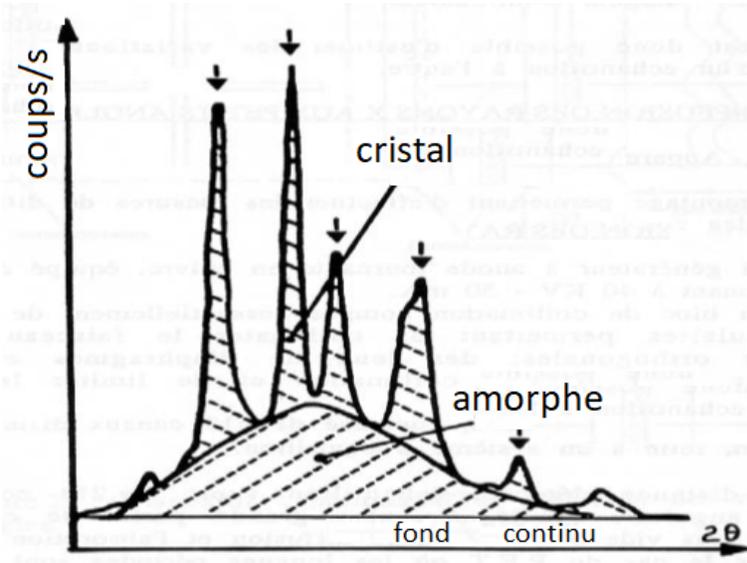


FIGURE 2.2 – Forme d’un diffractogramme RX d’un polymère semi-cristallin [6].

D’après les diffractogrammes RX d’un matériau semi-cristallin on peut extraire pas mal de données et d’informations sur la structure et la microstructure de ce type de matériaux comme :

Le taux de cristallinité de l’échantillon

Il présente la quantité de la matière cristallisée par rapport à celle amorphe. On peut le calculer à partir des diffractogrammes RX, soit par le rapport de la surface des pics à celle totale, ou par le rapport des masses.

$$\chi_x (\%) = \frac{A_c}{A_c + A_a} \dots\dots\dots(2.2)$$

Où A_c : aire correspondant à la phase cristalline.

A_a : aire correspondant à la phase amorphe.

L’épaisseur des lamelles

L’application de la formule de Scherrer permet d’évaluer les dimensions moyennes des lamelles cristallines dans la direction perpendiculaire au plan de lamelle.

$$D_{hkl} = \frac{0.9\lambda}{\delta (2\theta) \cos\theta} \dots\dots\dots(2.3)$$

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

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

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

λ : longueur d'onde utilisée (Cu \rightarrow $\lambda = 1,54\text{\AA}$) [6].

2.2.3 Appareillage utilisée

Les essais ont été réalisés sur un micro-source de type (Genix de Xenocs) d'anticathode de Cuivre ($\lambda=1.54\text{\AA}$) apparent a ($U=50\text{KV}$, $I=1\text{mA}$). la focalisation est assurée par une optique inf 2D(Xenocs). la taille de faisceau est ajustée par deux bloc fentes anti diffusion (fentes Scaterless, Xenocs).distants : 1 mm. Une caméra de type CCD VHR (Photonique Science) est utilisé pour collecte les résultats. La distance entre l'échantillon et le détecteur est de l'ordre de 10 cm

2.3 Analyse mécanique

Dans le cadre de ce travaille seule les propriétés mécaniques en traction uni-axiale ont été étudié, car les propriétés mécaniques (la rigidité la, flexibilité, la viscosité) déterminent une large part des applications possible des matériaux on particulier les semicristallines.

Pendant l'essai détirage uni-axiale, une éprouvette maintenue par des mors est place dans une cavité équipée par un fourre pour régler la température, et une cellule dynamométrique .l'un des mors fixés à la cellule est relié à une traverse mobile qui ce déplace a une vitesse déterminer, le seconde mors étant fixe.

L'appareillage fourni des résultats sou forme d'une courbe contrainte-déformation $\delta=f(\varepsilon)$ avec : $\delta=f /s_0$ et $\varepsilon= \Delta l/l_0$

ou

f : la force nécessaire pour la déformation

S_0 : la section initiale de l'éprouvette

l_0 : longueur initiale et Δl : l'allongement

La forme typique de la courbe pour les polymères semicristallines étirés a $T > T_g$

- La partie $p_0 \rightarrow p_1$ correspond à la déformation élastique (instantanément réversible), la relation illinéaire.
- La partie $p_1 \rightarrow p_2$ correspond au domaine viscoélastique, la relation est non linéaire et la déformation est non instantanément réversible ou' le point p_2 marc le début de la déformation plastique (irréversible)
- La partie $p_2 \rightarrow p_3$ correspond au phénomène de striction marquée par un chute important de la contrainte dans ce domaine la déformation est localisée et n'est plus aumogénne

- La partie $p3 \rightarrow p4$ correspond au domaine de propagation de striction la déformation localisée ce propage le long de les éprouvettes
- La partie $p4 \rightarrow p5$ correspond au phénomène de durcissement la déformation redevient homogène[26].

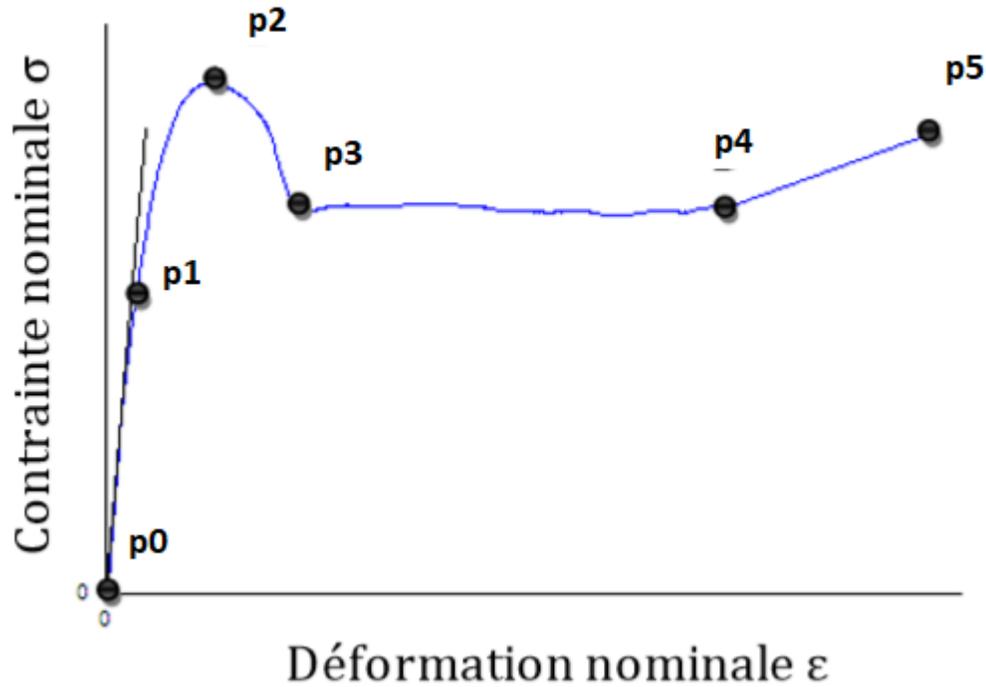


FIGURE 2.3 – Exemple de relation contrainte déformation d'un polymère semi cristallin.[26]

La machine utilisée pour la traction uni-axiale de type instron 4466 les éprouvettes utilisées sont de dimension 22x6 mm et épaisseur $e = 0.2\text{mm}$ la vitesse initiale de déformation est $v = 0.01 / \text{s}$ dans une gamme de température 30 à 100°C



FIGURE 2.4 – la machine instron 4466.

Chapitre 3

Discussion des résultats

les résultats obtenus après les mesures effectuées par les techniques expérimentales citées donnent le deuxième chapitre cette forme de diffractogrammes et des courbes de contraintes des formations ont été analysés et discutés dans ce chapitre

3.1 analyses structurales

Dans le but d'étudier l'effet d'étirement mécanique sur la structure cristalline et la morphologie du PVDF d'une part, et d'autre part d'étudier les différentes transitions de phase et la variation de taux de cristallinité sous traitement mécanique. Nous avons préparé quatre échantillons dont trois entre eux sont étirés à différentes températures suivant le protocole cité dans la partie de mesure.

Les échantillons sont indexés sur le tableau suivant :

TABLE 3.1 – indexation des échantillons de PVDF.

échantillon	traitement
PVDF	Non étiré
PVDF ₃₅	Etiré à T=35°C
PVDF ₅₅	Etiré à T=55°C
PVDF ₉₀	Etiré à T=90°C

— Echantillon PVDF :

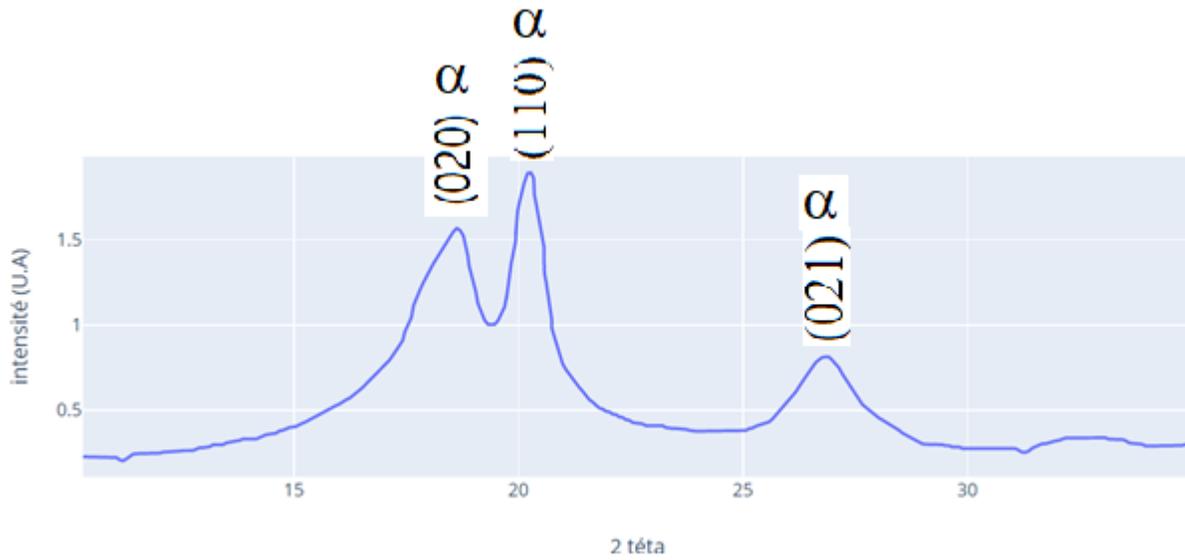


FIGURE 3.1 – Diffractogrammes d'un film Non étiré.

la figure 3 1 montre trois pics caractéristique de la phase II (α) citée a 18.5 , 20.1 et 26.8 les calculs de taux de cristallinité donne 49 %

— Echantillon $PVDF_{35}$

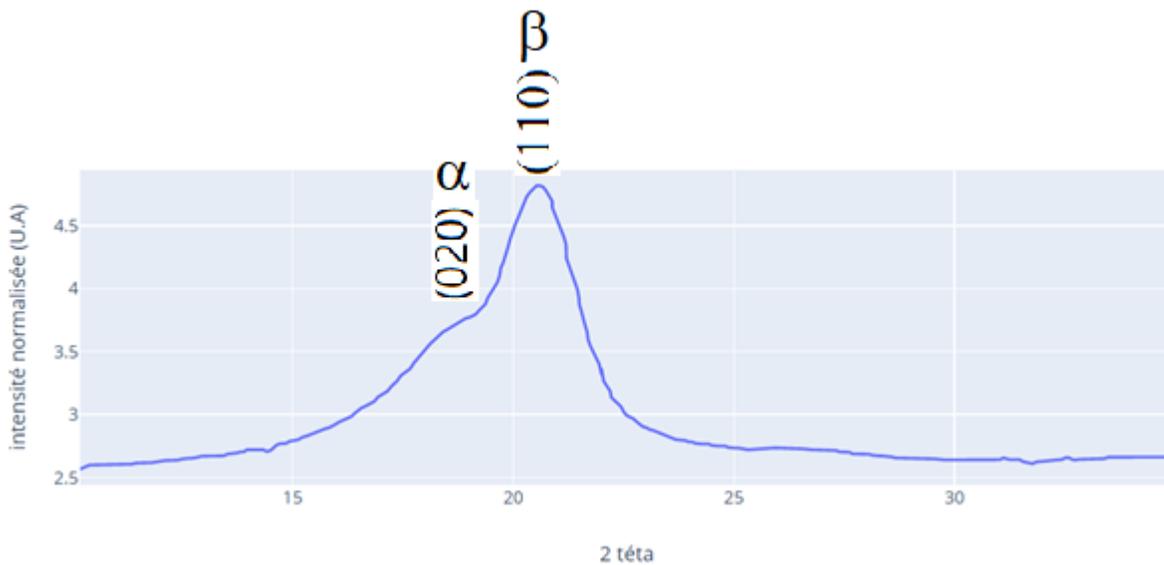


FIGURE 3.2 – Diffractogrammes d'un film étiré a température à $T = 35^\circ\text{C}$.

Le diffractogramme est totalement différent à celui du film non étiré où on distingue la

présence d'un pic intense à $20^{\circ}.8$ associé à la phase cristalline I (β) et un faible pic à $18^{\circ}.5$ caractéristique de la phase II (α). En plus on remarque la disparition du pic intense caractéristique de la phase II (α) situé à $20^{\circ}.1$ ainsi que celui situé à $26^{\circ}.8$ du film non étiré et la forte diminution de celui de $18^{\circ}.5$. le taux de cristallinité est estimé autour de 51%.

— Echantillon $PVDF_{55}$

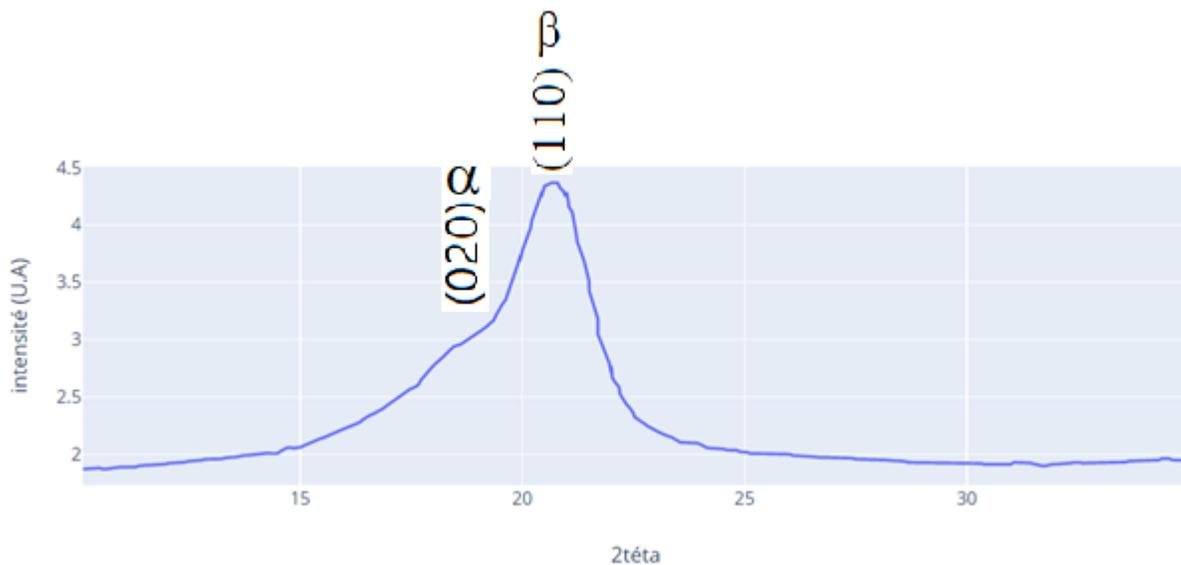


FIGURE 3.3 – Diffractogrammes d'un film étiré a température à $T=55^{\circ}C$.

Le diffractigramme correspondent a la même forme de celui de $PVDF_{35}$ avec un pic caractéristique (β à $20^{\circ}.8$) un peu intense. le film étiré à $55^{\circ}C$ a un taux de cristallinité de 53%, la phase cristalline est formée majoritairement par les cristallinte β comme était le cas pour le $PVDF_{35}$

— Echantillon $PVDF_{90}$

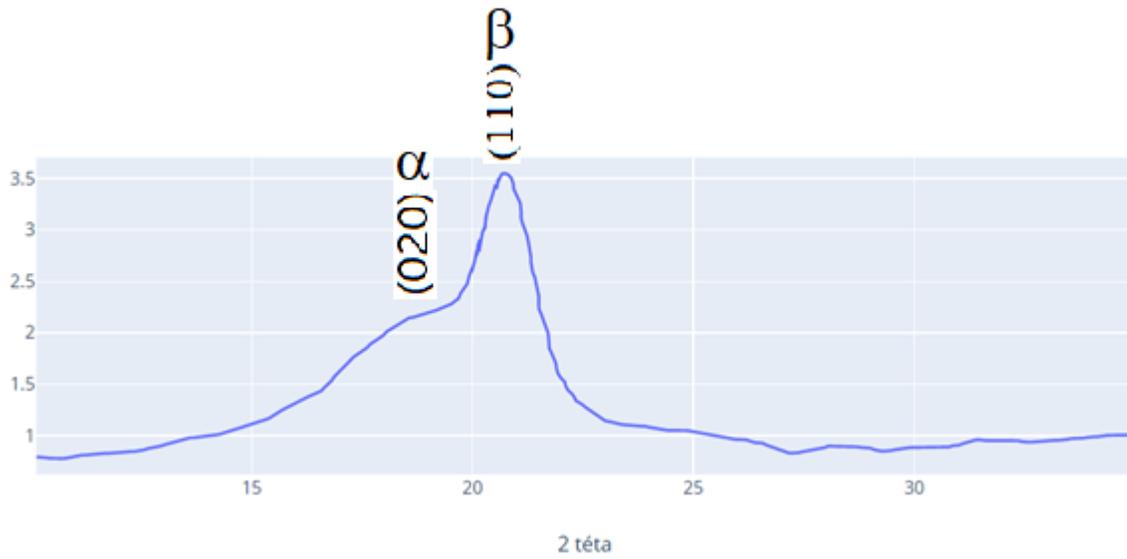


FIGURE 3.4 – Diffractogrammes d'un film étiré a température à $T=90^{\circ}\text{C}$.

D'après le diffractogramme RX de cette échantillon, il est claire de distinguer un pic prononcé (β à $20^{\circ}.8$) plus intense à ceux cité au-dessus, mais il est important de signaler l'augmentation de pic (α à $18^{\circ}.5$) à nouveau. Le taux de cristallinité devient 58% .

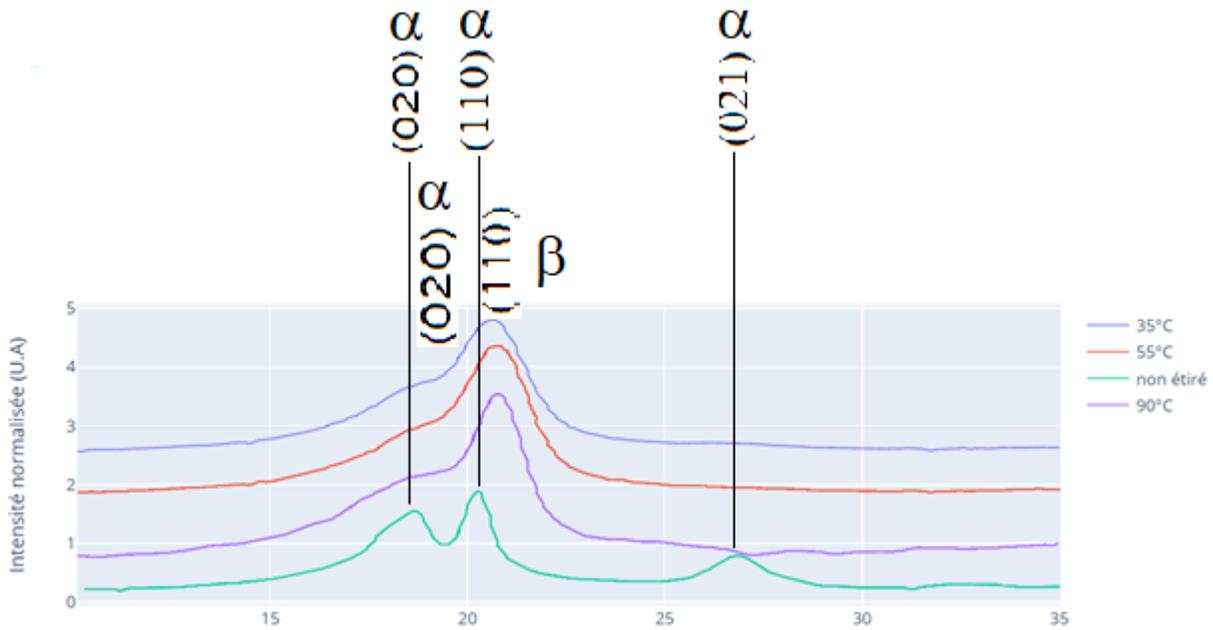


FIGURE 3.5 – diffractogrammes des ensemble des échantillons.

La morphologie structurale des films PVDF examinée par la DRX est résumée sur le tableau 3.2

TABLE 3.2 – morphologie des films PVDF préparés et indexation des pic RX

échantillon	2θ	Direction hkl	Phase cristalline
PVDF	$18^\circ.5$	020	II(α)
PVDF	$20^\circ.1$	110	II(α)
PVDF	$26^\circ.8$	021	II(α)
PVDF ₃₅	$18^\circ.5$	020	II(α)
PVDF ₃₅	$20^\circ.8$	110	I(β)
PVDF ₅₅	$18^\circ.5$	020	II(α)
PVDF ₅₅	$20^\circ.8$	110	I(β)
PVDF ₉₀	$18^\circ.5$	020	II(α)
PVDF ₉₀	$20^\circ.8$	110	I(β)

Les valeurs des taux de cristallinité et de l'épaisseur des lamelles cristallines dans les différentes directions sont résumées sur le tableau suivant :

TABLE 3.3 – taux de cristallinité et épaisseur des lamelles cristallines pour toutes les échantillons

échantillon	$X_c(\%)$	$D_{hkl}(\text{Å})$
PVDF	49	$D_{020} = 0.71$
PVDF	49	$D_{110} = 1.27$
PVDF	49	$D_{021} = 0.89$
PVDF ₃₅	51	$D_{110} = 0.59$
PVDF ₅₅	53	$D_{110} = 0.64$
PVDF ₉₀	58	$D_{110} = 0.75$

Discussion :

Au début, le mode de préparation suivie par notre équipe fourni des films minces de PVDF cristallisé à 50% sous la forme cristalline α . À partir du tableau 3.2, on remarque que la contrainte mécanique d'étirage uniaxiale à une vitesse de 0.01/s introduit une transition de la phase II vers la phase I presque à 80%, cette transition devient plus globale avec l'augmentation de la

température d'étirage. Cela est en bon accord avec les travaux effectués sur ce matériau par la majorité des chercheurs d'après la littérature. Lors de cette transition, l'étirement de la phase II induit une contrainte suffisamment élevée pour détruire l'ordre cristallin de la phase II, puis les cristaux II s'orientent dans la direction d'étirement et s'organisent en formant des structures cristallines de type I.

A partir du tableau 3.3 on trouve que le taux de cristallinité augmente au fur et à mesure avec la température d'étirage en particulier à 90°C, (figure 3.6 (a)) puisque une partie des chaînes de PVDF dans la matrice amorphe, lors de l'étirement s'organisent pour former une faible fraction des cristaux II et ceux derniers se transforment à la phase I par étirement. Cet phénomène devient plus remarquable à hautes températures d'étirage (<110°C). Pour l'épaisseur les cristallites de la forme I dans la direction (110), une faible augmentation est remarquée en élevant la température d'étirage (figure 3.6 (b)), cet effet peut être expliqué par la mobilité activée thermiquement de la partie amorphe inter-lamellaire ce qui assure le faible déplacement des lamelles cristallines les unes par rapport aux autres dans la direction d'étirement et induit une déformation légère des cristallites signée par l'augmentation de ces épaisseurs.

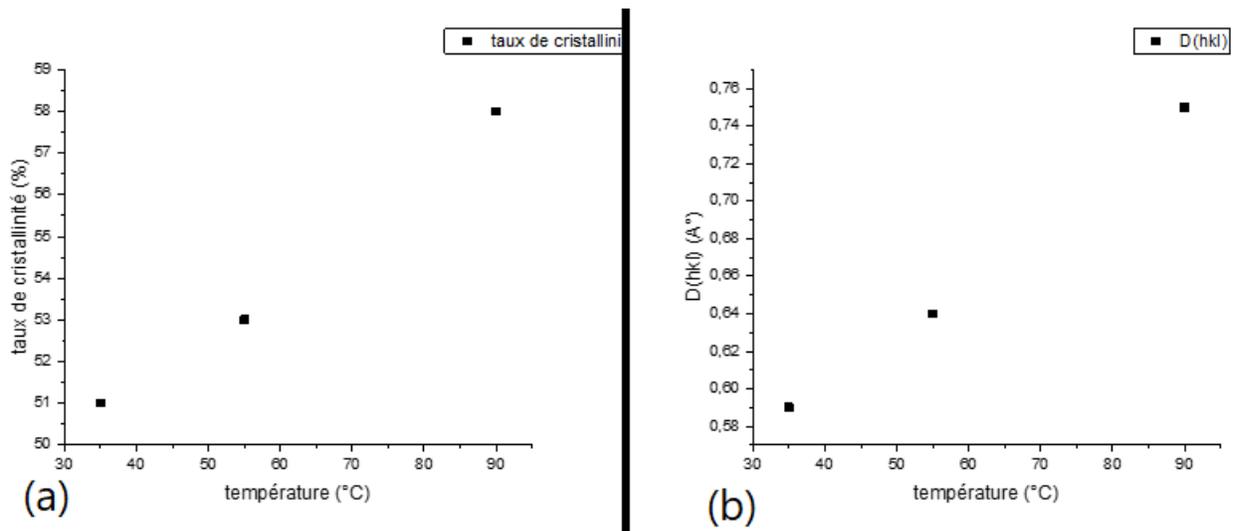


FIGURE 3.6 – Variation de : a) taux de cristallinité, b) épaisseur des cristallites. Avec la température d'étirage

3.2 analyse de comportement mécanique

Afin d'évaluer la repense mécanique du PVDF, le comportement des films élaborés par thermo-compressage a d'abord été analysé sous étirage uniaxiale dans la gamme de température (30°C à 100°C). Pour rappeler la transition vitreuse du PVDF est estimée aux alentours de 45°C. Les courbes contrainte-déformation nominales sont présentées sur la figure 3.7

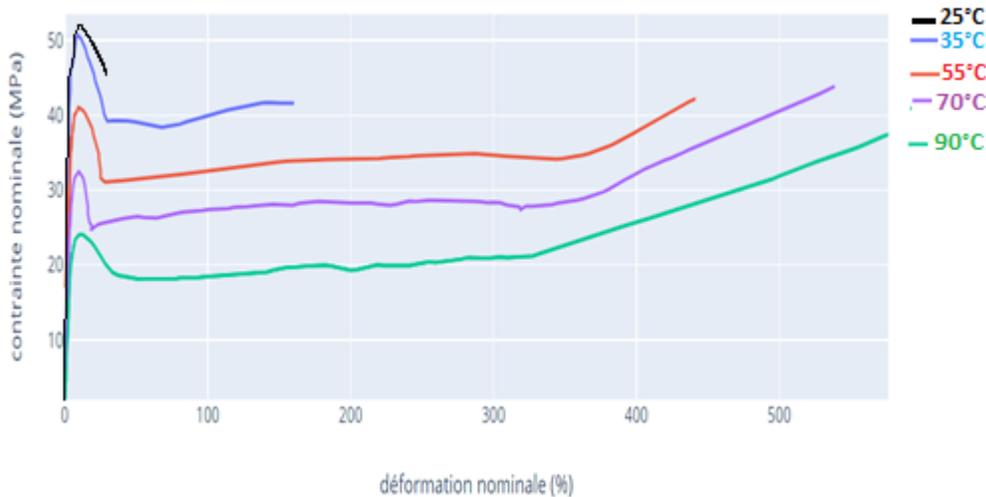


FIGURE 3.7 – Courbe contrainte-déformation à différentes températures d'étirage .

Il est facile de remarquer que le PVDF présente un comportement fragile près de la température ambiante 25°C. Dès $T=35^{\circ}\text{C}$ le matériau présente un comportement ductile et se déforme par amorçage et propagation d'une striction. Le PVDF arrive à un stade de durcissement au-delà de 55°C après un allongement de 360%. De plus, lors de l'amorçage de la striction, l'augmentation de la température d'étirage introduit une diminution de la chute de contrainte. Finalement, en remarque de l'allongement à rupture augmente avec la température d'étirage jusqu' à attendre 550% d'allongement

Les résultats indiquent que l'étirage permet de former majoritairement la phase β , comme le révèle la présence des pics WAXS majoritaire à $20^{\circ}.8$ sur la figure 3.5 . la fraction de la phase α diminue faiblement au fur et au mesure avec l'augmentation de la température d'étirage.

3.3 Conclusion

- Pendant la cristallisation des film PVDF préparés par thermo-compressage assure une formation des couches mince totalement en phase cristalline α que occupe la moitié du

matériaux taux de cristallinité ($X_c = 0.5$).

- L'objectif de ce travail est atteint par la transformation devient plus générale par étirage à une vitesse de 0.01/s a haute température
- L'augmentation du taux de cristallinité X_c et D_{110} des cristaux β .
- La formation de la phase β a été assurée par l'étirage de la phase α elle apparaît dès lors que la striction de propagation où l'allongement arrive à 30 %.
- Le taux d'étirage doit être important pour que la transformation α vers β soit totale, cet effet se manifeste clairement à 70°C et 90°C où l'allongement atteint plus de 400 %
- On peut affirmer que la formation des cristaux β a lieu lors de la striction mais elle est partielle en effet lors de la propagation de striction, les cristaux α sont par la suite déformés pour obtenir un PVDF on obtient une phase cristalline totalement β

Conclusion et perspective.

L'étude structurale et microstructurale du PVDF obtenu à partir d'une thermo-compressage, menée grâce à des mesures de diffraction X aux grands angles et de spectroscopie infrarouge, a tout d'abord permis d'identifier la morphologie, le taux de cristallinité, les fractions des phases cristallines ainsi que l'évolution morphologique lors des traitements thermomécaniques. On a trouvé que la morphologie est sensible au mode de préparation.

Nous avons pu en outre mettre en évidence la cristallisation des échantillons préparées en phase II notée α . L'évolution des cristallites existantes a été contrôlée lors d'un traitement thermomécanique ; un étirage uniaxial de vitesse de 0.01/s à différentes températures, en utilisant la diffraction des RX.

Les différentes transitions présentes dans le PVDF lors d'étirement uniaxial ont été analysé par une étude dynamique mécanique. On a essayé de mettre en évidence le mécanisme des mouvements microscopiques responsables de transitions dans la phase amorphe, la phase cristalline et l'interphase cristal/amorphe.

L'étirage, à une température supérieure à T_g et inférieure à 110°C a pour effet, d'une part, d'introduire la transition de la phase II vers la phase I, et d'autre part, d'augmenter légèrement le taux de cristallinité et l'épaisseur des cristallites dans la direction d'étirement.

Les résultats obtenus au cours de ce travail nous permettent d'obtenir une idée claire sur le comportement du PVDF en couches minces après un traitement thermomécanique. Il nous semble possible, après nos premiers travaux, d'affirmer que l'on peut orienter, par un choix judicieux du mode de préparation et des traitements et conditions opératoires, la présentation des films de PVDF pour obtenir des propriétés physico-chimiques exceptionnelles. Il y a peut-être là une éventualité de développement industriel qui mériterait ultérieurement une étude de faisabilité.

L'ensemble des résultats que nous avons présentés tout au long de ce travail constitue une étape dans la connaissance des solutions de PVDF qu'il conviendra de compléter, tout d'abord par une étude de l'évolution des cristallites à l'échelle microscopique et de bien identifier les types des mouvements microscopiques responsables des transitions entre phases cristallines, en particulier entre la forme α et β .

Référence

- [1] L. Fatiha, Le rôle des défauts dans la déformation plastique du poly (Fluorure de vinyldène) (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 vinyldène) (PVDF), thèse de master. Université Larbi tébessi-Tebessa, (2016).
- [3] 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).
- [4] F. Michel, Structure moléculaire et morphologie des polymères.
- [5] H. Kawai, The piezoelectricity of Poly (vinyldene fluoride) Japan. J. Appl. Phys, 8, P 975- 976(1969).
- [6] M. H. Mansour, effet d'étirage sur les propriétés thermomécanique de poly (Fluorure de Vinyldène) (PVDF) , thèse de magister , Université Badji Mokhtar. Annaba. (2006).
- [7] N. Guenoua, étude de la relaxation mécanique du poly (fluorure de vinyldène) (PVDF) obtenu à partir d'une solution, d'une fusion et d'une extrusion, thèse de magister, université Badji Mokhtar, Annaba, (2010).
- [8] L. Abdellatif, caractérisation morphologique et mécanique du polyéthylène semi cristallin extrudé, thèse de magister, université Badji mokhtar, Annaba, (2012).
- [9] Bee k mans, L,Morphology Développement in Semi-cristalline Polymères by in situ Scanning Force Microscopie, Thesis University of Twente, Enschede, 2002 .
- [10] A.M. Cunha and,S. Fakirov, Structure development during Polymer Processing, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, P 351-385, (2000).
- [11] J.P. Pascault, «caractéristiques physiques des matériaux macromoléculaire ». cours Polycopiés 4 G.P.M, Institut National des Science appliquées de Lyon, P 222.
- [12] 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).
- [13] Y. Miyamoto, Dielectric relaxation and the molecular motion of poly (vinyldène fluoride) Cristal form III, under high pressure, Polymer. 25, P 63-70, (1989).
- [14] R .Gregorio, Jr, Cestari, M.et Bernardino, F. E, Dielectric behaviour of thin films of PVDF/PZT and PVDF/BaTiO₃ composites, Journal of Materials Science, 31, P 2925-2930. (1996).
- [15] A. Lovinger, J. Ferroelectric Polymers, Science, 220, P 1115–1121. (1983).
- [16] M. Latour, M. Galtier , et G. Geneves, Structural Study of Conformational Phases in Poly (vinyldene Fluoride) by Far-Infrared Spectroscopy, Journal of Polymer Science, 19, P 1121–1129. (1981).
- [17] M.H. Mansour, l'effet des traitements thermomécanique sur les propriétés du poly (Fluorure de vinyldène) préparé à partir d'une solution, thèse de magister, université Badji Mokhtar Annaba (2006).

- [18] A. J. Lovinger, poly (vinylidène fluoride), Bell Laboratoire, new ,Jorsi ,USA.Mokhtar .Annaba (2006).
- [19] S. Benaissa. Contribution à l'étude des propriétés mécaniques du poly (fluorure devinylidène) (PVDF) en fonction de la température d'étirement,Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar. Annaba. (2009).
- [20] B. WUNDERLICH, Thermal analysis. Acad, Press Inc, Londres 1990.
- [21] A. j. Lovinger, Développements in cristalline polymères, Elsevier Applied Science Publishers, Ltd. Barking, P. 195-273, (1982).
- [22] D. Karabell, Séparateurs macroporeux innovants à base de poly (fluorure de vinylidène) (PVDF) pour super condensateur, Thèse de doctorat, Université de Grenoble, (2011).
- [23] Lovinger, A. J. "Poly(vinylidene fluoride)". In Development in Crystalline Polymers-1, Edited by Basset, DC. Applied Science Publishers, London; 1982, 195-273.
- [24] Hattori, T.; Hikosaka, M.; Ohigashi, H. Polymer 1996, 37, 85-91.
- [25] Begum, S.; Kausar, A.; Ullah, H.; Siddiq, M. Polymer-plastics technology and engineering. 2016,55, 1949-1970.
- [26] J. Defebvin, etude des relations structure-proprieties de matériaux hybrides piézoélectriques à base PVDF, these de doctora. Univercité lille. (2015).