



RÉPUBLIQUE ALGERIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE

SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ DE LARBI TEBESSI -TEBESSA-

FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES ET DES SCIENCES DE LA NATURE ET DE LA

VIE

DÉPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIÈRE.

MÉMOIRE DE MASTER

Option: Physique des matériaux et applications



THÈME:

*Etude de phénomène de la relaxation structurale dans les matériaux désordonnés, cas de poly-Fluorure de vinylidène (PVDF)*

Présenté par:

**Abrane Ibtissam**

**Zemmal Aziza**

**Devant le jury :**

Chaouche Yassine	MAB	U. Tébessa	Président
Mansour Mohamed El Hadi	MAA	U. Tébessa	Rapporteur
Kaibi Amel	MAA	U. Tébessa	Examinatrice

Soutenue le : 24 /05/2017

Note : 17,80 Mention : Très Bien

## Déclaration sur l'honneur de non-plagiat

(à joindre obligatoirement au mémoire, remplie et signée)



Je soussigné(e),

Nom, Prénom : Zemma Aziza, Abrane ibtissam

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

N° de carte d'étudiant : 4019723/11 - 4019099/11

Année universitaire : 2016/2017

Domaine : science de la matière

Filière : physique

Spécialité : physique des matériaux et ses applications

Intitulé du mémoire : Etude de phénomène de la relaxation structurale dans les matériaux désordonnés cas de poly fluorure de vinylidène (PVDF)

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.

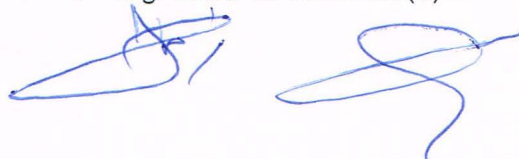
### Sanctions en cas de plagiat prouvé :

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 : 12/06/2017

Signature de l'étudiant(e) :



---

# RÉSUMÉ

L'analyse thermodynamique de phénomène de relaxation structural dans le PVDF obtenu à partir d'une solution a été abordée dans ce mémoire au cours d'un traitement thermomécanique. On a contrôlé l'évolution des quantités mécaniques et thermodynamiques lors de balayage en température dans des couches minces de PVDF stable et étiré.

Des effets importants ont été remarqués et analysés par deux moyens expérimentaux: la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et la spectroscopie mécanique (MS). Nous avons effectué des mesures et des calculs des paramètres thermodynamiques (flux de chaleur, température, l'enthalpie) avec une bonne précision.

Les résultats obtenus ont été interprétés dans un cadre des mouvements coopératifs moléculaires à l'échelle microscopique, ils ont été en bon accord avec la littérature. Nous avons enrichi ce travail par des interprétations originales pour défendre les nouveaux résultats obtenus.

**Mots clés:** PVDF, relaxation structural, étirement, flux de chaleur, l'enthalpie, traitement thermodynamique, calorimétrie différentielle à balayage (DSC), spectroscopie mécanique (MS), mouvement moléculaire.

---

# ABSTRACT

Thermodynamic analysis of structural relaxation phenomena in PVDF obtained from a solution has been discussed in this paper during a thermomechanical treatment. The evolution of the mechanical and thermodynamic quantities was checked during temperature sweeping in thin layers of stable and stretched PVDF.

Significant effects were noted and analyzed by two experimental means: Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Mechanical Spectroscopy (MS). We have performed measurements and calculations of thermodynamic parameters (heat flow, temperature, enthalpy) with good accuracy.

The results obtained have been interpreted in a framework of microscopic cooperative molecular motion at the microscopic scale; they have been in good agreement with the literature. We have enriched this work with original interpretations to defend the new results.

**Key words:** PVDF, structural relaxation, stretching, heat flux, enthalpy, thermodynamic treatment, differential scanning calorimetry (DSC), mechanical spectroscopy (MS), molecular motion.

## ملخص

قد تناولنا في هذه المذكرة التحليل الحراري لظاهرة الاسترخاء البنيوي داخل عينات PVDF مستحضرة انطلاقاً من محلول و هذا من خلال المعالجة الميكانيكية الحرارية. و راقبنا تطور مقادير ميكانيكية و ترموديناميكية بموازاة مع مسح لدرجات حرارة في شريحة رقيقة PVDF مستقرة و مشدودة.

تمت ملاحظة تأثيرات و تغيرات مهمة داخل العينات و هذا من خلال تقنيات تجريبية: DSC، MS أجرينا قياسات وحسابات الثوابت الحرارية (تدفق الحرارة، درجة الحرارة، والمحتوى الحراري) بدقة جيدة.

وقد تم تفسير النتائج في سياق الحركات الجماعية الجزيئية على المستوى المجهرى، وكانوا في اتفاق جيد مع اعمال اخرى انجزت على نفس المادة. لقد أثرى هذا العمل مع التفسيرات الأصلية للدفاع عن النتائج الجديدة.

كلمات البحث: PVDF ، الاسترخاء الهيكلي، تمتد، تدفق الحرارة، المحتوى الحراري، المعالجة الحرارية، الكالوري التفاضلية للمسح الضوئي(DSC) ، التحليل الطيفي الميكانيكية(MS) ، والحركة الجزيئية.

---

# REMERCIEMENT

Nous tenons à exprimer nos plus sincères reconnaissances et toutes nos sympathies à notre promoteur, Ms 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 Ms 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*

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

*À Mes sœurs : Houda, Thaldja, Hanane, Mofida, Kawther, Afef.*

*À toute ma famille.*

*À tous les enfants : Nour, Nader, Islam, Yahya, Rawnek, Ayoub, Wissam,*

*Obay, Yasser, Siddra.*

*À tous mes amis: Rabab, Salwa, Iman, Aida, Amar, Assia, Sabah et surtout:  
kouka.*

*À mon monsieur.*

*À Mes professeurs.*

*ZEMMAL AZIZA*

---

## *Dédicace:*

Je dédie ce mémoire a:

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 frère: Ghano.

A mes sœur: Rabab, Safa, Marwa, Hiba.

A mon monsieur.

A mes amis: Aziza, Rabab, Iman, Salwa, Assia, Sabah, Aida, Amar.

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

**ABRANE IBTISSAM**



---

# LISTE DES SYMBOLES

PVC: poly chlorure de vinyle.

PS: poly styrène.

PI: poly isoprène.

PMMA: poly méthacrylate de méthyle.

PVDF: poly fluorure de vinylidène.

PE: poly éthylène.

PP: poly propylène.

PA: poly amide.

PC: poly carbonat.

PU: poly uréthane.

Tg: température de la transition vitreuse.

Tf: température de fusion.

Tv: température de vapeur.

V: volume.

H: enthalpie.

Tf: température fictive.

Xc: taux de cristallinité.

VDF: fluorure de vinylidène.

(tt): tête- tête.

(qq): queue-queue.

$\delta_{th}$ : conductivité thermique.

TGTG': Trans Gouche-Trans Gouche.

DMF: diméthyl form amide.

DSC: calorimétrie différentielle à balayage.

$C_p$ : capacité calorifique.

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

$\tan \varphi$ : coefficient de frottement intérieur.

G: module dynamique.

$\varepsilon$ : déformation.

$G^*$ : module d'élasticité dynamique.

$G'$ : la partie réel des modules.

$G''$ : la partie imaginaire des modules.

RMN: resonance magnétique nucléaire.

CTS: courant thermo-stimulé.

TSD: dépolarisation thermo-stimulé.

$T_r$ : transition vitreuse.

$T_{gL}$ : transition vitreuse low.

$T_{gU}$ : transition vitreuse up.

---

# LISTE DES TABLEAUX

<b>II.1</b> récapitulation des paramètres des relaxations structurales dans le PVDF obtenu à partir des principaux travaux.....	33
<b>III.1</b> Enthalpie et température des pics des thermogrammes DSC.....	38
<b>III.3</b> Résultat des cycles de montée en montée .....	40

---

# TABLE DES FIGURES

<b>I.1</b> schéma de polymérisation (exemple de polyéthylène) .....	<b>6</b>
<b>I.2</b> schéma de polymérisation par addition .....	<b>7</b>
<b>I.3</b> schéma de polymérisation par condensation .....	<b>8</b>
<b>I.4</b> structure des chaines d'un polymère thermoplastique .....	<b>11</b>
<b>I.5</b> structure des chaines d'un polymère thermodurcissable .....	<b>12</b>
<b>I.6</b> structure des chaines d'un polymère élastomère .....	<b>13</b>
<b>I.7</b> modèle de repliement des chaines dans un monocristal .....	<b>14</b>
<b>I.8</b> structure schématique des lamelles .....	<b>15</b>
<b>I.9</b> schéma de la croissance d'un sphérolite à deux "lobes" à partir d'un axialite .....	<b>15</b>
<b>I.10</b> représentation schématique de la structure fibrillaire .....	<b>16</b>
<b>I.11</b> différentes sollicitations mécaniques .....	<b>17</b>
<b>I.12</b> variations de volume au cours de la transition vitreuse dans un polymère .....	<b>19</b>
<b>I.13</b> schéma de la dépendance du volume V, et de l'enthalpie H en fonction de la température .....	<b>20</b>
<b>II.1</b> organigramme de préparation d'échantillon.....	<b>27</b>
<b>II.2</b> schéma de principe de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC 7) Perkin Elmer.....	<b>28</b>
<b>II.3</b> thermo gramme schématique Cp(T) ;déferentes définitions de Tg.....	<b>29</b>
<b>II.4</b> dispositif mécanique du pendule de torsion d'un spectromètre mécanique .....	<b>31</b>
<b>III.1</b> thermogramme DSC d'un film PVDF"A".....	<b>37</b>
<b>III.2</b> thermogramme DSC d'un film PVDF"B".....	<b>38</b>
<b>III.3</b> frottement intérieur pendant les cycles de monté et descente en température du PVDF "A".....	<b>40</b>

---

# TABLE DES MATIERES

Liste des tableaux

Table des figures

<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>I Etudes bibliographique</b>	<b>4</b>
<b>I.1.</b> Aperçu sur les matériaux .....	<b>5</b>
<b>I.2.</b> Matériaux polymère.....	<b>5</b>
<b>2.1.</b> Définition du polymère .....	<b>5</b>
<b>2.2.</b> Elaboration des polymères.....	<b>6</b>
<b>2.2.1.</b> polymérisation par addition (polyaddition).....	<b>7</b>
<b>2.2.2.</b> polymérisation par condensation (polycondensation).....	<b>8</b>
<b>2.3.</b> Différentes type des polymères.....	<b>9</b>
<b>2.3.1.</b> Les homopolymères.....	<b>9</b>
<b>2.3.2.</b> Les copolymères.....	<b>9</b>
<b>2.4.</b> Classification des polymères .....	<b>10</b>
<b>2.4.1.</b> les thermoplastiques.....	<b>10</b>
<b>2.4.2.</b> les thermodurcissables.....	<b>11</b>
<b>2.4.3.</b> les élastomers.....	<b>12</b>
<b>2.5.</b> Microstructure des polymères.....	<b>13</b>
<b>2.5.1.</b> les polymères amorphes.....	<b>13</b>
<b>2.5.2.</b> les polymères semi-cristallins.....	<b>13</b>
<b>2.6.</b> Morphologie des cristaux.....	<b>13</b>
<b>2.6.1.</b> les cristallites (structure lamellaire).....	<b>14</b>

---

2.6.2. le sphérolite.....	15
2.6.3. La morphologie fibrillaire.....	16
2.7. propriétés physiques des polymères.....	16
2.7.1. propriétés thermiques.....	16
2.7.2. propriétés mécaniques.....	17
2.7.3. propriétés optiques.....	18
I.3. la transition vitreuse .....	18
I.4. relaxation structurales .....	19
4.1. Relaxation principale.....	20
4.2. Relaxation secondaire.....	21
I.5. Présentation de PVDF.....	22
5.1. Structure moléculaire de PVDF.....	22
5.2. Choix de matériau.....	22
5.3. propriétés de PVDF.....	23
I.6. Différentes phases cristallines.....	23
6.1. phase $\alpha$ ou II.....	23
6.2. phase $\beta$ ou I.....	23
6.3. phase $\gamma$ ou III.....	24
6.4. phase $\delta$ ou II.....	24
6.5. phase $\epsilon$ ou V.....	24
<b>II Matériaux et technique expérimentale</b> .....	<b>25</b>
II.1. préparation des échantillons à partir d'une solution de DMF.....	26
II.2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	27
II.3. Spectrométrie mécanique.....	29
3.1. Dispositif expérimental.....	30
3.2. Partie mécanique.....	31
3.3. Partie électronique.....	32
II.4. Relaxation structurale et mouvement moléculaire dans le PVDF.....	32
<b>III Résultat et discussions</b> .....	<b>36</b>
III.1. Introduction.....	37
III.2. traitements thermogramme mécanique .....	37
2.1. Calorimétrie différentielle à balayage.....	37

2.2. Spectroscopie mécanique.....	39
<b>Conclusion générale</b>	<b>42</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>44</b>

---

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les matériaux ont toujours défini le niveau de développement des civilisations, entre autres les matériaux polymériques qui ont bouleversé beaucoup plus les habitudes des industriels que celle des consommateurs du moment que depuis plusieurs années.

Bien que les polymères naturels, tels que le bois, le cuir, le caoutchouc ou les fibres (laine, lin) soient utilisés par l'homme depuis la nuit des temps, la synthèse et l'utilisation des polymères synthétiques n'ont réellement décollé que dans les années 1930-1950. Parallèlement au développement de nouvelles synthèses de polymères, les dernières décennies ont vu l'explosion de l'utilisation des polymères de synthèse dans de nombreux secteurs (transport, mobilier, électroménager, emballage, médical, bâtiment, béton...). En effet, il devenait possible d'obtenir des matériaux à faible coût, faciles à élaborer et présentant des propriétés fonctionnelles intéressantes. Ces matériaux semblent encore promis à évoluer et à étendre leur domaine d'application. Néanmoins, ces polymères sont menacés par l'augmentation des exigences environnementales (faibles biodégradabilités, difficulté du recyclage...).

Bien que les polymères soient très utilisés, leur comportement mécanique reste encore insuffisamment compris alors que leur mise en œuvre, dans des conditions diverses, demande une connaissance approfondie de leur comportement physique. Les aspects – conception, production, propriétés – sont étroitement liés, en particulier, le lien entre fabrication, paramètres microstructuraux et propriétés doit d'être bien connu afin d'optimiser le matériau par rapport à son utilisation. C'est particulièrement le cas des polymères semi-cristallins qui comprennent à la fois une phase amorphe et une phase cristalline. Néanmoins, la caractérisation de leur structure n'est pas facile en raison de la microstructure multi-échelles complexe des polymères semi-cristallins.



Le poly (éthylène téréphtalate) (PET), poly (fluorure de vinylidène) (PVDF), poly (poly méthacrylate de méthyl) (PMMA) sont des polymères très utilisés dans le quotidien, ce qui fait d'eux des polymères semi-cristallins modèles pour l'étude du comportement thermomécanique et de sa relation avec leur organisation structurale.

Notre travail repose sur le contrôle de l'évolution des propriétés et des grandeurs physiques au cours d'un traitement thermodynamique dans un polymère semi-cristallins, le balayage en température donne naissance à des phénomènes de relaxations structurales accompagnées par des changements importants des propriétés mécaniques et thermodynamiques.

Le choix du poly (fluorure de vinylidène) (PVDF) a été effectué grâce à ses propriétés physiques et chimiques remarquables, le PVDF peut être facilement transformé, il possède d'excellentes propriétés mécaniques, bonne stabilité thermique. Mais après la découverte des propriétés piézo-électriques et piéro-électrique [1] a retenu l'attention de nombreux chercheurs, et le PVDF a devenu parmi les meilleurs matériaux candidats pour des importantes applications industriels et scientifiques. Il se cristallise au moins sous cinq phases cristallines: (I ou  $\beta$ , II ou  $\alpha$ , III ou  $\gamma$ , II<sub>p</sub> ou  $\delta$  et V ou  $\epsilon$ ) ce qui implique une microstructure complexe.

Ces propriétés fournissent un large éventail pour les scientifiques ainsi que beaucoup d'applications technologique (revêtements, bâtiments, dispositifs de transducteurs, mémoires ferroélectriques ... etc), récemment, le PVDF a également trouvé de nombreuses applications dans le domaine biomédical.

Des phénomènes de relaxations structurales ont été observés dans le PVDF au cours de balayage en température accompagnées par les variations remarquables des propriétés mécaniques et thermodynamiques. L'évolution des grandeurs physiques ont été contrôlé par des techniques expérimentales sur des couches minces de PVDF obtenu par voie humide à partir d'une solution de DMF. On a appliqué une action d'étirement sur une des échantillons dans le but d'apprendre de mécanisme d'influence des contraintes mécaniques sur le phénomène de relaxation structurale.

La technique de la spectrométrie mécanique (MS) à basse fréquence est particulièrement adaptée à cet objectif car le domaine des basses fréquences permet entre autre un bon découplage entre les différents phénomènes de relaxation observés.

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) nous a permis de contrôler les changements des grandeurs thermodynamique et les variations microstructurales dans le PVDF.

Le chapitre I débute par une étude bibliographique qui contient des généralités sur les polymères et en particulier le PVDF (structure, morphologie, ces propriétés physiques et sa cristallisation ainsi que des concepts théoriques sur le phénomène de la relaxation structurale et les mouvements moléculaires).

Les techniques expérimentales exploitées ainsi que les différentes étapes de préparation des échantillons forment le deuxième chapitre.

Enfin le chapitre III regroupe les résultats, les interprétations et les arguments, qui commence par une analyse calorimétrique (DSC) et par analyse dynamique (MS).

---

---

# CHAPITRE I

---

## ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

## I.1. Aperçu sur les matériaux

La matière est la base de construction de tous les objets depuis l'existence. C'est un ensemble des atomes ou molécules liés entre eux par des liaisons chimiques différentes. La structure électronique atomique et le type des liaisons chimiques, Sont l'origine de toutes propriétés physicochimiques de la matière.

Le terme matériau désigne l'état solide ou condensée de la matière il peut être composé d'un seul type d'atome (les éléments du tableau périodique) comme: Al, Zn, Cu, Fe; ou de deux types d'élément (composé binaire) comme: ZnO, NaCl, TiO; ou de trois types d'éléments (Composé ternaire) comme: ZnSnO, CdFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>....

Les positions spatiales des motifs (atomes ou molécules) dans le matériau présentent la structure de ce dernier. Si ces positions forment des structures symétriques à courte et longue distance qui se répète on déplaçant dans l'espace avec une période déterminée, on dit que le matériau est cristallin. Si les motifs sont disposés sur des sites qui peuvent former une structure symétrique à courte distance mais à longue distance elle disparue, le matériau dans ce cas est amorphe.

Le besoin industriels et technologiques des matériaux à propriétés particulières, disponible et moins chères, orientée les investigations des chercheurs vers les matériaux amorphes, en particulier les polymères, ceux à propriétés fonctionnelles comme la ferroélectricité ou la piézoélectricité, conductivité électrique, ainsi que les polymères à cristaux liquides et bioactifs. [1]

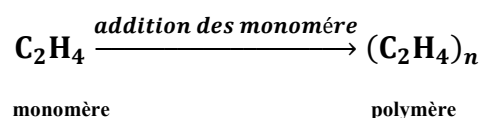
Pour les raisons précédentes on va faire un aperçu sur une catégorie des matériaux amorphes qui est les matériaux polymères:

## I.2. Matériaux polymères

### 2.1. Définition

Le mot «Polymère» vient du grec « pollués » plusieurs, et « meros » parties ou unités. En effet, un matériau macromoléculaire (organique ou inorganique), ou polymère est constitué de l'enchaînement répété d'un même motif(le monomère) -ex.: (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>n</sub> [et 10<sup>3</sup><n<10<sup>6</sup>]- reliés les uns aux autres par des liaisons covalentes.

#### Exemple



Si les monomères sont :

- Identiques, le polymère est appelé homopolymère. C'est le cas de nombreux polymères synthétiques comme le polychlorure de vinyle (PVC), le polystyrène (PS) ou encore le polyméthacrylate de méthyle (PMMA).
- De natures différentes, on obtient des copolymères, comme par exemple : L'acrylonitrile butadiène styrène. [2]

L'enchaînement des monomères peut se faire de façon linéaire (polymères linéaires), et présenter des ramifications aléatoires (polymères branches) ou systématiques et régulières (dendrimères). [3]

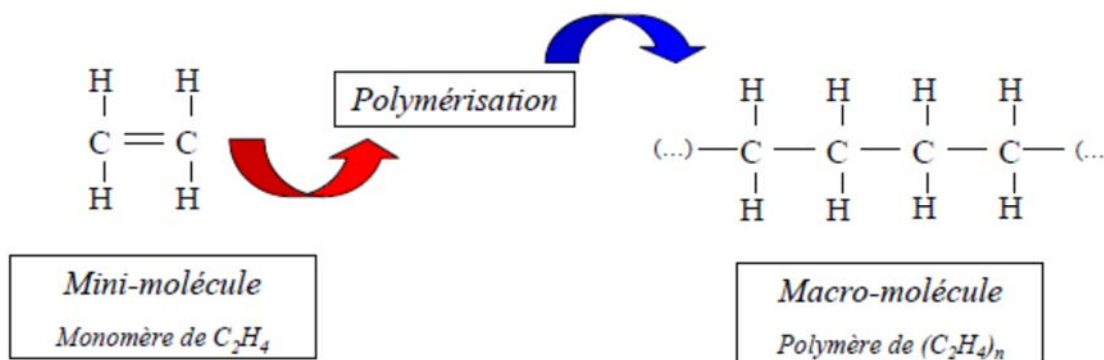
Les polymères peuvent être d'origines diverses :

- Naturelle (bactérienne, végétale ou animale, ex.: polysaccharides, ADN).
- Artificielle (polymères naturels ayant subi une modification chimique ex: méthylcellulose).
- Synthétique (ex.: polystyrène, polyisoprène) obtenus par une réaction de polymérisation.

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. [2]

## 2.2. Elaboration des polymères

À partir de molécules de faible masse moléculaire (monomères), réaction formant des composés de masse moléculaire élevée (polymères = macromolécules), On distingue deux grandes catégories de réactions chimiques permettant la préparation des polymères [4] :



**Figure I.1:** schéma de polymérisation exemple de polyéthylène. [4]

### 2.2.1. Polymérisation par addition (polyaddition)

Les différents types de réactions de polymérisation en chaîne sont la polymérisation radicalaire, la polymérisation ionique et la polymérisation coordinative ou par coordination. Chacune de ces réactions se déroule en trois étapes: amorçage, propagation ou croissance, et terminaison. La première étape du processus, c'est-à-dire la réaction d'amorçage, correspond à la transformation d'un monomère en un centre actif. Le centre actif, beaucoup plus réactif que le monomère, assure la croissance rapide de la chaîne moléculaire par addition successive de molécules monomères.

L'étape de terminaison peut consister en la combinaison entre elles de deux chaînes en croissance (polymérisation radicalaire) ou résulter de l'agent de terminaison ou de transfert; leur fonction est de saturer les groupements terminaux réactifs (centres réactifs) des macromolécules en croissance et de contrôler leur longueur. Plus le nombre de molécules d'amorceur est grand, plus les réactions d'amorçage sont nombreuses [3].

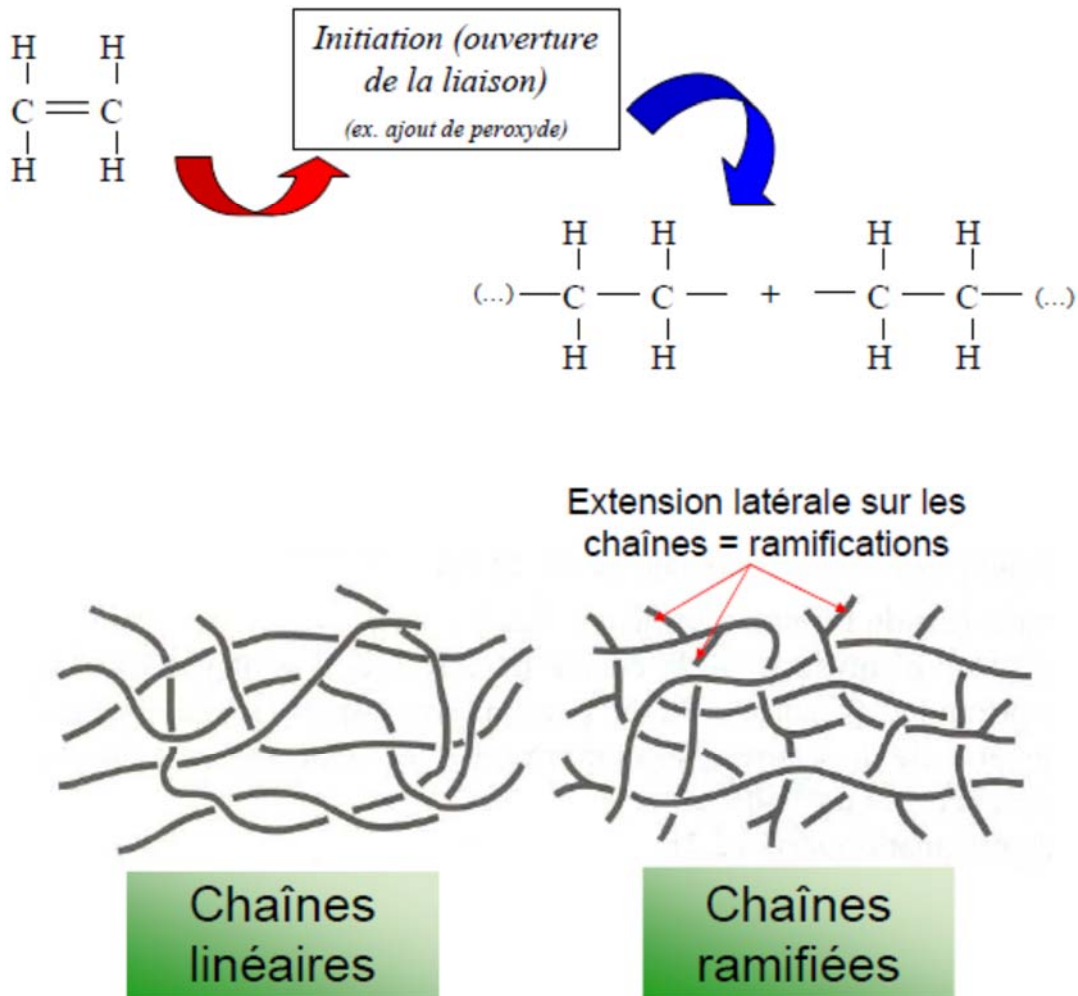


Figure I.2: schéma de polymérisation par addition [4]

## 2.2.2. Polymérisation par condensation (polycondensation)

Les réactions de polycondensation sont des réactions par étapes: la macromolécule est construite par réactions successives entre les groupements terminaux de molécules monomères. Des oligomères, c'est-à-dire des molécules constituées d'un petit nombre seulement d'unités monomères, sont tout d'abord obtenus. La poursuite du processus jusqu'à l'obtention d'un polymère peut avoir lieu par ajouts progressifs d'autres molécules monomères ou par réaction entre oligomères.

Une des particularités de la polycondensation est l'élimination, au cours de la réaction, d'un tiers du constituant.

La polycondensation est également caractérisée par le fait que la réaction est endothermique, par contre la réaction de polyaddition est exothermique et similaire à la réaction de polycondensation, sans pour autant que des substances de faible masse molaire soient éliminées [3].

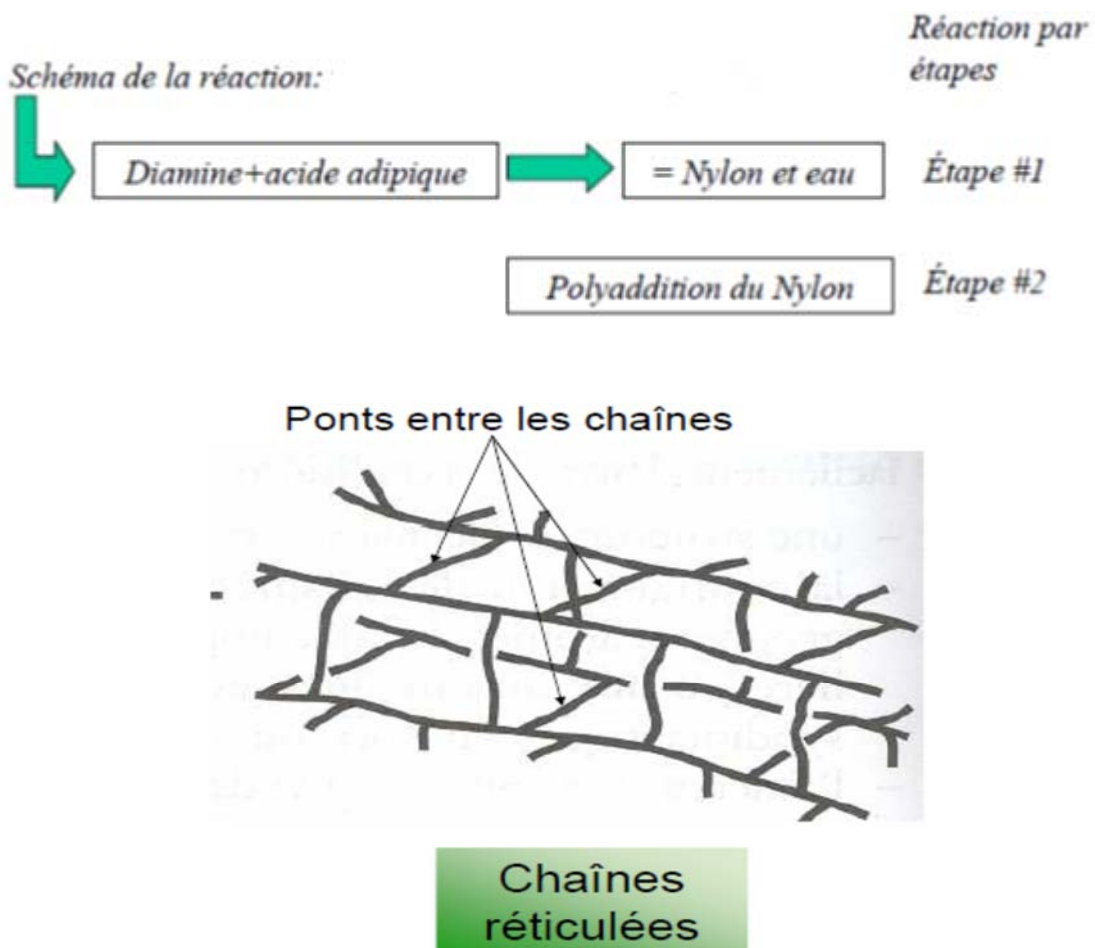
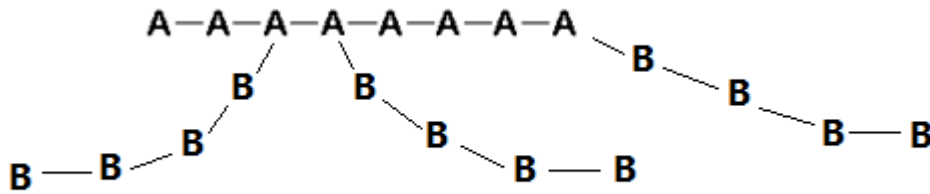


Figure I.3: schéma de polymérisation par condensation [4]







Les polymères, qu'ils soient homo ou copolymères, peuvent être réticulés. Un polymère réticulé est un polymère dont certaines de ses chaînes sont reliées entre elles par des ponts chimiques covalents. La plupart des polymères doivent être réticulés avant leur utilisation. En effet, un polymère est un liquide et pour le maintenir en place, il faut le réticuler [5].

## 2.4. Classification des polymères

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

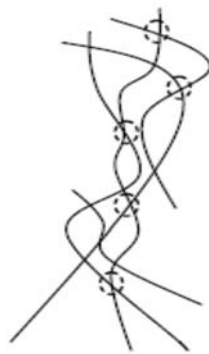
### 2.4.1. Les thermoplastiques

Les thermoplastiques, qui sont des composés formés par addition et fondent lorsqu'on les chauffe. Ce sont des matières transformables à l'état fondu. Dans la plupart des procédés de fabrication, les thermoplastiques sont chauffés, puis formés par moulage, injection, extrusion ou thermoformage, avant d'être refroidis afin que le produit fini conserve sa forme. La structure des chaînes des thermoplastiques est presque linéaire (moins de réticulation, **Figure I.4**). On trouve aujourd'hui de nombreux types de thermoplastiques offrant une vaste gamme de propriétés intéressantes. On peut les rendre aussi souples que le caoutchouc, aussi rigides que le métal et le béton, ou aussi transparents que le verre, pour un usage dans de nombreux produits de tuyauterie et autres composants.

Certains d'entre eux peuvent supporter des températures atteignant 315 °C. D'autres conservent leurs propriétés jusqu'à -73 °C. Ils ne s'oxydent pas, ont une haute résistance à la corrosion et sont d'excellents isolants thermiques et électriques. De par leur légèreté, leur haute résistance mécanique et leur résistance aux effets de l'environnement, les thermoplastiques constituent un matériau idéal pour de très nombreuses applications. Dans cette catégorie de polymères, on distingue entre autres le polyéthylène basse et haute densité (PE), le polystyrène (PS), le polychlorure de vinyle (PVC), le polypropylène (PP), le poly méthacrylate de méthyle (PMMA), le Polyamide (PA), le polycarbonate (PC), les polyesters saturés [6].

Les variétés les plus couramment utilisés sont :

- Le poly fluorure de vinylidène: PVDF
- Le polycarbonate: PC (verre organique)
- Les polyfines: PE, PP
- Les polyamides: PA (Nylon) [2]



Thermoplastiques

**Figure I.4 :** Structure des chaînes d'un polymère thermoplastique [6]

### 2.4.2. Les thermodurcissables

Les matières thermodurcissables durcissent sous l'action de la chaleur ou par ajout d'un additif et sont les produits dont la transformation conduit, par une réaction chimique, à des composés macromoléculaires tridimensionnels qui sont des matières thermo- durcies ou thermo- rigides.

Dans le cas des thermodurcissables, les chaînes de départ sont beaucoup plus courtes et plus réactives. Ces chaînes courtes vont se lier ensemble chimiquement (réaction chimique). Ceci est déjà une grande différence avec les thermoplastiques où il n'y a pas de réaction chimique.

Cette réaction chimique (appelée réticulation ou cuisson) conduit à des liens chimiques rigides et met en jeu toutes les molécules présentes pour former un réseau tridimensionnel.

Le polymère se rigidifie dès la première transformation jusqu'à se dégrade si la température continue d'augmenter sans ramollir.

Dans cette catégorie on trouve 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...)
- Les silicones. [2]



**Thermodurcissables**

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

### 2.4.3. Les élastomères

Qualifient les polymères qui sont déformables de manière réversible. Ils sont obtenus à partir de polymères linéaires caractérisés par des liaisons extrêmement faibles.

Ces polymères 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 (poly isoprène NR)
- Le poly isoprène de synthèse (isoprène stéréo régulier)
- Le polychloroprène (neoprene). [2]



**Elastomères**

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

## 2.5. Microstructure des polymères

À l'échelle microscopique, les chaînes macromoléculaires peuvent exister sous deux formes:

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

### 2.5.1. Les polymères amorphes

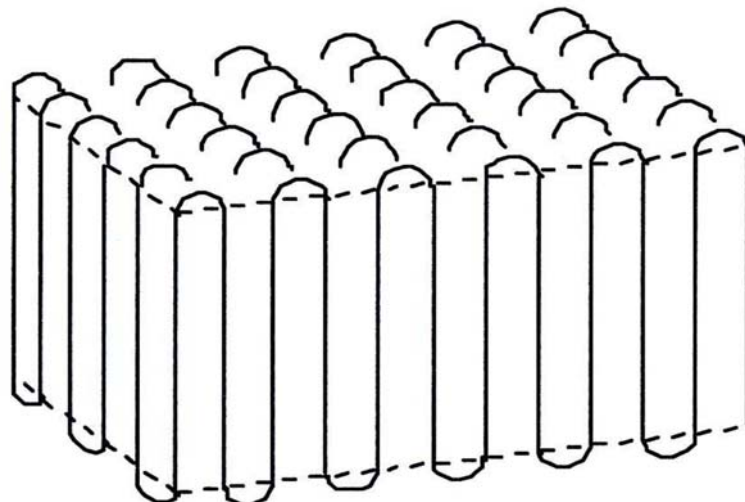
Ils sont transparents. En dessous de leur température de transition vitreuse (ramollissement) ils sont à l'état vitreux et l'on parle de verres organiques. Ils sont généralement peu résistants à la rupture. L'adjonction de particules d'élastomère permet de les rendre plus ductiles. Les chaînes macromoléculaires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

### 2.5.2. Les polymères semi-cristallins

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

## 2.6. Morphologies des cristaux

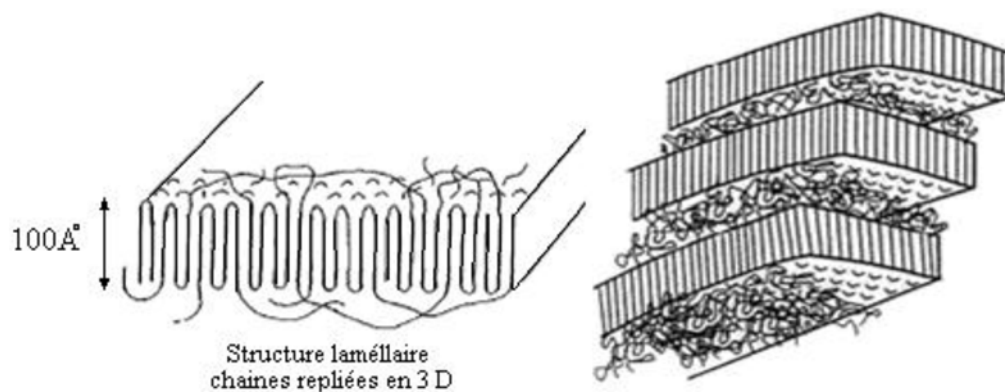
Les polymères naturels ont une morphologie fibreuse, dans laquelle les cristaux élémentaires sont des micro fibrilles de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètre, les chaînes macromoléculaires étant étendues dans l'axe de la fibrille. Au contraire, dans les polymères synthétiques les morphologies 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 [3]. **Figure I.7**



**Figure I.7:** modèle de repliement des chaînes dans un monocristal [3]

### 2.6.1. Les cristallites (structure lamellaire)

Les cristallites ont une dimension moyenne de l'ordre de 1000 nm, ce qui est inférieure à la longueur d'une macromolécule (10000 à 1000000 nm) [3]. Le point fondamental découvert expérimentalement, est la tendance des polymères à cristalliser statiquement sous forme de lamelles **Figure I.8**, dans lesquelles les chaînes polymériques sont essentiellement repliées sur elles-mêmes. Dans une cristallite (lamelle), les chaînes macromoléculaires linéaires non ramifiées sont repliées en accordéon, les parties rectilignes des repliements s'ajustent les unes contre les autres en empilement réguliers, c'est la définition même d'un cristal. L'interprétation de ce phénomène, repose sur un raisonnement de cinétique. La forme cristalline la plus stable thermodynamiquement est celle dans laquelle des chaînes sont étendues, mais la cinétique favorise le repliement. Cependant ces cristaux ne sont pas parfaits, ils souffrent de défauts aux règles, par exemple les chaînes ne sont pas parfaitement alignées et parallèles ou bien pas vraiment calées les unes contre les autres; il s'ensuit que ces lamelles ne se développent qu'à des tailles très limitées. Ce type de matériaux est constitué de lamelles enrobées par la phase amorphe, ils sont dits semi cristallins. [7]



**Figure I.8:** Structure schématique des lamelles [7]

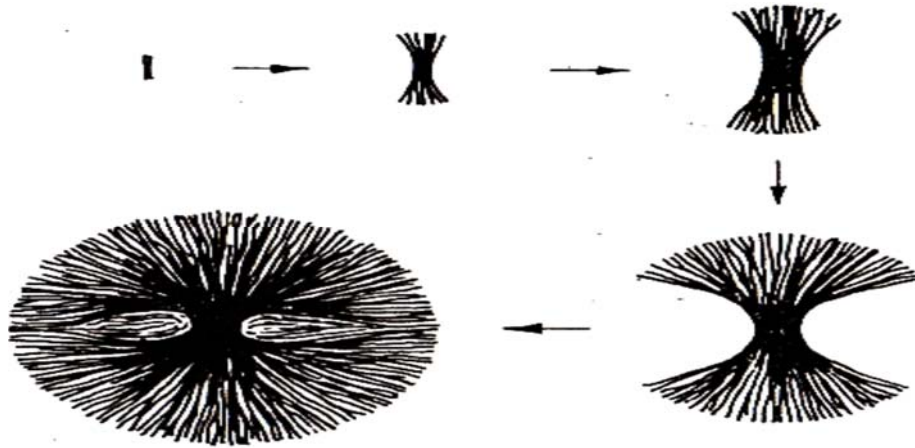
### 2.6.2. Le sphérolite

Au cours de la cristallisation depuis l'état fondu, les cristallites s'assemblent en superstructures: les sphérolites. Ils sont de forme plus ou moins sphérique et sont constitués de lamelles cristallines orientées radialement et séparées par des phases amorphes.

Les différents stades de croissance d'un sphérolite sont : **Figure I.9**

- nucléation d'un germe constitué d'un empilement de cristallites, appelé axialité.

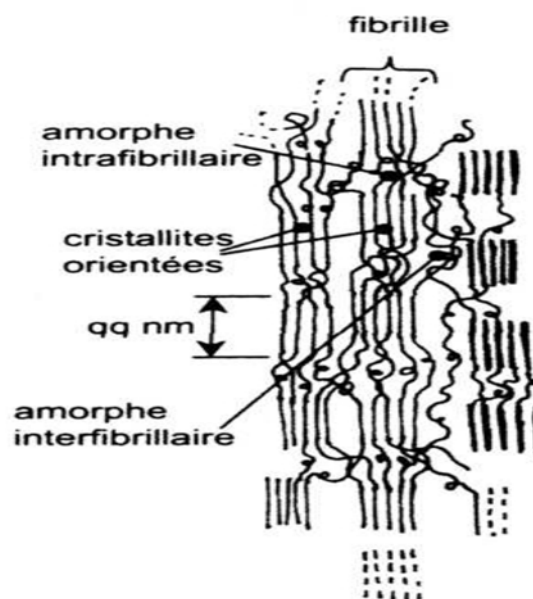
- l'axialité se « referme » sur lui-même au fur et à mesure de la croissance pour prendre une symétrie sphérique.
- la création de nouvelles lamelles ainsi que leur croissance finissent par former une sphère de cristallites disposées radialement. [8]



**Figure I.9** Schéma de la croissance d'un sphérolite à deux « lobes » à partir d'un axialité. [8]

### 2.6.3. La morphologie fibrillaire

Dès le début des années 1950, des auteurs proposèrent une description de la structure des fibres ultra-étirées qui constituaient les premières applications industrielles des polymères de synthèse. Dans cette structure, les chaînes ont quasiment toutes la même orientation **Figure I.10**. Il y a peu de repliements de chaînes dans les cristallites de la morphologie fibrillaire. Cependant, il existe des zones amorphes *inter* et *intra*-fibrillaires peu orientées. [8]



**Figure I.10** Représentation schématique de la structure fibrillaire. [8]

## 2.7. Propriétés physiques des polymères

Les propriétés des matériaux polymères sont beaucoup plus sensibles que celles des métaux aux influences extérieures telles que la température, la dureté, l'intensité de la contrainte appliquée, les radiations UV et les agents chimiques.

Les caractéristiques de résistance peuvent différer seulement d'un ordre de grandeur. Hormis les paramètres spécifiques ou matériaux (masse molaire, taux de ramification, mobilité des chaînes, taux de réticulation,.....), et les conditions extérieures (humidité, agents chimiques, température, vitesse de sollicitation, type et intensité des contraintes appliquées) [9].

### 2.7.1. Propriétés thermiques

La température de transition vitreuse " $T_g$ " et la température de fusion " $T_f$ " sont les deux températures fondamentales nécessaires dans l'étude des matériaux polymères.

La température de transition vitreuse est partiellement importante pour les polymères amorphes, notamment les thermoplastiques amorphes, pour lesquels, il n'existe aucune force de cohésion importante autre que l'enchevêtrement.

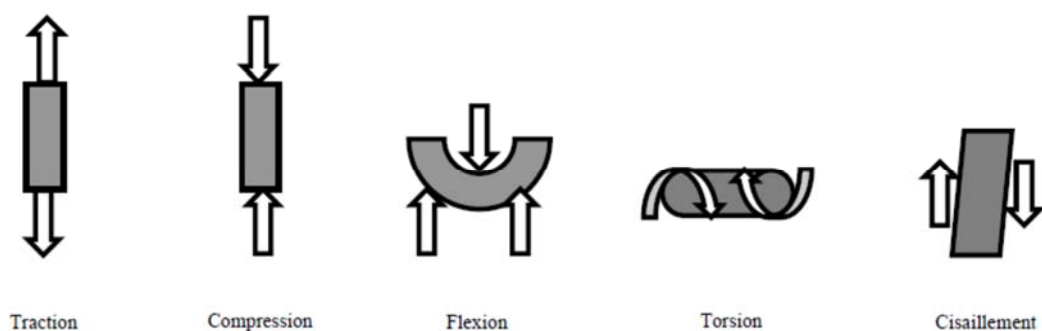
Les températures caractéristiques d'un seul et même matériau peuvent alors être classées de la façon suivante :

**Température de transition vitreuse < Température de cristallisation < Température de fusion < Température de décomposition thermique.**

Selon la température à laquelle il est soumis, un matériau polymère peut présenter des comportements mécaniques différents. Ceci peut se produire pour les thermoplastiques semi cristallins dans un domaine même étroit de la température [9].

### 2.7.2. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques décrivent le comportement des matériaux soumis à des sollicitations mécaniques telles que des pressions, des étirements, des torsions, des frottements, des cisaillements, des chocs ou sous l'effet de la pesanteur **Figure I.11**. Elles dépendent fortement du type de contrainte appliquée.



**Figure I.11** : Différentes sollicitations mécaniques. [6]

C'est la structure du réseau résultant de l'enchevêtrement des chaînes qui confère aux polymères leurs propriétés mécaniques les plus importantes, à savoir l'élasticité caoutchoutique et le comportement viscoélastique à l'état fondu d'une part, et un Comportement à la fois vitreux et ductile à l'état solide d'autre part. [6]

### 2.7.3. Propriétés optiques

Les propriétés optiques d'un polymère sont déterminées par sa structure chimique. En effet, un polymère semi-cristallin dont les cristallites ont au moins une dimension voisine de celle de la longueur d'onde de la lumière qui va la diffuser, le matériau sera alors opaque ou translucide. Par contre, un polymère amorphe, isotrope à la lumière visible, est en général transparent. L'ajout de renforts ou d'additifs conduit bien souvent à une réduction de la transmission de la lumière. [6]

### I.3. La transition vitreuse

La transition vitreuse correspond au passage d'un état rigide à un état caoutchoutique où des portions de la chaîne polymère peuvent se mouvoir. Cette transition correspond à la zone de températures entre le domaine vitreux et le domaine caoutchoutique. Cette zone permet de définir une température caractéristique de la transition dite température de transition vitreuse ( $T_g$ ). On définit  $T_g$  par convention comme la température à laquelle le polymère, après refroidissement, retrouve son équilibre thermodynamique au bout de 1000 seconds.

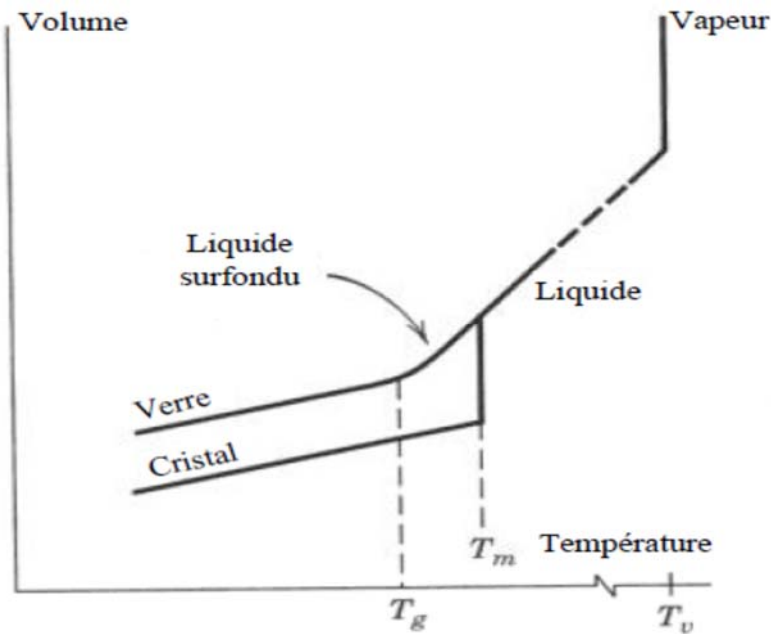
En pratique, un polymère qui a dépassé la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) est plus malléable, moins cassant.

Du point de vue thermodynamique, la **transition vitreuse** ressemble à une transition thermodynamique de 2<sup>ème</sup> ordre bien qu'elle n'occasionne pas de changement brusque de l'enthalpie. Elle n'a lieu que dans la phase amorphe, elle est donc relativement peu visible dans les polymères fortement cristallins.

Le comportement de la transition vitreuse correspond à un changement de la pente de la variation du volume spécifique en fonction de la température, c'est-à-dire à une discontinuité de sa dérivée première. Ce comportement est attribué à un pseudo transition de second ordre.

Cependant, la valeur de  $T_g$  dépend de la vitesse de refroidissement du matériau lors du passage de l'état liquide surfondu à l'état solide vitreux, dans lequel le matériau paraît figé à l'échelle des temps d'observation. Le matériau est alors hors équilibre du point de vue thermodynamique. Ce constat amène à penser que la transition vitreuse ne peut être une simple transition thermodynamique du 2<sup>ème</sup> ordre, bien qu'elle présente certaines caractéristiques. [10]





**Figure I.12:** variation de volume au cours de la transition vitreuse dans un polymère.[11]

#### I.4. Relaxations structurales

Les matériaux polymères se trouvent dans un état hors d'équilibre pour toute température inférieure à la température de transition vitreuse cependant la mobilité moléculaire n'est pas alors strictement nulle, il faut donc s'attendre à un retour à l'équilibre métastable du liquide surfondu dans le domaine vitreux.

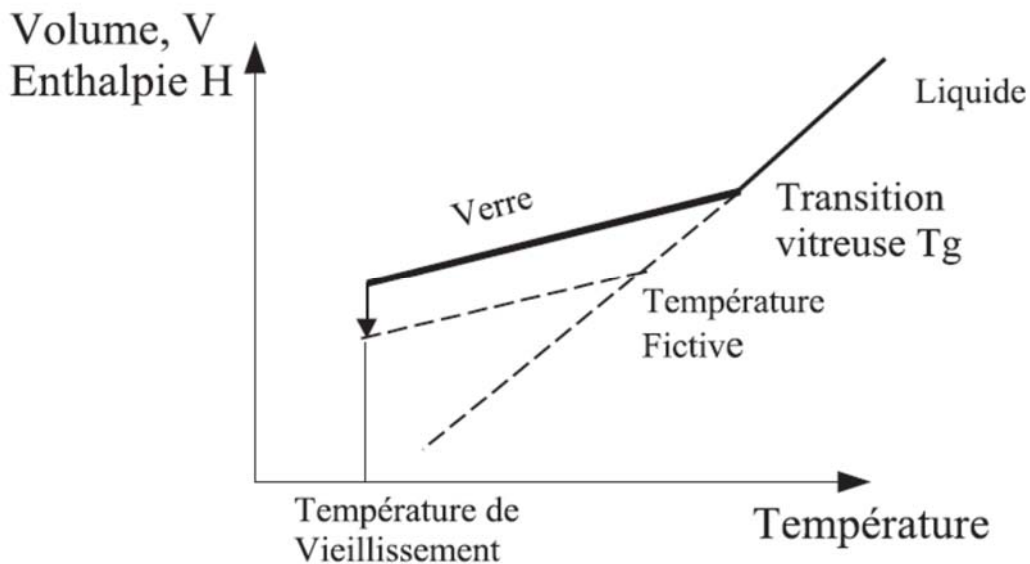
Ce phénomène appelé **relaxation structurale**, il a une influence sur les propriétés physiques du polymère. [2]

Lorsque la plupart des polymères liquides sont refroidis, leur densité augmente. En dessous de  $T_g$ , la relaxation structurale se produit très lentement, en raison de la mobilité réduite, et donne lieu à un phénomène de vieillissement physique, qui est associé à un changement dans les propriétés physiques, incluant leur comportement mécanique et diffusiel. Ces changements ont d'importantes conséquences sur le plan pratique, pour la stabilité des matériaux vitreux, et ont été intensivement étudiés, particulièrement pour les polymères synthétiques.

La relaxation structurale peut être testée par des mesures de changement d'enthalpie ou de volume. Sur un plan thermodynamique cependant,  $T_g$  devrait être défini comme la température de la première perte de l'équilibre, c'est à dire comme la température qui voit apparaître l'indépendance de l'une de ses variables internes de microstructure vis à vis des sollicitations extérieures imposées.

La **Figure I.13** montre un schéma de la dépendance du volume  $V$ , et de l'enthalpie  $H$  en fonction de la température. Si on refroidit le matériau d'une façon rapide, le volume  $V$  ou bien

l'enthalpie  $H$  quitte la ligne d'équilibre. Pendant le chauffage, l'état microstructural du matériau évolue progressivement, avec le temps, vers l'équilibre. Cette relaxation est en partie dépendante de la température et en partie du temps. On est amené à définir la température fictive  $T_f$ , comme la température à laquelle une structure vitreuse serait à l'équilibre. Les fondements physiques à l'échelle microscopique de cette notion sont encore discutés. [12]



**Figure I.13:** Schéma de la dépendance du volume  $V$ , et de l'enthalpie  $H$  en fonction de la température. [12]

Dans notre étude, nous nous intéressons au processus de relaxation proche de la transition vitreuse. Ce processus de relaxation principale, le plus lent, qui serait associé à des mouvements coopératifs à longue distance. D'autres processus de relaxation qualifiés de secondaires, interviennent à des temps plus courts.

#### 4.1. Relaxation Principale

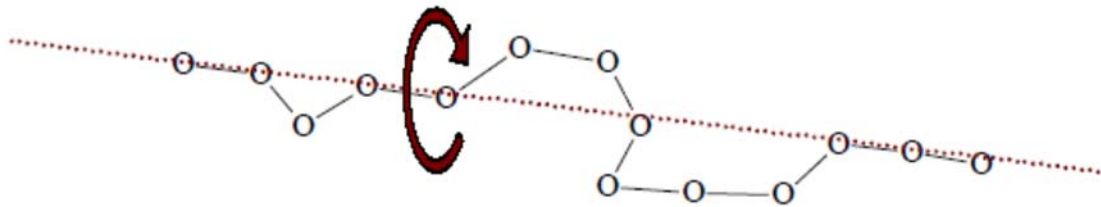
La relaxation principale est liée à la transition vitreuse. Elle concerne donc des mouvements généralisés et à longue distance de la chaîne polymère. De plus, la variation des propriétés mécaniques au passage de cette relaxation principale est très importante.

#### 4.2. Relaxation secondaire

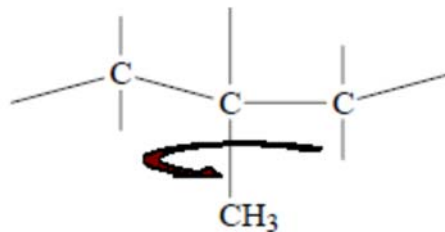
Plusieurs auteurs attribuent la relaxation secondaire à des mouvements des groupes latéraux mais cette explication n'est pas absolument convaincante du fait que des matériaux qui ne possèdent pas de tels groupes montrent une relaxation secondaire [12].

Pour schématiser, on invoque en général 3 types de mouvements :

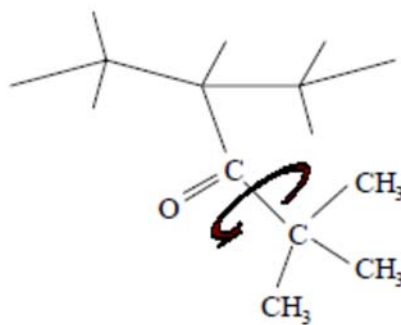
Des mouvements de type manivelle de la chaîne principale qui entraînent une modification des conformations de la partie de chaîne considérée (**Type A**). [1]



Le mouvement des groupes latéraux dans leur ensemble (**Type B**). [1]



Des mouvements à l'intérieur des groupes latéraux (**Type C**). [1]



Ces relaxations secondaires peuvent être plus complexes, et faire intervenir à la fois des mouvements intrachaînes (A et B) et des mouvements interchaînes. [1]

## I.5. Présentation de PVDF

Le poly fluorure de vinylidène souvent noté PVDF est un polymère fluoré thermoplastique semi cristallin, connu depuis 1969 qui a fait l'objet de très nombreuses études au cours des dernières années. son nom anglais est «poly vinylidène fluoride», il est commercialisé sous les noms de «kynar», «floraflon» et «solef». [13]

Le PVDF de formule chimique  $[-CH_2-CF_2-]_n$  est un polymère de synthèse obtenu par polymérisation radicalaire du monomère fluorure de vinylidène (VDF)  $CH_2=CF_2$ . [14]

La température de transition vitreuse ( $T_g$ ) du PVDF est comprise entre  $-30^{\circ}C$  et  $-40^{\circ}C$ , sa température de fusion ( $T_f$ ) varie de  $160^{\circ}C$  à  $177^{\circ}C$  selon la valeur de taux de cristallinité ( $X_c$ ) qui dépend de la méthode de synthèse et de sa masse molaire et ainsi les conditions de mise en œuvre et les traitements thermo et électromécaniques appliqués. Le PVDF se cristallise sous

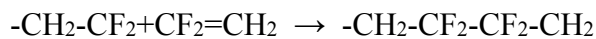
plusieurs phases cristallines qui sont:  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  et  $\epsilon$  les phases  $\alpha, \beta$  et  $\gamma$  sont les plus souvent rencontrées.[15]

### 5.1. Structure moléculaire de PVDF

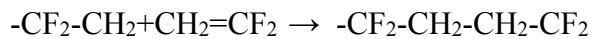
Le PVDF est généralement obtenu à partir de la polymérisation radicalaire de 1 difluoroéthylène, cette polymérisation peut être réalisée en deux procédés: émulsion ou suspension.[16]

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

- Tête-tête(tt):



- Queue-queue(qq):



### 5.2. Choix de matériau

Le PVDF est 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  $\alpha$ , le comportement en solution, les paramètres thermodynamique comme : la température de fusion ( $T_f$ ) et la conductivité thermique ( $\sigma_{th}$ ). [1]

### 5.3. Propriété de PVDF

Les performances ne cessent de retenir l'attention de nombreux chercheurs, ceci principalement à cause de ses propriétés, piézo-électriques découvertes par KAWAI en 1969 [17] et pyroélectriques par Bergman en 1973. [18]

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]

## I.6. Différentes phases cristallines

### 6.1. Phase $\alpha$ ou II

Le PVDF se cristallise dans la plupart des cas directement sous la phase II à partir de l'état fondu. Cette phase est la plus décrite dans le cas du PVDF. Elle a été mise en évidence pour la première fois par GAL'PERRIN et al. en 1965. [19]

La phase II possède une conformation TGTG' dont les chaînes moléculaires présentent une légère déflexion [20] atténuante ainsi l'empêchement stérique entre les atomes de fluor. Les éléments de chaînes de forme II, pris séparément, présentent une polarité créée par les groupements  $\text{CF}_2$ , mais l'empilement successif des molécules ayant cette conformation rend la structure apolaire.

Les paramètres actuels de la phase II sont :  $a = 0.496 \text{ nm}$ ,  $b = 0.964 \text{ nm}$ ,  $c = 0.462 \text{ nm}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . [1]

### 6.2. Phase $\beta$ ou I

De point de vue technologique la phase  $\beta$  est la plus importante, elle suscite plus d'intérêt que les autres phases cristallines du PVDF, ceci en raison de ses propriétés piézo-électriques et pyéro-électriques. Elle est mise en évidence par Lando et al. [21]

La maille élémentaire de la phase  $\beta$ -PVDF a été déterminée en 1965 Par Gal'perin et al. [22] Elle contient deux chaînes de conformation Trans-tous dans une symétrie orthorhombique avec les constantes de réseau suivantes :  $a = 0.845 \text{ nm}$ ,  $b = 0.488 \text{ nm}$ ,  $c = 0.255 \text{ nm}$  et un groupe d'espace  $\text{Cm}2\text{m}$ . [1]

### 6.3. Phase $\gamma$ ou III

La phase  $\gamma$  a été découverte par plusieurs chercheurs et dans différents échantillons, par Natta et al. sur des échantillons étirés [23], Cortill et Zerbi dans des films cristallisés à partir du solution dans le dimethylsulfoxyde, [24] Gal'perin pendant la cristallisation du solution dans le DMF, [25] Doll et Lando pendant la cristallisation à haute pression, [26] Lovinger et Keith pendant la cristallisation du PVDF fondu à haute température. [27]

La maille actuelle de la phase III a été déterminée par Takahashi et al. [28] utilisant la diffraction des rayons X et par Lovinger [29] d'après les études de diffraction électronique :

( $a = 0.996 \text{ nm}$ ,  $b = 0.958 \text{ nm}$ ,  $c = 0.923 \text{ nm}$ ,  $\beta = 92.9^\circ$  avec un groupe d'espace  $\text{Cc}$ ). [1]

### 6.4. Phase $\delta$ ou II<sub>p</sub>

L'application d'un champ électrique intense (1 à 2 MV/cm) sous la forme II-PVDF, inverse les moments dipolaires des chaînes alternées. Ce qui introduit une nouvelle forme cristalline appelée la phase  $\delta$  ou II<sub>p</sub>, cette dernière est donc la version polaire de la forme II.

Les constantes structurales de la phase II<sub>p</sub> comme suit :  $a=4.96\text{Å}$ ,  $b = 9.64 \text{ Å}$ ,  $c = 4.62 \text{ Å}$ .  
et groupe d'espace P2<sub>1</sub>. [1]

### 6.5. Phase $\epsilon$ ou V

Proposée par Lovinger, [30] qui l'a observée après avoir effectué un recuit à des températures très élevées (170 °C) sur un film en phase III.

La maille cristalline de cette phase est la même que celle de la phase cristalline III, sauf que les chaînes sont antiparallèles. En fait, c'est la phase III non polaire.

D'autres structures cristallines comme  $\alpha'$  et  $\gamma'$  ont été proposées mais peu étudiées. Elles sont obtenues dans des conditions spéciales. [1]

---

# **CHAPITRE II**

---

## **MATERIAU ET TECHNIQUE EXPERIMENTALE**

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

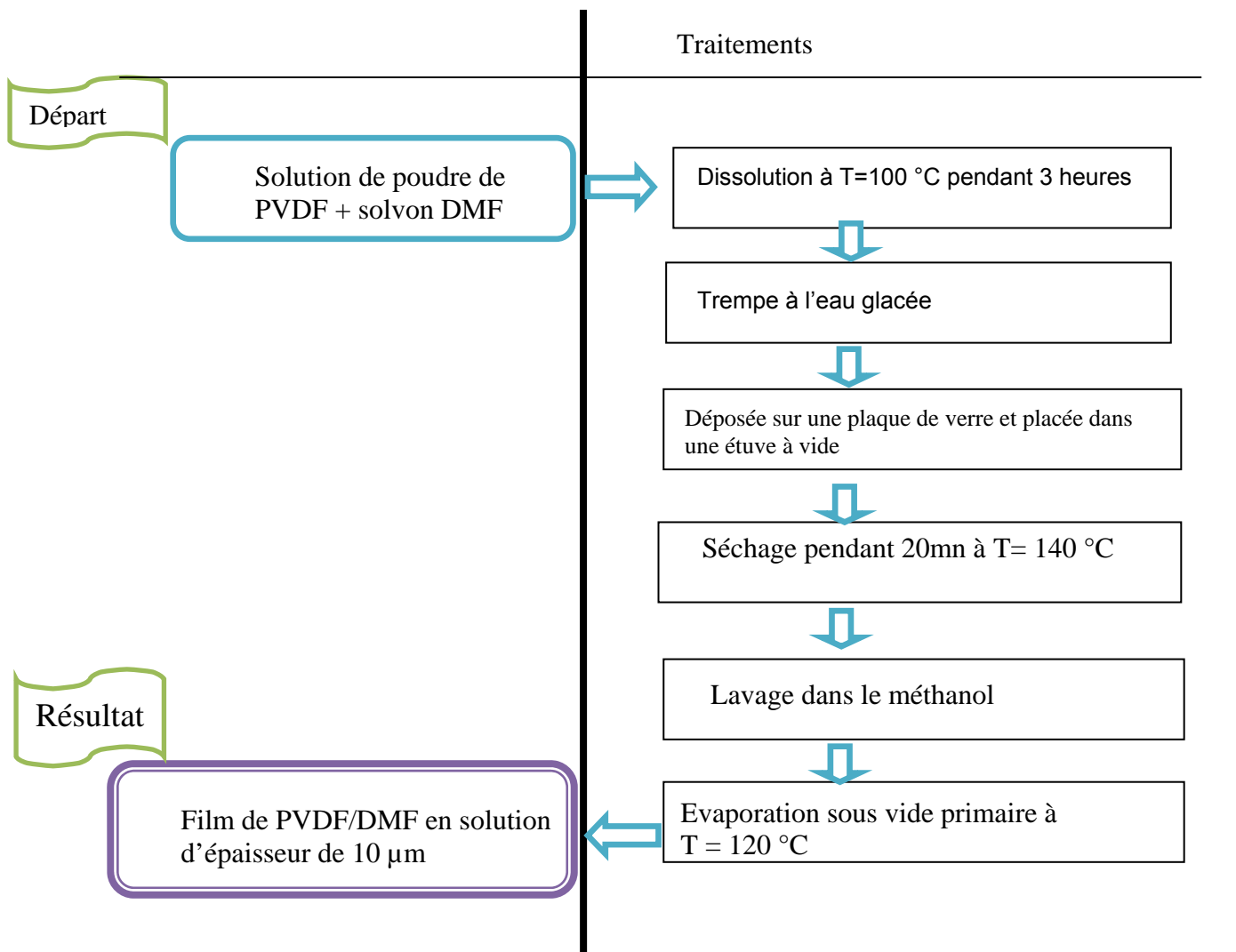
Les solutions à été réalisé dans labo, une dissolution à chaud, vers 100 °C, et sous agitation pendant deux à trois heures. Puisqu'au-dessous de 100 °C en obtient une dissolution partielle par contre an dessus de 100 °C, le polymère n'est pas entièrement dissous, par contre un début de dégradation, est observé au- delà de 100C.

Les solutions sont préparées en utilisant le DMF avec une concentration (10 g/cm<sup>3</sup>). 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 micro-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 solvation.

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 et 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 qui est un non-solvant pour le polymère, ce qui permet d'extraire le sulfure de carbone restant dans les films. Avant de les évaporer sous vide primaire à 120 °C.

Les films obtenus ont une épaisseur de 10 µm.





**Figure II.1:** Organigramme de préparation d'échantillon.

## II.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.

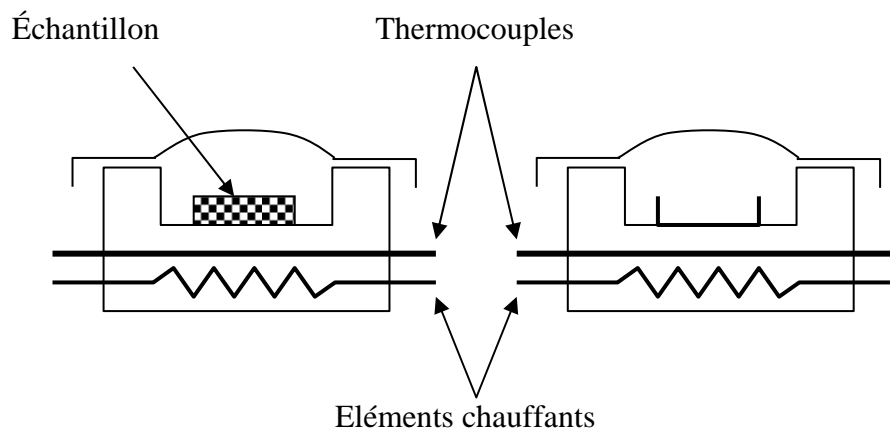
Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un système de thermo analyse (DSC 7 PERKIN ELMER) **Figure II-2:** composé de :

- 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

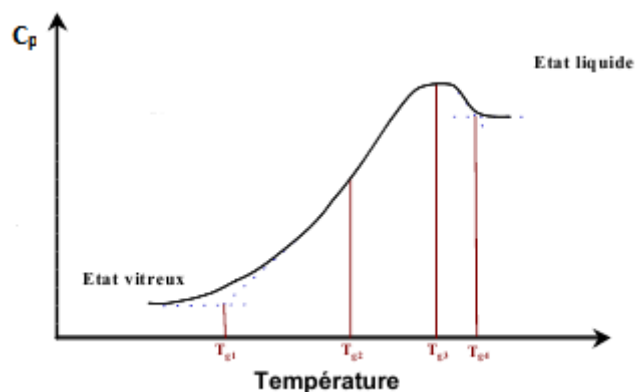
- Le système est initialement étalonné en température et en puissance calorifique à l'aide d'échantillons d'Indium et de Zinc de grande pureté. La ligne de base est déterminée avec la capsule sans échantillon à la même vitesse de chauffe que pour les échantillons analysés.

La mesure est faite directement en unité de puissance différentielle (mW), fournissant la vraie puissance électrique mesurée de la surface du pic sur le thermo gramme.

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 la référence [19].



**Figure II.2** : Schéma de principe de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC 7) Perkin Elmer. [19]



**Figure II.3 :** Thermo gramme schématique  $C_p(T)$  ; différentes définitions de  $T_g$  [31]

Dans le cas des polymères amorphes, la DSC est couramment utilisée pour déterminer la température de transition vitreuse, laquelle s'accompagne d'une forte variation de chaleur spécifique  $C_p = dH/Dt$  le thermo gramme montre l'allure typique de  $C_p(T)$  pour un polymère amorphe dans le domaine de transition vitreuse. Il apparaît sur cette courbe que l'on peut repérer  $T_g$  de quatre manières différentes :

$T_{g1}$  est la température où l'on détecte, au chauffage, le début d'évolution structurale du système pour aller de l'état isoconfigurationnel figé, vers l'état d'équilibre métastable.

$T_{g2}$  est soit la température  $T_{0g2}$  où la courbe  $C_p(T)$  présente un point d'inflexion soit celle  $T''_{g2}$  où  $C_p$  est égal à la moyenne arithmétique de  $C_p$  (verre) et de  $C_p$  (liquide).

$T_{g3}$  est la température du maximum de chaleur spécifique apparente que l'on peut associer à un maximum de la vitesse globale de réorganisation microstructurale.

$T_{g4}$  est la température pour laquelle on peut considérer que cet état d'équilibre métastable est atteint ; c'est probablement celle qui a le plus de signification sur le plan de la thermodynamique puisqu'elle marque le moment où la perte de l'indépendance des variables internes vis à vis des commandes extérieures devient perceptible.

Dans la suite de notre étude nous utiliserons la définition conventionnelle  $T_{g2}$  comme température de transition vitreuse. [31]

### II.3. Spectrométrie mécanique

Cette technique appropriée pour étudier les propriétés mécaniques dynamique du matériau en particulier le module dynamique dans une gamme de températures ou de fréquence donnée.

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

Le module dynamique peut s'écrire sous la forme :

$$G^* = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon(t)} = G \exp(j\varphi) = G' + jG''$$

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

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

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

Dans la physique des solides non cristallins ou semi-cristallins, les phénomènes de la relaxation sont plus complexes et la simplicité thermoréologique n'est pas observée. Le spectromètre mécanique a été équipé pour un balayage à très basses fréquences, basses températures et haute résolution, puisque des mouvements atomiques locaux entraînent des relaxations de faibles intensités, ce qui provoque des changements importants dans le module dynamique des échantillons.

### 3.1. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé est un pendule de torsion inversé, fonctionnant en oscillations forcées dans le domaine de très basses fréquences ( $10^{-5}$  Hz à 5 Hz) et dans un intervalle de température de 100°C à 420°C.

Le pendule se compose essentiellement d'une partie mécanique et d'une partie électronique : [1]

#### 3.1.1. Partie mécanique : représentée sur la Figure II.4 :

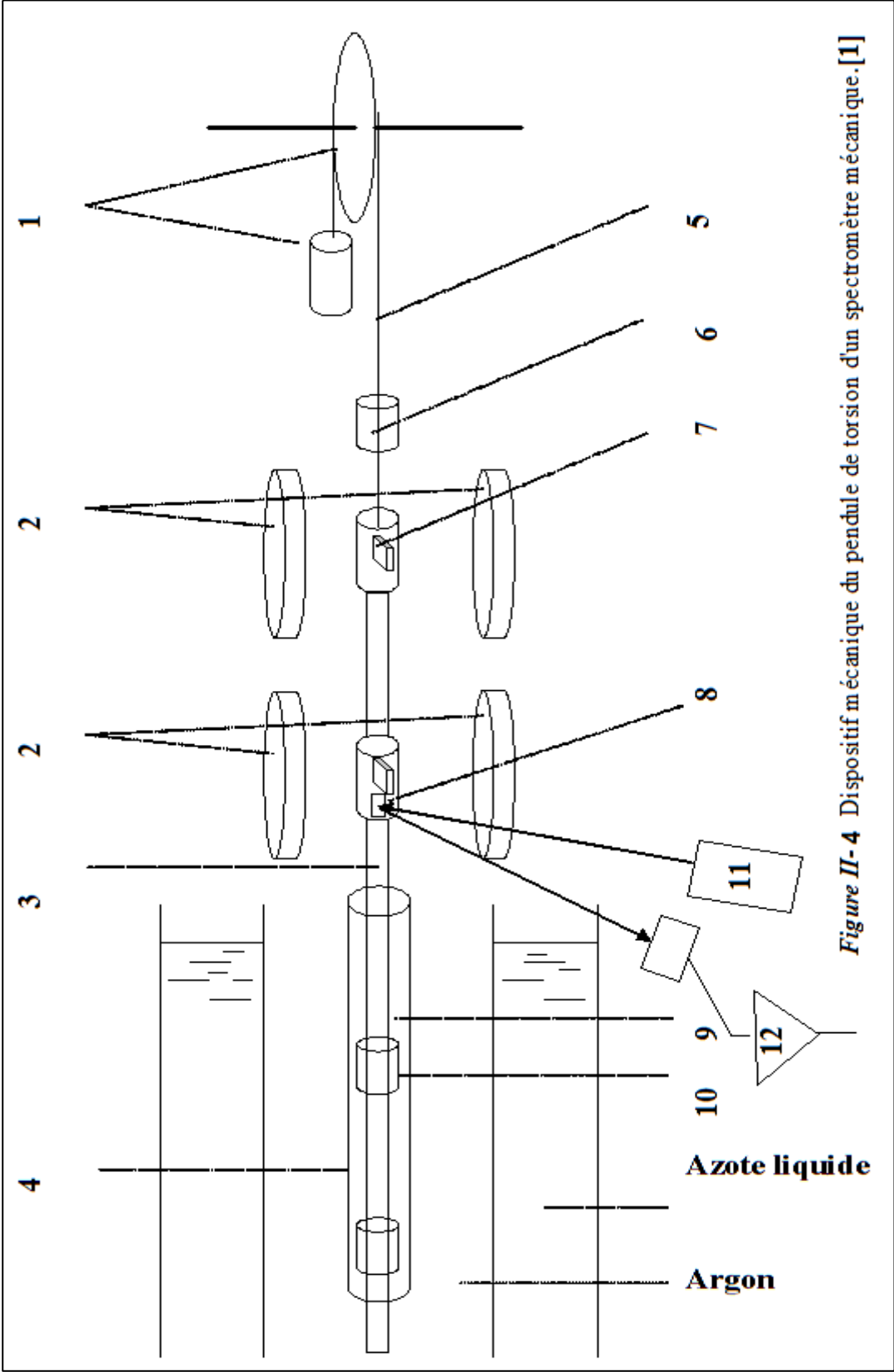


Figure II-4 Dispositif mécanique du pendule de torsion d'un spectromètre mécanique. [1]

- 1-pouli + contrepoids
- 2-bobine de Helmholtz
- 3-tige de transmission
- 4-échantillon
- 5-fil de suspension de faible raideur en torsion
- 6-amortisseur de vibration transversale
- 7-aimants permanents (ALNICO)
- 8-miroir mobile
- 9-four
- 10-mors mobile (a) et fixe (b)
- 11-source de lumière régulée+ fente-source
- 12-amplificateur différentiel à faible dérive.

L'échantillon de forme parallélépipédique (constituant l'élément de rappel du pendule solidaire d'une tige rigide) est soumis à un couple de torsion créée par l'interaction aimant-bobines d'Helmoltz.

La déformation angulaire est mesurée par la méthode de Poggendorff. Le miroir solidaire de la tige renvoie un faisceau lumineux issu d'une source régulée sur une partie de cellules photovoltaïques différentielles reliées à un amplificateur qui fournit une tension proportionnelle à la déformation.

L'échantillon est placé dans un four (qui assure la régulation thermique) qui est mis sous atmosphère inerte. Le tout est fermé par une gaine étanche qu'on peut faire tremper dans l'azote liquide, ce qui permet d'avoir accès aux basses températures.

### 3.1.2. Partie électronique :

Le spectromètre est équipé d'un dispositif électronique qui assure deux rôles : le traitement des données et le pilotage de l'expérience. Un programme de calcul des deux signaux, contrainte et déformation nous permet d'obtenir la fonction de transfert entre contrainte ( $\varphi$ ) et déformation ( $\varepsilon$ ) sous forme du module de cisaillement complexe  $G' + jG''$ .

[1]

## II.4. Relaxation structurale et mouvement moléculaire dans le PVDF

Le PVDF présente un certain nombre de transitions qui ont été étudiés par la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et des processus de relaxation qui ont été mis en évidence par plusieurs méthodes telles que : RMN, mesures pyroélectriques, courant thermo-stimulé (CTS), dépolarisation thermo-stimulé (TSD), spectrométrie diélectrique et mécanique. YANO(1970), par la méthode diélectrique, a étudié les mouvements moléculaires du PVDF forme I et II. Il a observé trois relaxations à la fréquence 100 KHz:  $\alpha$  (130 °C),  $\beta$  (0 °C) et  $\gamma$  (-30 °C). [16]

**Tableau II.1:**récapitulation des paramètres des relaxations structurales dans le PVDF obtenus à partir des principaux travaux. [16]

relaxation	technique	Type de mouvement	Référence
$\alpha$	/	Transition conformationnelle TG-TG→GT-GT dans la phase cristalline	[31]
$\alpha$ (110°C) à 1KHZ	/	Mouvements moléculaires dans les cristallites de forme II	[32]
$\alpha_1$ (-10°C)à1.77*10 <sup>-3</sup> HZ	La spectrométrie mécanique	Glissements des joints de grains	[33]
$\alpha_2$ (30°C) à 1.77*10 <sup>-3</sup> HZ	La spectrométrie mécanique	Mouvements moléculaires à l'intérieur des cristaux	[33]
$\alpha$ (105°C) à 3HZ	/	Mouvements moléculaires dans la phase cristalline	[34]
$\alpha_{ml}$ (-13°C) à 0.016 HZ	/	Mouvements des bouts des chaines à la surface lamellaire	[35]
$\alpha_{mm}$ (92°C) à 0.016 HZ	/	/	[35]
$\alpha$ (100°C)à110 HZ	La Spectrométrie mécanique	/	[36]
$\alpha$ (80°C)à 1 HZ	Spectrométrie mécanique	/	[37]

$\alpha_c$	DSC	Mouvement dans la fraction cristalline	[38]
$\alpha$ ou $\alpha_c(30^\circ\text{C})$ à 1HZ	/	Mouvements moléculaires dans la phase cristalline	[39]
$\alpha(-20^\circ\text{C})$	TSD courant de dépolarisation thermostimulé	/	[40]
$\beta(-11^\circ\text{C})$ à 5HZ P=1bar	/	Groupes des polaires dynamiquement libre dans l'interface cristal-amorphe	[41]
$\beta(-30^\circ\text{C})$ à 1KHZ	/	Transition vitreuse dans la phase amorphe	[32]
$\beta(-33^\circ\text{C})$ pour la phase II et à $13^\circ\text{C}$ pour la phase I) à 1 KHZ	La méthode diélectrique	Mouvement coopératif dans la phase amorphe	[42]
$\beta(-40^\circ\text{C})$ à $1.77 \cdot 10^{-3}$ HZ	La spectrométrie mécanique	Transition vitreuse	[33]
$\beta(-40^\circ\text{C})$ à 3 HZ	/	Transition vitreuse	[34]
$\beta'(35^\circ\text{C})$ à 3HZ	/	Transition vitreuse haute	[34]
$\beta(-40^\circ\text{C})$ à 110 KHZ	La spectrométrie mécanique	/	[36]
$\beta'(50^\circ\text{C})$ à 110 KHZ	La spectrométrie mécanique	/	[36]
$\delta(-98^\circ\text{C})$ pour les cristallites de type II à 1 KHZ	La méthode diélectrique	/	[42]
$\delta(-93^\circ\text{C})$	/	Mouvements	[35]



		moléculaires dans les sites désordonnés	
$\epsilon(-255^{\circ}\text{C})$ pour le pvdf de type I à 1 KHZ	La méthode diélectrique	/	[42]
$\tau(-100^{\circ}\text{C})$ à 3 HZ	/	Mouvements moléculaires locales dans la phase amorphe	[34]
$\tau(-70^{\circ}\text{C})$ à 110 KHZ	La spectrométrie mécanique	/	[36]
$\tau_1(70^{\circ}\text{C})$	TSD	/	[40]
$\tau_2(95^{\circ}\text{C})$	TSD	/	[40]
$\tau_3(160^{\circ}\text{C})$	TSD	/	[40]
$T_r(47^{\circ}\text{C})$ à 0.016 HZ	/	/	[35]
$T_{gL}(-47^{\circ}\text{C})$	DSC	/	[32]
$T_{gU}(17^{\circ}\text{C})$	DSC	/	[32]

Telle que:

**Tr:** transition vitreuse

**TgL:** transition vitreuse low

**TgU:** transition vitreuse up

---

# **CHAPITRE III**

---

## **RESULTATS ET DISCUSSIONS**

### III.1. Introduction

Nous avons effectué des traitements thermomécaniques, traitement thermique avec DSC sur un intervalle de température allant de 0°C à 200°C après un essai d'étirement sur les échantillons à ce que atteignant quatre fois leur longueur initiale (25mm à T=75°C).

### III.2. Traitement thermomécanique:

#### 2.1. DSC (calorimétrie différentielle à balayage)

Pour étudier l'influence de l'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 est de (0°C à 200°C).

Les thermogrammes DSC sont représentés sur les figures suivantes:

Les échantillons préparés sont:

A: PVDF à partir d'une solution, non étiré.

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

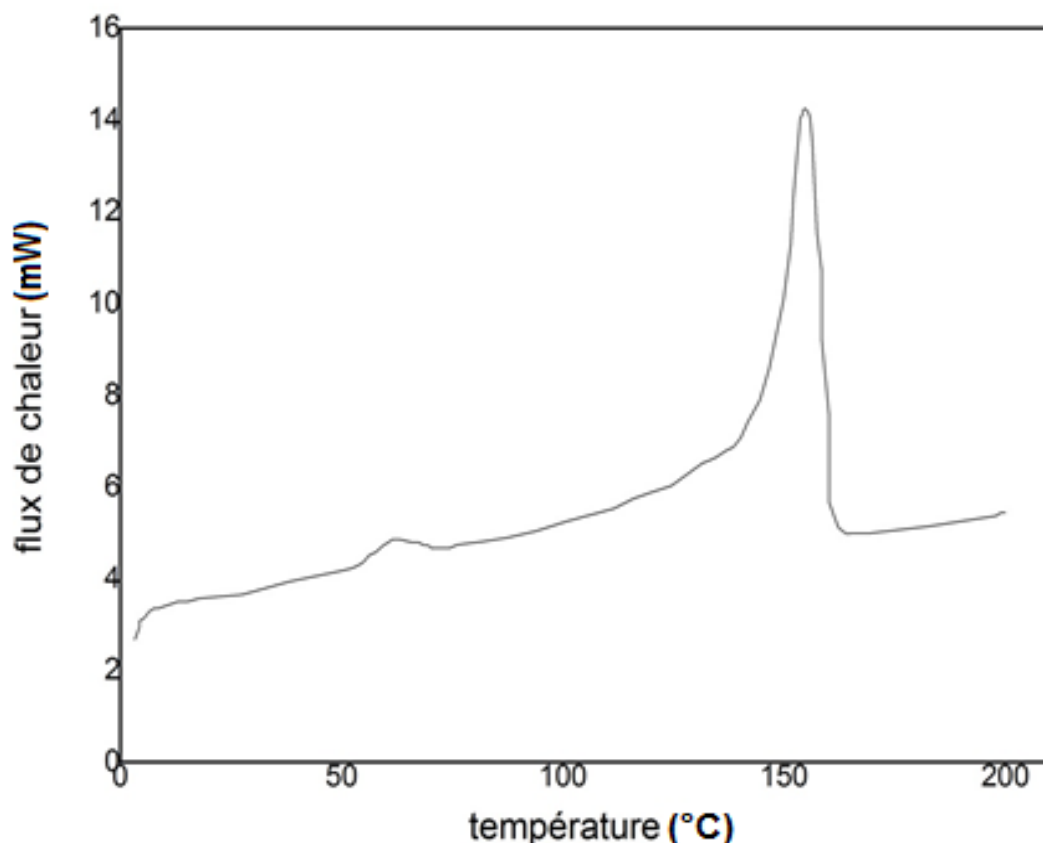
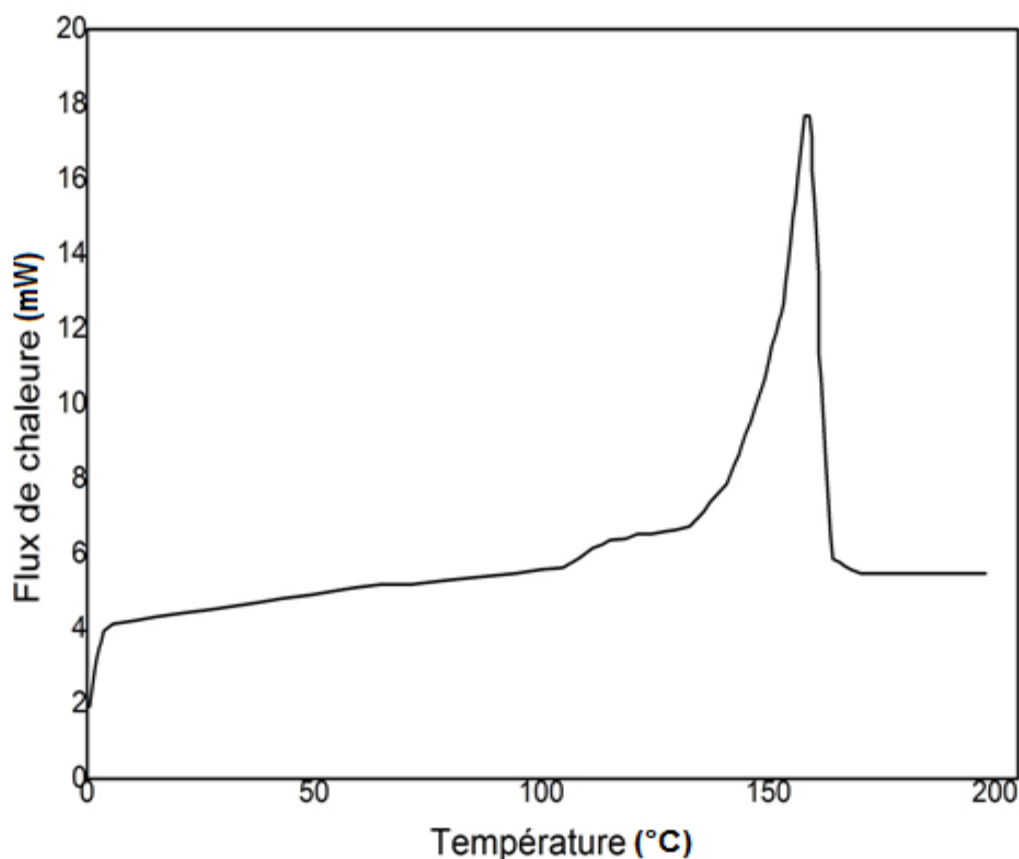


FIGURE III.1: thermogramme DSC d'un film PVDF "A"



**FIGURE III.2:** thermogramme DSC d'un film PVDF"B"

On a regroupé les données tirées à partir des thermogrammes dans le tableau suivant:

**Tableau III.1:** enthalpie et température des pics des thermogrammes DSC

Echantillon	A		B	
T (°C)	154.65	62.01	158.84	118.5
$\Delta H$ (J/g)	43.06	1.41	53.80	1.16

**T:** température du sommet des pics

**$\Delta H$ :** l'enthalpie pour un gramme de PVDF (présente l'aire sous pics sur la figure)

Les figures (III.1, III. 2) présentent les thermogrammes des films PVDF obtenus à partir d'une solution, non étiré et étiré quatre fois à 75°C. À partir des analyses morphologiques et structurales faites sur ce matériau, [43] on a trouvé que l'étirement à T=75°C induit une transformation structurale dans la partie cristalline de PVDF sous forme d'une transition de phase(II→I) les deux courbe DSC présente un ensemble deux pics endothermiques:

Pour l'échantillon "A" il existe un pic un peu atténué à  $T=62.04^{\circ}\text{C}$  d'enthalpie  $\Delta H=43.06\text{J/g}$ , et un deuxième pic intense à  $T=154.65^{\circ}\text{C}$  d'enthalpie  $\Delta H=1.41\text{J/g}$ .

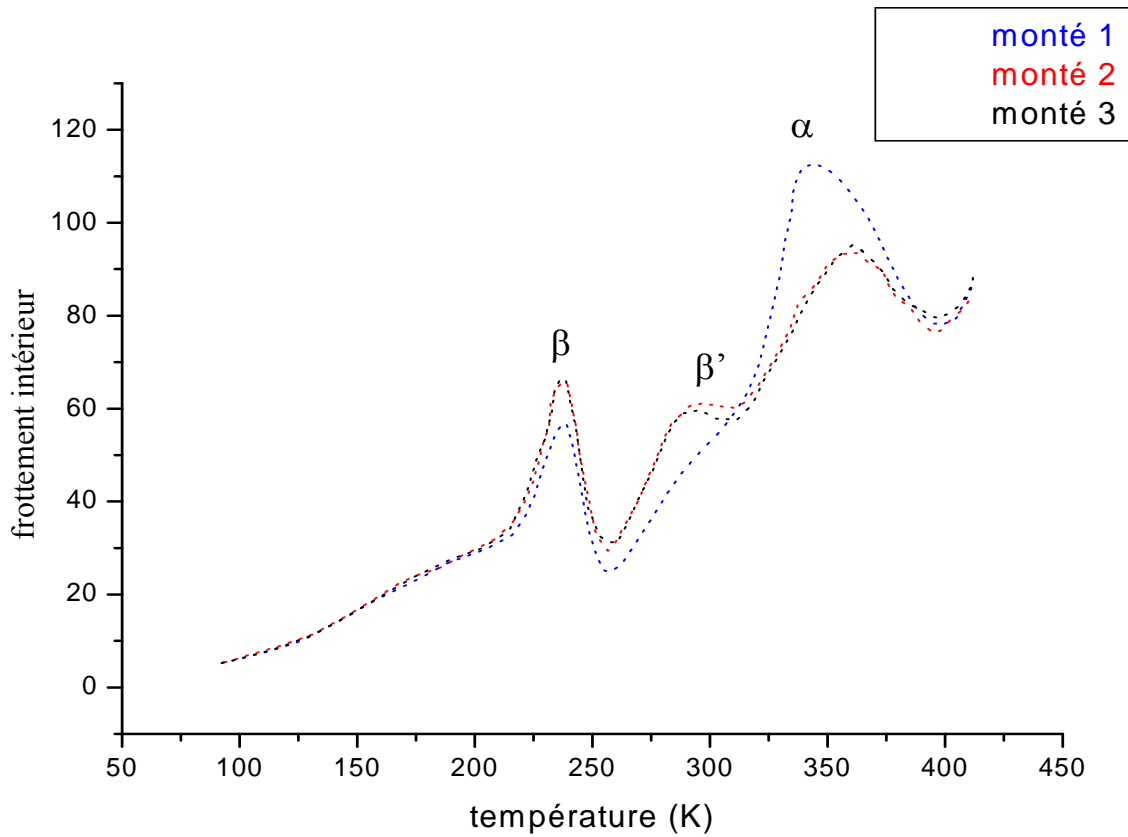
Pour l'échantillon "B" on remarque clairement la disparition du premier pic et l'apparition d'un pic atténué vers  $T=118.5^{\circ}\text{C}$  d'enthalpie  $\Delta H=53.80\text{J/g}$ , qui apparaisse comme une suite de pic intense à  $T=158.8^{\circ}\text{C}$  d'enthalpie  $\Delta H=1.16\text{J/g}$ .

Le pic intense présent dans les deux thermogrammes est un pic de fusion, où on remarque une absorption importante de la chaleur par le matériau. Le décalage de la position de pic vers les hautes températures ( $154.65 \rightarrow 158.84$ ) est expliqué par l'apparition de la phase I dans les films étiré qui à une température de fusion supérieur à celle de la phase II.

Le pic endothermique à  $T=62.01^{\circ}\text{C}$  dans le première thermogramme est associé par quelques auteurs [19] à un recuit à l'ambiante, mais cette explication ne donne pas une raison à la disparition de pic dans le thermogramme du film étiré. On peut associé ce pic à un désordre conformationnelle. Puisque l'action d'étirement supprime presque totalement ce désordre, et pour cette raison on voit plus ce pic pour l'échantillon non étiré, à  $T=118.5^{\circ}\text{C}$  le petit pic de deuxième thermogramme est un signe de la fusion des cristaux de petite taille. Ce pic existe aussi dans le premier thermogramme mais inclue sous le grand pic de fusion.

## 2.2 Spectroscopie mécanique

L'historique thermomécanique d'un matériau en générale-en particulier un polymère semi-cristallin- introduit des effets importants sur la mobilité et les degrés de liberté moléculaire. Pour bien comprendre ces effets nous avons étudié les comportements de notre échantillon au cours des cycles de montée et descente en température lors de l'analyse dynamique par spectroscopie mécanique les mesures sont faites on régime isochrone (1HZ) dans un intervalle de température ( $-200$  à  $150^{\circ}\text{C}$ ) et le balayage en température est fait à une vitesse ( $V=1^{\circ}\text{C/min}$ ).



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

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

relaxation / Monté	$\beta$	$\beta'$	$\alpha$
Monté 1	-35°C	/	75°C
Monté 2	-35°C	22°C	100°C
Monté 3	-35°C	20°C	100°C

La figure(III.3) montre clairement l'évolution du frottement intérieur pendant les cycles du monté et descente du PVDF avec la température, en observe l'apparition de trois relaxation distinctes:  $\beta$  (-35°C),  $\beta'$  (20-22°C),  $\alpha$  (75-100°C).

Le pic de la relaxation  $\beta$  se manifeste dans les trois montées, elle est associée à la transition vitreuse, on générale les mouvements moléculaires responsables de cette relaxation sont du type micro brownienes dans la phase amorphe. [43,44]

D'après la figure ci-dessus une légère augmentation de l'amplitude de la relaxation  $\beta$  est remarquée. Après la première montée, ceci est due à la fusion des petits cristaux plongé dans la phase amorphe et qui introduit plus de mobilité donc plus de degré de liberté de mouvements moléculaires.

Relaxation  $\beta'$ : (trop controversée) à cause de sa disparition dans autre échantillons obtenus à partir des modes d'élaborations différents ou à cause de la complexité des mouvements moléculaires autour de cette température de relaxation.

D'après Lovinger [36] cette relaxation est associée à le désordre conformationnelle dans la phase cristalline.

Choi [32] à localiser la relaxation  $\beta'$  dans la phase amorphe à cause de la faible intensité du frottement intérieur, dans la relaxation  $\beta'$  les mouvements moléculaires responsables doivent être limités et à cette température (ambiante) les cristaux ne sont pas totalement fusionnés il existe des mouvements moléculaires limités autour de ces cristaux. on voit que les mouvements des bouts des chaînes dans l'interphase cristal-amorphe sont responsables de la relaxation  $\beta'$ .

Relaxation  $\alpha$ : 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 sait que les mouvements thermiques des molécules augmentent au fur et à mesure avec la température ce qui couvre l'influence de phénomène de relaxation, et la vitesse de relaxation diminue fortement avec cette augmentation de la température.

L'amplitude de la relaxation  $\alpha$  diminue pendant la deuxième et troisième montée et sa température décale vers les hautes valeurs (75-100°C) après la première montée.

---

# CONCLUSION GÉNÉRALE

L'étude et l'analyse thermodynamique du phénomène de la relaxation structurale a été faite sur notre matériau PVDF préparé dans une solution de DMF sous forme de couche mince, des essais et des techniques expérimentales ont été exploitées pour avoir des informations qualitatifs et quantitatifs sur le comportement du matériau à l'échelle microscopique au cours d'un traitement thermomécanique (balayage en température et action d'étirement).

Le traitement précédant provoque des divers mouvements moléculaires dans les deux phases amorphe et cristalline, ceci donne lieu à des phénomènes de relaxation structurale qui sont suivis et contrôlés via spectroscopie mécanique et calorimétrie différentielle à balayage.

L'ensemble des résultats présentés dans ce travail révèle un effet important du phénomène de relaxation. Ces résultats obtenus ont été en bon accord avec les travaux de la littérature, des nouvelles propres résultats et explications ont été exploités dans l'interprétation.

D'après les données de la MS, on distingue trois relaxations structurales différentes:

Relaxation  $\beta$ : a lieu à une température  $T=-35^{\circ}\text{C}$ , elle présente la transition vitreuse, les mouvements moléculaires responsables de cette relaxation sont de type micro brownien dans la phase amorphe.

Relaxation  $\beta'$ : apparaisse clairement après la première montée en température dans un intervalle  $[T=20-22^{\circ}\text{C}]$  et fusionnée sous le pic de fusion au cours de la première montée. Les mouvements des bouts des chaînes dans l'interface cristal-amorphe donne lieu à cette relaxation.

Relaxation  $\alpha$ : sous aucun doute elle est associée à la fusion des cristaux plongé dans la matrice amorphe lors de cette relaxation le matériau absorbe une quantité importante de chaleur. Le mécanisme moléculaire responsable de cette relaxation est trop compliqué en raison de la présence des divers mouvements thermiquement activés.

D'après les diffractogrammes DSC des échantillons étirés et non étirés on a conclu que:



L'étirement provoque une transition de phase(II→I) à  $T=75^{\circ}\text{C}$ , ce qui justifie la dispersion du pic associé au désordre conformationnelle après l'étirement et qui a été présent sur le diffractogramme de l'échantillon non étiré à  $T=62.01^{\circ}\text{C}$ .

La fusion des cristallites de la phase II se passe à  $T=154.65^{\circ}\text{C}$  alors que celles de la phase I à  $T=158.84^{\circ}\text{C}$ , ce qui explique le décalage du pic de fusion vers les hautes températures après l'étirement.

Dans l'échantillon étiré la fusion des cristaux de petite taille est signé par l'apparition d'un pic atténué à  $T=118.5^{\circ}\text{C}$ .

La plupart des résultats obtenus au cours de ce travail sont en accord avec celles trouvés par d'autres auteurs qui travaillent sur le même matériau. Ils nous permettent d'obtenir une idée claire sur le comportement du PVDF lors du traitement thermomécanique et les différents mouvements moléculaires responsables des relaxations structurales.

L'ensemble des résultats qui nous avons présenté long de ce travail constitué une étape dans la connaissance des comportements mécaniques de PVDF sous forme de relaxation au cours des traitements thermomécaniques, et qu'il conviendra de compléter, par une étude de l'évolution des mouvements moléculaires à l'échelle microscopique en particulier pendant la relaxation  $\alpha$  à haute température.

---

# BIBLIOGRAPHIE

- [01] Mansour. 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).
- [02] Fatiha. L, rôle des défauts dans la déformation plastique du poly (Fluorure de vinylidène) (PVDF).thèse de magister. Université badji Mokhtar. Annaba. (2010).
- [03] Guenoua. N, étude des relaxation mécaniques du poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) obtenu à partir d'une solution, d'une fusion et d'une extrusion, thèse de magister, université badji Mokhtar, Annaba, (2010).
- [04] Jean-François A et Pierre A, la mise en forme des polymères: approche thermomécanique de la plasturgie, lavoisier, (2014).
- [05] Lakel. A, étude des propriétés mécaniques et piézo-électriques du poly (fluorure de vinylidène) (PVDF) en fonction de la température ,thèse de magister, université badji mokhtar, Annaba, (2010).
- [06] Abdoulaye. S, propriétés physico-chimiques et d'usage de matériau composites à charge dégradable produits par co-broyage, thèse de doctorat, université de Toulouse, (2008).
- [07] Abdellatif. L, caractérisation morphologique et mécanique du polyéthylène semi cristallin extrudé, thèse de magister, université badji mokhtar, Annaba, (2012).
- [08] Fabrice .D, nanomécanismes de déformation des polymères semi-cristalline: étude insitu par microscopie à force atomique et modélisation, thèse de doctorat, université des sciences et technologie de Lille, (2008).

- [09] Serge E et L'oraine D, introduction à la physique des polymères deuxième édition, desnode, paris, (2012).
- [10] Noureddine. Z, étude de la mobilité moléculaire du pend estime à la fabrication des condensateurs: influence de la microstructure, thèse de doctorat, université paul sabatier, (2002).
- [11] Rémi D, Bernard L, Gérard F, introduction aux matériaux polymères, lavoisier, (2016).
- [12] Hazeg. N. A, contribution A l'étude des phénomènes de relaxation et de vieillissement dans les polymères amorphes, thèse de doctorat, université de lorraine, (2006).
- [13] G. m. s sseler, I. A coust Soc. An. 70(6) 1596 (1981)
- [14] A. j. Lovinger, in. "Développements /in/ cristalline/ polymères" Elsevier/ Applied/ Science/ Publi shers Ltd. Barking, 1P. 195-273, (1982).
- [15] Karabell. D, Séparateurs macroporeux innovants à base de poly (fluorure de vinylidène) (PVDF) pour super condensateur. Thèse de doctorat. Université de Grenoble, (2011).
- [16] Benaissa. S. Contribution à l'étude des propriétés mécaniques du poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) en fonction de la température d'étirement. Thèse de doctorat. Université Badji Mokhtar. Annaba. (2009).
- [17] Kawai. H. Japan J. Appl phys., 08, P:975, (1969).
- [18] Bergman J. G. MCFEE J. H. and Grane G.R. pyroelectricity and optical second harmanic generation in poly (vinylidène fluoride) films. Appl. Phys let. 18. P: 203-205,(1971).
- [19] GASMI. A., relaxations et transitions dans le poly (fluorure de vinylidène). Thèse de doctorat. Université "CLAUDE BERNARD LYONI"(1990).
- [20] Hasegawa, R., KOBAYASHI, M. and TADOKORO, H., Molecular conformation and pachings of poly (vinylidène fluoride). Stability of three crystalline forms and effect of high pressure polymer J., 3 (5), P: 591-599, (1972).
- [21] Lando, J. B., OLF. H.G., and Paterline, A., J. polym. Sci., A-1 4; P: 941, (1966).
- [22] Galperin. Yel. L, yu. V. and Mlenik. M. P. Vysokamol. Soed., 7, P: 933, (1965).
- [23] Natta, G. Allegra, G., Bassi, I. W., Sianis; O. Caporiccio, G. and Torti, E., Isomorphism phenomena in systemes containing fluorinated polymers and in new fluorinated copolymers. J. polym. Sci, A-3, PP: 4263-4278, (1965).

- [24] Cortilli, G. and Zerbi, G. *spectrochimica. Acta.* A23, P: 285. (1967).
- [25] Galperin, YE. L. and kosmynin. B. P. *Vyso komol. Soed;* A11; P: 1432, (1969).
- [26] Londo, J. B. and Doll; W. W. J. *Macromol. Sci. Phys.,* B2, P: 205. (1968).
- [27] Lovinger, A. J., Keith, H. D., *Macromolecules,* 12, P:919. (1979).
- [28] Takahachi Y. and Tadokoro H., Crystal structure of form III of poly (vinylidène fluoride) *Macromolecules,* 13, P:1317-1318, (1980).
- [29] Prest. W. M. and Luca, D.J.J. *Appl. Phys.,* 49, P: 5042, (1979).
- [30] Lovinger, A. J., poly (vinylidène fluoride). Bell Laboratoire, new Jorsi, USA.
- [31] Miyamoto Y. Dielectric relaxation and the molecular motion of poly (vinylidène fluoride) Cristal form III. Under high pressure. *Polymer.* 25, P: 63-70 (1989).
- [32] Choi C. H contribution à l'étude de la cristallisation et des transitions du poly (fluorure de vinylidène) et quelque copolymères. Thèse de doctorat. Université "CLAUDE BERNARD LYONI" (1989).
- [33] Abey. Kakizaki M. and Hide shima T. Mechanical relaxation of poly (vinylidène fluoride) and copolymère of vinylidène fluoride and tetra fluoro éthylène in  $\alpha$  and  $\beta$  relaxation regions. *Jap. J. appl. Phys.* 24, P: 208-2135 (1985).
- [34] Ceccoralli G. Pizzoli M. and Scandola M. Alfensio G. C and turturo A. Dynamic mechanical relaxations of poly (vinylidène fluoride)-poly (vinyl pyrrolidone) blends. *Polymer.* 30, P: 1251-1256 (1989).
- [35] Nabata Y. Dielectric relaxation in poly(vinylidène fluoride)  $\delta$  relaxation. *Jap. J. App. Phys.* 29, P: 319-321 (1990).
- [36] Lovinger A. J and Wang T. T. Investigation of the proprieties of directionally solid field poly (vinylidène fluoride) polymer. 20, P: 725-7325 (1979).
- [37] A. Gasmi, thèse, micro structure et relaxation dans PVDF (1996).
- [38] V. Secadas, S. Lanceros-Méndez, J. F. Mano, caractérisation of poled and non- poled and non-poled  $\beta$ -PVDF films using thermal and lysis techniques *thermochimica Acta* 424, P 201-207 (2004).
- [39] J. F. Mano, V. Sencadas, V.A Mello costa, *Mat. Sci. Eng. A,* 370, 336 (2004).

[40] Eliasson S. On tsd in the température range-60°C to 165°C. I. J. phys. D. appl. Phys. 18, P: 175-282 (1985).

[41] Samara G. A. pressure dependence of the  $\beta$  molecular relaxation process and dielectric proprieties of poly (vinylidène fluoride). J.polymer. Sci.: Part B. Polymer. Phys.30, P: 669-6795 (1992).

[42] Arisawa H. YANO O. and waday loss of poly (vinylidène fluoride)at low temperatures and effect of poling on the low temperature loss. Ferroelectrics. 32, P: 39-41(1981).

[43] Beniaiche Z. L'effet du mode de préparation sur la structure du poly (fluorure de vinylidène) (PVDF). thèse de master. Université Larbi tébessi-tebessa-(2016).