

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université LARBI TEBESSI - Tébessa
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie
Département des Sciences de la Matière



MEMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences de la Matière
Filière : Physique
Option : Physique de la matière condensée
Thème :

**ENTROPIE D'UN SYSTEME DESORDONNE AU COURS DE
RELAXATION PAR MODEL DES DEFAUTS QUASI-PONCTUELLE**

Présenté Par :
GASMI CHAHIRA
AOUIDETTE ATEF

Devant le jury

HERISSI LABIDI	M.C.B	Université de Tébessa	Président
MANSOUR M ^{ed} EL HADI	M.A.A	Université de Tébessa	Rapporteur
EL-HASSASNA AMIRA	M.A.B	Université de Tébessa	Examinatrice

Date de soutenance 25/05/2017

Note.....

AA/25

Montion

Très Bien

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université LARBI TEBESSI - Tébessa
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie
Département des Sciences de la Matière



MEMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Physique

Option : Physique de la matière condensée

Thème :

**ENTROPIE D'UN SYSTEME DESORDONNE AU COURS DE
RELAXATION PAR MODEL DES DEFAUTS QUASI-PONCTUELLE**

Présenté Par :

GASMI CHAHIRA

AOUIDETTE ATEF

Devant le jury

HERISSI LABIDI	M.C.B	Université de Tébessa	Président
MANSOUR M ^{ed} EL HADI	M.A.A	Université de Tébessa	Rapporteur
EL-HASSASNA AMIRA	M.A.B	Université de Tébessa	Examinatrice

Date de soutenance 25/05/2017

Note.....

AA/25

Montion

Très Bien

Déclaration sur l'honneur de non-plagiat

(à joindre obligatoirement au mémoire, remplie et signée)



Je soussigné(e),

Nom, Prénom : Aouidette ATEF / GASTI CHAHIRA

Régulièrement inscrit(e) en **Master** au département : science de la matière

N° de carte d'étudiant : 2001.607492 / 4026914.2008

Année universitaire : 2016/2017

Domaine : science de la matière

Filière : physique

Spécialité : physique de la matière condensée

Intitulé du mémoire : Entropie d'un système désordonné au cours de relaxation par modèle des défauts quasi-punctuelle

Atteste que mon mémoire est un travail original et que toutes les sources utilisées ont été indiquées dans leur totalité. Je certifie également que je n'ai 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.

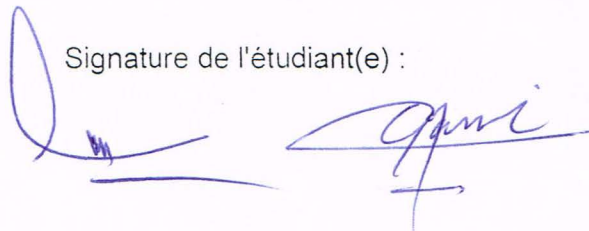
Sanctions en cas de plagiat prouvé :

L'étudiant sera convoqué 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'exclusion définitive.

Fait à Tébessa, le : 07/06/2017

Signature de l'étudiant(e) :



RÉSUMÉ

Dans le but d'analyser et contrôler l'évolution des grandeurs mécaniques et thermodynamiques au cours d'un traitement thermomécanique sur des couches minces de Poly fluorure de vinilidene (PVDF), on a exploité des techniques expérimentales d'analyse comme la spectroscopie mécanique (MS) et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Les échantillons ont été obtenus à partir d'une solution de Diméthylformamide (DMF). Des phénomènes de relaxation structurale ont été observés à différentes températures, au cours des relaxations on a contrôlé la variation du frottement intérieur et des variables thermodynamiques (températures, enthalpie de formation, l'énergie d'activation et l'entropie). L'application du modèle des défauts quasi-ponctuels de Perez (DQP) nous a permis de calculer la concentration des défauts lors de chaque relaxation. des explications et des interprétations originales ont été faites dans le cadre des mouvements moléculaires coopératifs à l'échelle microscopique.

Mots clés: (PVDF), relaxation structural, étirement, (DQP), l'entropie, enthalpie, traitement thermodynamique, traitement thermomécanique, (DSC), (MS), mouvement moléculaire, (DMF).

ABSTRACT

In order to analyze and control the evolution of mechanical and thermo-dynamic quantities during a thermomechanical treatment on thin layers of polyvinylidene fluoride (PVDF), experimental analysis techniques such as mechanical spectroscopy (MS) and differential scanning calorimetry (DSC). The samples were obtained from a solution of Diméthylformamide (DMF). Structural relaxation phenomena were observed at different temperatures, during the relaxations the variation of the internal friction and the thermodynamic variables (temperature, enthalpy of formation, activation energy and entropy) were checked. The application of the quasi-punctual defects model of Perez (DQP) allowed us to calculate the concentration of the defects during each relaxation. Explanations and original interpretations have been made in the context of cooperative moléculaire movements in the microscopic echelon.

Key words: (PVDF), structural relaxation, stretching, (DQP), entropy, enthalpy, thermodynamic treatment, thermomechanical treatment, (DSC), (MS), molecular motion, (DMF).

ملخص

من اجل تحليل ومراقبة تطور المقادير الميكانيكية والترموديناميكية أثناء المعالجة الحرارية على طبقات رقيقة من فلوريد البولي فينيل (PVDF)، استخدمنا تقنيات تجريبية تحليلية مثل التحليل الطيفي الميكانيكي (MS) والكالوري التفاضلية للمسح الضوئي (DSC). العينات المتحصل عليها من ثنائي مثيل الفورماميد (DMF) ، لوحظت ظواهر الاسترخاء البنيوي عند درجات حرارة مختلفة ,و كما لاحظنا الاختلاف في الاحتكاك الداخلي وفي المتغيرات الترموديناميكية (درجة الحرارة ، انتالبي ، طاقة التشكل، انتروبي) و بتطبيق نموذج العيوب شبه نقطية (DQP) للعالم بيريز يسمح لنا بحساب تركيز العيوب خلال كل استرخاء وشرح وتفسير النتائج المتحصل عليها في سياق الحركات الجزئية الكلية على مستوى السلم المجهرى .

الكلمات المفتاحية : (PVDF) , الاسترخاء البنيوي ، (DQP) ، انتروبي، انتالبي ، المعالجة الترموديناميكية ، المعالجة الحرارية ، (DSC) ، (MS) ، الحركة الجزئية ، (DMF).

Remerciement

Nous tenons à exprimer nos plus sincères reconnaissances et toute nos sympathies à notre promoteur, Monsieur Mr MANSOUR MOHAMED ELHADI qui a dirigé ce travail. Il a su nous guider habilement dans un sujet riche tout en accordant sa confiance.

Nous lui témoignons toute notre gratitude pour l'éclairage extérieur et plein d'intérêt, qu'il a apporté lors de nos discussions. Ses conseils avisés et la pertinence de ses analyses ont permis de faire avancer ce travail avec une grande efficacité ; son approche des questions scientifiques restera pour nous un exemple ; ses compétences et son enthousiasme scientifique ont été des sources permanentes de soutien et de motivation.

Et nous remercions Mr MANSOUR MOHAMED ELHADI une autre fois pour tout ce qu'il nous a apporté lors de l'élaboration de notre mémoire. Son goût profond pour une science claire et rigoureuse et son dynamisme nous ont beaucoup marqué.

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

Nous tenons également à remercier tous les enseignants et le personnel du département, ainsi que pour ceux qui nous ont aidé à la réalisation de ce mémoire.

DÉDICACE

Avant tout je remercie **ALLAH** le tout puissant pour tout bonne chose dans ma vie

Je dédie ce mémoire à :

Mes parents

Ma mère, qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, reçois à travers ce travail aussi modeste soit-il, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude.

Mon père ,qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie .Puisse dieu faire en sorte que ce travail porte son fruit, Merci pour les valeurs nobles ,l'éducation et le soutien permanent venu de toi.

A mes sœurs et mes frères. Mon marie.

A mon binôme : **ATEF**

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

Chahira

DÉDICACE

Avant tout je remercie **ALLAH** le tout puissant pour tout bonne chose dans ma vie

Je dédie ce mémoire à :

Mes parents

Ma mère, qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, reçois à travers ce travail aussi modeste soit-il, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude.

Mon père ,qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie .Puisse dieu faire en sorte que ce travail porte son fruit, Merci pour les valeurs nobles ,l'éducation et le soutien permanent venu de toi.

A ma femme : **FOUZIA** et a mon fils **AOUAB** (chouaib) avec tout ma respect

A mes sœurs : **MOUNIA**, **ALIMA** et **MIDOU** , **TOUTI** et mes frères : **OUALID** et sa femme **SIHEM**, ilaf nouer el **yakinné**, **ANOUAR** et **AYMEN**.

A mon binôme : **CHAHIRA**

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

ATEF

LISTE DES SYMBOLES

PVDF : Polyfluorure de vinilidène.

VDF : Vinilidène de fluorure.

X_c : Taux de cristallinité.

T_g : Température de la transition vitreuse.

T_f : Température de fusion.

(tt) : Tête-tête.

(qq) : Queue - queue.

PET : Polyéthylène - Téréphthalate.

DMTP : Diméthyle - Téréphthalate.

TGTG : Trans Gauche-Trans gauche.

TT : Trans -Tous.

T₃GT₃G : Trans- Trans-Trans Gauche et Trans- Trans-Trans Gauche.

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

E_a : énergie d'activation.

DMF : Diméthylformamide.

DSC : Calorimétrie différentielle à balayage.

V_f : volume libre.

V₀ : volume effectif.

V_m : volume moyen.

τ_m : Temps moyen.

S_c : entropie de configuration.

C : une constante.

τ : Le temps de relaxation.

∅ : Fraction volumique de renfort.

t₀ : Paramètre d'échelle temporelle du matériau.

P : paramètre de corrélation hiérarchique explicite relié à l'état structural.

DQP : défauts quasi ponctuels.

ΔH_f : Enthalpie de formation des DQP.

ΔS_f : Entropie de formation des DQP.

C_d : La Concentration des défauts.

$K = 1,380 \cdot 10^{-23}$: Constante de Boltzmann.

$N_a = 6,022 \cdot 10^{23}$: Nombre d'Avogadro.

ΔH : Aire sous pic.

τ_β : Temps le plus probable des processus β .

τ_{β_0} : Facteur pré exponentiel des temps τ_β .

χ : Paramètre de corrélation.

τ_{mol} : temps caractéristique de la mobilité moléculaire.

LISTE DES TABLEAUX

I-1 : Les domaines d'application des polymères.....	12
III-1 : Extrait des constantes thermodynamiques à partir des thermogrammes DSC.....	32
III-2 : Résultat des cycles de montée en température.....	34

LISTE DES FIGURES

I.1 Modèle schématique de la synthèse d'un polymère	5
I.2 Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire	7
I.3 Représentation schématique d'un polymère Bidimensionnel: le carbone graphite	8
I.4 Représentation schématique d'un polymère Tridimensionnel.....	8
I.5 Exemple d'une structure cristalline d'un polymère semi-cristallin.....	9
I.6 Modèle de micelles frangées	10
I.7 Schéma représentant:(a) la structure d'une lamelle cristalline formée par repliements successifs de chaîne polymère, (b) empilement des lamelles cristallines, (c) vue globale du sphérolite.....	11
I.8 Conformations moléculaires (a) : T-T. (b) : TG-TG. (c) :T3GT3G	15
I.9 Modèle de la structure moléculaire de la phase cristalline α (Forme II) du PVDF	16
I.10 Modèle de la structure moléculaire de la phase cristalline β (forme I) du PVDF	17
I.11 Maille cristalline de la phase III	18
I.12 Evolution de l'enthalpie (H) ou du volume libre (V) lors de la relaxation structurale du matériau amorphe.....	20
I.13 Temps de relaxations tracés en fonction de la température, au voisinage de Tg	21
II.1 Organigramme de Préparation des échantillons.....	24
II.2 Schéma de principe de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC 7) Perkin Elmer	26
II.3(a) Polyèdre de voronoï d'une unité structurale. (b) Variation de l'enthalpie d'interaction H entre cellules voisines avec le diamètre d du polyèdre.....	29
II.4(a) Déformation anélastique : nucléation et croissance de micro domaines cisailés.(b) Déformation viscoplastique : percolation des micros domaines cisailés.....	30
III.1 Thermogramme DSC d'un PVDF non étiré. A.....	31
III.2 Thermogramme DSC d'un PVDF étiré. B.....	32
III.3 Courbes de frottement intérieur du PVDF/DMF pendant les cycles de montée et descente en température.....	34

TABLE DES MATIERES

Liste des symboles	I
Liste des tableaux	III
Liste des figures	IV
Introduction générale	1

Chapitre I : Présentation du matériau

1	Introduction	3
2	Caractéristique macroscopique d'un solide amorphe	4
3	Aperçu sur les polymères.....	4
3.1	Classification des polymères.....	5
3.1.1	Selon leur nature chimique.....	5
3.1.2	Selon l'origine	6
3.1.3	Selon leur domaine d'application.....	6
3.1.4	Selon leur structure des chaines (dimensionnalité).....	7
3.1.5	Selon leur comportement thermique.....	8
3.2	microstructure des polymères :	9
3.3	Morphologie semi-cristallins.....	9
3.4	Applications des polymères	12
4	Aperçu sur le PVDF.....	13
4.1	Définition de PVDF.....	13
4.2	Structure moléculaire.....	14
4.2.1	Polymérisation.....	14
	- La polycondensation.....	14
	- La polymérisation en chaîne.....	14
4.3	Conformation moléculaire.....	15
4.4	Structure cristalline du PVDF.....	15
4.5	Différentes phases cristallines.....	16
4.5.1	La phase II ou α	16
4.5.2	La phase I ou β	16

4.5.3	La phase III ou γ	17
4.5.4	La phase IV ou δ	18
4.5.5	La phase V ou ϵ	18
5	Transition vitreuse et relaxation structurale.....	19
5.1	La Transition vitreuse.....	19
5.2	Relaxation structurale.....	19
5.2.1	Relaxation principale	20
5.2.2	Relaxation secondaire	21

Chapitre II : Techniques expérimentales et élaboration des échantillons

1	Préparation des échantillons à partir d'une solution de DM.....	25
2	Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	25
3	Les D'efférente modelés qui d'écrit la relaxation à l'échelle microscopique.....	26
3.1	Modèle du volume libre	26
3.2	Modèle d'Adam et Gibbs.....	27
3.3	Modèle des effets couplés	27
3.4	Modèle d'hierarchie et défauts.....	28
3.5	Théorie Mode Coupling de Götz.....	28
4	Modèles des défauts quasi ponctuels.....	29
4.1	Concepts.....	29

Chapitre III : Résultats et discussion

1	Introduction	31
2	Traitement thermomécanique pas DSC	31
3	Traitement thermomécanique pas spectroscopie mécanique.....	33
4	Effet de montée et descente en température	35
	Conclusion générale	36
	Références Bibliographiques	38

INTRODUCTION GENERALE

Les matériaux utilisés pour la fabrication artisanale ou industrielle d'objets, de produits et de systèmes ainsi que pour la réalisation de constructions et d'équipements ont de tout temps défini le niveau de notre civilisation technique. La réalisation des objectifs communs de notre monde en développement est en grande partie tributaire de la mise au point de matériaux et de procédés de transformation et d'assemblage nouveaux, présentant des performances inédites ou améliorées.

La réussite des efforts entrepris pour le développement de matériaux adaptés aux besoins de demain dépend d'une intégration de connaissances précises, de méthodes théoriques de modélisation et de prévision du comportement, ainsi que d'installations techniques sophistiquées. C'est ainsi que le domaine multidisciplinaire science et génie des matériaux est devenu un pilier indispensable du progrès de toute technologie dynamique.

La connaissance des propriétés physiques des polymères semi-cristallins est de grande importance pratique pour leurs applications techniques et industrielles. Ces propriétés sont la manifestation à l'échelle macroscopique des mouvements ayant lieu à l'échelle moléculaire. Cette mobilité moléculaire au sein des polymères semi-cristallins est liée à la structure microscopique de ces matériaux. S'il est relativement simple d'envisager la mobilité dans une molécule ayant la structure du motif constitutif, il est beaucoup plus complexe de caractériser les mouvements qui ont lieu dans la macromolécule, du fait de sa dimension des interactions intra et intermoléculaires intervenants à l'état solide. Ces interactions sont mécaniquement et thermiquement actives.

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

Ce travail est principalement consacré d'apporter des informations sur l'évolution des grandeurs mécaniques et thermodynamiques au cours d'un traitement thermomécanique sur des échantillons ont été obtenus à partir d'une solution de DMF.

Ce mémoire est débuté par une recherche bibliographique sur les matériaux polymères en générale, ses classifications, ses propriétés et ses applications, et en particulier le poly fluorure de

vinilydène (PVDF) (sa structure moléculaire, sa morphologie, ses propriétés physiques et sa cristallisation). Les techniques de caractérisation et d'analyse, le mode de préparation des échantillons ainsi que les concepts du modèle théorique des défauts quasi-ponctuels ou model des mouvements hiérarchiquement corrélés, forment le deuxième chapitre de ce mémoire.

Enfin les résultats obtenus et les calculs, présentés sur des courbes et des tableaux, ont été interprétés et argumentés dans le dernier chapitre.

CHAPITRE I
PESÉNTATION DU MATÉRIAUX

1. INTRODUCTION

L'atome est la « brique élémentaire » de la matière, un matériau est donc composé d'atomes. On dénombre une centaine d'atomes différents, une centaine d'éléments. Comprendre qu'est-ce qu'un atome, quelles sont ses propriétés, comment ils s'organisent pour former la matière, nous permettra de comprendre les principales propriétés des différents matériaux. Un matériau est une matière d'origine naturelle ou artificielle que l'homme façonne pour en faire des objets. Un matériau est donc une matière sélectionnée en raison de les propriétés particulières, il est mis en œuvre en vue d'une fabrication.

Ces propriétés sont : la nature chimique, la forme physique (taille et forme des particules, par exemple), l'état de surface (lisse ou rugueux, par exemple). Ce sont les propriétés particulières qui font choisir tel ou tel matériau.

Les matériaux sont classés en trois grandes familles :

- Les matériaux minéraux : sont des roches, des céramiques ou des verres.
- Les matériaux métalliques: sont des métaux ou des alliages de métaux.
- Les matériaux organiques : sont à base de matière vivante (végétale ou animale) ou d'hydrocarbures (plastiques).

Une quatrième famille est celle des matériaux composites qui sont fabriqués à partir de plusieurs familles de matériaux de base.

A partir de la microstructure, il faut distinguer deux classes des matériaux, ces classes sont :

- Les matériaux cristallins : dans ce type, les atomes ou les molécules occupent des sites bien déterminés formant une structure symétrique -à courte et longue distance- qui se répète en déplaçant dans l'espace avec une période prédéfinie. Les matériaux cristallins comprennent les métaux, une grande partie des céramiques.
- Les matériaux amorphes : les positions des motifs peuvent présenter une symétrie à courte distance seulement, mais sa structure devient aléatoire et désordonnée à longue distance. Sa structure inaccessible par les rayons X ou par la diffraction électronique est plus difficile à étudier. Les recherches concernant cette structure se sont développées de façon considérable notamment à l'aide de la microscopie électronique. Cette catégorie comprend en dehors des verres de nombreux polymères de poids moléculaire élevé, quelques composés inorganiques et un petit nombre d'éléments chimiques. [1]

2. Caractéristique macroscopique d'un solide amorphe

Nous observons régulièrement dans notre environnement de nombreux solides amorphes sans compter ceux dont la structure complexe est intermédiaire entre le cristal et l'amorphe. L'exemple, le plus commun est ce que l'on appelle en langage courant le verre. On sait qu'un morceau de verre est dur, qu'il est indéformable : même par une forte pression ou traction, on ne peut pas sensiblement en changer la forme à moins de le briser, ce qui est par contre assez facile ; on dit que le verre est fragile. A l'examen, à l'œil nu ou même à l'aide d'un fort microscope, le verre apparaît comme une substance homogène, continue, et cela a un caractère important car il reflète à notre échelle la nature de sa structure atomique. [2]

3. Aperçu sur les polymères

Le mot « polymère » vient du grec « poly » signifiant plusieurs et « meros » parties ou unités. En effet, un matériau macromoléculaire ou polymère est constitué de longues chaînes où les unités de répétition sont toutes les mêmes (homopolymère) ou de nature différente (copolymère). La cohésion des atomes sur une même chaîne est assurée par des liaisons chimiques fortes, tandis que les liaisons inter chaînes sont plus faibles. La présence de liaisons faibles et fortes apporte aux matériaux polymères des propriétés physicochimiques particulières. [3]

Les polymères en tant que matériaux sont connus depuis longtemps : par exemple, l'emploi du caoutchouc naturel donné par l'hévéa est pratiqué depuis plus de cent ans (vulcanisation au soufre mise au point par Goodyear vers 1840). Cependant, c'est avec le développement des polymères de synthèse que la science des matériaux macromoléculaires a pris son essor. En effet, il devenait possible d'obtenir des matériaux à faible coût, faciles à élaborer présentant de plus une faible densité et une bonne inertie chimique associée à une forte résistivité électrique. En outre, une formulation appropriée permet d'élaborer des matériaux possédant des propriétés spécifiques. [3]

IL faut noter qu'il existe des polymères à propriétés ou fonctions particulières comme les polymères ferroélectriques ou piézoélectriques. Un exemple est donné par les copolymères à base poly (fluorure de vinylidène) ou (PVDF), utilisé comme transducteur d'ondes ultrasonores, et qu'un effort est fait actuellement en direction de polymères à propriétés fonctionnelles comme les polymères conducteurs ou semi-conducteurs, les polymères à cristaux liquides pour l'optique non linéaire et l'optoélectronique, les polymères bioactifs...etc. [3]

L'assemblage des monomères pour l'obtention de polymères (ou macromolécules) s'appelle la polymérisation. La réaction de polymérisation est également utilisée par les organismes vivants. (Figure I-1)

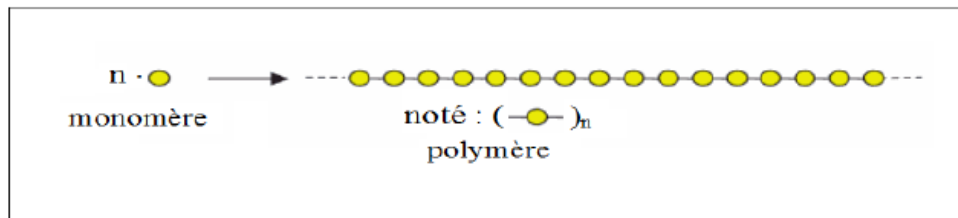


Figure I.1: modèle schématique de la synthèse d'un polymère. [3]

La lettre n est appelée « degré de polymérisation » ou « indice de polymérisation », pour des valeurs élevées de n ($n > 100$), on parle de macromolécules. La plupart des macromolécules synthétiques se présentent de façon semblable, sous forme de fils longs et souple.

Un polymère peut être caractérisé par son degré de polymérisation ou sa masse moléculaire.

Le degré de polymérisation est le nombre total de monomères contenus dans une macromolécule. [3]

3.1 Classification des polymères

IL existe plusieurs modes de classification des polymères que peuvent être classés selon divers critères :

3.1.1 Selon leur nature chimique. On distingue :

- **Polymères minéraux**

Ils sont constitués soit de chaînes renfermant un seul corps simple : diamant, graphite, phosphore, soufre... Ou de chaînes renfermant plusieurs hétéroatomes (silicates, acides poly phosphoriques, chlorure de polyphosphonitrile).

- **Polymères organiques**

C'est la classe la plus riche comme : les polydiènes, les polyacryliques, les polyamides, les polyvinyliques.

- **Polymères mixtes**

Doués de propriétés intéressantes dont une bonne résistance thermique ($\sim 300^{\circ}\text{C}$ - 350°C) comme les silicones.

3.1.2 Selon l'origine

On distingue les polymères naturels, les polymères artificiels et les polymères Synthétiques :

- **Les polymères naturels**

Issus des règnes végétal, animal ou minéral leur économique et le rôle qu'ils jouent dans les mécanismes vitaux leur à assurer une place de premier choix depuis une trentaine d'années.

Exemple :

- ✓ Les polysaccharides (cellulose, amidon...).
- ✓ Les protéines (la laine, la soie ...).
- ✓ Le caoutchouc naturel.

- **Les polymères artificiels : (dérivés des polymères naturels)**

Sont obtenue par modification chimique de polymères naturels de façon à transformer certaines de leurs propriétés.

Exemple :

- ✓ Les esters cellulosiques (nitrocellulose, acétate de cellulose ...etc.).
- ✓ Ébonite (caoutchouc fortement réticulé par le soufre).

- **Les polymères synthétiques**

Les molécules monomères qui permettent de les obtenir n'existent pas dans la nature Cependant, on peut remarquer que les structures réalisées par synthèse sont souvent proches de celles des polymères naturels.

3.1.3 Selon leur domaine d'application

On le regroupe les polymères en 3 grandes catégories :

- **Les polymères de grande diffusion**

Encore appelés polymères de commodité, dont la production annuelle s'évalue par millions de tonnes, sont devenus d'un emploi quotidien pour tous. Le polyéthylène, le polystyrène, le poly (chlorure de vinyle) et quelques autres sont à classer dans cette catégorie d'une importance économique considérable. [3]

- **Les polymères techniques**

Ont des caractéristiques qui leur permettent de se substituer, de plus en plus aux matériaux traditionnels (métaux, céramiques...) pour nombreuses application, les Polyamides, les polyacétales...fond partie de cette famille.

- **Les polymères spéciaux**

Ou polymères de fonction Présentent généralement une propriété qui induit leur utilisation pour une application particulière. C'est dans cette catégorie que se trouvent les polymères conducteurs, photo actifs, thermostables, adhésifs, etc.

3.1.4 Selon leur structure des chaines (dimensionnalité)

Les polymères peuvent encore être classés en trois catégories :

- **Polymères linéaires (ou monodimensionnels)**

Pour lesquels, chaque chaîne macromoléculaire est constituée d'un nombre (éventuellement) élevé mais fini d'unités monomères, de tels systèmes correspondent à la polymérisation de monomères bivalents et une macromolécule linéaire peut être très schématiquement représentée par un trait continu divisé en intervalles figurant chacun une unité monomère.(Figure I-2)

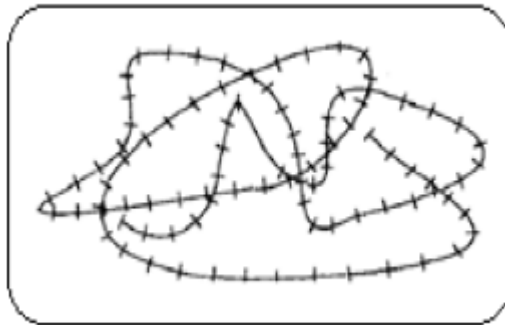


Figure I.2 : Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire.[3]

- **Polymères bidimensionnels**

Dont certains peuvent être produits par la nature (carbone graphite, kératine...), dans le domaine des polymères synthétiques ce sont encore des curiosités de laboratoire. Ils se présentent sous la forme de feuillets bidimensionnels, d'épaisseur comparable à celle des molécules simples. (Figure I- 3)

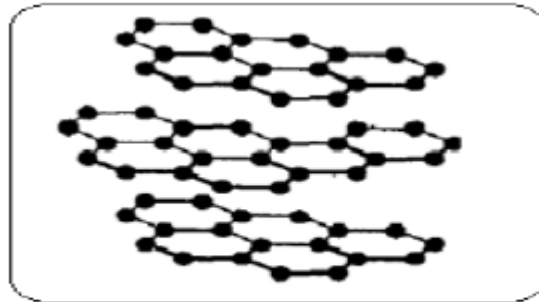


Figure I.3 : Représentation schématique d'un polymère Bidimensionnel 'le carbone graphite'. [3]

- **Polymères tridimensionnels**

Qui résultent de la polymérisation de monomères dont la valence moyenne est supérieure à deux ou encore de la réticulation (formation d'un réseau tridimensionnel), par voie physique ou chimique, de polymères linéaires.

Leur dimension moléculaire peut être considérée comme infini puisque toutes les unités monomères constitutives d'un objet sont liées de façon covalente pour former une seule macromolécule.

Ils représentent environ 30% des polymères industriels, ils sont beaucoup moins élastiques que linéaires. (Figure I- 4)

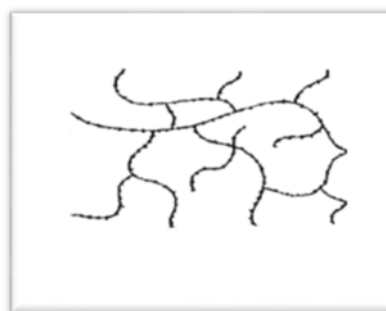


Figure 1.4 : Représentation schématique d'un polymère Tridimensionnel. [3]

3.1.5 Selon leur comportement thermique

Les propriétés des polymères permettent des usages très variés. On peut ainsi les regrouper dans quatre familles :

- ✓ Les thermoplastiques.
- ✓ Les thermodurcissables.
- ✓ Les élastomères.
- ✓ Les élastomères plastiques. [3]

3.2 microstructure des polymères :

Les polymères amorphes : ils sont transparents. En dessous de leur température de transition vitreuse (ramollissement) ils sont à l'état vitreux et l'on parle de verres organiques. Ils sont généralement peu résistant à la rupture. L'adjonction de particules d'élastomère permet de les rendre plus ductiles. Les chaînes macromoléculaires peuvent être orientées au cours de la mise en œuvre, ce qui leur confère des propriétés anisotropes. (Fig. I-5)

Les polymères semi-cristallins : ils sont constitués de phase cristalline et de phase amorphe du même polymère. Leur microstructure est souvent complexe et, en conséquence, la description de leurs propriétés aussi. Leurs propriétés mécaniques sont généralement bonnes. [4]

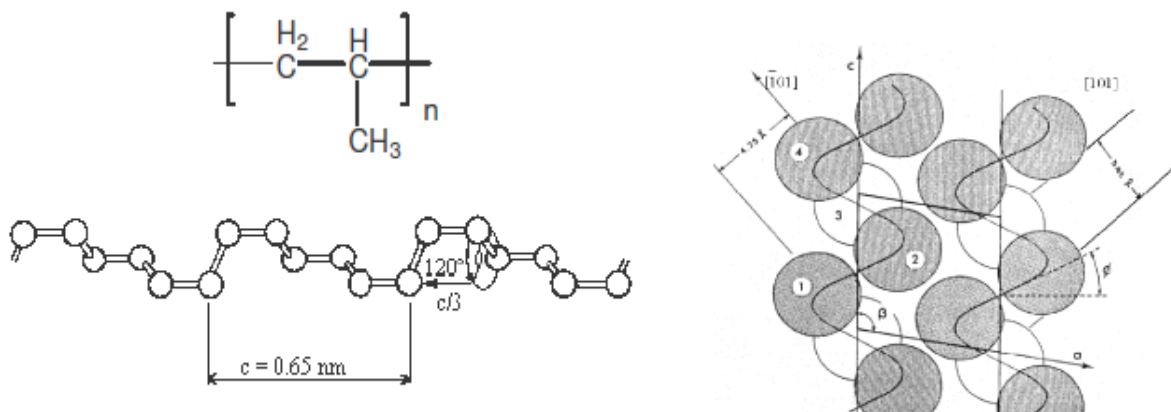


Fig. 1.5 : d'exemple d'une structure cristalline d'un polymère semi-cristallin. [4]

3.3 Morphologie semi-cristallin

La morphologie semi-cristalline des polymères, est unique dans la nature de par la coexistence de deux phases : la phase cristalline et la phase amorphe. Cette structure a d'abord été interprétée par le modèle des micelles à franges (« fringed micelles »), [5] dans lequel les zones cristallines sont représentées par des séquences ordonnées où les chaînes sont alignées parallèlement les unes aux autres (Figure I-6). Dans ce modèle, la taille des zones cristallines, ou

celle des micelles, est estimée à 5-50 nm. Comme la longueur d'une chaîne est typiquement plus grande, une macromolécule peut faire partie de plusieurs cristallites, orientées au hasard et également traversent des zones moins ordonnées.

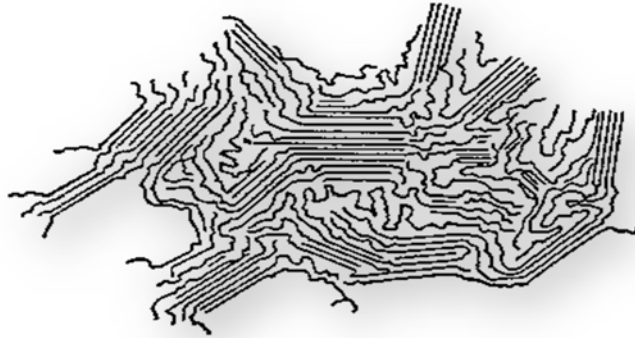


Figure 1.6 : Modèle de micelles frangées. [5]

Bien que longtemps accepté, le modèle des micelles frangées ne permettait pas de rendre compte des structures cristallines observées par microscopie optique sur des échantillons polymères cristallisés à partir du fondu. Ces structures, appelées « sphérolites », étaient déjà observées en minéralogie et dans des études de cristallisation de nombreuses substances simples. Les sphérolites représentent des entités symétriques essentiellement de forme sphérique ayant des propriétés de biréfringence. Les caractéristiques morphologiques de ces structures comme, par exemple, l'orientation tangentielle des chaînes, ne pouvaient pas être expliquées dans leur ensemble par le modèle des micelles frangées. [6]

Un autre modèle de la structure des polymères est apparu dans les années 1957-1960, à la suite de l'étude des monocristaux formés en solution diluée entreprise par Schellinguer, Keller et Jacobine. Ces études ont confirmé la notion de repliement de chaînes (Figure I-7-a) introduite auparavant par Storks, [6] qui a écrit : "the macromolécules are folded back and Forth upon the mselves in such a way That adjacent sections remain parallèle". On peut distinguer deux modèles extrêmes de repliements des chaînes macro moléculaires. D'une part, il y a un modèle de repliements serrés (« adjacent reentry ») dans lequel la chaîne se replie à la surface de la lamelle pour former une boucle en occupant le site voisin. D'autre part, il y a un modèle de repliements désordonnés « random switchboard » [7] dans lequel une chaîne peut se replier à la surface de la lamelle en formant une boucle moins serrée et rentrer en un point plus éloigné.

Les lamelles cristallines, ayant typiquement une épaisseur d'environ 10 nanomètres, ont généralement tendance à s'empiler lors de la cristallisation pour former des paquets lamellaires, ou fibrilles. (Figure I-7- b) Ainsi, une chaîne de polymère peut participer à plusieurs lamelles. Les sphérolites sont décrits dans le cadre de ce modèle par un arrangement radial des fibrilles formées à partir d'un centre de nucléation. (Figure I-7- C) Dans ce modèle, les zones amorphes vont se retrouver entre les sphérolites de même que dans les régions inter lamellaires et inter fibrillaires. Les propriétés relatives à ces différentes régions seront abordées plus loin.

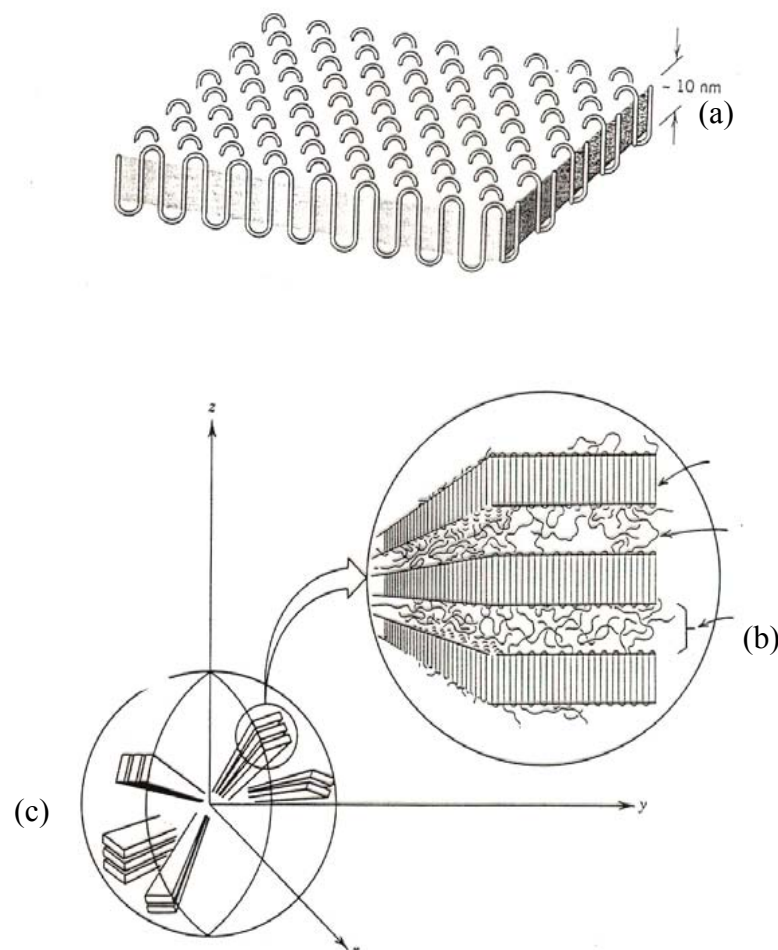


Figure 1.7 : Schéma représentant : (a) la structure d'une lamelle cristalline formée par repliements successifs de chaîne polymère, (b) empilement des lamelles cristallines, (c) vue globale du sphérolite. [8]

3.4 Applications des polymères

Les polymères constituent une des principales révolutions techniques du XXème siècle ceux-ci sont utilisés pour un nombre extraordinaires d'applications à tous les échelons de la vie. (Tableau I-1)

Tableau I-1 : Les domaines d'application des polymères. [2]

Domaines	Exemples
Le secteur de la construction	Les portes, conduites d'eau et l'assainissement, peinture des murs des planches et des plafonds, revêtement du sol.
Industrie de l'emballage	Bouteilles, pots de yaourt, boites aux lettres, problème thermique, gainage films vidéo.
Médecine et santé	Poches de sang, gants, lentilles, verres de lunettes, les organes artificiels, Seringues, industrie dentaire, prothèses, outils de chirurgie.
Articles ménagers	Tupperware, poubelles, seaux, vaisselle.
Matériel électrique et électronique et les communications	Tension d'isolement, isolation, laveuses, ordinateurs et les caméras, Radio et télévision, téléphone.
Industrieux Tom mobile	Système vitre claire, Tapie, carrosserie, optiques, planches de bord, habillage intérieur, Façades de téléviseurs, gainage de câbles.
Industrie textile	Vêtement, fibres textiles naturelles et synthétiques, sacs, skaï, similicuir, non tissés.
Dans le domaine agricole	Colles, vernis, mousses.
Sports-loisirs	Certaines parties des bâtiments, des avions et des bateaux, DVD, bandes magnétiques, Files de pêche et les cordons utilisés, piscines, coques de bateaux.
Industrie chimique	Tuyauterie, cuves, revêtements.
Le domaine alimentaire	Procédés de fabrication d'aliments, emballages (bouteilles, pots de yaourt, briques de lait, boites à œufs) ou industriel (flacons de détergent, sachets et sacs,
Le matériel de maison	Meuble, vaisselle, accessoires... ; Utilisés en industrie pour maintenir le matériel.

4. Aperçue sur le PVDF

Parmi les différents polymères semi-cristallins on a choisi le poly (fluorure de vinylidène) (PVDF), qui est qualifié à l'instar des autres polymères fluorés par ses propriétés intéressantes, pour lesquelles ce matériau a devenu le bon choix pour plusieurs applications dans différents domaines.

Le PVDF est un thermoplastique de formule chimique $(\text{CH}_2\text{-CF}_2)_n$ son poids moléculaire moyen en nombre est de l'ordre 10^5 , correspond à 2000 unités répétées. [9] Fut synthétisée pour la première fois en 1901 par Swart, de nombreux chercheurs sont en train d'étudier ce matériau ceci principalement à cause de ses propriétés piézo- électriques découvert par Kawai en 1969 [10] et pyroélectriques par Bergman en 1973. [11]

Grâce à ces propriétés les applications du PVDF sont multiples il est utilisé par exemple pour la tuyauterie, l'isolation de fils et d'éléments piézo-électrique en électronique.

Utilisée aussi dans le domaine des microphones des haut-parleurs et des sondes pour échographie médicale, utilisé également par les pêcheurs, pour faire des bas de ligne solides et performants.

Ainsi que ce polymère possède des bonnes propriétés mécaniques et chimiques, son indice de réfraction très proche de celui de l'eau, lui procure une quasi-invisibilité. Sa résistance est supérieure au fil nylon grâce à une parfaite imperméabilité, il coule 3 fois plus vite qu'un fil traditionnel. [12]

Le PVDF se cristallise généralement sous cinq formes : (I ou β , II ou α , III ou γ , IV δ ou et $V\epsilon$), toutes ces phases ont des différents types de défauts cristallins qui font encore à ce jour l'objet de multiples recherches. De même la phase amorphe présente différents types de transitions.

Dans cette partie on va présenter la structure moléculaire et la morphologie de notre matériau ainsi que ces différentes phases cristallines et sa cristallisation.

4.1 Définition de PVDF

L'appellation PVDF vient du code ISO en anglais « Poly Vinylidène Fluoride ». Il est commercialisé sous les noms de "Floraflon", "Kynar" et "Solef". C'est un polymère semi-cristallin synthétisé à partir du monomère de VDF (gaz) par voie radicalaire, il est constitué de longues chaînes moléculaires, avec la répétition du monomère $-\text{CH}_2\text{-CF}_2-$, son taux de cristallinité (X_c) dépend de la méthode de synthèse et de sa masse molaire. La température de transition vitreuse (T_g) du PVDF est comprise entre $(-30^\circ\text{C}$ et $-40^\circ\text{C})$ et sa température de fusion (T_f) varie de $(160^\circ\text{C}$ à $177^\circ\text{C})$ selon la valeur de X_c . [13]

4.2 Structure moléculaire

Le PVDF est généralement fabriqué par polymérisation radicalaire du 1,1-difluoroéthylène, cette polymérisation peut être réalisée en deux procédés : émulsion ou suspension. [14]

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

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

4.2.1 Polymérisation

Il existe deux grandes voies de polymérisation : la polymérisation en chaîne et la polycondensation.

- La polycondensation

La polycondensation est également désignée par le terme « polymérisation par étapes ». La formation de la macromolécule se fait par des réactions de condensation successives entre les fonctions chimiques des monomères. Ces réactions s'accompagnent généralement de l'élimination de petites molécules telles que H_2O , dans cette voie de polymérisation, la chaîne grossit soit par addition de monomères, soit par additions d'oligomères. Cette polymérisation est longue et peut durer plusieurs heures.

L'un des polycondensats les plus connus est le PET : polyéthylène téréphtalate qui fait partie de la famille des polyesters. Il est obtenu à partir de diméthyle téréphtalate (DMTP) et d'éthane 1,2-diol (ou éthylène glycol). [15]

-La polymérisation en chaîne

Les réactions en chaîne font intervenir un nombre réduit de centres actifs mais ces derniers sont très réactifs. Il s'établit entre 1000 et 10000 réactions primaires pendant la durée de vie d'un radical (0.1 seconde).

Les réactions en chaîne se déroulent suivant 3 grandes étapes :

- ✓ L'amorçage qui conduit à la formation du premier centre actif.
- ✓ La propagation pendant laquelle les macromolécules croissent.
- ✓ La terminaison qui correspond à l'arrêt de la croissance des chaînes. [15]

4.3 Conformation moléculaire

Le PVDF peut prendre trois conformations différentes : TGTG', TT et T₃GT₃G. (Figure I-8)

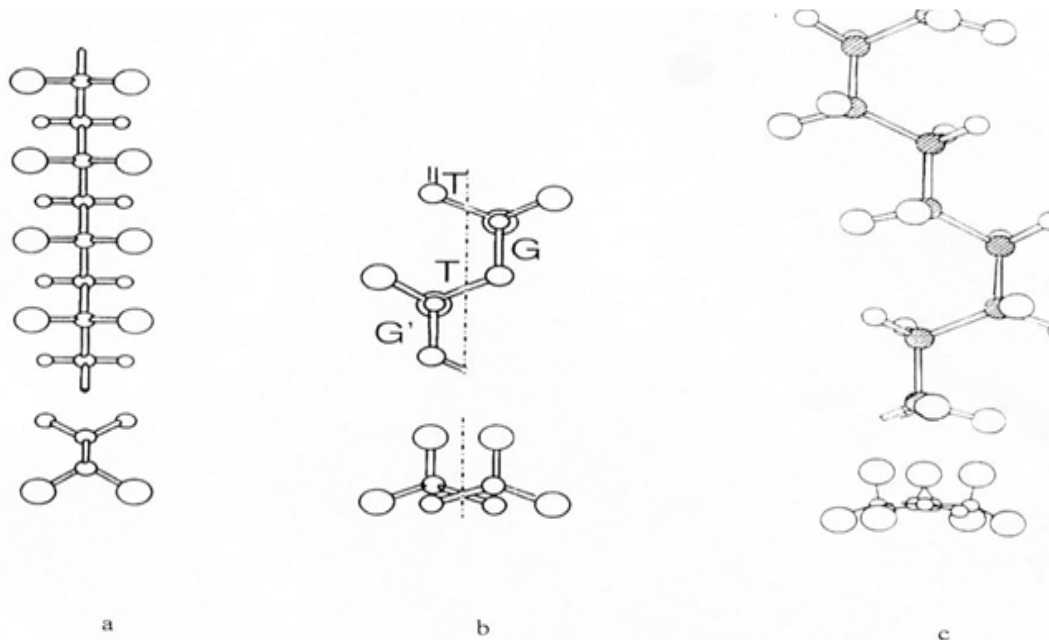


Figure 1.8 : Conformations moléculaires (a) : TT. (b) : TGTG'. (c) :T₃GT₃G.[14]

La stabilité thermique d'une conformation est caractérisée par son énergie potentielle, plus celle-ci est faible plus la probabilité d'avoir la conformation correspondante est forte, dans le PVDF les conformations Trans-Gauche (TG) et Trans-Tous (TT) sont stable énergétiquement, et la conformation TG possède l'énergie potentielle la plus basse par rapport à celle de la conformation TT, Tandis que la troisième conformation, T₃GT₃G, (Trans-trans-trans gauche et trans-trans-trans gauche) fut plus difficile à découvrir et fut longtemps considérée comme une conformation TT contenant des défauts. [12]

4.4 Structure cristalline du PVDF

Grâce à ses propriétés électriques extraordinaires le PVDF est devenue l'un des sujets d'analyse et de recherche les plus intéressants.

Il se cristallise sous plusieurs formes lorsque il est refroidie de puis l'état fondu, karasawa et al ont proposé en 1992 l'existence de neuf structures cristallines stables dans le PVDF, seulement Cinq de ces phases ont été observées expérimentalement. Il y a des différentes méthodes pour obtenir ses phases selon les procédés de polymérisation (température, vitesse de refroidissements...etc.). Nous les décrivons ci-dessous ainsi que leurs conditions d'obtention.[16]

4.5 Différentes phases cristallines

4.5.1 La phase II ou α

C'est la phase cristalline la plus décrite dans le cas du PVDF qui n'a aucune propriété électrique. La phase cristalline II a été mise en évidence pour la première fois en 1965 par Galperin et Al. [17] elle est normalement obtenue par cristallisation à partir de l'état fondu à refroidissement rapide ($<160^{\circ}\text{C}$), les valeurs des paramètres cristallins sont : $a=0,496$ nm, $b=0,964$ nm, $c=0,462$ nm et $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$. (Figure I-9)

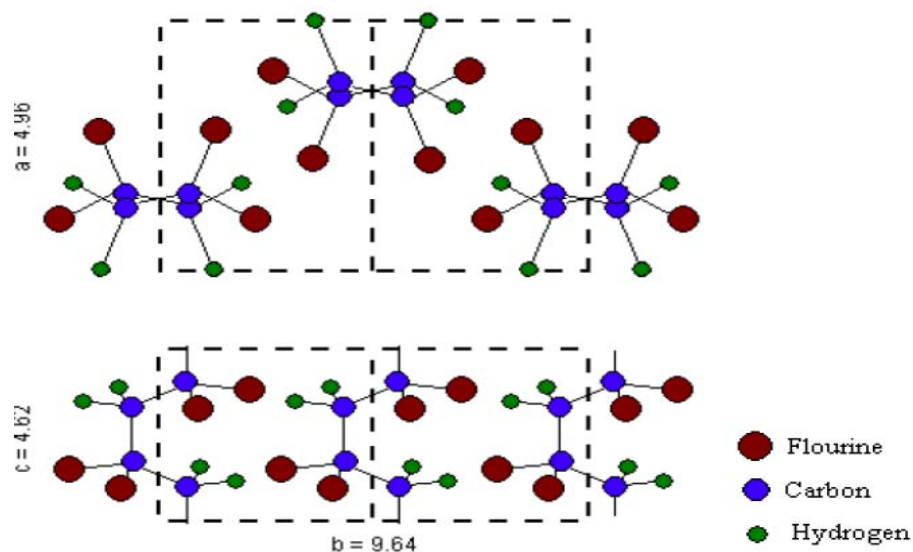


Figure 1.9 : Modèle moléculaire pour la phase cristalline α (Forme II) du PVDF. [18]

4.5.2 La phase I ou β

C'est la phase la plus importante d'un point de vue technologique à cause de ses propriétés piézo, et pyroélectriques. Elle a été mise en évidence par Lando et Al. [19]

La maille élémentaire de la phase β -PVDF a été déterminé pour la première fois en 1965 par Galperin et Al. [16]. Elle contient deux chaînes de conformation Trans-tous (TT, TT) dans une symétrie orthorhombique avec les paramètres cristallins : $a=0,845$ nm, $b=0,488$ nm et $c=0,255$ nm. Cette maille a été confirmée par Hasegawa et Al [20] avec une légère différence dans les dimensions des paramètres cristallins : $a=0,858$ nm, $b=0,491$ nm et $c=0,256$ nm (Figure I-10). La masse volumique de cette phase est $1,97\text{g cm}^{-3}$

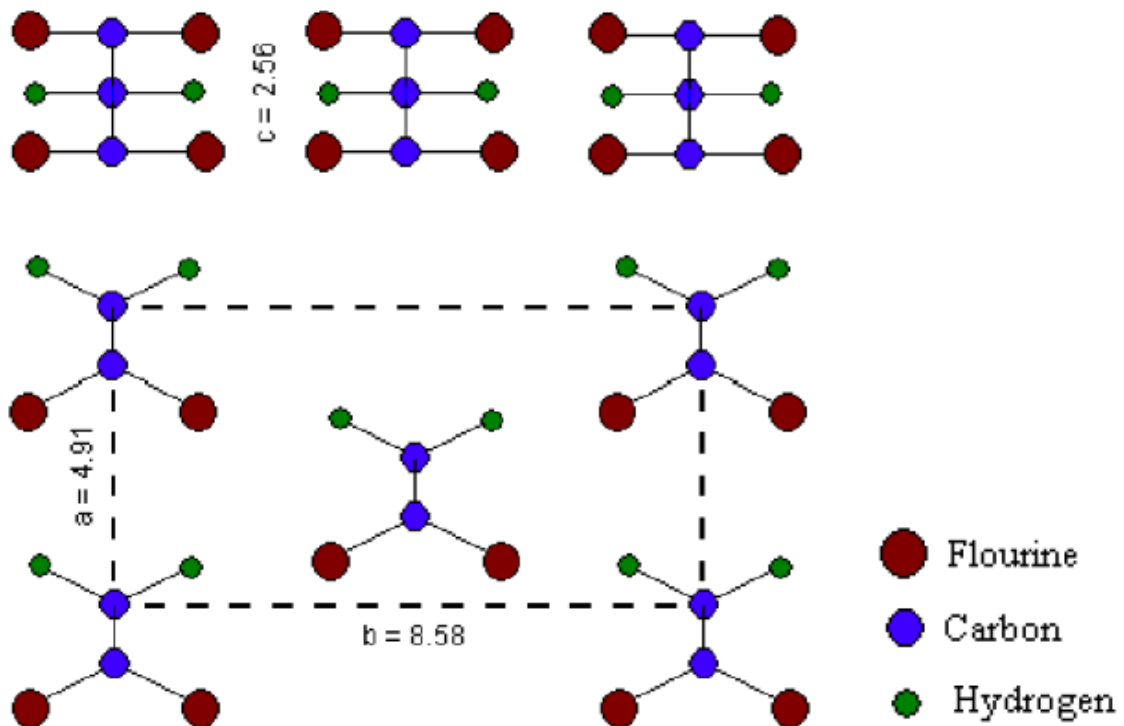


Figure 1.10 : Modèle moléculaire pour la phase cristalline β (forme I) du PVDF. [18]

4.5. 3 La phase III ou γ

L'existence de cette phase avait été suggérée par plusieurs auteurs. Hasegawa et al ont montré que la structure de celle - ci est une déformation de la forme I.

La phase γ a été découverte par plusieurs chercheurs et dans différents échantillons, par Natta et al. [20]

La maille actuelle de cette phase III a été déterminée par Takahashi et al [21] utilisant la diffraction des rayons X : ($a=0,996$ nm, $b=0,958$ nm, $c=0,923$ nm, $\beta=92,9^\circ$ avec un groupe d'espace Cc). La phase III a une masse volumique de $1,94$ g/cm³[19] et une température de fusion de l'ordre de 185°C , est supérieure a celle de la phase II et I avec une conformation T_3GT_3G . (Figure I-11)

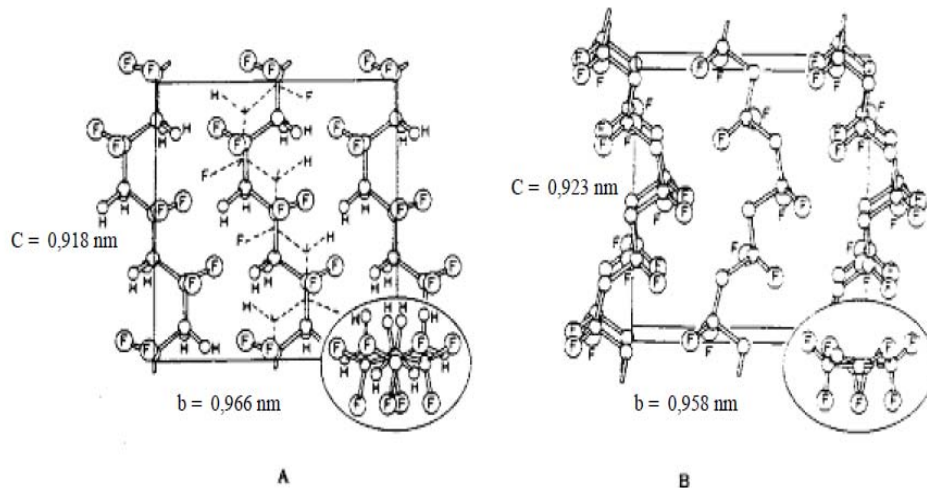


Figure 1.11: Maille cristalline de la phase III. [22]

4.5. 4 La phase IV ou δ

Cette phase a une maille élémentaire identique à celle de la phase II, obtenue par polymérisation d'un film de PVDF initialement en phase II sous un champ électrique intense (1 à 2 MV/cm). Donc cette phase est la version polaire de la phase II. [14]

Bachmann et Al [23] en 1980 ont déterminé les constantes structurales de cette phase comme suit : $a= 4,96\text{\AA}$, $b=9,64\text{\AA}$, $c=4,62\text{\AA}$.

4.5. 5 La phase V ou ϵ

La phase V s'obtient par recuit à des températures très élevées (170°C) sur un film en phase III. [24]

Sa maille cristalline 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.

5. Transition vitreuse et relaxation structurale

5.1 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. En dessous de T_g , les conformations moléculaires sont figées et le matériau est "gelé". Les transformations deviennent très lentes, même si l'on est éloigné de l'état d'équilibre thermodynamique. Dans un gobelet par exemple, les chaînes macromoléculaires sont fortement allongées par l'opération de mise en œuvre, mais ne peuvent pas reprendre leur configuration de pelote statistique. Par contre lorsqu'on réchauffe le gobelet au-dessus de T_g , il reprend naturellement une forme de "plaque", c'est donc un matériau à mémoire de forme. En pratique, un polymère qui a dépassé la température de transition vitreuse (T_g) est plus malléable, moins cassant. On utilise cette propriété dans les procédés de mise en forme comme le thermoformage des gobelets ou le soufflage des bouteilles en PET.

De même, une bouteille de PET est transparente car la taille des cristaux est très petite: le matériau n'ayant pas eu le temps de se cristalliser suffisamment avant d'être refroidi en-dessous de T_g . du point de vue thermodynamique, la transition vitreuse ressemble à une transition thermodynamique de 2^{ème} 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. [25]

5.2 Relaxation structurale

Les matériaux amorphes (polymères, verres, métaux) présentent des caractéristiques communes propres à leur état vitreux. En particulier, ils subissent des évolutions de leur état structural, lorsqu'ils sont maintenus au cours du temps à une température inférieure à T_g . Ces évolutions que l'on appelle relaxation structurale affectent à leur tour les propriétés (comportement mécanique, thermique et diélectrique...). Les premières études relatives à ces phénomènes [26] concernent l'évolution des grandeurs thermodynamiques (volume spécifique, enthalpie) en fonction du temps. Lorsque le matériau vitreux se trouve à son état hors d'équilibre, ces modes de configuration sont figés. Mais au cours du temps, les propriétés du système évoluent et le matériau passe par des états énergétiques intermédiaires afin de s'approcher de la situation d'équilibre métastable. (Figure I-12)

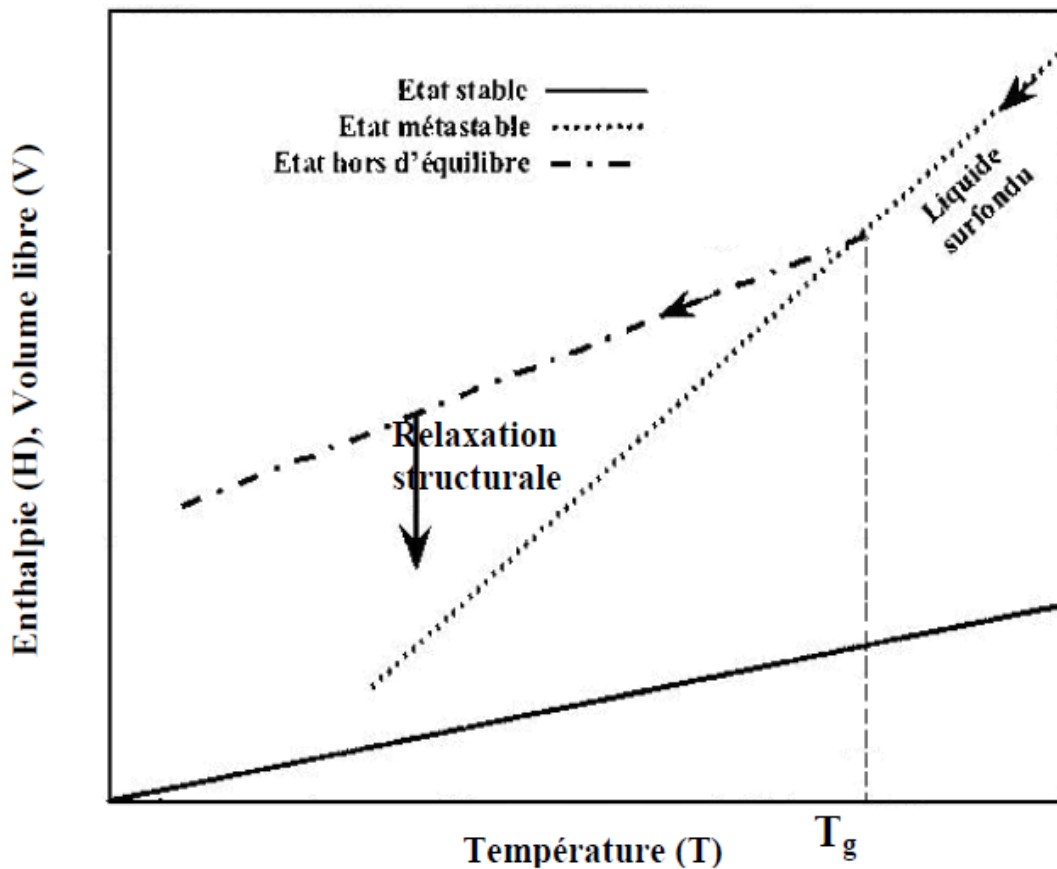


Figure 1.12 : Evolution de l'enthalpie (H) ou du volume libre (V) lors de la relaxation structurale du matériau amorphe. [27]

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

5.2.1 Relaxation principale

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

Afin de caractériser cette relaxation, on trace généralement l'évolution du temps de relaxation mécanique en fonction de l'inverse de la température (Figure I.13). Cette détermination du temps

τ_α repose sur l'hypothèse que $2\pi f\tau_\alpha = 1$ au maximum de G'' , dont G module complexe et que l'évolution du temps τ_α est donnée par l'évolution du facteur de glissement.

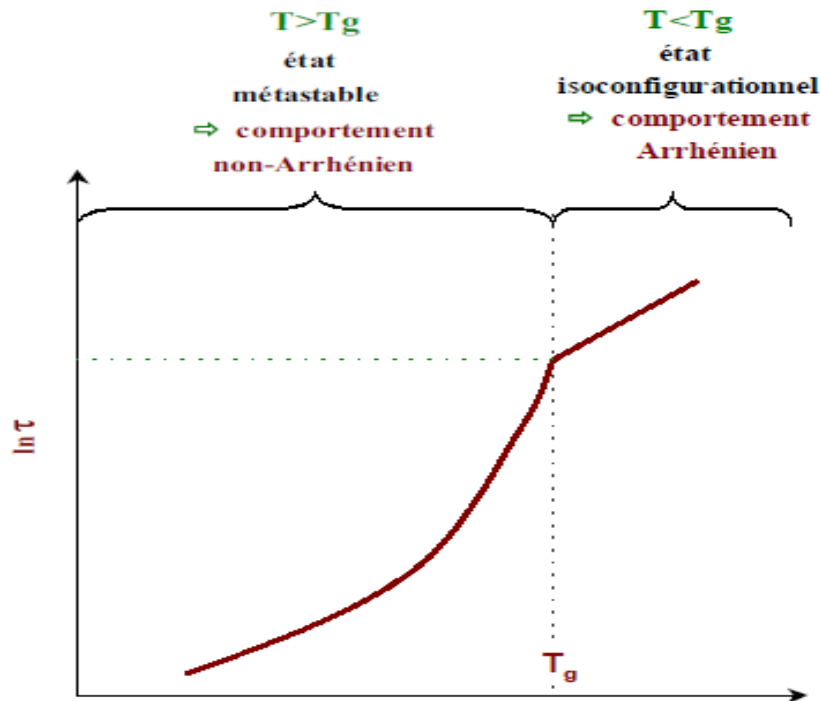


Figure 1.13: Temps de relaxation tracés en fonction de la température, au voisinage de T_g . [28]

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

- ✓ Pour les températures inférieures à T_g , le comportement est de type Arrhénien. Si l'échelle de temps d'observation est courte on peut admettre que la structure du matériau est figée dans un état hors équilibre ou état isoconfigurationnel. La pente de la courbe permet de déterminer l'énergie d'activation d'après la loi d'Arrhénien.
- ✓ Pour des températures supérieures à T_g , le temps de relaxation peut être décrit par d'autres lois comme la loi de William-Landel-Ferry (WLF) ou la loi de Vogel-Fulcher et Tamman. [28]

5.2.2 Relaxations secondaires ou sous-vireuses (β , γ , ...)

Les relaxations secondaires sont généralement reliées à des mouvements plus ou moins locaux. Des nombreux travaux ont pour objectif l'attribution de ces relaxations à différents

Mouvements moléculaires. Ces mouvements sont associés à la relaxation secondaire, la plus élémentaire (que l'on appelle ici β) et qui est décrite habituellement par une loi d'Arrhénien.

$$\tau_{\beta} = \tau_{0\beta} \exp \frac{E_{a\beta}}{RT} \quad (\text{I.1})$$

Où

τ : est le temps de relaxation.

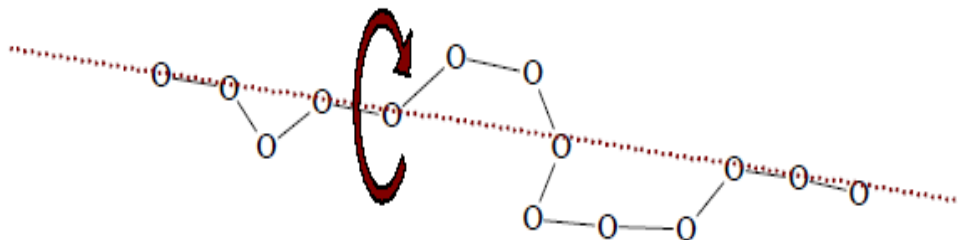
τ_0 : est le facteur préexponentiel.

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

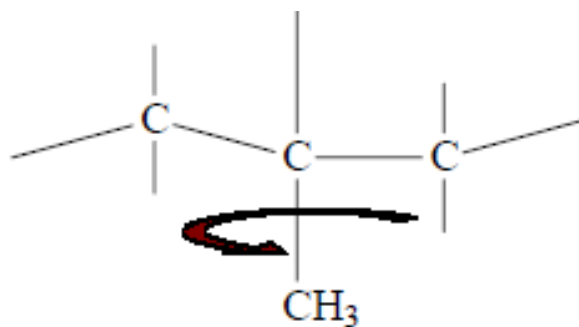
E_a : l'énergie d'activation.

Pour schématiser, on invoque en général 4 types de mouvements : [27]

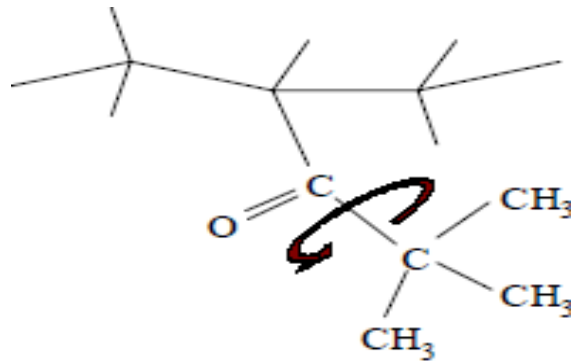
- ✓ Des mouvements de type manivelle de la chaîne principale qui entraînent une modification des conformations de la partie de chaîne considérée (Type A).



- ✓ Mouvement des groupes latéraux dans leur ensemble (Type B).



- ✓ Mouvements à l'intérieur des groupes latéraux (Type C).



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

CHAPITRE II
TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET
ELABORATION DES ECHANTILLONS

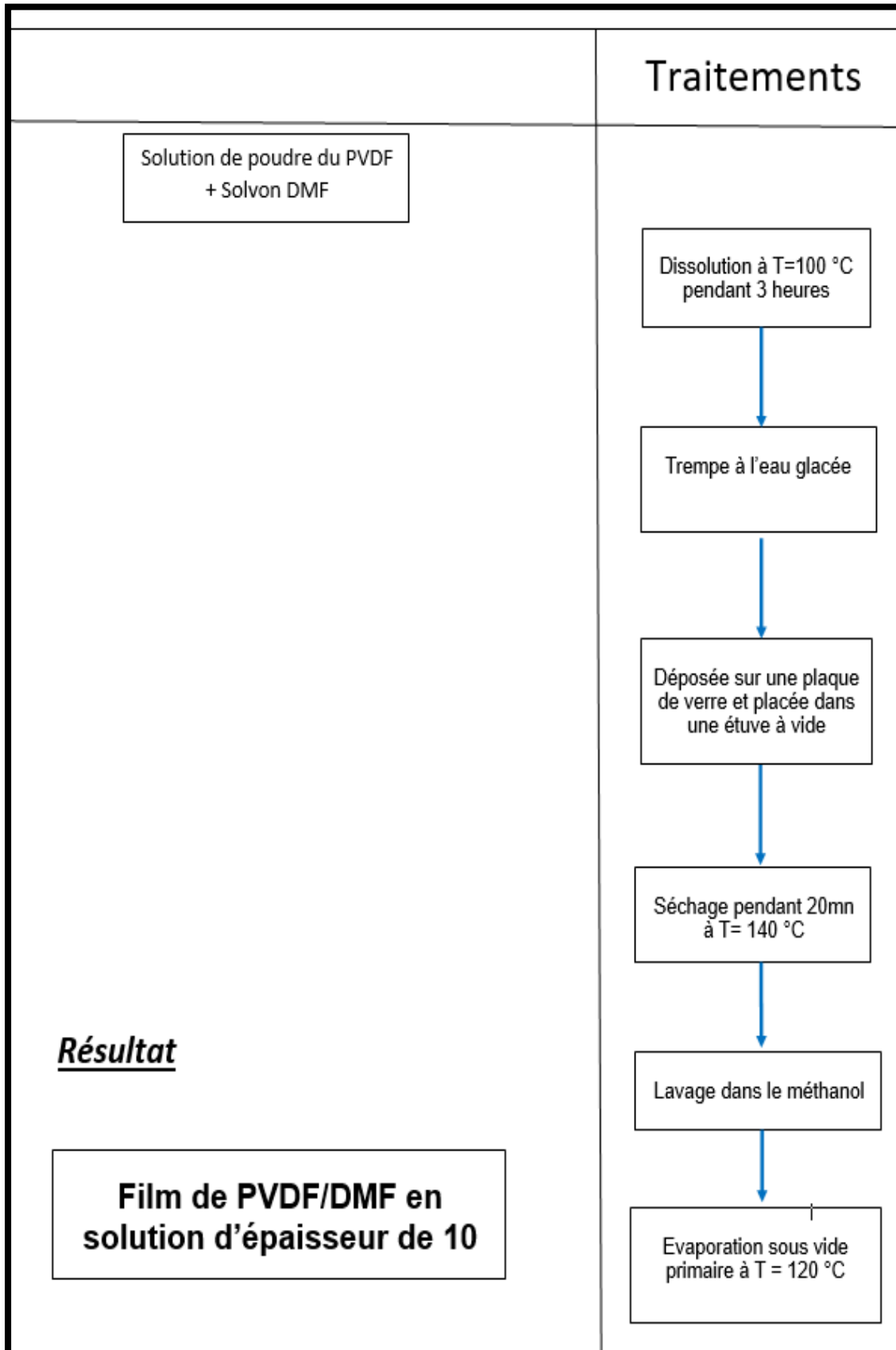


Figure II.1 : Organigramme de préparation des échantillons

1. Préparation des échantillons à partir d'une solution de DMF

Pour préparer nos solutions, nous effectuons une dissolution à chaud, vers 100°C, et sous agitation pendant deux à trois heures. Puisqu'au-dessous de 100°C on obtient une dissolution partielle par contre au-dessus de 100°C, le polymère n'est pas entièrement dissous, par contre un début de dégradation, est observé au-delà de 100°C.

Les solutions sont préparées en utilisant le DMF avec une concentration (10 g/cm³). Pour ces solutions, nous avons procédé à une trempe préalable à l'eau glacée afin de diminuer le taux de cristallinité ce qui rend la solubilisation plus rapide. Ce processus, qui diminue l'enthalpie de fusion, ramène le temps de solubilisation de plusieurs jours à quelques heures. La solution pourra présenter des micros-gels invisibles à l'œil nu. Pour cela, nous avons gardé nos solutions pendant 24 heures à 80°C, pour les homogénéiser et permettre une meilleure solvatation.

Nous avons déposé la solution sur une plaque de verre qui est placée dans une étuve à vide en vue de faire évaporer le solvant et obtenir une forme de films. Le séchage est fait à une température de 140°C, pendant 20 mn. Il dépend, évidemment, de la concentration initiale et de la température de séchage choisie. Une fois les films solides obtenus, on a éliminé les traces de solvant éventuelles par lavage des films dans le sulfure de carbone et le méthanol, dernièrement on a évaporé nos solutions sous vide primaire à 120°C.

Les films obtenus ont une épaisseur de 10 µm.

2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle est une technique qui permet d'analyser ou quantifier les phénomènes endo ou exothermiques (fusion, cristallisation, transition vitreuse, ...).

Accompagnant une évolution ou transformation structurale du matériau. D'autre part on peut mesurer la chaleur spécifique C_p d'un échantillon en fonction de la température et du temps.

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un système de thermo analyse (DSC 7 PERKIN ELMER) (Figure II-2) composé de :

- Cellule de mesure conçue pour déterminer le flux de chaleur entre un creuset contenant l'échantillon et un étalon.
- Calculateur relié à une imprimante pour l'exploitation des données et l'impression des résultats avec une présentation graphique des courbes de mesure.

Le principe de mesure est de garder la température de l'échantillon identique à celle de la référence. La mesure est faite directement en unité de puissance différentielle (mW), fournissant la vraie puissance électrique mesurée de la surface du pic sur le thermogramme.

La technique est basée sur le principe de compensation : la puissance absorbée (phénomène endothermique), ou dégagée (phénomène exothermique) par l'échantillon est compensée par un système d'asservissement en ajoutant ou en retranchant une quantité équivalente de puissance électrique à un élément chauffant situé dans le porte échantillon. La cellule de mesure est constituée de deux éléments chauffants et de deux thermocouples, l'un pour l'échantillon et l'autre pour référence. [29]

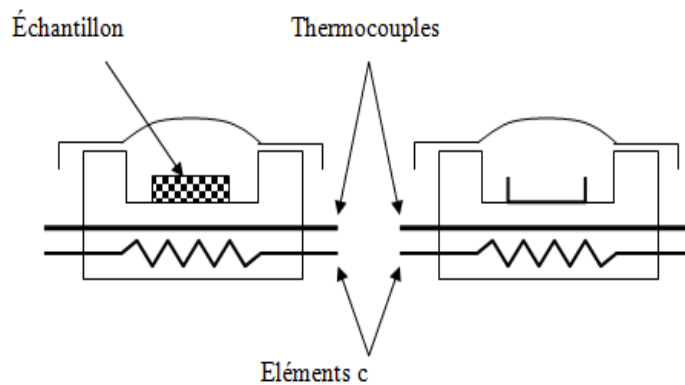


Figure II.2 : Schéma de principe de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC 7) Perkin Elmer. [29]

3. Les différents modèles qui décrivent la relaxation à l'échelle microscopique

Plusieurs théories, ont été proposées pour décrire la mobilité moléculaire au passage des relaxations structurales dans les matériaux polymères. Nous ne mentionnerons ici que les plus citées (le modèle des défauts quasi ponctuels est traité à part dans la section suivante) : [30]

3.1 Modèle du volume libre

Le concept de volume libre a été proposé en 1951 par Doolittle [30] à travers une équation empirique décrivant, dans le cas des liquides à l'équilibre de faibles poids moléculaires, la viscosité en termes de volume occupé par les molécules.

Le volume libre V_f est défini comme l'excès de volume moyen V_m rapporté à chaque unité structurale par rapport au volume effectif V_0 : $V_f = V_m - V_0$ (II.1)

Cette notion de volume libre a été reprise par Cohen et Trumbull [31], en supposant que dans les liquides surfondus les molécules sont confinées dans des cages constituées par les atomes voisins. Tout mouvement d'atomes résulte alors de la redistribution du volume excédentaire, sans franchissement de barrière énergétique. L'édifice se réarrange par un mécanisme de

diffusion dû essentiellement aux sauts des atomes dans les espaces libres créés avec un temps moyen τ_m :

$$\tau_m \propto \exp\left(-\frac{V_0}{V_f}\right) \quad (\text{II.2})$$

3.2 Modèle d'Adam et Gibbs

La théorie d'Adam et Gibbs [32] considère une entropie de configuration S_c comme la quantité fondamentale qui détermine le temps de relaxation. Cette entropie est liée au nombre de molécules engagées dans un réarrangement coopératif sous l'effet d'une fluctuation thermique. Ce réarrangement s'effectue au sein d'une "coopérative rearranging région" ou CRR [33]. Quand la température diminue, le mouvement d'une molécule est gêné par un nombre croissant de molécules voisines, donc S_c décroît entraînant, selon l'équation.

$$\tau_\alpha = \tau_\infty \exp\left(\frac{C}{TS_c}\right) \quad (\text{II.3})$$

Avec C une constante comprenant le potentiel que subit chaque molécule lors du réarrangement. À haute température, S_c tend vers la valeur $(N_A \cdot S_c)$ où N_A est le nombre d'Avogadro.

3.3 Modèle des effets couplés

Dans le cadre du modèle des effets couplés, il existe un temps de coupure t_c séparant deux régimes dynamiques. t_c est de l'ordre de la picoseconde et correspond au temps nécessaire à la manifestation des mouvements coopératifs. Pour des temps courts, les unités relaxent indépendamment les unes des autres conduisant à une dépendance exponentielle des fonctions de corrélation : [34]

$$\begin{aligned} \Phi_\alpha(t) &= \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) & \text{si } t < t_c & \\ \Phi_\alpha(t) &= \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau_0}\right)^\beta\right) & \text{si } t > t_c & \end{aligned} \quad (\text{II.4})$$

β (ou $n=1-\beta$) est un paramètre de corrélation : il augmente si la corrélation augmente. Le temps de relaxation τ d'une relaxation coopérative peut donc s'écrire sous la forme :

$$\tau \sim t_c \left(\frac{\tau_1}{t_c}\right)^{1/(1-n)} \quad (\text{II.5})$$

L'influence de la structure se manifeste d'abord à travers τ_1 qui est un mécanisme de mouvement primitif, et que l'on peut calculer connaissant n (paramètre de corrélation) et τ .

3.4 Modèle d'hierarchie et défauts

A partir d'un modèle de mouvements hiérarchiquement corrélés, une relation est proposée entre le temps caractéristique de la relaxation principale et le temps caractéristique d'un mécanisme élémentaire identifié au mécanisme sous vitreux le plus proche de la relaxation principale, à savoir la relaxation β . [35] Les processus α et β ne sont donc pas indépendants : β est ainsi le mécanisme élémentaire dont la combinaison hiérarchique donne le mécanisme α .

$$\tau \sim t_0 \left(\frac{\tau_1}{t_0} \right)^{1/p} \quad (\text{II.6})$$

t_0 : est un facteur d'échelle, homogène à un temps : $\tau_1 = \tau_\beta$

P : est le paramètre de corrélation hiérarchique explicite relié à l'état structural :

- $P=0 \rightarrow$ corrélation maximale.
- $P=1 \rightarrow$ corrélation minimale.

3.5 Théorie de Mode Coupling de Götze

Les études sur la dynamique des liquides ont conduit à l'élaboration d'une théorie pour leur dynamique : la théorie Mode Coupling (MCT). [36] Cette théorie est surtout applicable dans le domaine du liquide.

L'origine de la transition vitreuse 'idéale' est trouvée dans une discontinuité pour une température T_c , de la limite pour un temps infini de la fonction d'auto corrélation de densité (ou paramètre de non ergodicité) qui traduit la dynamique des fluctuations de densité :

$$\phi(t) = \langle \rho_q(t) \rho_q \rangle \quad (\text{II.7})$$

Elle fait en effet des prédictions assez précises, au voisinage de cette température, quant aux signatures d'une transition de phase dynamique pour $T_c > T_g$, notamment pour le paramètre de non ergodicité ou la susceptibilité, sous forme de lois d'échelles. Par exemple, pour la relaxation α , la théorie des modes couplés prédit une divergence en loi puissance pour $T > T_c$.

$$\tau_\alpha \propto (T - T_c)^{-\gamma} \quad (\text{II.8})$$

4. Modèle des défauts quasi -ponctuelle

4.1 Concepts

Le modèle DQP repose sur plusieurs hypothèses [37], [38], [39].

Le matériau amorphe est considéré comme un arrangement désordonné d'unités Structurales (portions de chaîne macromoléculaire), reliées entre elles par des force sinter et intra - moléculaires. Ces unités structurales présentent une énergie potentielle d'interaction qui dépend de la taille de la cellule de Voronoï les délimitant (Figure II- 2 (a) et (b)). En considérant les fluctuations spatiales de densité inhérentes aux systèmes non cristallins comme des fluctuations d'énergie d'interaction, Perez et al. Proposent de classer les unités structurales en deux catégories :

Celles pour lesquelles l'énergie d'interaction est maximum (puits de potentiel de la (Figure II- 2 (b)), et celles présentant une enthalpie de liaison plus faible que la moyenne (incrément ΔH_f sur la (Figure II- 2 (b)), et un excès d'entropie. Ces sites sont appelés défauts quasi- ponctuelle (DQP).

Au-dessus de T_g , le système étant à l'équilibre, la concentration C_d en défauts peut être calculée par la statistique de Boltzmann :

$$C_d = (1 + \exp(-\frac{\Delta S_f}{K})) \exp(\frac{\Delta H_f}{KT})^{-1} \quad (\text{II.9})$$

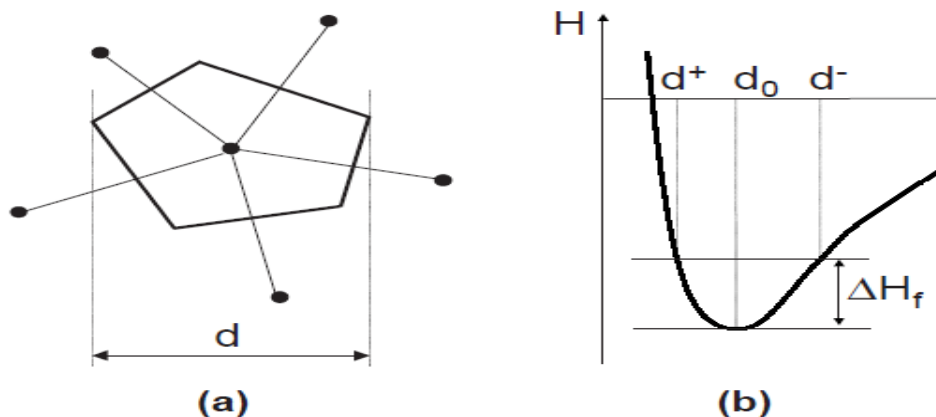


Figure II.3(a) : Polyèdre de Voronoï d'une unité structurale. (b) Variation de l'enthalpie d'interaction H entre cellules voisines avec le diamètre d du polyèdre. [40]

Où ΔH_f et ΔS_f , l'enthalpie et l'entropie de formation des défauts, peuvent être évaluées à partir de mesures calorimétriques. [41] Au-dessous de T_g , le système est figé, et la concentration en défauts est voisine de la concentration d'équilibre à T_g . Elle évolue lentement lors du vieillissement physique.

La mobilité moléculaire résulte de mouvements hiérarchiquement corrélés : des mouvements élémentaires et rapides se font en premier, favorisant des mouvements plus complexes et plus lents. Ainsi, le temps caractéristique de mobilité moléculaire $\tau(t)$ augmente, selon le degré de corrélation, depuis le temps correspondant à un mouvement élémentaire τ_1 , jusqu'au temps moyen τ_{mol} , correspondant au temps nécessaire à une unité structurale pour se déplacer sur une distance comparable à sa dimension. En assimilant le temps élémentaire τ_1 à τ_β , temps caractéristique de la relaxation β , $\tau(t)$ est donné par :

$$\tau(t) = \tau_\beta \left(\frac{t}{t_0} \right)^{1-\chi} \quad \text{Pour } \tau_\beta \leq t \leq \tau_{mol}$$

Conduisant à : (II.10)

$$\tau_{mol} = t_0 \left(\frac{\tau_\beta}{t_0} \right)^{1/\chi}$$

Le paramètre t_0 fixe l'échelle des temps dans lesquels se situent relativement τ_β et τ_{mol} . χ est le paramètre de corrélation, qui dépend de la concentration de défauts C_d .

($0 \leq \chi \leq 1$) : une valeur de $\chi = 0$ correspond à un degré de corrélation maximum (cas du cristal parfait, $\tau_{mol} \rightarrow \infty$) alors qu'une valeur $\chi = 1$ traduit l'absence de corrélation (cas du gaz parfait, $\tau_{mol} = \tau_\beta$).

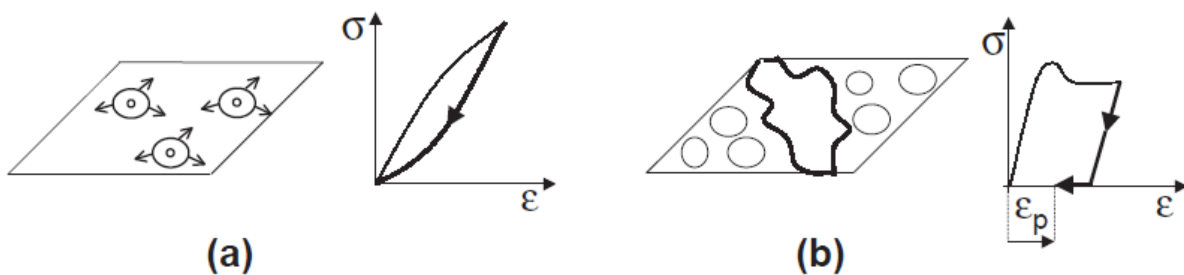


Figure II.4 (a) Déformation anélastique : nucléation et croissance de micro domaines cisailés.
(b) Déformation viscoplastique : percolation des micros domaines cisailés. [42]

CHAPITRE III
RÉSULTATS ET DISCUSSION

1. Introduction

Nous avons effectué des traitements thermomécaniques, traitement thermique avec calorimétrie différentielle à balayage (DSC), sur un intervalle de température allant de 0 à 200°C après un essai d'étirement sur les échantillons à ce qu'elles atteignent quatre fois leur longueur initiale (25 mm) à une température de 75°C.

Les échantillons préparés sont :

A : PVDF à partir d'une solution non étirée.

B : PVDF à partir d'une solution étiré quatre fois à 75°C.

2. Traitement thermomécanique pas DSC

Pour étudier l'effet d'étirage sur le comportement du PVDF pendant un traitement thermique est sur la mobilité moléculaire pendant le phénomène de relaxation, on a passé les échantillons à la technique DSC et le balayage en température de 0 à 200°C. Les thermogrammes DSC sont représenté sur les figure suivante :

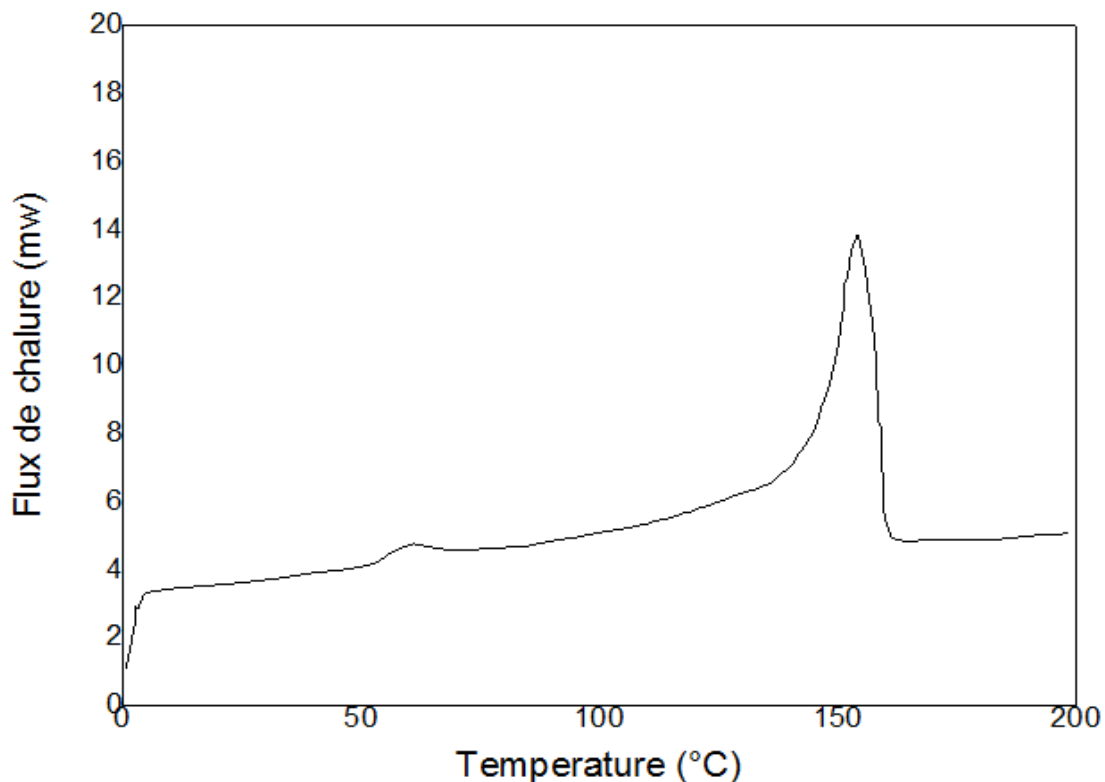


Figure III.1 : Thermogramme DSC d'un PVDF non étiré A.

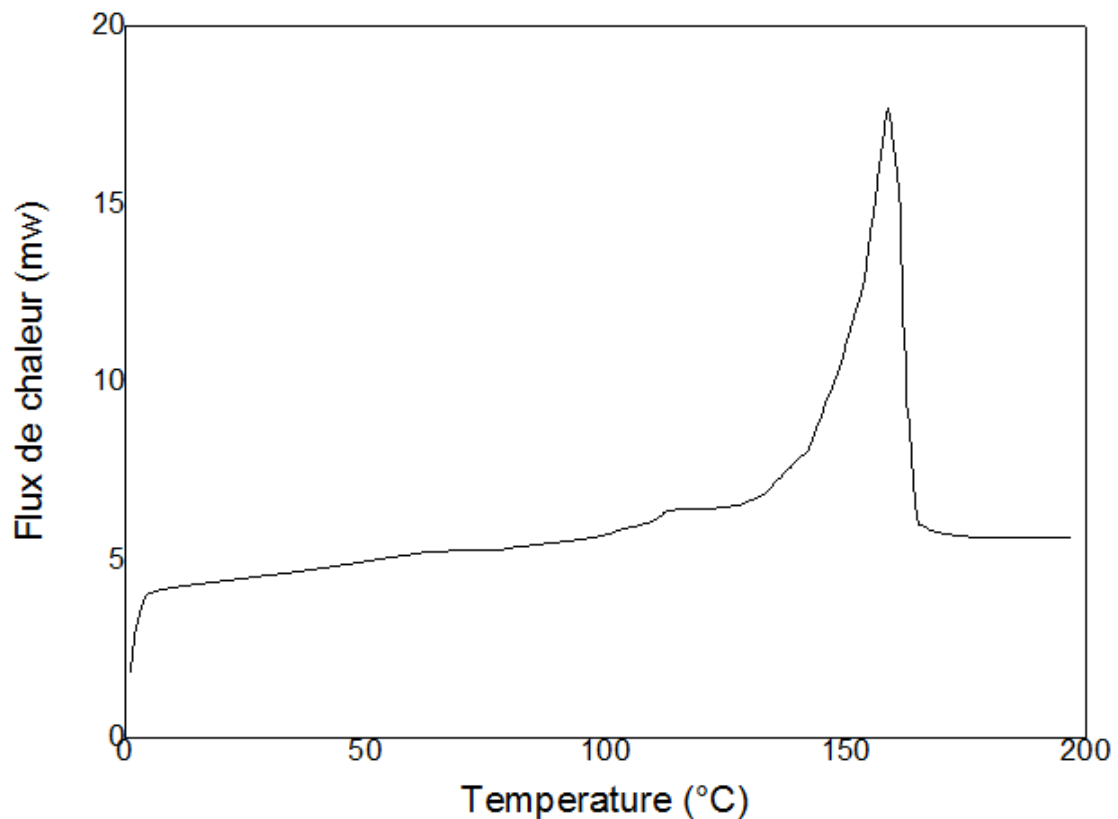


Figure III.2 : Thermogramme DSC d'un PVDF étiré B.

On a regroupé les données tirées à partir des Thermogramme dans le Tableau suivante :

Tableau III-1 : extrait des constantes thermodynamiques à partir des Thermogramme DSC.

Echantillon	A		B	
	T (°C)	154,65	63,02	158,80
ΔH (J/g)	38,26	1,32	44,20	0,99
ΔH_f (J/Kg)	$154,44 \cdot 10^{-23}$	$5,43 \cdot 10^{-23}$	$181,89 \cdot 10^{-23}$	$4,07 \cdot 10^{-23}$
ΔS_f (J/kg)	$1,01 \cdot 10^{-23}$	$0,08 \cdot 10^{-23}$	$1,14 \cdot 10^{-23}$	$0,03 \cdot 10^{-23}$
Cd	0.33	0.73	0.34	0.50

Où

T : Température du sommet du pic.

ΔH : L'enthalpie pour un gramme de PVDF, présente dans la figure (Aire sous le pic).

$K = 1,380 \cdot 10^{-23} \text{ j / k}$: La constante de Boltzmann.

$N_a = 6,022 \cdot 10^{23}$: Le Nombre d'Avogadro.

On a utilisé l'équation (II.9) à partir de modèle des défauts quasi-ponctuelle (DQP), pour calculer la concentration des défauts C_d et on a pris $\Delta H_f = 25 \text{ cal / kg}$ (l'enthalpie de formation d'un défaut) pour la phase cristalline II.

A partir des analyses morphologiques et structurales faite sur ce matériau. [29] On a trouvé que l'étirement à ($T= 75^\circ\text{C}$) induit une transformation structurales dans la partie cristalline de PVDF, sous forme d'une transition de phase II vers la phase I.

Les deux courbes DSC présentent un ensemble des pics endothermiques (une absorption de la chaleur par le matériau) :

- Pour les échantillons A, il existe un pic peut atténuer à $T=63.02^\circ\text{C}$ d'enthalpie $\Delta H =1.32 \text{ J/ g}$ et un deuxième pic intense à $T = 154.65^\circ\text{C}$ d'enthalpie $\Delta H =38.26 \text{ J/g}$.

- Dans la deuxième courbe (Figure III-2), on remarque clairement la disparition du premier pic et l'opposition d'un pic atténué vers $T= 118.50^\circ\text{C}$ d'enthalpie $\Delta H =0.99 \text{ J/g}$ qui apparaisse comme une suite d'un pic intense à $T = 158.80^\circ\text{C}$ d'enthalpie $\Delta H = 44.20 \text{ J/ g}$.

Le pic intense présent dans les deux Thermogramme est un pic de fusion accompagné par une absorption importante de la chaleur par le matériau, le décalage de la position de ce pic vers les hautes températures ($154,65^\circ\text{C} \rightarrow 158,80^\circ\text{C}$), est expliquée par l'apparition de la phase I dans les films étirée qui a une température de fusion supérieure a celle de la phase II.

Le pic endothermique à $T = 63.02^\circ\text{C}$ dans le premier Thermogramme est associée par quelques auteurs [43] à un recuit à l'ambiante, mais cette explication ne donne pas une raison à la disparition du pic dans le Thermogramme du film étiré. On peut associée ce pic a un désordre conformationnelle puisque l'action d'étirement supprime presque totalement ce désordre et pour cette raison on voie plus ce pic pour l'échantillon non étirée.

À $T = 118.50^\circ\text{C}$, le petit pic du deuxième thermogramme est un signe de la fusion de cristaux de petite taille, ce pic existe aussi dans le premier thermogramme mais inclue sous le grand pic de fusion.

3. Traitement thermomécanique par spectroscopie mécanique

L'historique thermomécanique d'un matériau en générale, en particulière. Un polymère semi-cristallin, introduit des effets importants sur la mobilité et les degrés de liberté moléculaires.

Pour bien comprendre ces effets, nous avons étudié le comportement de notre échantillon au cours des cycles de montée et descente en température, lors de l'analyse dynamique par spectroscopie mécanique sur un film de PVDF non étiré. (Figure III-1).

Les mesures sont faites en régime isochrone (1HZ) dans un intervalle de température de

(-200 à 150°C) et le balayage en température est fait à une vitesse de 1°C / mn.

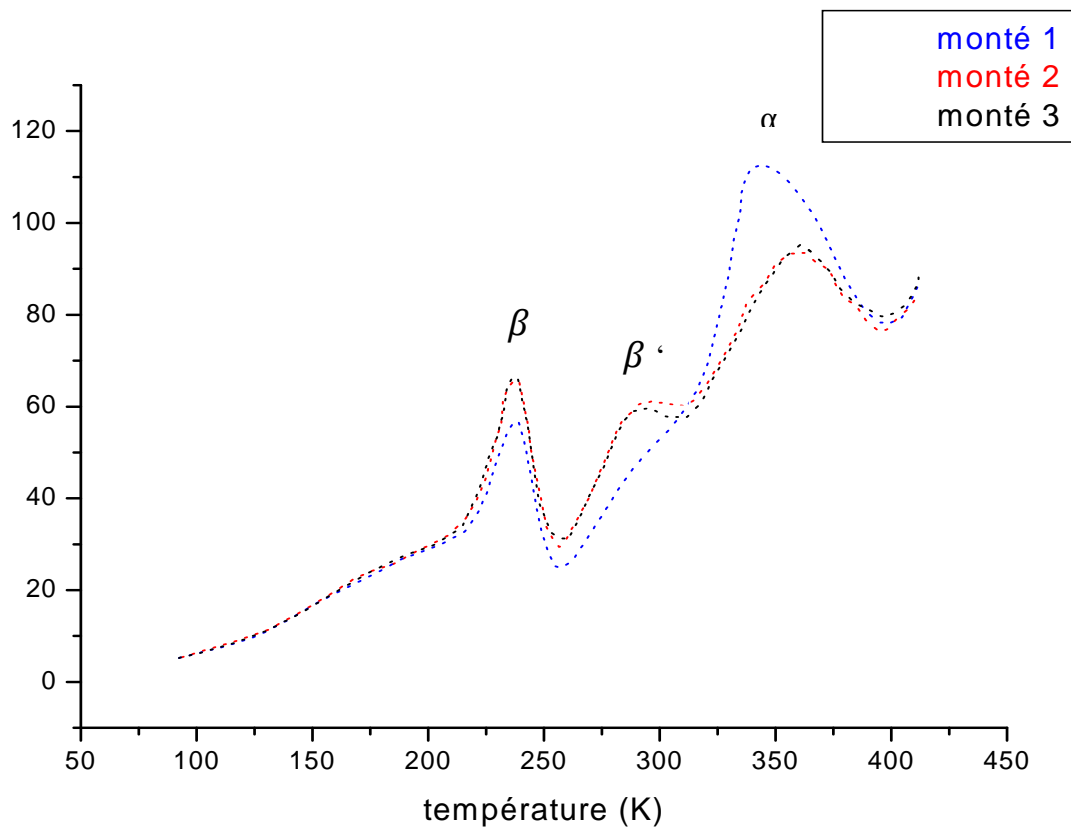


Figure III .3: Courbes de frottement intérieur du PVDF, A pendant les cycles de montée et descente en température.

Tableau III-2 : résultat des cycles de montée en température.

Relaxation Montée	β	β'	α
Montée 1	238 K (-35°C)	//	348K (75°C)
Montée 2	238 K (-35°C)	295K (22°C)	373K (100°C)
Montée 3	238 K (-35°C)	298K (20°C)	373K (100°C)

4. Effet de montée et descente en température

D'après la (Figure III- 5) du frottement intérieur, on observe l'apparition de trois relaxations distinctes : β (-35°C), β' ($20-22^{\circ}\text{C}$), α ($75-100^{\circ}\text{C}$).

- Relaxation β : elle est associée à la transition vitreuse et due à des mouvements «micro-browniennes», des chaînes dans la phase amorphe. [44 - 45] Une augmentation de l'amplitude de cette relaxation est remarquée après la première montée ceci est expliqué par la fusion de petits cristaux pendant la deuxième et la troisième montée.

Plusieurs travaux ont été faits pour expliquer l'augmentation et la diminution de l'amplitude de la relaxation β lors des traitements thermomécaniques.

Choi et al. [46] Ont interprété la diminution de l'amplitude de la relaxation β d'un film étiré, par l'orientation mécanique des chaînes moléculaire.

Lovinger. [47] a trouvé que l'orientation des lamelles cristallines, dans des films solidifiés sous une direction perpendiculaire et parallèle, imposée par le gradient de température, a comme effet de diminuer et augmenter, respectivement, l'amplitude de la relaxation β .

- La relaxation β' : (trop controversée), à cause de sa dispersion dans autres échantillons obtenus à partir des modes de préparation différents, ou à cause de la complexité des mouvements moléculaires autour de la température de cette relaxation.

Lovinger et al. [48] Ont associé cette relaxation à un désordre conformationnel dans la phase cristalline, de même, Choi [46] a trouvé que la relaxation β' apparaisse dans la phase amorphe. D'après des explications dans la littérature d'une part, et d'autre part les informations tirés des données spectrométrique, les mouvements des bouts des chaînes dans l'interphase cristal / amorphe sont responsables de la relaxation β' .

Rother et al. [49] Ont montré que l'amplitude du pic de la relaxation β' augmente avec le taux de cristallinité, elle se fait au détriment de la phase amorphe.

On peut remarquer que l'amplitude de la relaxation β' a peu augmenté après la première montée, ce qui est expliqué par l'accès des mouvements moléculaires dans l'interface cristal / amorphe.

- Relaxation α : elle n'est pas bien identifiée, le mécanisme moléculaire responsable de cette Relaxation est trop compliqué d'après les travaux cités dans la littérature.

On peut remarquer que l'amplitude de la relaxation α diminue pendant la 2^{ème} la 3^{ème} montée et sa température décale vers les hautes valeurs ($75^{\circ}\text{C}-100^{\circ}\text{C}$).

Conclusion générale

L'analyse faite au cours de ce travail sur l'évolution des grandeurs mécaniques (G' , G'' et $\tan\phi$) et thermodynamiques (ΔQ , ΔH , T), au cours d'un traitement thermodynamique, nous a permis d'extraire des résultats importants qui concernent le comportement du matériau à l'échelle microscopique et qui apparaissent sous forme de relaxations structurales.

Les résultats obtenus sont interprétés dans le cadre des mouvements moléculaires coopératifs dans les deux phases amorphes et cristallines. Un modèle théorique des défauts quasi -ponctuelle (DQP) a été exploité pour calculer des grandeurs thermodynamiques. Les résultats sont obtenus à l'aide des essais expérimentaux (DMTA, DSC), trois relaxations différentes ont été signalées à partir de la spectroscopie mécanique :

- Relaxation β : située à une température $T = -35^\circ\text{C}$ qui présente la transition vitreuse, les mouvements moléculaires responsables de cette relaxation sont de type « micro browniennes » dans la phase amorphe.
- Relaxation β' : apparaît clairement après la première montée en température à $T = 20-22^\circ\text{C}$, son pic du fort intérieur est fusionnée sous le pic de fusion au cours de la première montée. Les mouvements des bouts des chaînes dans l'interphase cristal amorphe sont responsables de cette relaxation.
- Relaxation α : à lieu à $T = 75-100^\circ\text{C}$ son origine n'est pas bien définie et les mouvements responsables sont trop compliqués.

À partir des données calorimétriques on distingue :

- Un désordre conformationnel qui donne lieu à une absorption d'un flux de chaleur faible par l'échantillon non étiré à $T = 63,02^\circ\text{C}$, pour activer les fluctuations énergétiques des défauts de désordre conformationnel. Ce qui apparaît clairement comme un pic endo-thermique peut atténuer sur le diffractogramme de l'échantillon " A".
- La disparition du pic précédent sur le diffractogramme de l'échantillon " B" est expliquée par la suppression des défauts conformationnels après l'étirement des chaînes.
- La fusion des cristaux qui demande une quantité de chaleur importante a lieu à $T = 154,65^\circ\text{C}$ pour les cristaux de type (II) et à $T = 158,80^\circ\text{C}$ pour les cristaux de type (I), ce qui explique l'apparition du pic intense sur les deux diffractogramme et sont décalage vers les hautes températures après l'étirement qui introduit la transition de phase (II \rightarrow I).

- La fusion des cristaux de petite taille est signée par un faible pic vers $T= 118,50^{\circ}\text{C}$, dans le diffractogramme de l'échantillon "B", et qui est incluse sous le grand pic de fusion sur le diffractogramme de l'échantillon " A".

L'ensemble des résultats qui nous avons présenté au long de ce travail, constitue une étape dans la connaissance des comportements mécaniques de PVDF sous forme de relaxation au cours des traitement thermomécaniques, et qu'il viendra conviendra de compléter ,d'une part, par une étude de l'évolution des mouvements moléculaires à l'échelle microscopique en particulier pendant la relaxation α à haute température , est d'autre part, par le développement d'un modèle théorique dans le cadre de la description des mouvements moléculaires responsables des relaxations.

Références Bibliographiques

- [1] Jean p. Mercier ; Gérald Zambelli ; Wilfried Kurz Introduction à la science des matériaux ; Troisième édition entièrement revue et augmentée, ISBN2-88074-402-4,2002.
- [2] Elisabeth Adam ; Pascal Bouffaucean ; Alexandre Darraspen ; Olivier Welker ; Romuald Fix ; Méthodes d'analyse des compose amorphes ; Sébastien Jouve. Ecole des Mines.
- [3] Rémi Déterre, BernardLctriez, Gérard Frayer ; Introduction aux matériaux polymères, Lavoisier ,2016
- [4] Serge Etienne, Laurent David, Introduction à la physique des polymères. cours et exercices, Dunod, Paris, 2002, 2012 ISBN 978-2-10-058167-2.
- [5] Mandelkern, L.; J. Appl. Phys., 26, 1955, p. 443.
- [6] Storcks, K. H. J. Am. Chem. Soc. 1938, 60, 1753.
- [7] Fischer, E. W.; Lorentz, R.; Kolloid Z. Z. Polym., 189, 1963, p. 97.
- [8] Alcazar, D. ; Ruan, J. ; Thierry, A., Kawaguchi, A. ; Lotz, B. ; Macromolecules, 39, 2006, p. 1008.
- [9] Ssseler. G. M, I. A coust Soc. An, 1596(70), P : 975, (1986).
- [10] Kawai, The piezoelectricity of poly (vinylidène FLuoride).Japan J.A ppl.phys, (8), pp : 975-976, (1969).
- [11] Bergman J, G, McfeeJ.Hand CraneG.R, Pyroelectricity and Optical second harmonic génération in poly (vinylidene FLuoride) Films. Appl.phys.Lettres 18(05), pp : 203-205. (1971).
- [12] Mansouri .M.H, 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. (2006).
- [13] Karabell . D, Séparateurs macroporeux imorants à base de poly (Fluorure de vinylidene) (pvdf) pour super condensateurs. Thèse de Doctorat, Université de Grenoble (2011).
- [14] Benaisa. S, Contribution à l'étude des propriétés mécaniques du poly (Fluorure de vinylidene) (pvdf) en fonction de la température d'étirement. Thèse de Doctorat, Université badji mokhtar. Annaba. (2009).
- [15] Doll. w. w ct lando.J. B, the radiation initiated solution polymérisation of Vinylidene FLuoride, J.Appl.polym.Sci, 14, pp : 1767-1773-(1970).

- [16] Fatiha. L, role des défauts dans la déformation plastique du poly (Fluorure de vinylidene) (pvdf) .thèse de Magister. Université badji mokhtar. Annaba. (2010).
- [17] Gal'perin Y. E, strogalin Yu. Vand Mlenik M.P. Ysokomol....Soed.7, PP : 933-938. (1965).
- [18] La chimie .Recristallisation principe et choix du solvant. [Enligne]. Disponible sur : <<http://www.lachimie.fr/organique/technique/recristallisation.php>> (consulté de 07 juin 2013).
- [19] Lando .J.B, OLF.H.G, and paterlin, A, Nuclear magnetic resonance and X-ray détermination of the structure of poly (vinylidene FLuoride), Journal of polymère science part A-I : polymère chemistry, 4(4), PP ; 941-951, (1966).
- [20] Hasegawa, R. Taka hashi .Y, Chatani.yand tadokoro, H. Crystal structures of three cristalline forms of poly (vinylidene FLuoride). polymère Journal, 3(5), PP : 600-610. (1972)
- [21] Takahashi. Yand Tadokoro. H, Crystal structure of form III of pol (vinylidene fluoride). Macromolecules, 13(5), pp : 1317-1318. (1980).
- [22] Pascault. J.P, caractéristiques physiques des matériaux macromoléculaires. Cours photocopiés 4 G.P.M. Institut national des Science appliquées de Lyon : 222.
- [23] Bachmann. M.A. Gordon .W.L, Weinhold. Sand lando J.B, the Crystal structure of phase IV of poly (vinylidene FLuoride), Journal of Appli cd physiques ,51(10), PP : 5095-5099, (1980).
- [24] Loviger. A.J, Annealing of poly (vinylidene FLuoride), and formation of à fifth phase, Macromocules. 15 (1), PP: 40-44, (1968).
- [25] La Calorimétrie différentiellea Balayage. Introduction Figure 1 - Variation de Cp en fonction de la température pour un échantillon .2007/TPII_DSC_LP.pdf Page 1.
- [26] Lionel .V, Evolution des propriétés macroscopiques de deux résines époxydes lors du vieillissement sous irradiation, Thèse, (2001).
- [27] A. J. Kovacs, J. M. Hutchinson, J. J. Aklonis. "The relative contribution of temperature and structural parameters to volume and enthalpy recovery of glasses», In : P. H.Gaskell, the structure of non-crystalline materials, proceeding of the symposium, Cambridge England, P 167-172 (1976).
- [28] M.L.Williams, R, F.Landel and J.D. Ferry, "the temperature dependance of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids", J.Am. Chem.Soc. 77,3701-3707(1955).
- [29] G. A., relaxations et transitions dans le Poly (fluorure de vinylidène).Thèse de doctorat. Université " CLAUDE BERNARD LYON I". (1990).

- [30] A. K. Doolittle, "Studies on newtonian flow II. The dépendance of the viscosity of liquids on free space." *Journal of Applied Physics* 1950 22(1471-1475)
- [31] M. H. Cohen and D. Turnbull "Molecular transport in liquid and glasses." *Journal of Chemical Physics* 1959 31: 1164-1169.
- [32] G. Adam and J. h. Gibbs "On the température dépendance of coopérative relaxation properties in glass for ming liquids." *Journal of Chemical Physics* 1965 43: 139-146.
- [33] E. Donth, S. Kahle, J. Korus and M. Beiner "Small Characteristic Length the Glass Transition Cooperativity Onset." *Journal of Physics* 1997 7: 581-598.
- [34] K. L. Ngai and C. T. White "Frequency dépendance of dielectric loss in condensed matter." *Physical Review B* 1979 20: 2475-2486.
- [35] J. Perez "Physique et mécanique des polymères amorphes". Paris, Lavoisier 1992 374p
- [36] V. Arrighi, J. S. Higgins, A. N. Burgess and W. S. Howells "Rotation of methyl side groups in polymers : a Fourier transform approach to quasielectric neutron scattering. II: Polymer blends." *Macromolecules* 1995 28: 4622-4630.
- [37] Perez J., Cavaille J.Y, Etienne S. et Jourdan C. Physical interpretation of the rheological behaviour of amorphous polymers through the glass transition. *Revue Phys. Appl.*, 1988, vol 23, p 125_135.
- [38] Cavaille J.Y, Perez J. et Johari G. P. Molecular theory for the rheology of glasses and polymers. *Phys. Rev., B, Condens. Matter.*, 1989, vol 39, p 2411_2422.
- [39] Cavaille J.-Y., Perez J. et Johari G. P. A comparison of a point defects theory with mechanical relaxations in polymers. *J. Non-Cryst. Solids.*, 1991, vol 131-133, p 935_941.
- [40] Doi M. et Edwards S. F. Dynamics of concentrated polymer systems : 1- Brownian motion in the equilibrium state. 2- Molecular motion under flow. 3- The constitutive equation. *J. Chem. Soc. Far. Trans.*, 1978, p 1789_1832
- [41] Perez J. Frottement intérieur et module dynamique associés à la transition vitreuse des polymères amorphes. *Rev. Phys. Appl.*, 1986, n°21, p 93_107.
- [42] Dickie R.A. et Cheung M.-O. Heterogeneous polymer-polymer composites. III. Viscoelastic properties of acrylic blends. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1973, p 79_94.
- [43] Lovinger, A.J., poly (vinylidene fluoride). Bell Laboratories, New Jersey, USA *Macromolecules*, (1982), 12, P: 1411
- [44] Sasabe, H., SAITO, S., ASAHINA, M. and KAKUTANI, H. *J. Polymer. Sci., A-2*, (1969), 7, P: 1405.

- [45] Choi, C. H., Contribution à l'étude de la cristallisation et des transitions du poly (fluorure de vinylidène) et quelques copolymères. Thèse de doctorat. Université " CLAUDE BERNARD LYON I.(1989).
- [46] Doll, W. W. and LANDO, J. B. J. Mocrmol. Sci. Phys., (1970), B4, P: 309.
- [47] Lovinger, A. J., poly (vinylidene fluoride). Bell Laboratories, New Jersey, USA Macromolecules, (1982), 12, P: 1411.
- [48] Etienne S. Very low frequency mechanical spectroscopy: Special applications. Mechanical spectroscopy in materials science. L. Magalas. Editeur, Elsevier (Amsterdam). (1996). sous presse.