

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR

BADJI MOKHTAR UNIVERSITY

Faculté des Sciences

Département de Physique



جامعة باجي مختار - عنابة -

Année 2010

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MAGISTER

***RÔLE DES DEFAUTS DANS LA DEFORMATION
PLASTIQUE DU POLY (FLUORURE DE
VINYLIDENE) (PVDF)***

**Option: physique Des Solides Mal Ordonnés : Théorie et
Applications**

Par

LOUKIL FATIHA

Directeur du mémoire : Ali GASMI Pr. Université Badji Mokhtar - Annaba

Devant le Jury:

Président : Hannech El bahi Pr. Université Badji Mokhtar - Annaba

Examineurs : Belkhir Hafid Pr. Université Badji Mokhtar - Annaba

Cheloufi Tahar MC. Université Badji Mokhtar - Annaba

Merabtine Rachid MC. Université Badji Mokhtar - Annaba

Avant-propos

*Je remercie **Dieu** qui m'a donné la force et la patience nécessaire pour mener le présent travail à terme.*

*Je tiens beaucoup à exprimer ma profonde reconnaissance à Messieurs les Professeurs **S. ETIENNE** et **C. G SELL** qui nous ont aidé à la réalisation de ce travail effectué au laboratoire de Métallurgie physique et science des Matériaux (LMPSM) de l'école des Mines de Nancy.*

*Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance plus particulièrement à Monsieur le Professeur **A.GASMI**, professeur à l'université de Annaba et directeur de cette thèse, qui a fait preuve d'une grande disponibilité à mon égard en suivant de très près mes travaux, m'entourant de précieux conseils avec une immense simplicité.*

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur le Professeur Hannech El bahi, professeur à l'université de Annaba, d'avoir accepté de présider le jury.

Mes remerciements les plus sincères vont à Messieurs : Belkhir Hafid professeur à l'université de Annaba, Cheloufi Tahar & Merabtine Rachid, Maîtres de conférences à l'université de Annaba, d'avoir accepté d'en être les examinateurs.

Je n'oublierais pas tous ceux qui de près ou de loin, ont contribué à l'évolution de cette recherche.

Merci à tous.....

ملخص

عند تعرض أفلام PVDF لاختبارات الشد للتشوه المستوي في نطاق درجة الحرارة 65-115 درجة مئوية بسرعات مختلفة وذلك باستعمال جهاز فيديو متري يمكننا من الحصول على الضغط الحقيقي و التشوه الحقيقي نتحصل على انتقال من المرحلة II إلى المرحلة I و ذلك من اجل الشد في درجات الحرارة المنخفضة و بأقل السرعات و نلاحظ كذلك ارتفاع في درجة التبلور مع ارتفاع درجات الحرارة .

على الرغم من أن الآلية المسؤولة عن تشوه البوليمرات على المستوى الجزيئي غير محددة بدرجة كافية حتى الآن ، تم اقتراح عدة نظريات لوصف عملية سيلان البوليمرات شبه البلورية. إحدى النظريات يفترض حدوث فيها السيلان و التشويه من قبل آلية الذوبان الجزيئي والتبلور. ومع ذلك ثمة نهج آخر يفترض أن آلية مماثلة قد تكون فعالة في المنطقة البلورية في البوليمرات كما هو مبين في المعادن. وهذا يتطلب التفعيل الحراري للتمزقات وإجهاد القص اللازمة لإنشاء هذه التمزقات. حدود المرونة لحدوث التشوه يحكمها خلق التمزقات في المنطقة البلورية. في درجة حرارة معينة قوة الإجهاد أو الضغط المطلوبة ترتبط ارتباطا مباشرا بسمك البلورة.

Résumé

Les films du PVDF soumis à des essais de traction en déformation plane dans la gamme de température (65° à 115°) à différentes vitesses d'allongement en utilisant l'essai de traction à pilotage vidéométrique qui est capable de donner la contrainte vraie et la déformation vraie montrent que l'étirement à basse température et à la vitesse la plus lente provoque la transition de la phase II vers la phase I et le taux de cristallinité augmente considérablement quand la température augmente.

Bien que le mécanisme responsable de la déformation des polymères au niveau moléculaire soit mal défini jusqu'à présent, plusieurs théories ont été proposées pour la description du processus d'écoulement des polymères semi-cristallins. Une de ces approches suppose que l'écoulement et la déformation se produisent par le mécanisme de fusion partielle et de recristallisation. Cependant l'autre approche suppose qu'un mécanisme similaire peut être efficace au sein de la région cristalline dans les polymères comme il a été montré dans les métaux. Ceci nécessite l'activation thermique des dislocations et la contrainte de cisaillement nécessaire pour créer ces dislocations. La contrainte d'écoulement (limite d'élasticité) est gouvernée par la nucléation des dislocations au sein de la région cristalline. A une température donnée la contrainte exigée est directement liée à l'épaisseur du cristal.

Abstract

The films of PVDF subjected to tensile tests in plane strain in the range of temperature (65 ° to 115 °) at different speeds using the elongation tensile test pilot videometer which is capable of giving the true stress and the true strain show that stretching at low temperature and the lowest speed causes the transition from phase II to phase I and the degree of crystallinity increases significantly when the temperature increases.

Although the mechanism responsible for deformation of polymers at the molecular level is poorly defined so far, several theories have been proposed to describe the process flow of semi-crystalline polymers. One approach assumes that the flow and deformation occurs by the mechanism of partial melting and recrystallization. Yet another approach assumes that a similar mechanism may be effective in the region crystalline polymers as was shown in the metals. This requires thermal activation of dislocations and the shear stress needed to create these dislocations. The flow stress (yield) is governed by the nucleation of dislocations within the crystalline region. At a given temperature stress required is directly related to the thickness of the crystal.

Liste des figures

Fig.	Titre	Page
I. 1	a) Polymère amorphe b) Polymère ayant une certaine cristallinité	10
I. 2	Polymère linéaire	11
I. 3	Polymère ramifié	11
I. 4	a) polymère réticulé, b) exemple : le caoutchouc vulcanisé	12
I. 5	Comportement schématique du volume de l'enthalpie (H) ou du volume libre (V) en fonction de la température (T), lors d'un refroidissement depuis l'état liquide en fonction de la température	14
II.1	Structure lamellaire d'un polymère semi-cristallin	20
II.2	Représentation de l'organisation des lamelles	21
II.3	Représentation schématique d'un spherulite.	22
II.4	a) : Observation de deux sphérolites en croissance par microscopie optique en transmission en lumière polarisée b) : croix de malte	23
II.5	Représentation simplifiée de la rotation d'un groupement autour d'une liaison covalente simple (seuls les groupements de la chaîne principale sont représentés)	24
II.6	Conformations moléculaires : a : T-T b : TG-TG' c : T ₃ G-T ₃ G'	25
II.7	a- Maille élémentaire de la phase α du PVDF selon Bachmann et Lando b- Vues de modèles moléculaires de la chaîne de PVDF dans sa conformation de la phase α .	27

II.8	a- Maille élémentaire de la phase β du PVDF selon Hasegawa <i>et al</i> b-Vues de modèles moléculaires de la chaîne de PVDF dans sa conformation de la phase β .	29
II.9	a- Maille élémentaire de la phase γ du PVDF selon Weinhold <i>et al</i> b-Vues de modèles moléculaires de la chaîne de PVDF dans sa conformation de la phase γ	31
II.10	Maille cristalline de la phase IV	32
II.11	Phase antipolaire V.	33
II.12	Relation entre les paramètres d'élaboration et les différentes phases cristallines du PVDF	34
III.1	Mécanismes de déformation de la phase amorphe dans les polymères semi-cristallins a) Etat non déformé, b) Glissement interlamellaire et c) Séparation interlamellaire	37
III.2	Modèle de lamelles cristallines torsadées a)Etat initial b) Déformation de la phase amorphe par séparation lamellaire (A) et par glissement lamellaire (B)	38
III.3	Processus de glissements a) parallèle et b) perpendiculaire aux chaînes des lamelles cristallines	39
III.4	Représentation schématique des mécanismes de fragmentation des lamelles cristallines. a) trois lamelles cristallines d'un sphérolithe sont reliées entre elles par des chaînes amorphes avant déformation, b) extension des molécules de liaison, c) fragmentation des lamelles, d) alignement selon la direction d'étirage	40
III.5	Cartographie d'un sphérolithe	41
III.6	Energie potentielle en fonction de taux de défauts ttqq pour la conformation T-T et TGTG	44

III.7	Influence du pourcentage de défauts ttqq sur la phase cristalline du PVDF	45
III.8	Schéma de décrochement dans la phase II.	46
III.9	Deux types de défauts de décrochement dans la phase I	47
III.10	Représentation d'une dislocation	47
III.11	Représentation schématique d'une dislocation vis dans une lamelle cristalline	49
IV.1.	Schéma des différentes zones d'une extrudeuse monovis	55
IV.2.	Schéma général de la machine d'essai de traction à vitesse de déformation contrôlée	56
IV.3.	Eprouvette de traction d'un film de PVDF	57
IV.4.	Schéma d'un banc de diffraction des RX (INEL)	59
IV.5.	Schema de dispositif experimental du SAXS. La figure montre la position du détecteur pour les essais aux grands angles ou aux petits angles	60
IV.6.	caractérisation des rayons X grands angles WAXS	62
V.1	Spectre RMN ^{19}F du PVDF mesuré à 200MHz	66
V.2	Spectre RMN ^1H du PVDF mesuré à 350MHz	67
V.3	Effet de la température sur les courbes contrainte vraie déformation vraie à $v=0.8$ mm/s	70
V.4	Effet de la température sur les courbes contrainte vraie déformation vraie à $v=0.167$ mm/s	71
V.5	Effet de la température sur les courbes contrainte vraie déformation vraie à $v=0.0167$ mm/s	72
V.6	Effet de la température sur les courbes contrainte vraie déformation vraie à $v=0.167$ mm/s	73

V.7	Spectre de diffraction des rayons X (WAXS, $K\alpha$ Co) en réflexion d'un film de PVDF 1008 non étiré	74
V.8	Diffractogrammes de rayons X (WAXS, $K\alpha$ Co) des films non étiré et étirés à 65°C	75
V.9	Diffractogrammes de rayons X (WAXS, $K\alpha$ Co) des films non étiré et étirés à 75°C.	76
V.10	Diffractogrammes de rayons X (WAXS, $K\alpha$ Co) des films non étiré et étirés à 95°C	77
V.11	Diffractogrammes de rayons X (WAXS, $K\alpha$ Co) des films non étiré et étirés à 115°C	78
V.12	La variation du taux de cristallinité avec la température d'étirage	82
V.13	Limite élastique (σ_y) en fonction de la température d'étirage à des vitesses d'allongement égales à 0.8, 0.167, 0.0167 mm/s	84
V.14	Evolution de l'intensité diffusée aux petits angles en fonction de la température	86
V.15	Evolution de la limite élastique (σ_y) en fonction de (l_c) l'épaisseur des lamelles cristallines pour $\Delta G_c=60KT$	88
V.16	Evolution de la limite élastique (σ_y) en fonction de (l_c) l'épaisseur des lamelles cristallines pour $\Delta G_c=60KT$	91
V.17	Evolution de la limite élastique (σ_y) en fonction de (l_c) l'épaisseur des lamelles cristallines (en rouge les résultats expérimentaux et en noir ceux de la théorie pour $\Delta G_c= 60KT$	93

Liste des tableaux

Tab.	Titre	Page
II. 1	Pics de diffraction observables pour la phase α	28
II. 2	Pics de diffraction observables pour la phase β	30
II. 3	Pics de diffraction observables pour la phase γ	32
IV.1	III.1. Epaisseurs des échantillons après étirage en (mm).	54
V.1	Le taux de cristallinité χ_c obtenu à partir des diffractogrammes des rayons X	81
V. 2	La limite élastique en fonction de la vitesse et de la température d'étirement	83
V. 3	V. 3. La contrainte au seuil d'écoulement en fonction de l'épaisseur des lamelles (déduite du SAXS) et de la température d'étirement et l'épaisseurs des échantillons après étirage en (mm).	87

Table des matières

<u>Introduction générale</u>	3
---	----------

Chapitre I

Rappels sur les polymères

I.1.Rappels sur les polymères	6
I.1.Notion de macromolécule.....	6
I.2.Définition du polymère	6
I.3.Classifications des polymères	7
I.3.1. Les thermoplastiques	7
I.3.2. Les thermodurcissables	8
I.3.3. Les élastomères.....	9
I.4. Architecture atomique des polymères	9
I.5. Structure des polymères.....	10
I.5.1. Polymères linéaires.....	10
I.5.2. Polymères ramifiés.....	11
I.5.3. Polymères réticulés (ou tridimensionnels)	11
I.6. Elaboration des polymères.....	12
I.6.1. Polymérisation en chaîne.....	12
I.6.2. Polymérisation par étapes ou Polycondensation.....	13
I.7. Propriétés thermiques des polymères.....	13

Chapitre II

Présentation du matériau

II.1. Présentation du PVDF.....	17
II.2. Structure moléculaire.....	18
II.3. Structure et Morphologie des polymères semi-cristallins.....	19
II.3.1. Régularité de la chaîne macromoléculaire.....	19
II.3.2. Organisation en lamelles.....	19
II.3.3. Organisation en sphérolites.....	21
II.3.3.1.Phase amorphe inter-spherolitique.....	22
II.3.3.2.Propriétés optiques des spherolites.....	22
II.4. Conformation moléculaire.....	24
II.5. Structure du PVDF.....	26
II.5.1. Différentes phases cristallines.....	26
II.6. Relations entre les paramètres d'élaboration et les différentes formes cristallines..	33

Chapitre III

Micro-mécanismes de déformation des polymères semi-cristallins

III.1. Micro-mécanismes de déformation des polymères semi-cristallins.....	37
III.1.1. Déformation de la phase amorphe.....	37
III.1.2. Déformation de la phase cristalline.....	38
III.2. Fragmentation des lamelles cristallines.....	39
III.3. La déformation d'un spherolite.....	41
III.4. Présence de défauts.....	42
III.4.1.Les défauts structuraux dans le PVDF.....	42

III.4.2. Les défauts linéaires.....	47
III.5. La théorie des dislocations.....	48
III.5.1. Le mouvement des dislocations	52

Chapitre IV

Techniques expérimentales

IV.I. Préparation de l'échantillon.....	54
IV.2. Extrudeuse.....	55
IV.3. Essai de traction uniaxiale.....	56
IV.3.1. Préparation des éprouvettes	57
IV.3.2. Méthode de mesure.....	58
IV.4. Diffraction des rayons X	58
IV .4.1. Diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS).....	60
IV .4.1.1. Principe	60
IV .4.2. Le taux de cristallinité de l'échantillon.....	61
IV .4.3. L'épaisseur des lamelles	63
IV.4. Résonance magnétique nucléaire.....	63

Chapitre V

Résultats et discussions

V.1. Calcul des défauts d'enchaînements.....	65
V.2. Essais d'étirage des films.....	68
V.2.1. Effet de la température et de la vitesse d'étirage.....	68
V.3. Diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS)	73
V.4. Effet de la température d'étirage sur le taux de cristallinité.....	79
V.5. Les variations de la contrainte au seuil d'écoulement avec les vitesses....	81

V.6. La diffraction des rayons X aux petits angles SAXS.....	83
V.7. Le modèle des dislocations.....	88
CONCLUSION GENERALE.....	93

Introduction générale

*« Sans polymères naturels, pas de vie
Sans polymères synthétiques pas de qualité de vie »*

(Hans Schenck)

Introduction générale :

Les polymères en tant que matériaux sont connus depuis longtemps : par exemple l'emploi du caoutchouc naturel 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, facile à élaborer présentant de plus une faible densité et une bonne inertie chimique et possédant des propriétés mécaniques (résistance au choc), optiques (transparence), thermiques et électriques (caractère isolant), physico-chimiques (résistance à la corrosion) remarquables.

Parmi les différents polymères semi-cristallins on a choisi le poly (fluorure de vinylidène) (PVDF) qui est un thermoplastique très résistant, à l'instar des autres polymères fluorés, il supporte les variations de température, les ultraviolets et les agents chimiques les plus corrosifs. Les applications du PVDF sont multiples, on l'utilise pour la tuyauterie, les accessoires et les cuves dans l'industrie chimique, l'isolation de fils et d'éléments piézo-électriques en électronique. On l'inclut aussi dans les revêtements liquides pour la construction. Le PVDF est un polymère semi-cristallin, avec au moins cinq phases cristallines I ou β , II ou α , III ou γ , IV ou δ et V ou ϵ , présentant des propriétés ferroélectrique [2], piézoélectriques [1] et pyroélectriques [3] efficaces.

En plus du polymorphisme cristallin, les micros mécanismes de la déformation plastique du PVDF est très complexe par la coexistence de deux phases alternées : une phase cristalline et une phase amorphe. Il est bien connu que le degré de cristallinité est lié à la présence de défauts dans le squelette du polymère, les défauts de type tête-tête ou queue-queue sont introduits au moment de la polymérisation radicalaire, ces défauts conditionnent les mouvements moléculaires sous l'effet des contraintes appliquées. Plusieurs modèles font appel aux notions de défauts, dislocation : Ces modèles permettent de relier la science des polymères à celle des métaux; il n'est toutefois aisé de définir un « défaut » dans un matériau dépourvu de structure régulière. L'aspect du comportement aux contraintes élevées des

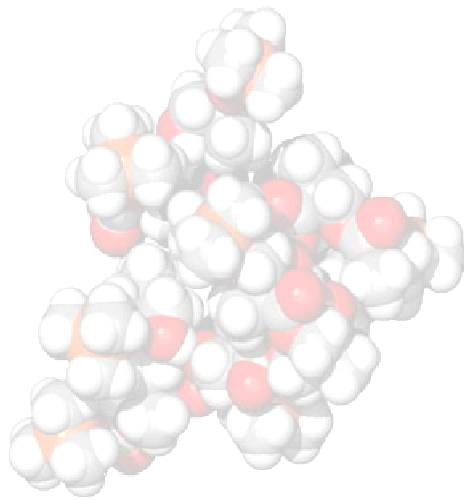
polymères est possible de produire des grandes déformations même aux températures situées dans le domaine vitreux ou au sein des cristallites; de telles déformations se maintiennent après suppression de la contrainte. Deux larges approches ont été proposées pour expliquer le processus d'écoulement des polymères semi-cristallins, une de ces approche interprète l'écoulement et la déformation des polymères comme indication d'une fusion locale suivie d'une recristallisation dans les zones déformées, l'autre approche est basée sur la théorie de la plasticité des cristaux classiques qui implique des glissements cristallographiques et suppose qu'un mécanisme similaire peut avoir lieu au sein de la région cristalline des polymères et nécessite une activation thermique des dislocations vis avec leurs vecteurs de burgers qui sont parallèles aux axes des chaînes.

L'objectif de ce travail est d'apporter des informations nouvelles concernant l'effet de la déformation mécanique (macroscopique) sur les variations microscopiques du PVDF et de suivre leurs évolutions sous l'effet de la température et de la vitesse d'étirement et d'étudier la limite élastique (qui joue un rôle important dans la plasticité du matériau) à différentes vitesses de déformation dans la gamme de température 65-115°C.

Dans le présent travail le premier chapitre est un rappel général sur les polymères, le second consacré à l'étude bibliographique concernant le polymorphisme cristallin du PVDF et les transitions de phases cristallines, les défauts moléculaires et les micros mécanismes de déformation des polymères semi cristallins sont présentées dans le troisième chapitre.

Le quatrième chapitre, comporte la caractérisation du matériau et techniques expérimentales mises en œuvre dans ce travail, et finalement le cinquième chapitre rassemble tous nos résultats et discussions obtenus sur le matériau étudié.

Chapitre I



Rappels sur les polymères

1.1. Rappels sur les polymères

1.1. Notion de macromolécule

Une macromolécule est une très grande molécule. La notion de macromolécule a été introduite en 1920 par le chimiste allemand Hermann Staudinger (prix Nobel de chimie 1953). Elle résulte généralement de l'assemblage par des liaisons covalentes d'un grand nombre de groupements chimiques semblables ou différents nommés motifs de répétition ou monomères. Un ensemble de macromolécules de même nature chimique (mais pouvant présenter des masses molaires différentes entre elles) forme un polymère. C'est aussi dans les années 1920 que W.H. Carothers de la compagnie Dupont de Nemours et son équipe ont réalisé la synthèse d'un matériau macromoléculaire; le polyamide. Les premières fibres de polyamide 6-6 ont été élaborées dès 1935 et ont été commercialisées en 1939.

1.2. Définition du polymère

Le mot «Polymère» vient du grec « pollus » plusieurs, et « meros » parties ou unités. En effet, un matériaux macromoléculaire ou polymère est constitué de l'enchaînement répété d'un même motif, le monomère (du grec mono: un seul ou une seule, et meros ; partie), reliés les uns aux autres par des liaisons covalentes.

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.

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 interchaînes sont plus faibles. La présence de liaisons faibles et fortes apporte aux matériaux polymères des propriétés physicochimiques particulières.

Les polymères sont devenus l'élément essentiel d'un nombre très important d'objets, dans lesquels ils ont souvent remplacé les substances naturelles. Le terme désigne des matières abondantes et variées: des protéines les plus ténues aux fibres de kevlar haute résistance. Certains polymères sont utilisés en solution comme par exemple dans les shampoings; d'autres forment des matériaux solides. Pour ces applications, les polymères sont généralement mélangés à d'autres substances - des charges telles que la silice, des additifs tels que les antioxydants - dans des opérations de formulation. La fabrication des objets eux-mêmes résulte la plupart du temps d'une opération de mise en œuvre dans un procédé industriel qui relève du domaine de la plasturgie.

1.3. Classification des polymères

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

1.3.1. Les thermoplastiques

Qualifient les polymères susceptibles d'être, de manière répétée, ramollis par chauffage et durcis par refroidissement ce qui permet leur mise en œuvre.

Les thermoplastes sont de loin les polymères les plus utilisés. Ils sont transformés sans réaction chimique à l'opposé des polymères thermodurcissables.

La cadence de transformation de ces polymères est presque exclusivement liée à leur vitesse de refroidissement et est donc beaucoup plus rapide que celle des thermodurcissables ou des élastomères

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).
- Le Vinyliques: PVC.

1.3.2. 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 dégrader 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

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

1.4. Architecture moléculaire des polymères

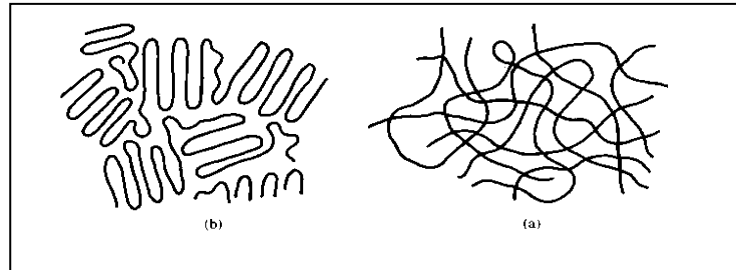
La disposition des chaînes moléculaires peut se faire :

↪ Au hasard, sans ordre particulier

→ Polymère amorphe

↪ En ordre, de façon alignée

→ Polymère ayant une certaine cristallinité



**Figure I.1 : a) polymère amorphe
b) polymère ayant une certaine cristallinité**

I.5. Structure des polymères

I.5.1. Polymères linéaires

Les molécules des polymères linéaires sont formées de longues chaînes de monomères reliés les uns à la suite des autres par des liaisons chimiques. Dans certains cas, les monomères sont en outre organisés régulièrement dans l'espace, et le composé obtenu est partiellement cristallisé : on dit qu'il est semi-cristallin.

Le polyéthylène (PE), de formule $[\text{CH}_2\text{-CH}_2]_n$, où n dépend des conditions de préparation (n peut atteindre plusieurs centaines de milliers), le polychlorure de vinyle (PVC) sont des exemples types.

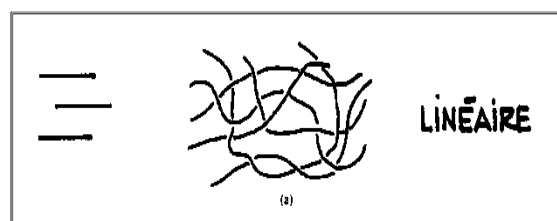


Figure I.2 : polymère linéaire

1.5.2. Polymères ramifiés

Dans les polymères ramifiés, certaines chaînes latérales sont liées à la chaîne principale. Les ramifications peuvent être dues à des impuretés ou à la présence de monomères ayant plusieurs groupes réactifs. Les polymères formés de monomères présentant des ramifications, comme le polystyrène et le polypropylène, ne sont pas considérés comme des polymères ramifiés.

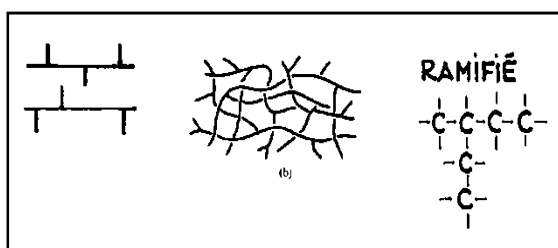


Figure I.3: polymère ramifié

1.5.3. Polymères réticulés (ou tridimensionnels)

Dans les polymères tridimensionnels lamellaires, la cohésion reste faible dans certaines directions de l'espace. Certains de ces composés peuvent se trouver sous forme de cristaux liquides, de liants pour les colles, peintures ou vernis.

Avec des degrés élevés de coliaisons latérales, on obtient une structure fortement tridimensionnelle. Parmi ces derniers composés, on peut citer les produits fibreux, les élastomères, les matières plastiques et les thermoplastiques, les résines, certains revêtements de surface. Par exemple, dans le caoutchouc vulcanisé, les liaisons latérales sont formées par des atomes de soufre. Les plastiques thermostables (comme l'ébonite ou les résines thermodurcissables) sont des exemples de polymères tridimensionnels ; leur structure est tellement rigide que, par chauffage, ils se décomposent ou brûlent, mais ne ramollissent pas.

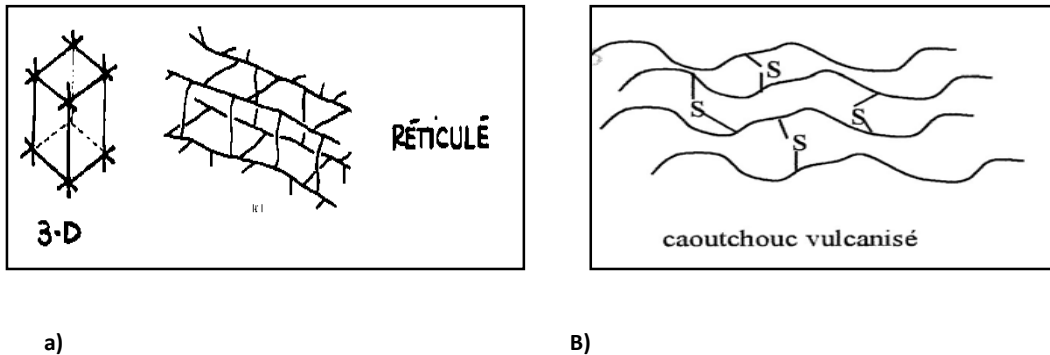


Figure I.4. :a) polymère réticulé, b) exemple : le caoutchouc vulcanisé

I.6. Elaboration des polymères

On distingue deux grandes catégories de réactions chimiques permettant la préparation des polymères :

La polymérisation en chaîne et la polycondensation. Les polymères obtenus sont respectivement dénommés polymérisats et polycondensats.

I.6.1. Polymérisation en chaîne

La polymérisation en chaîne nécessite la présence de centres actifs. Ceux-ci peuvent être créés soit in situ sous l'influence d'une forme d'énergie externe (chaleur, radiations lumineuses ou ultraviolettes, rayonnements α , β , γ , neutrons), soit le plus souvent à partir d'un composé réactif ou amorceur, que l'on ajoute au milieu réactionnel, et qui donne naissance à une substance amorçante R^* possédant un centre actif. Les centres actifs peuvent être des radicaux, des anions et des cations. Ils sont capables de réagir avec des molécules monomères insaturées ou hétérocycliques, puis d'assurer la croissance rapide du polymère par addition successive de monomères dans une réaction en chaîne. La croissance de la macromolécule ne s'arrête que lorsque le centre actif a disparu.

1.6.2. Polymérisation par étapes (ou polycondensation)

Les réactions de polycondensation ou de polymérisation par étapes consistent en l'union de molécules polyfonctionnelles (c'est-à-dire portant plusieurs fonctions chimiques : acide, alcool, amine, etc.) par les réactions chimiques habituelles d'estérification, d'amidification, d'anhydrification, etc. Ces réactions peuvent se faire avec élimination (polycondensation proprement dite) ou sans élimination (polyaddition) de petites molécules.

1.7. Propriétés thermiques des polymères:

Dans l'étude des polymères et leurs applications, il est important de comprendre le concept de la température de transition vitreuse, T_g .

La Transition vitreuse est le Changement d'état du polymère, sous l'action de la température, et entraînant des variations importantes de ses propriétés mécaniques. En dessous de cette température le polymère est dit vitreux (état solide) et présente le comportement d'un corps solide élastique. Au dessus il présente un comportement de solide plastique (état viscoélastique), suite à l'affaiblissement de liaisons intermoléculaires (force de Van der Waals, ...)

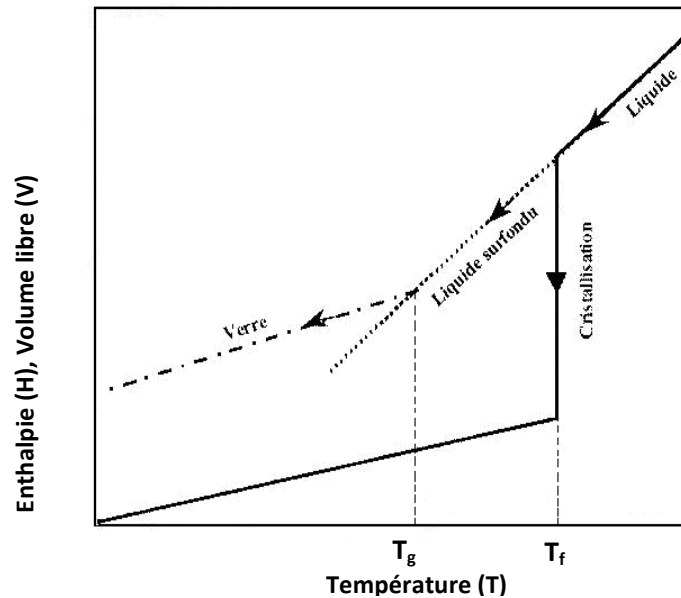


Figure : I.5. Comportement schématisé du volume de l'enthalpie (H) ou du volume libre (V) en fonction de la température (T), lors d'un refroidissement depuis l'état liquide en fonction de la température

Si un polymère amorphe à une T_g inférieure à la température ambiante il sera mou et souple
 S'il a une T_g au dessus de la température ambiante il sera dur et cassant.

En général, les valeurs de T_g bien au-dessous de la température ambiante définissent le domaine des élastomères et les valeurs au-dessus de la température ambiante définissent les polymères rigides et structuraux.

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

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

C'est dans ce second cas que l'on dit que le liquide est un état surfondu (état métastable). Si la température continue à décroître, la viscosité du liquide surfondu augmente et la mobilité moléculaire diminue. A partir d'une température T_g , on obtient alors une configuration figée. Le solide est hors d'équilibre et il est dans un état appelé vitreux. Sur la figure (I.5) ce changement d'état se traduit par un changement de pente de la courbe. La température du changement de pente est appelée température de transition vitreuse T_g , qui dépend de la vitesse de refroidissement du solide. On peut donc obtenir différents états vitreux en fonction de cette vitesse de refroidissement. La transition vitreuse est le phénomène clef en science des polymères. C'est une température qui dépend de la structure chimique des matériaux, notamment de la rigidité des motifs constitutifs de la chaîne, et de la présence de groupement latéraux.

Chapitre II

Présentation du matériau

II.1.Présentation du PVDF

Le polyfluorure de vinylidène est un polymère semi-cristallin. Son nom anglais est « PolyVinylidène Fluoride », ce qui explique son code ISO : PVDF. Il est commercialisé sous les noms de Florafon, Kynar et Solef.

Le PVDF est constitué de longues chaînes moléculaires, avec la répétition d'une unité appelée monomère $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$, son poids moléculaire moyen en nombre est de l'ordre de 10^5 , correspondant à 2000 unités répétées [1].

Le PVDF est un thermoplastique très résistant. À l'instar des autres polymères fluorés, il supporte les variations de température, les ultraviolets et les agents chimiques les plus corrosifs.

Les applications du PVDF sont multiples. On l'utilise pour la tuyauterie, les accessoires et les cuves dans l'industrie chimique, l'isolation de fils et d'éléments piézo-électriques en électronique, il est utilisé aussi comme transducteur d'ondes ultrasonores. On l'inclut aussi dans les revêtements liquides pour la construction. On l'utilise en biotechnologie comme membrane (à l'instar de la nitrocellulose plus commune) pour transférer des protéines que l'on a préalablement séparées par électrophorèse. Le PVDF est un polymère ferroélectrique [4], présentant des propriétés piézoélectriques [2] et pyroélectriques [3] efficaces. Ces caractéristiques le rendent utile pour faire des sondes et batteries.

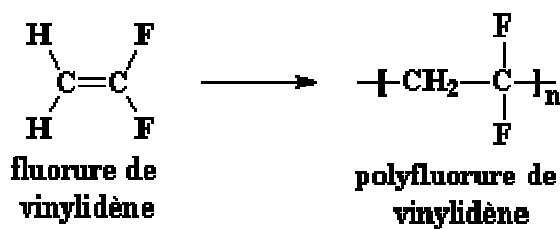
Utilisé également par les pêcheurs, pour faire des bas de ligne solides et performants (appellation Fluorocarbone). Remplaçant avantageusement les fils d'acier, son indice de réfraction très proche de celui de l'eau, lui procure une quasi-invisibilité. Sa résistance est supérieure au fil nylon grâce à une parfaite imperméabilité. Il coule 3 fois plus vite qu'un fil traditionnel. De plus, il amortit parfaitement les chocs et bénéficie d'une excellente résistance à l'abrasion.

Le PVDF que l'on peut qualifier de polymère à haute performance mécanique est en plus un polymère qui peut être extrudé et qui a un haut poids moléculaire.

Il fait partie des fluoropolymères les plus résistants, offrant notamment une grande résistance chimique en plus d'une bonne tenue en fluage [5], Il a également de bonnes propriétés liées à sa famille des fluoropolymères comme une bonne résistance en température, une stabilité thermique, une bonne résistance au vieillissement et à l'environnement.

II.2. Structure moléculaire

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



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

Cette polymérisation peut être réalisée en suspension ou en émulsion [6].

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

La température élevée de polymérisation favorise la formation des défauts d'enchaînements [7].

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

Le taux de défaut d'enchaînement est de l'ordre de 5%. L'évaluation de ce pourcentage obtenue par analyse en résonance magnétique nucléaire (RMN) haute résolution [8,9].

II.3. Structure et Morphologie des polymères semi-cristallins

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. Comme la longueur d'une chaîne est typiquement plus grande, une macromolécule peut faire partie de plusieurs cristallites, orientés au hasard et également traverser des zones moins ordonnées.

II.3.1. Régularité de la chaîne macromoléculaire

Un polymère est formé à partir d'un fondu. Il est constitué de chaînes organiques polymérisées, c'est à dire de chaînes organiques de grande taille appelées chaînes macromoléculaires qui vont s'organiser de façon plus ou moins aléatoire au cours de l'élaboration du polymère (refroidissement à partir du fondu). Pour qu'un polymère cristallise, il est nécessaire que sa chaîne macromoléculaire montre une forte régularité, mais aussi que sa cinétique de cristallisation ne soit pas trop lente. Cependant, les chaînes macromoléculaires ne sont jamais rigoureusement régulières, et la moindre irrégularité dans l'enchaînement des motifs monomères composant la chaîne, ou la présence d'une ramification par exemple, va avoir pour effet de modifier, de limiter, voire d'empêcher la cristallisation. C'est pourquoi les polymères ayant cristallisés sont appelés polymères semi-cristallins car les polymères ne sont rigoureusement jamais entièrement cristallisés : matière cristallisée et matière amorphe s'organisent pour coexister.

II.3.2. Organisation en lamelles ...

Lors de la cristallisation, les chaînes macromoléculaires régulières, qui peuvent mesurer quelques micromètres de longueur, s'organisent et se replient pour former des lamelles (figure II.2). 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. Ainsi, une chaîne de polymère peut participer à plusieurs lamelles.

L'épaisseur et la régularité des lamelles dépendent des conditions de cristallisation mais aussi de la rigidité de la chaîne, des ramifications, et des défauts d'enchevêtrement. Ces imperfections favorisent les connexions entre lamelles : elles sont reliées par des morceaux de chaînes macromoléculaires appartenant à d'autres lamelles : ces pontages sont appelés chaînes liens. A la périphérie des lamelles, les chaînes liens, les repliements, les bouts de chaînes et les impuretés ne peuvent pas cristalliser et vont former une phase amorphe interlamellaire.

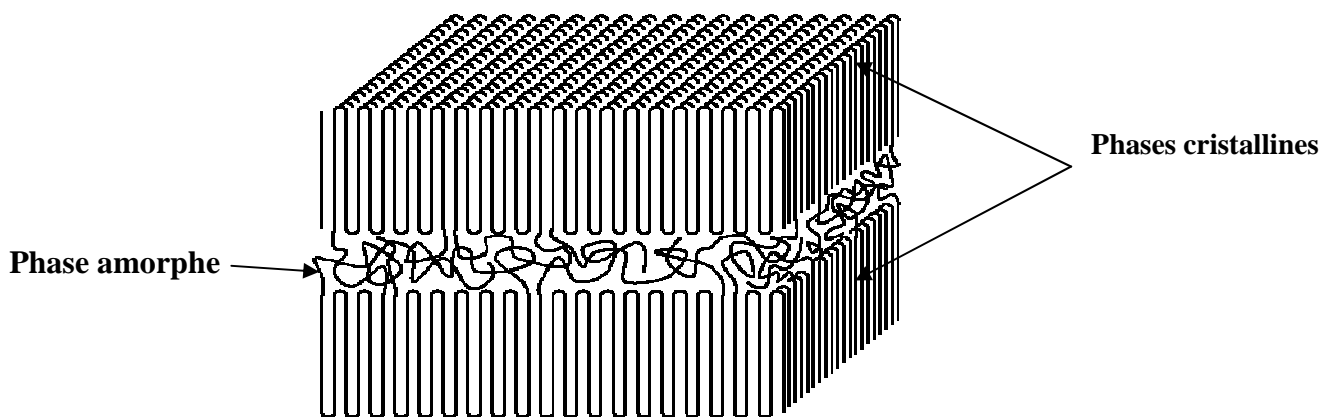


Figure II.1 : structure lamellaire d'un polymère semi-cristallin

On appelle longue période L la somme des épaisseurs d'une lamelle cristallisée (l_c) et de la phase amorphe interlamellaire (l_a) : $L = l_c + l_a$ (figure II.2). Cette structure lamellaire dont l'épaisseur L est de l'ordre de la dizaine de nanomètres, est bien spécifique des composés macromoléculaires.

La figure (II.2) est une schématisation de l'organisation en lamelles cristallines formées des repliements des chaînes macromoléculaires. Les lamelles sont séparées par une phase amorphe interlamellaire composée de chaînes liens, de chaînes libres, de bouts de chaînes et de tout ce qui n'a pas pu cristalliser [10].

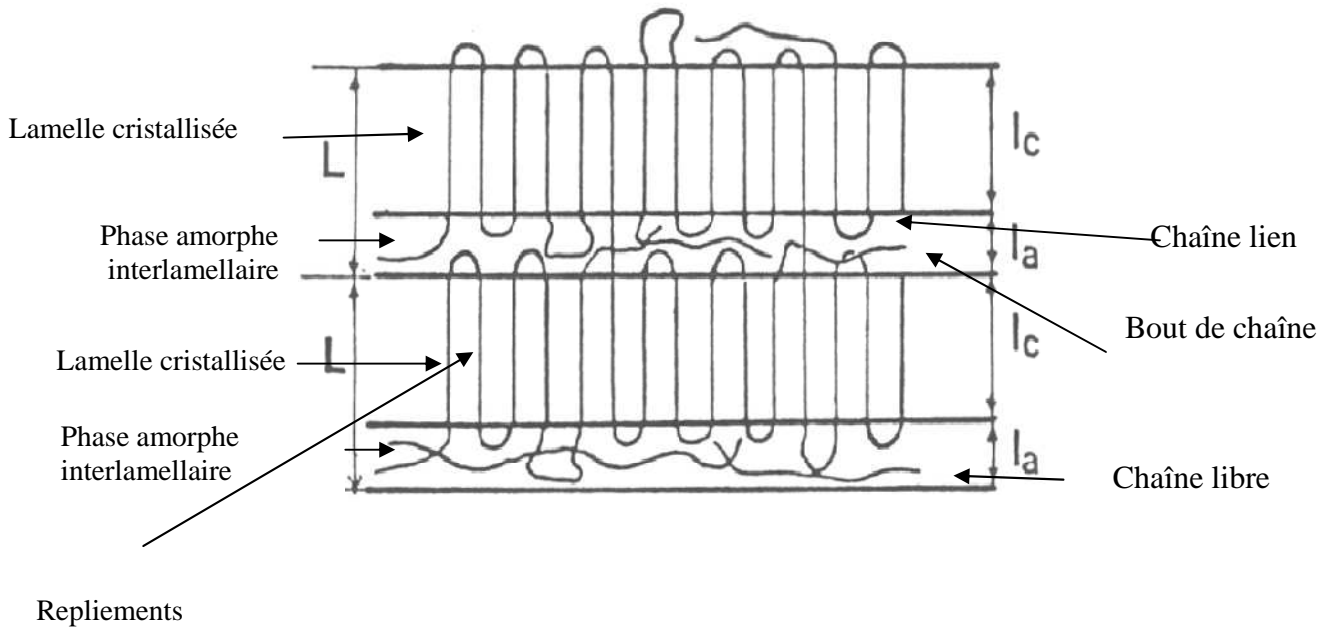


Figure II.2: Représentation de l'organisation des lamelles

II.3.3. Organisation en sphérolites

Simultanément à leur formation et à leur croissance, les lamelles peuvent s'organiser pour donner naissance à des sphérolites. Les sphérolites sont généralement de forme sphérique dont la taille peut varier du micromètre au millimètre, sont décrits dans le cadre de ce modèle par un arrangement radial des fibrilles formées à partir d'un centre de nucléation. Les zones amorphes vont se retrouver entre les sphérolites de même que dans les régions interlamellaires et interfibrillaires.

Ils sont formés de lamelles qui croissent à partir d'un centre pour occuper tout l'espace offert. L'enveloppe sphérique des sphérolites lors de leur croissance est modifiée lorsqu'ils finissent par se toucher.

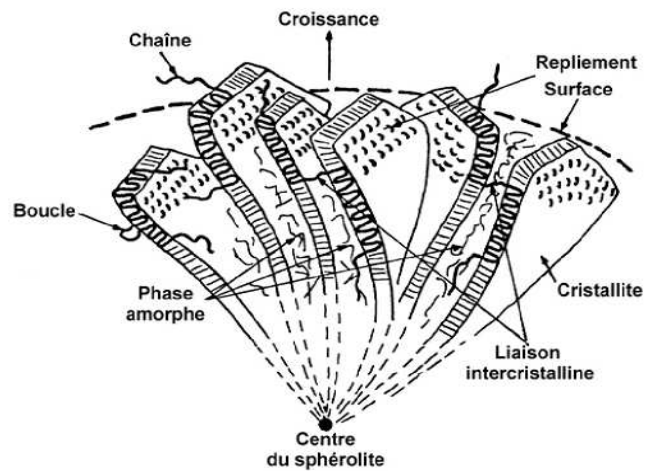


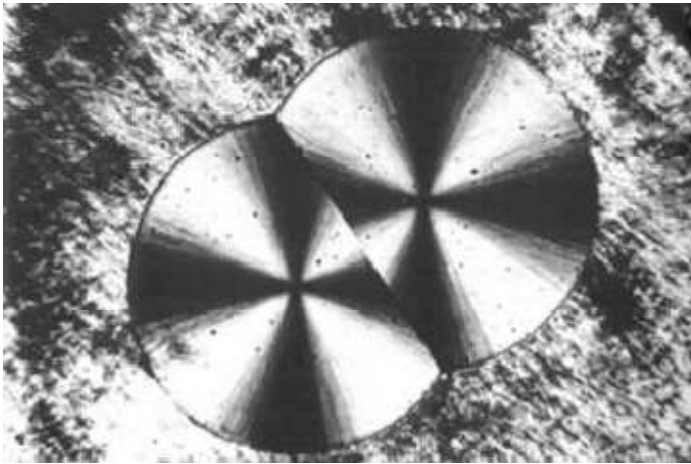
Figure II.3 : Représentation schématique d'un sphérolite [11]

II.3.3.1. phase amorphe intersphérolitique

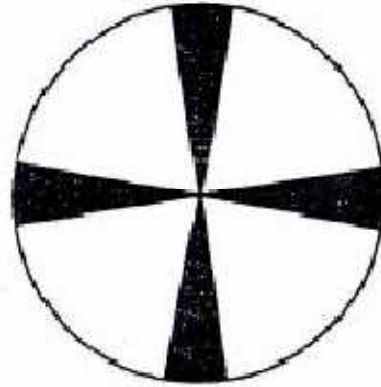
Pour l'espace interlamellaire, l'espace intersphérolitique contient tout ce qui n'a pas pu cristalliser : chaînes liens, bouts de chaînes, additifs, imperfections, impuretés. Il existe alors deux principaux domaines constitués de phase amorphe dans les polymères semi-cristallins : le domaine interlamellaire et le domaine intersphérolitique.

II.3.3.2. Propriétés optiques des sphérolites

La direction de croissance des sphérolites est la direction radiale, elle correspond à une direction cristallographique bien particulière. Cette organisation, associée à un caractère fortement anisotrope des cristaux polymères leur confèrent des propriétés optiques intéressantes. Observées en microscopie optique entre polariseur et analyseur croisés, ils présentent généralement des extinctions en forme de croix de Malte selon les axes du polariseur et de l'analyseur (figure II.4) [10].



(a)



(b)

Figure II.4 :a) : Observation de deux sphérolites en croissance par microscopie optique en transmission en lumière polarisée b) : croix de malte

II.4. Conformation moléculaire

Considérons une macromolécule linéaire. Une fois connus l'enchaînement des unités constitutives et la configuration, se pose le problème de son organisation spatiale ou conformation.

Elle peut se définir sur le plan local et sur le plan global :

- la structure conformationnelle locale désigne l'orientation relative des segments de chaîne et des groupes latéraux. Elle dépend de la structure covalente locale et des interactions entre atomes et groupes « non liés ». Elle résulte des possibilités de rotation autour des liaisons covalentes, compte tenu de l'encombrement des différents groupements fixés sur la chaîne (encombrement stérique).
- la structure conformationnelle globale est, à l'échelle de la chaîne, la disposition relative des atomes de carbone (ou d'oxygène, d'azote, etc.) constituant l'ossature de la chaîne. Elle dépend de la structure covalente locale, mais aussi d'interactions intramoléculaires à grandes distance, ou d'interactions intermoléculaires.

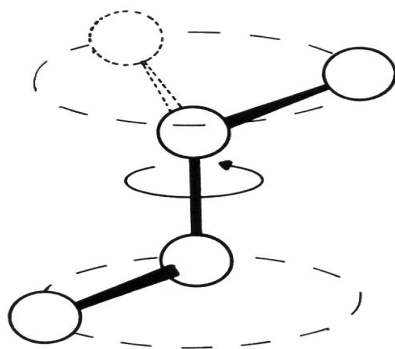


Figure II.5: Représentation simplifiée de la rotation d'un groupement autour d'une liaison covalente simple (seuls les groupements de la chaîne principale sont représentés)

Le PVDF peut prendre trois conformations différentes :

- Trans-trans (TT).
- Trans-gauche et trans gauche' (TGTG').
- Trans- trans-trans gauche et trans- trans-trans gauche' (T_3GT_3G').
 - La conformation TGTG' est celle qui possède la plus faible énergie potentielle parmi toutes les conformations existantes du PVDF [12,13].
 - La conformation TT, l'encombrement stérique et les interactions dipolaires qui proviennent des rangées parallèles de groupements CF_2 lui confèrent de fortes interactions intramoléculaires [12].
 - La troisième conformation, T_3GT_3G' , fut plus difficile à découvrir et fut longtemps considérée comme une conformation TT contenant des défauts [14,15].

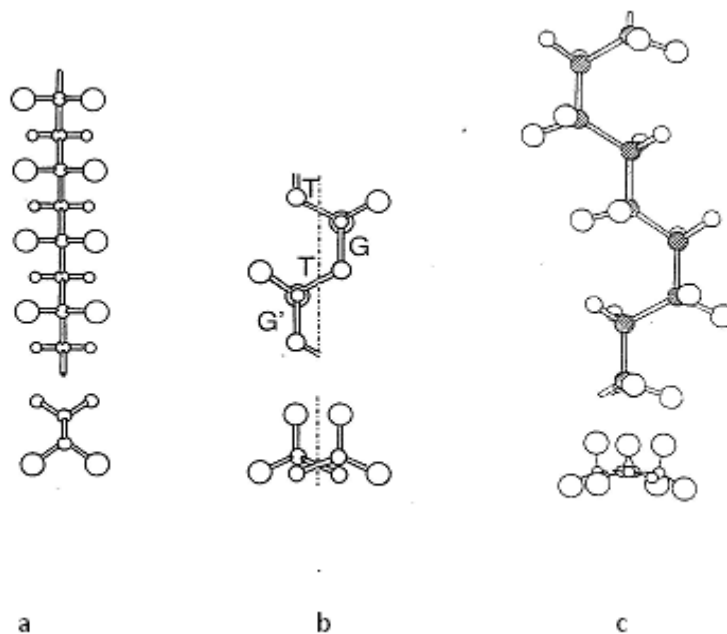


Figure : II.6 conformations moléculaires :

a : T-T b : TG-TG' c : T_3GT_3G'

II.5. Structure du PVDF

Lorsque le polymère est refroidi depuis l'état fondu, un phénomène de cristallisation tend à se produire qui correspond à l'alignement de ces cylindres parallèlement les uns aux autres dans des portions bien particulières qui minimisent l'énergie globale des liaisons de Van-der-Waals. On aboutit ainsi à un arrangement périodique d'atomes qui peut être décrit par la répétition d'une maille élémentaire selon des vecteurs de base a , b et c comme pour un cristal constitué de petites molécules.

Le PVDF est un polymère semi-cristallin. KARAZAWA et al [16] ont suggéré l'existence de neuf structures cristallines, cinq de ces formes ont été observées expérimentalement [17,18]. Et qui sont plus ou moins favorisées selon les conditions de cristallisation (température, vitesse de refroidissement, contraintes, etc.). Nous les décrivons ci-dessous ainsi que leurs conditions d'obtention.

II.5.1. Différentes phases cristallines

➤ La Phase II ou α

C'est la phase cristalline la plus décrite dans le cas du PVDF. La phase cristalline II a été mise en évidence pour la première fois par Galperin et al [19], est normalement obtenue par cristallisation du polymère fondu à refroidissement modéré ou rapide ($<160^\circ\text{C}$). Cette phase peut être obtenue à partir des solutions de cristallisation Xylène/acétone, de monochlorobenzène et de diméthylformamide (DMF) [20].

La structure de la maille cristalline de la phase α a été identifiée par Bachmann et Lando [21] II s'agit d'une maille orthorhombique dont les dimensions sont : $a = 0.496\text{nm}$, $b = 0.964\text{ nm}$,

$c = 0.462\text{ nm}$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. L'arrangement des chaînes dans la maille est donné en figure (II.7). La cellule élémentaire contient deux chaînes dont les moments dipolaires sont perpendiculaires à l'axe c et anti parallèles. La phase α est donc non polaire.

La conformation adoptée par la chaîne est représentée en figure II.7.b. Elle correspond à un enchaînement de type TGTG' (enchaînements trans – gauche). On peut attendre à un taux de cristallinité élevé grâce à une régularité de la chaîne, ainsi qu'à une taille comparable des atomes de fluor et d'hydrogène [22].

D'après Gregorio et al [23], la cristallisation à 160°C durant 20 mn présente seulement la phase II avec une température de fusion de 167 °C. La masse volumique de cette phase est de 1.92 g cm⁻³ [24].

Nous donnons également dans le tableau (II.1) les pics observables en diffraction des rayons X caractéristiques de la phase α ainsi que les plans de diffraction correspondants.

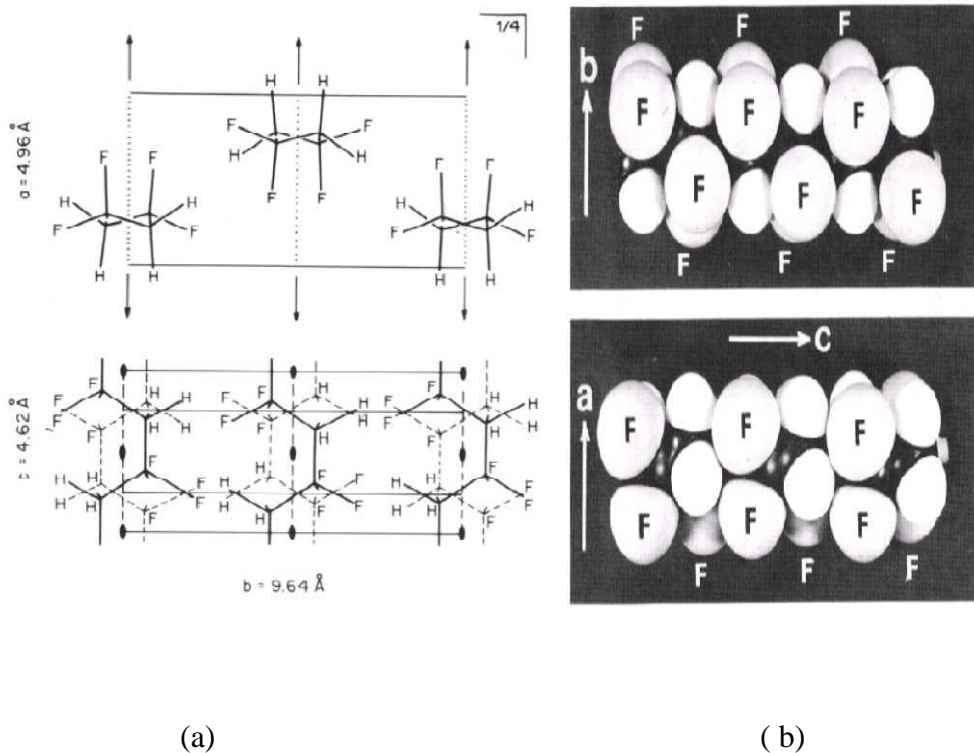


Figure II.7: a- Maille élémentaire de la phase α du PVDF selon Bachmann et Lando[26]. b- Vues de modèles moléculaires de la chaîne de PVDF dans sa conformation de la phase α [25].

Tableau II.1: Pics de diffraction observables pour la phase α ([72]).

(hkl)	d(nm)	2 θ (°)
(100)	0,496	8,93
(020)	0,482	9,19
(110)	0,441	10,05
(120)	0,346	12,86
(101) ; (021)	0,338 ; 0,333	13,17 ; 13,37
(111)	0,319	13,96
(121)	0,277	16,14
(130)	0,270	16,57
(200)	0,248	18,09
(210)	0,240	18,71
(002) ; (131)	0,232	19,38

*La longueur d'onde utilisée λ (Cu \rightarrow $\lambda = 0,154$ nm)

➤ la phase I ou β

Cette phase a été mise en évidence par Lando et al, c'est la phase la plus importante est la plus utilisable d'un point de vue technologique à cause de ses propriétés piézo [1], ferroélectrique [3] et pyroélectrique [2].

Cette phase n'apparaît pas lors de la cristallisation du polymère, sous pression et température normale, à partir de l'état fondu. On l'obtient en étirant le film de PVDF, initialement solidifié dans la phase II quatre à cinq fois sa longueur initiale à une température inférieure à 80 °C. Récemment la phase I a été obtenue par cristallisation du polymère fondu à une grande vitesse de refroidissement et aussi par chauffage lent dans une solution de DMF [27]. La maille élémentaire de la phase β décrite par Hasegawa *et al* [28] comprend deux chaînes en symétrie orthorhombique dont les dimensions sont : $a = 0.858$ nm, $b = 0.491$ nm,

$c = 0.256$ nm et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. La maille élémentaire est représentée en figure II.8a. La conformation de la chaîne dans la cellule est complètement trans (enchaînement TTTT), elle est représentée en figure II.8b.

Le moment dipolaire d'une chaîne dans cette conformation est perpendiculaire à l'axe c et les moments des deux chaînes de la maille élémentaire s'ajoutent. La phase β est donc polaire.

Ces auteurs [14,19] ont montré ainsi que la chaîne moléculaire est inclinée par rapport à une structure plane zigzag d'un angle de 7° , dû au fait que les atomes de fluor possèdent un rayon théorique trop grand pour permettre une simple conformation trans-trans. La masse volumique de cette phase est 1.97 g cm^{-3} [14], et la température de fusion est $T = 170^\circ\text{C}$.

Le tableau II.2 donne les pics attendus en diffraction des rayons X pour la phase β ainsi que les plans de diffraction correspondants.

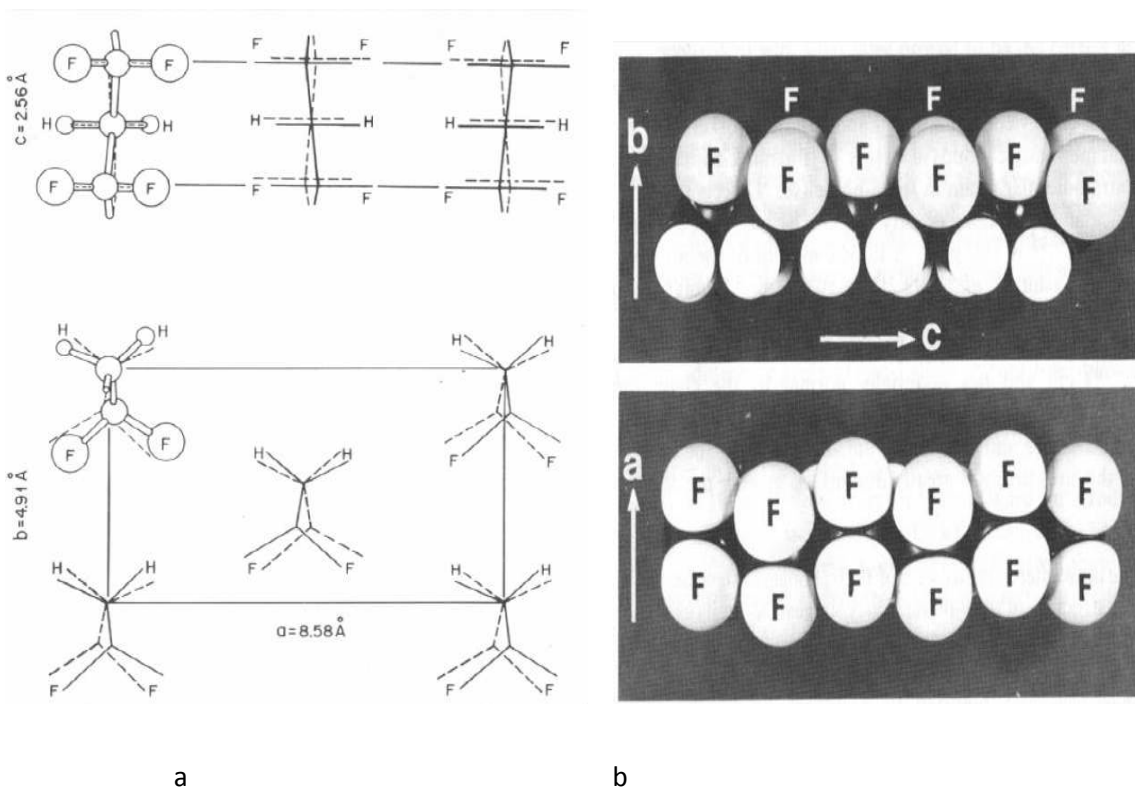


Figure II.8: a- Maille élémentaire de la phase β du PVDF selon Hasegawa *et al* [14]. b- Vues de modèles moléculaires de la chaîne de PVDF dans sa conformation de la phase β [29]

Tableau II.2: Pics de diffraction observables pour la phase β ([14]).

(hkl)	d(nm)	$2\theta(^{\circ})$
(200) ; (110)	0,429 ; 0,426	10,34 ; 10,41
(001)	0,256	17,50
(310) ; (020)	0,246	18,24
(201) ; (111)	0,220	20,48
(400) ; (220)	0,214	21,08
(401) ; (221)	0,164	28
(510) ; (420)	0,162	28,38
(130)	0,161	28,57

➤ la phase III ou γ :

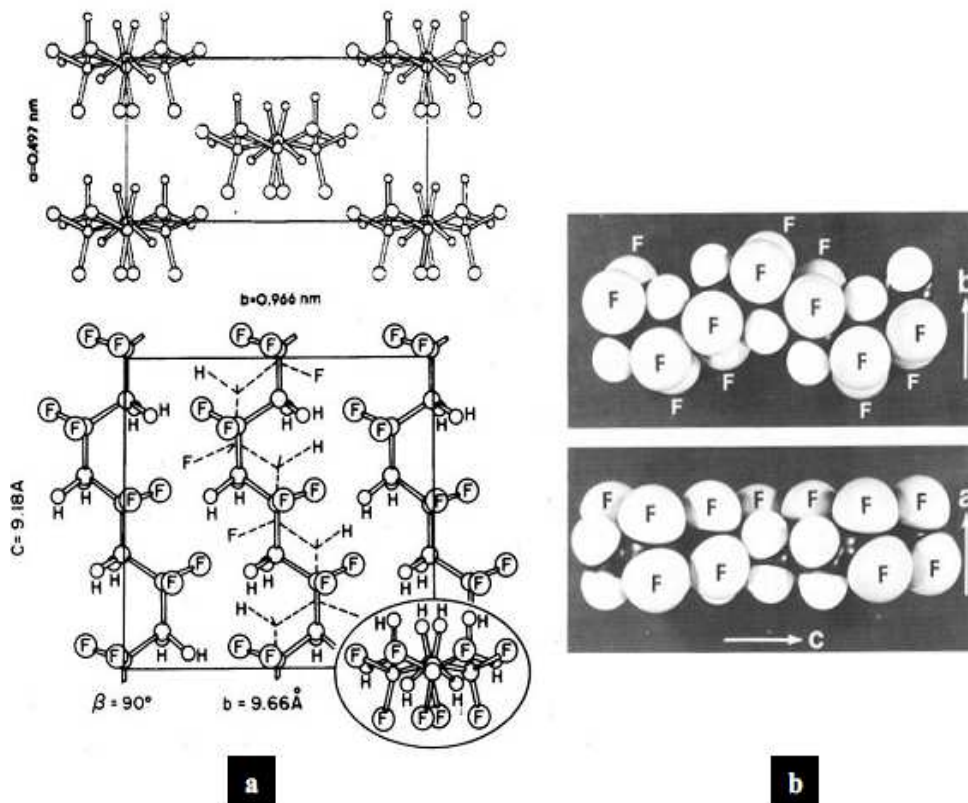
L'existence de cette phase avait été suggérée par plusieurs auteurs [30 ,31], l'étude de l'effet de la haute pression sur la stabilité de ces formes faite par Hasegawa et al [14] montre que la structure de celle-ci est une déformation de la forme I.

La phase III est aussi polaire et est obtenue dans des solutions de cristallisation telles que le diméthylformamide (DMFA), ou dans le diméthylsulphoxyde (DMSO), dans le diméthyl-acetamide (DMA). Ainsi la cristallisation de cette phase semble commencer à des températures supérieures à 150 °C et est maximale à 170 °C [32].

Différentes structures ont été proposées pour décrire la phase γ du PVDF. Parmi les travaux réalisés, nous adoptons la description proposée par Weinhold *et al* [33]. La maille proposée est orthorhombique et ses dimensions sont : $a = 0.497$ nm, $b = 0.966$ nm, $c = 0.918$ nm et $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$. Cette maille contient des chaînes dont la conformation (T3GT3G') est intermédiaire entre la forme II et la forme I, elle est représentée en figure II.9a et la conformation des chaînes est donnée en figure II.9b.

La masse volumique de cette phase est 1.94 g cm^{-3} [14] et la température de fusion de celle-ci est supérieure à celle de la phase II et I [23].

Les plans de diffraction ainsi que les distances de Bragg correspondantes pour cette phase sont donnés dans le tableau II.3.



**Figure II.9: a- Maille élémentaire de la phase γ du PVDF selon Weinhold *et al* [33].
b-Vues de modèles moléculaires de la chaîne de PVDF dans sa conformation de la phase γ [25]**

Tableau II.3: Pics de diffraction observables pour la phase γ ([72]).

(hkl)	d(nm)	$2\theta(^{\circ})$
(110)	0,442	10,08
(021)	0,427	10,39
(022)	0,333	13,37
(200)	0,248	18,09
(132) ; (201) ; (041)	0,233 ; 0,24 ; 0,234	19,29 ; 18,71 ; 19,21
(042) ; (221)	0,214 ; 0,215	21,09 ; 20,98
(310) ; (060) ; (311) ; (061)	0,163 ; 0,161 ; 0,161 ; 0,159	28,19 ; 28,57 ; 28,57 ; 28,96

➤ **phase IV ou δ (appelée aussi α_p) :**

Cette phase est la forme polaire de la phase II. Elle est obtenue par polarisation d'un film initialement en phase II, sous un champ électrique supérieur à 1 MV/cm [34,35].

La maille est identique à celle de la forme II, mais les deux chaînes qui se trouvent dans l'unité cellulaire ont des moments dipolaires parallèles (fig. II.10).

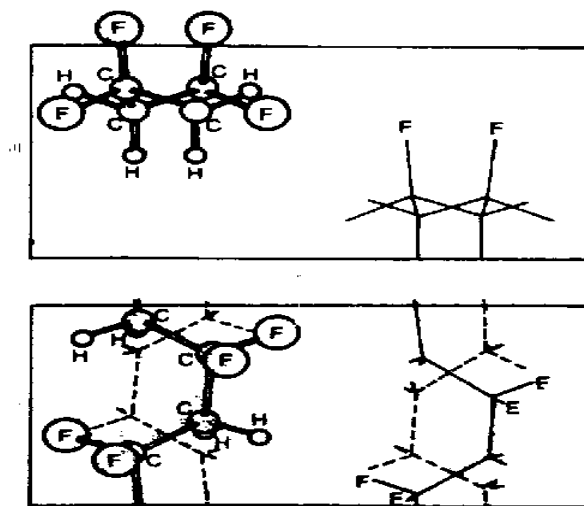


Figure II.10 : maille cristalline de la phase IV [36]

➤ la phase V ou ϵ :

La phase V s'obtient par l'application des traitements thermiques sur des films constitués de la phase III [36] (c'est la version polaire de la phase III).

Les chaînes moléculaires présentent une conformation ressemblant à celle de la phase III, sauf que l'empilement est antipolaire T_3GT_3G' de telle façon que l'ensemble des moments dipolaires soit nul, (fig II.11).

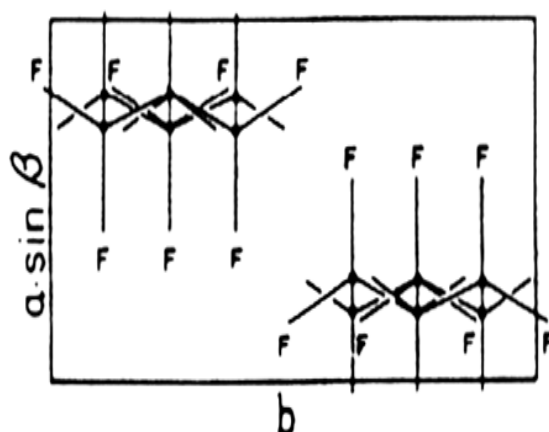


Figure II.11 : phase antipolaire V [36]

II.6. Relation entre les paramètres d'élaboration et les différentes formes cristallines

L'étirage à une température inférieure à 80°C favorise la transition de la phase cristalline II vers la phase I. Par contre à une température supérieure à 90°C , la viscosité du matériau augmente et l'orientation des cristaux dans la direction d'étirage sans déformation considérable [37,38], l'étirage à cette température n'altère pas la phase originale. Bien que la diffraction des rayons X montre que la transition de la phase II vers la phase I apparaît lorsque l'étirement s'effectuera pour une température égale 72°C et à une vitesse plus lente [39].

Le schéma de la figure II.12 résume quelques transformations possibles à partir des données de la littérature [20, 36, 40, 41, 42].

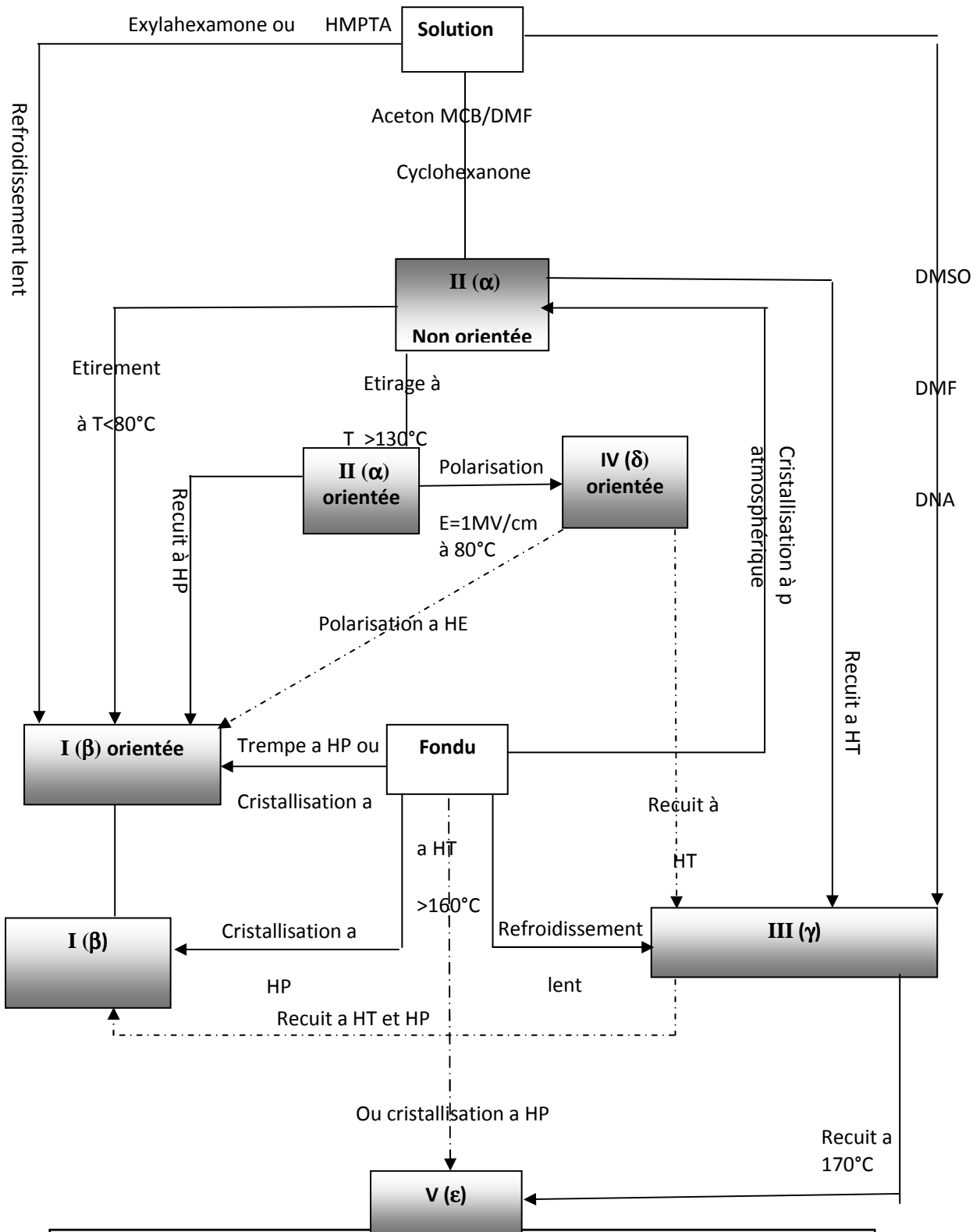


Figure II.12 : Relation entre les paramètres d'élaboration et les différentes phases cristallines du PVDF

- MCB : Monochlorobenzène.
- DMF : Diméthylformamide
- DMSO : Diméthylsulphoxide
- DMA : Diméthylacétamide

T : Température, P : Pression, H : Haute, E : Champ électrique

Chapitre III

*Micro-mécanismes de déformation des
polymères semi-Cristallins*

III.1. Micro-mécanismes de déformation des polymères semi-cristallins

III.1.1. Déformation de la phase amorphe

La phase amorphe du matériau est caractérisée par une partie libre contenant des enchevêtrements et par une partie liée aux lamelles cristallines. Le rôle mécanique de cette phase est la transmission des contraintes d'un cristallite à un autre par l'intermédiaire de molécules de lien. Ces connexions interlamellaires sont des points de réticulation physiques qui confèrent à la phase amorphe une certaine résistance mécanique [49]. En outre, le glissement des chaînes au niveau des enchevêtrements est une source de déformation irréversible. Il existe deux modes de déformation de la phase amorphe impliquant les molécules et les empilements de lamelles : le glissement interlamellaire et la séparation interlamellaire.

- Le glissement interlamellaire correspond au cisaillement parallèle de deux lamelles cristallines l'une par rapport à l'autre sous l'effet d'une contrainte de cisaillement [10, 50] (figure III.1.b).
- La séparation interlamellaire se traduit par une variation de la distance entre deux lamelles lorsqu'une contrainte est appliquée perpendiculairement à ces lamelles [10,51], (figure III.1.c). Cette déformation a pour conséquence une diminution de la densité de la phase amorphe et une création de microcavités [52,53]. Ces deux mécanismes provoquent uniquement la déformation de la phase amorphe.

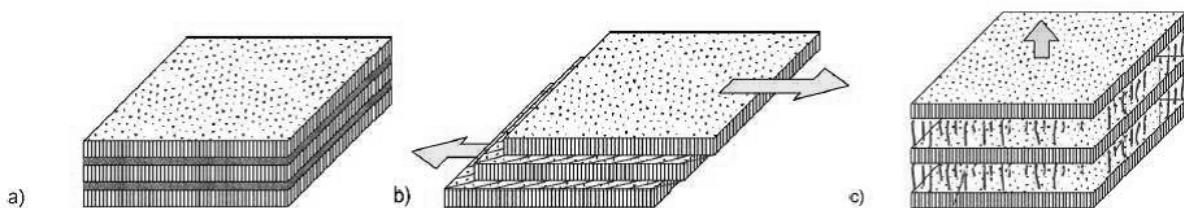


Figure III.1: Mécanismes de déformation de la phase amorphe dans les polymères semi-cristallins a) Etat non déformé, b) Glissement interlamellaire et c) Séparation interlamellaire [95].

Dans le cas où les lamelles cristallines ne sont pas plates mais torsadées (figure III.2a) Petermann et al proposent un modèle où le glissement interlamellaire et la séparation lamellaire coexistent : dans la zone A perpendiculaire à la direction de traction (figure III.2b), la phase amorphe est déformée par séparation interlamellaire et dans la zone b inclinée par rapport à la direction de traction, la déformation de la phase amorphe se fait par glissement interlamellaire.

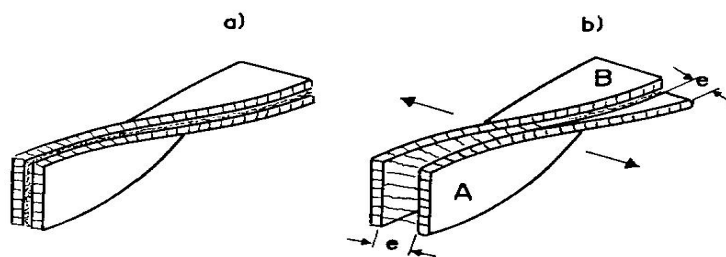


Figure III.2 : Modèle de lamelles cristallines torsadées a) Etat initial b) Déformation de la phase amorphe par séparation lamellaire (A) et par glissement lamellaire (B)

III.1.2. Déformation de la phase cristalline

Dans un cristal métallique, le glissement consiste en un déplacement de blocs cristallins le long d'un plan atomique dense bien défini. Ce dernier est appelé plan de glissement, tandis que la direction de ce processus est qualifiée de direction de glissement. En réalité, le glissement ne se produit pas en bloc mais progressivement, de proche en proche, grâce aux mouvements de dislocations. Les cristallites des polymères se déforment également par un mécanisme de glissement (figure III.3). Cependant, contrairement aux métaux, seuls sont actifs les systèmes de glissement dont le plan contient l'axe des chaînes. Cette restriction est due à la présence des liaisons covalentes le long des chaînes. Ainsi, dans un cristal de polymère, le plan de glissement doit contenir la direction des macromolécules [54]. Les cisssions critiques résolues des systèmes de glissement dans les cristaux de polymères dépendent des liaisons de Van der Waals entre les chaînes macromoléculaires [55].

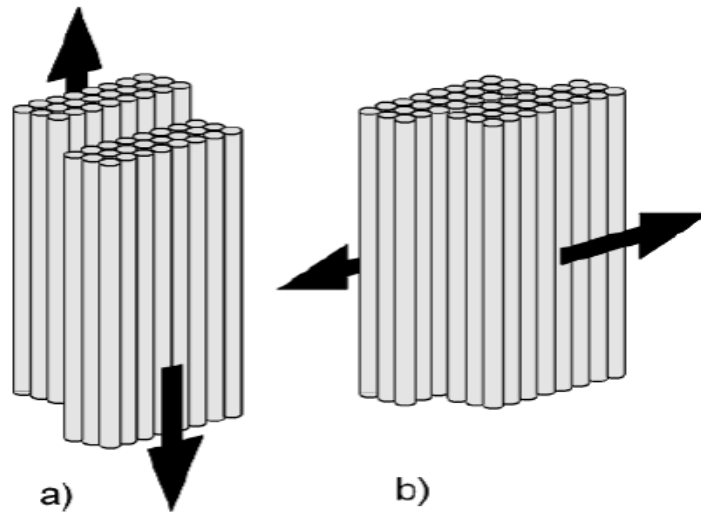


Figure III.3 : Processus de glissements a) parallèle et b) perpendiculaire aux chaînes des lamelles cristallines [62,63].

III.2. Fragmentation des lamelles cristallines

Lors d'un effort de traction, les lamelles cristallines et les zones amorphes sont soumises à des déformations en traction, en cisaillement, en flexion ou en compression selon leur orientation au sein du sphérolite [56,57]. Les mécanismes de déformation de la phase amorphe et de la phase cristalline interagissent pendant la destruction de la morphologie semi-cristalline [58]. Parmi ces modes locaux de déformation, l'action d'un cisaillement sur la structure "sandwich" lamelles/couches amorphes conduit à une destruction de l'ordre cristallin par fragmentation de la phase cristalline (figure III.4). Selon Friedrich [59], ce mécanisme de cisaillement est précédé par la séparation et le glissement interlamellaire (figure III.4b) donnant lieu à la formation de microvides entre les lamelles.

Lorsque les chaînes amorphes sont totalement étirées, le cisaillement intervient au niveau des cristallites, privilégiant les systèmes de glissement parallèles aux chaînes. On obtient ainsi une orientation des chaînes cristallines vers la direction de traction. Sous l'effet combiné de la séparation interlamellaire et du glissement intracristallin, la déformation conduit à une fragmentation de la structure (figure III.4c), suivie d'un dépliement de certains segments de chaînes appartenant aux lamelles. Il en résulte une structure microfibrillaire contenant des cavités orientées parallèlement à l'axe de sollicitation (figure III.4d).

Plusieurs auteurs ont étudié ces déformations structurales et morphologiques des polymères semi-cristallins à l'aide des techniques d'analyses spectroscopiques avancées (FTIR, Rayon X, SEM,...) [60,61].

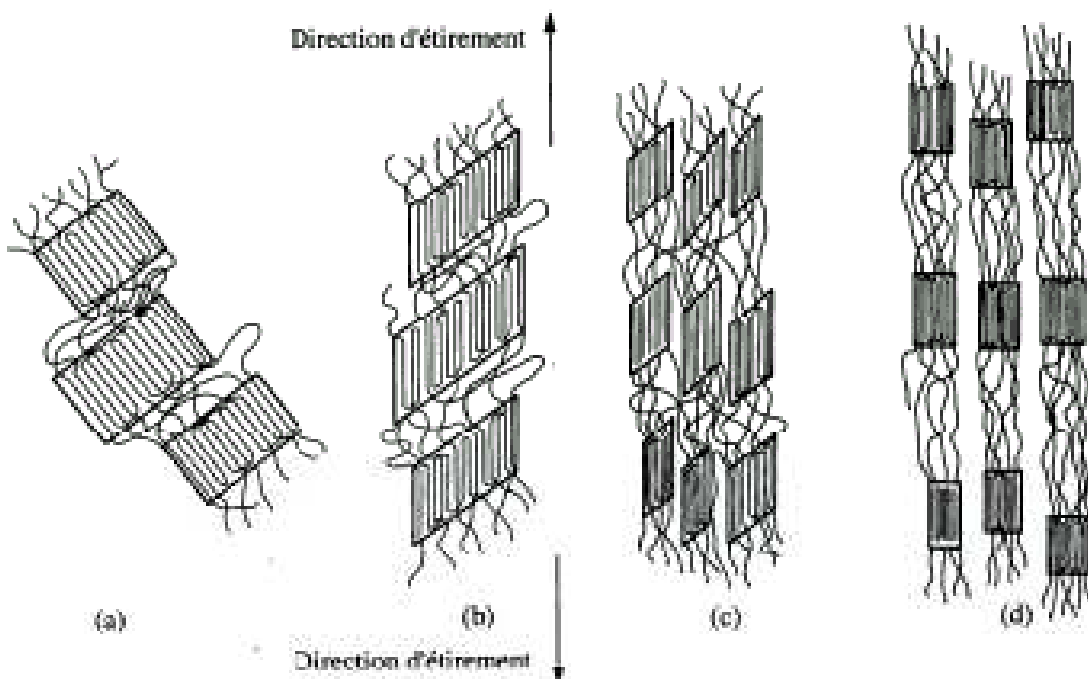


Figure III.4 : Représentation schématique des mécanismes de fragmentation des lamelles cristallines. a) trois lamelles cristallines d'un sphérolite sont reliées entre elles par des chaînes amorphes avant déformation, b) extension des molécules de liaison, c) fragmentation des lamelles, d) alignement selon la direction d'étirage [59].

Il est important aussi de signaler que les déformations intrasphérolitiques ne sont pas seulement un étirement des chaînes liens. Le « ruban » étant considéré comme un ligament qui se courbe le long de l'axe, suivant l'orientation des chaînes liens, on n'aura pas le même type de sollicitation. Alors qu'on aura un simple étirement des chaînes liens, on aura un cisaillement de cristallites orientées parallèlement à la direction de sollicitation.

III.3.la déformation d'un sphérolite

Lorsqu'on étudie la déformation d'un sphérolite, il est d'usage de définir :

- Le cœur du sphérolite où les lamelles cristallines ont pris naissance.
- La zone équatoriale où les lamelles sont perpendiculaires à l'axe de traction.
- Les zones polaires où les lamelles sont alignées avec l'axe de traction.
- Les zones diagonales où les lamelles sont inclinées par rapport à l'axe de traction.

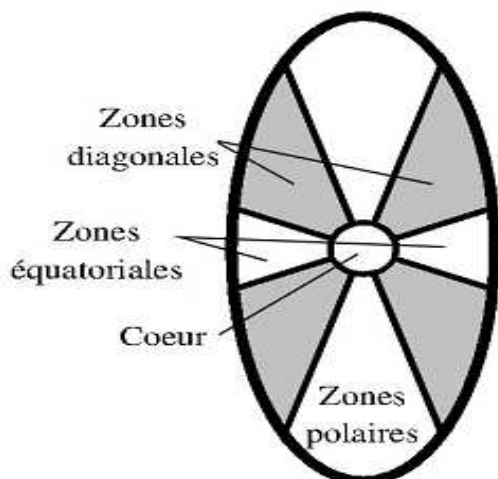


Figure III.5 : Cartographie d'un sphérolite

❖ Dans les zones équatoriales :

1. Forte localisation de la déformation par séparation interlamellaire.
2. Flexion des lamelles sous l'action des molécules liantes étirées (phénomène modélisé Nitta)[64]
3. Glissement cristallin induit par la flexion des lamelles.

❖ Dans les zones diagonales :

❖

1. Propagation de la déformation depuis les zones équatoriales.
2. Glissement interlamellaire.
3. Cisaillement intralamellaire, glissement cristallin.

❖ Dans les zones polaires :

1. Fragmentation des lamelles pour accommoder la déformation.

Les mécanismes locaux proposés sont hypothétiques car la résolution de la microscopie optique est trop faible pour conclure avec certitude.

III.4. Présence de défauts

III.4.1. Les défauts structuraux dans le PVDF

Pour l'application dans les processus chimiques, l'emploi du polymère est conditionné à son taux de cristallinité, pour permettre de meilleures propriétés mécaniques et une bonne résistance au fluage surtout à haute température. Il est bien connu que le degré de cristallinité est lié à la présence de défauts dans le squelette du polymère. Trois types de défauts ont été identifiés par les lettres *a*, *b* et *c* dans la littérature [65]. Les défauts de type *a* sont introduits au moment de la polymérisation radicalaire, quand le monomère $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ s'insère à la chaîne croissante de façon inversée par rapport aux autres éléments. Cela crée évidemment des défauts d'enchaînement de type tête-tête (Head-Head) ou queue-queue (Tail-Tail). Mais dans le cas du PVDF, la macromolécule a tendance à continuer tout de même la croissance et de ce fait ce défaut ne consiste qu'en une séquence TTQQ. Ce défaut touche entre 3.5 et 6% molaire.

Les défauts de type **b** sont nommés short-chain-branching (SCB) et proviennent des défauts de type **a**. Ils ne peuvent donc être évités quand on a en fin de chaîne des enchaînements TTQQ. Ils mènent à la formation de groupements CH tertiaires et donc de groupements CH₃ réticulés sur la chaîne. Les défauts de type **c** sont eux appelés long-chain-branching (LCB) : ils proviennent de la grande réactivité des groupements CF₂, qui peuvent facilement remplacer un hydrogène labile présent sur la chaîne, et ainsi former un groupement de terminaison de chaîne CF₂H, ou un radical en milieu de chaîne qui va alors générer un véritable LCB. Ces réactions radicalaires libres menant au SCB ou LCB sont en compétition avec les propagations des chaînes. Cela dit les défauts **b** et **c** peuvent être limités par le procédé de fabrication pour finalement n'avoir que des défauts de type **a**.

Ces rappels bibliographiques concernant le PVDF permettent de souligner le fait que le matériau à l'échelle du nanomètre n'est pas homogène. Au contraire, il est constitué d'une phase cristalline, d'une phase amorphe, d'adjuvants tels que des plastifiants et aussi de défauts qui pourront être des cavités.

Ces remarques permettent de rappeler que l'étude du comportement macroscopique d'un matériau doit se faire avec l'étude de sa microstructure.

Durant la polymérisation radicalaire des monomères CH₂ = CF₂ des défauts d'enchaînements de type tête-tête (tt) (CF₂-CF₂) et queue-queue (qq) (CH₂-CH₂) se forment. (Le cas de PVDF ce défauts entre 3.5 et 6 mole %. [66]). Ces défauts jouent un rôle important sur la cristallisation du matériau et sur la stabilité conformationnelle.

En 1972, Fermer et al [13] ont montré par des calculs de l'énergie potentielle pour la chaîne isolée en fonction du taux de défauts (ttqq), que la conformation TG-TG^l est la plus stable pour un pourcentage de défauts inférieur à 11%, par contre la conformation TT deviendra la plus stable à haute concentration de défauts (figure III.6).

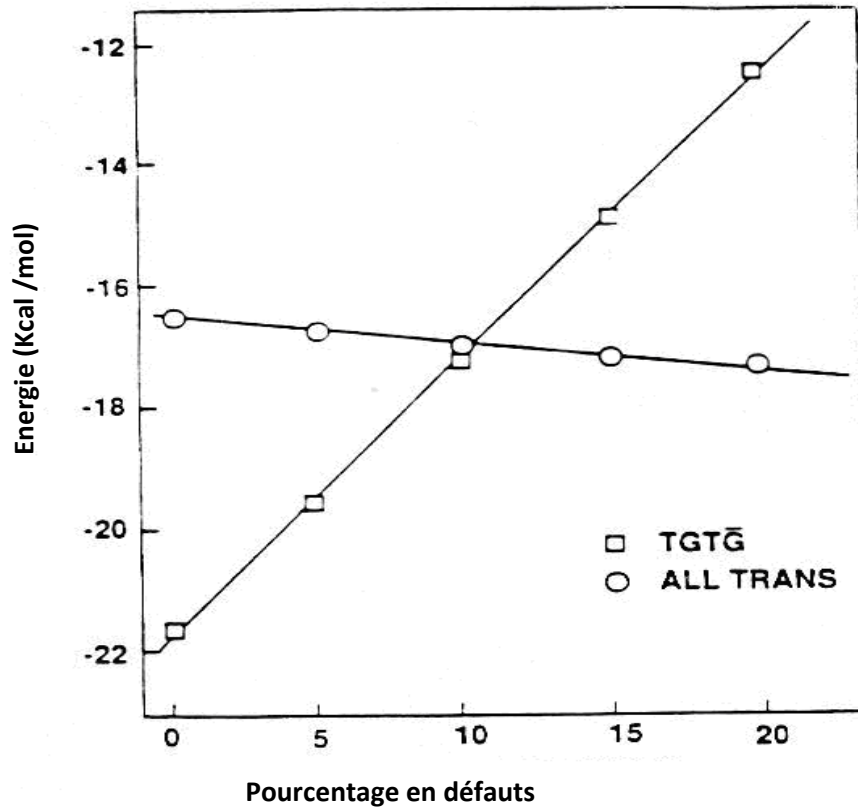


Figure III.6 : Energie potentielle en fonction de taux de défauts ttqq pour la conformation T-T et TGTḠ

Lovinger et al [49] ont montré par étude de diffraction X aux grands angles, que le PVDF cristallise dans la phase II si le pourcentage de défauts d'enchaînement est inférieur à 11%. Au delà de cette quantité il cristallise dans une phase désordonnée à haute température (paraélectrique), qui se transforme ensuite en phase I (figure III.6).

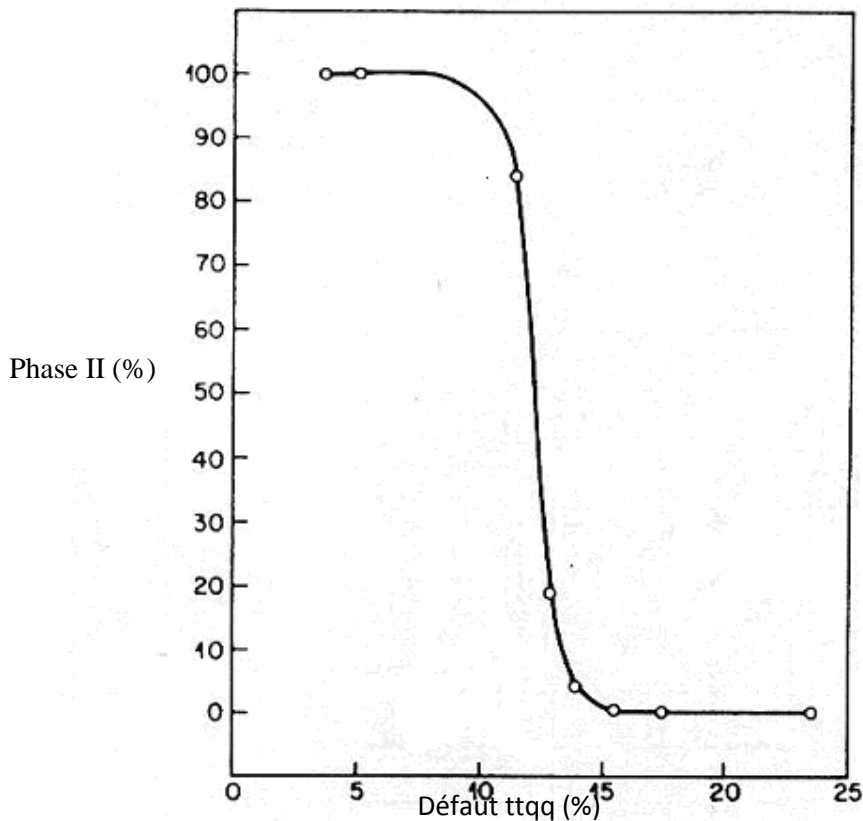


Figure III.7. Influence du pourcentage de défauts ttqq sur la phase cristalline du PVDF [67].

La distance intermoléculaire et la taille des cristallites augmentent avec le taux de défauts d'enchaînement, qui influe beaucoup sur la transition réversible de la phase paraélectrique vers la phase ferroélectrique durant le chauffage et le refroidissement. Par contre à un taux de défauts de 0.2% il n'y a aucune transformation de phase [67] ; récemment, des travaux effectués en 2003 montrent que les défauts empêchent l'épaississement des cristallites [70].

Takashi et al [68], ont proposé un défaut de bande « Kink » dans la phase cristalline qui est en relation avec les conditions thermomécaniques (déformation, recuit, cristallisation à haute température) et le taux de défauts ttqq.

Le Kink, est considéré comme un joint entre des segments de chaînes successifs réguliers où la conformation TG-TG' bascule vers TG'-TG ; la figure III.8 montre les différents types de Kink pour des chaînes moléculaires parallèles et antiparallèles

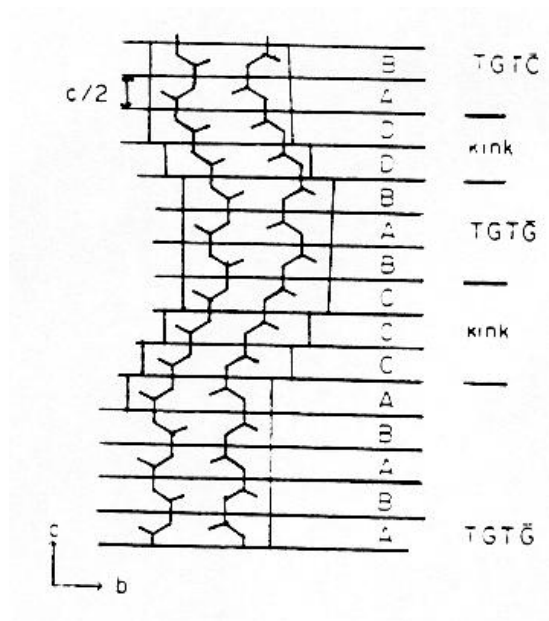


Figure III.8 : Schéma de décrochement dans la phase II [68]

Takahshi et al [69] ont mis en évidence l'existence de Kinks dans la phase I (figure III. 9). Les Kinks dans la phase cristalline de PVDF peuvent animer des mouvements locaux.

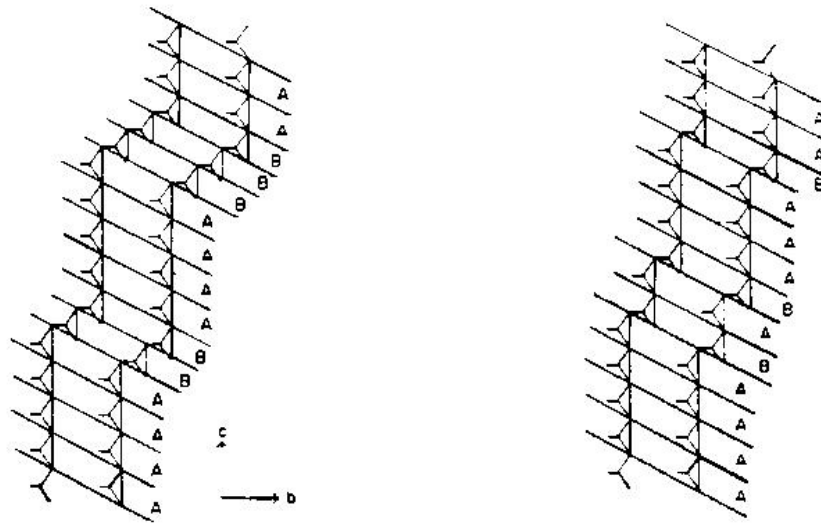


Figure III.9 : Deux types de défauts de décrochement dans la phase I [69]

III.4.2. Les défauts linéaires

La dislocation est le seul type de défaut linéaire. Une dislocation (ou ligne de dislocation) est une ligne sur laquelle se termine un plan atomique. Le cristal est déformé au voisinage de cette dislocation, sur la figure ci-dessous qui représente une dislocation dans un réseau cubique, elle engendre un état de tension dans la partie supérieure et un état de compression dans la partie inférieure.

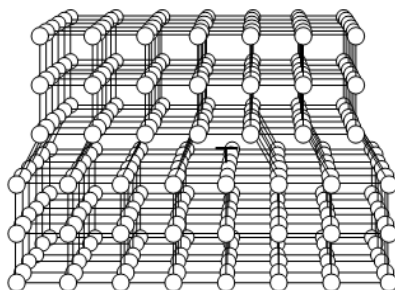


Figure III.10 : Représentation d'une dislocation

Dans les polymères semi-cristallins, le mouvement des dislocations est limité par les repliements des chaînes dans les cristaux et par la présence de la phase amorphe intercrystalline. On peut d'ailleurs admettre que les seuls systèmes de glissement activables sont ceux qui contiennent l'axe des chaînes moléculaires, c'est-à-dire les systèmes du type $\{hk0\} \langle uvw \rangle$, l'axe c étant l'axe des chaînes. Les observations expérimentales permettent de déterminer plus précisément les directions de glissement : glissement dans la direction des chaînes ("chain slip") i.e. systèmes $\{hk0\}[001]$, ou encore glissement perpendiculaire aux chaînes ("transverse slip") comme a été montré dans la (figure III.3). Plusieurs modèles font appel aux notions de défauts, dislocation et disclination (désalignement locale des chaînes). Ces modèles permettent de relier la science des polymères à celle des métaux; il n'est toutefois aisé de définir un « défaut » dans un matériau dépourvu de structures régulières.

III.5. La théorie des dislocations

L'aspect du comportement aux contraintes élevées des polymères est possible de produire des grandes déformations même aux températures situées dans le domaine vitreux ou au sein des cristallites; de telles déformations se maintiennent après suppression de la contrainte. Deux larges approches ont été proposées pour expliquer le processus d'écoulement des polymères semi-cristallins, une de ces approche interprète l'écoulement et la déformation des polymères comme indication d'une fusion locale suivie d'une recristallisation dans les zones déformées [11], l'autre approche est basé sur la théorie de la plasticité des cristaux classique qui implique des glissements cristallographiques et suppose qu'un mécanisme similaire peut avoir lieu au sein de la région cristalline des polymères et nécessite une activation thermique des dislocations vis avec leurs vecteurs de burgers b qui est parallèles aux axes des chaînes [12].

Néanmoins dans les polymères cette condition est relaxée en raison de la présence des zones amorphes, cette dernière approche apparait comme essentiellement une extension des idées conventionnées pour la plasticité du cristal, il a été montré que pour le PVDF au moins les faibles déformations se produisent par un mécanisme qui nécessite un glissement des chaînes

au sein des lamelles cristallines [13]. Le glissement est en général soit parallèle ([001]) soit perpendiculaire ([uv0]) à l'axe des chaînes et ne peut se produire dans les plans (hk0). Un tel glissement dans un plan (hk0) impliquerait la rupture des liaisons covalentes des chaînes et donc peu probable.

Les théories de ce type se basent sur la germination (nucléation) au sein des lamelles cristallines de boucles de dislocation vis (hk0) [001] de taille critique par fluctuations thermiques. L'énergie d'une dislocation vis est simple à calculer impliquant seulement les déformations en cisaillement

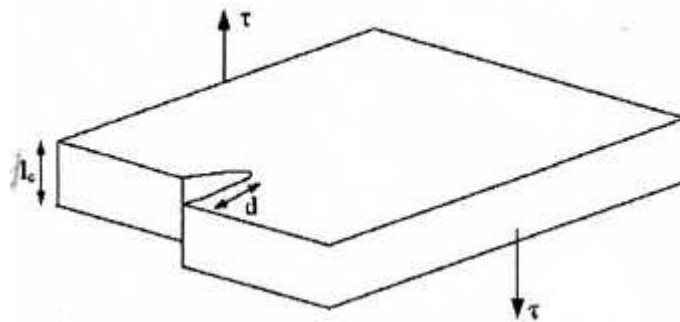


Figure III.11 : Représentation schématique d'une dislocation vis dans une lamelle cristalline

Où l_c est l'épaisseur du cristal, τ est la contrainte de cisaillement appliquée.

Le modèle des dislocations qui a été développé en 1970 [14], prévoit que la contrainte d'écoulement (limite d'élasticité) pour les polymères semi-cristallins est gouvernée par l'énergie nécessaire pour la nucléation des dislocations au sein de la région cristalline. Le changement dans l'énergie de Gibbs ΔG associée avec la formation d'une telle dislocation de longueur d est donnée par :

$$\Delta G = E - W = \frac{l_c k b^2}{2\pi} \ln \left(\frac{d}{r_0} \right) - l_c d \tau b$$

- Le premier terme E est relatif à l'énergie de déformation élastique avec :

r_0 étant le rayon du cœur de dislocation.

b le vecteur de burgers dans une distance du coin du cristal.

l_c est l'épaisseur du cristal.

k est une fonction du module de cisaillement du cristal.

- Le second terme W est relatif au travail qui est nécessaire pour déplacer via l'application d'une contrainte de cisaillement externe τ un bloc de cristal sur une longueur b le long du plan de surface $l_c \cdot d$

L'énergie d'activation pour la formation des dislocations est donnée par le maximum de ΔG résultant :

$$\Delta G = E - W = \frac{l_c k b^2}{2\pi} \ln \left(\frac{d}{r_0} \right) - l_c d \tau b$$

$$\frac{d(\Delta G)}{d(d)} = 0$$

$$d_c = \frac{kb}{2\tau\pi} \dots\dots\dots (1)$$

L'énergie critique ΔG_c pour la formation des dislocations est :

$$\Delta G_c = \frac{l_c k b^2}{2\pi} \left[\ln \left(\frac{d_c}{r_0} \right) - 1 \right] \dots\dots\dots (2)$$

d_c : longueur critique de la dislocation exigée pour surmonter la barrière de nucléation.

On combinant (1) et (2) on trouve τ_y

$$\tau_y = \frac{k}{4\pi} \left[\exp \frac{2\pi\Delta G_c}{l_c k b^2} + 1 \right]^{-1} \dots\dots\dots (3)$$

On considère le cas d'une déformation uniaxiale (traction), ce qui permet de définir un seuil de plasticité (σ_y) en traction.

On établit alors un critère de plasticité attaché à une notion de valeur critique, à partir de laquelle se produit une déformation irréversible.

Un des plus courants critères est :

- ❖ le critère de Tresca.

Pour simplifier les choses, on choisit les trois axes principaux orthogonaux, tels que les contraintes de cisaillement soient nulles. Le tenseur des contraintes devient :

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_1 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_2 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_3 \end{pmatrix}$$

Le critère de Tresca, spécifie qu'un matériau va se déformer plastiquement lorsque la contrainte de cisaillement maximale atteint une valeur critique τ_y . Si les trois contraintes principales sont telles que $\sigma_1 > \sigma_2 > \sigma_3$, le critère de Tresca s'écrit :

$$(\sigma_1 - \sigma_3) = 2 \cdot \tau_y = \sigma_y$$

On obtient alors : $\sigma_y = \frac{k}{2\pi} \left[\exp \frac{2\pi\Delta G_c}{l_c k b^2} + 1 \right]^{-1} \dots\dots\dots(4)$

III.5.1. le mouvement des dislocations :

Des glissements par mouvement de défauts cristallographiques (dislocations) se produisent au début de la déformation, ces glissements conduisent principalement à un basculement des chaînes à l'intérieur des lamelles et leur orientation est de plus en plus prononcée dans la direction d'étirage. Aux fortes déformations cette orientation facilite la rupture des lamelles. Aux delà deux mécanismes de déformation ont été proposés impliquant soit la formation directe d'une structure fibrillaire, soit la recristallisation en cristaux orientés suivant la direction d'étirage.

Chapitre IV

Techniques expérimentales

IV.1. Préparation de l'échantillon :

Le polyfluorure de Vinylidène, ou PVDF, est une résine thermoplastique fluorée, qui se distingue de la plupart des autres polymères fluorés par sa facilité de mise en œuvre et ses excellentes propriétés chimiques et mécaniques.

Les films de PVDF ont été élaborés par extrusion, au laboratoire de rhéologie de la matière plastique du professeur J. Guillet à l'université de Saint Etienne, à partir du matériau Solvay 1008. Sa masse moléculaire en poids et en nombre sont respectivement $M_w = 123000$ et $M_n = 60000$. Le nombre de défauts d'enchaînement, de l'ordre de 5%, est déterminé par la résonance magnétique nucléaire (RMN) ^{19}F et ^1H . La structure cristalline du film 1008, déterminée par diffraction des rayons X aux grands angles, est de type II.

Les films sont étirés uniaxialement quatre fois leur longueur initiale dans la gamme de température d'étirage $T = 65 - 115^\circ\text{C}$ et à différentes vitesses d'étirage V (0.8, 0.167 et 0.0167 mm/s) afin d'étudier l'influence des conditions thermomécaniques sur la structure et la morphologie du matériau.

L'épaisseur des échantillons après étirage dépend des conditions dans lesquelles l'étirage a été réalisé.

Tableau IV.1. Epaisseurs des échantillons après étirage en (mm).

T ($^\circ\text{C}$)				
V (mm/s)	65	75	95	115
0.8	0.06	0.06	0.07	0.06
0.167	0.06	0.08	0.07	0.06
0.0167	0.06	0.08	0.08	0.09

IV.2. Extrudeuse

IV.2 .1. L'extrusion :

C'est une technique de transformation continue, rapide et peu coûteuse ; elle est très répandue. Elle permet à partir de granulés ou de poudre de polymère, la fabrication de tubes et autres profilés, de feuilles, de rubans, de tiges, de plaques, de gaines etc... Des granulés de polymère sont chauffés et comprimés par une vis sans fin qui tourne dans un fût chauffé et qui pousse le plastique vers un outillage appelé filière. La vis tasse et mélange le polymère qui se fluidifie à l'approche de l'extrémité chaude du fût. Là, il est poussé à travers la filière puis refroidi pour garder la forme transformée (figure IV.1).

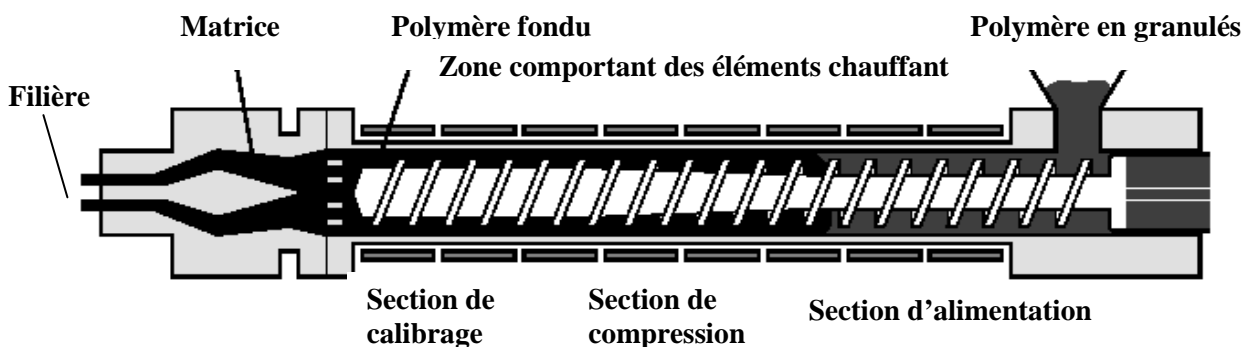


Figure IV.1: Schéma des différentes zones d'une extrudeuse monovis

IV.3. Essai de traction uniaxiale :

Les films ont été étirés uni axialement quatre à cinq fois leur longueur initiale (25mm) dans la gamme des températures d'étirage 65° - 115° et à différentes vitesses d'étirage (0.8, 0.16, 0.016 mm/s). Le système utilisé en traction se compose principalement d'une machine d'essai hydraulique de capacité maximale 50KN (MTS Ref. 80) et d'une caméra vidéo (12S Réf. IVC800BC) interfacées à un micro-ordinateur (compaq 486/33) ; ce dernier est équipé d'un générateur de rampe à pente programmable pour le pilotage du vérin hydraulique (figure IV.2).

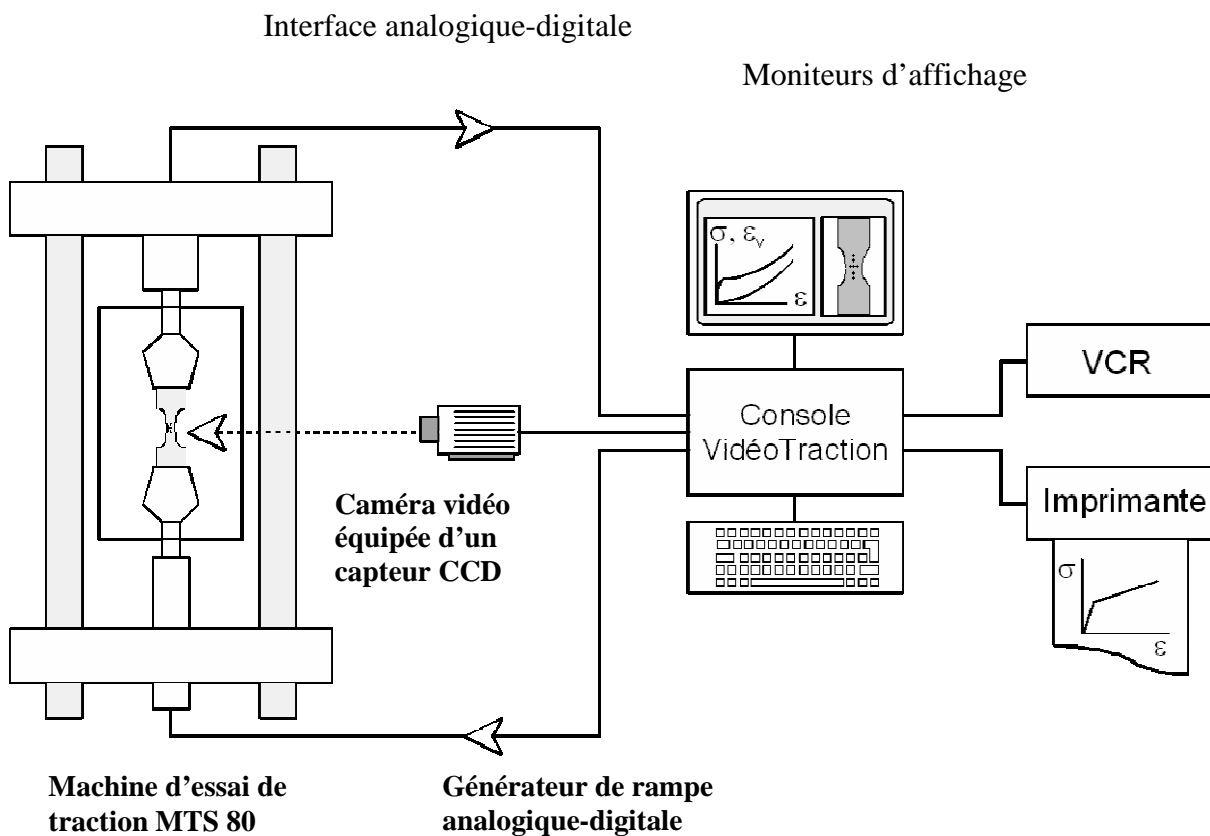


Figure IV.2 Schéma général de la machine d'essai de traction à vitesse de déformation contrôlée

Cette méthode d'une part permet d'élaborer des films étirés et d'autre part nous informe sur les comportements mécaniques du matériau qui sont traduits par la relation entre la contrainte vraie σ et la déformation vraie ε . A partir de la courbe $\sigma = f(\varepsilon)$ on détermine en particulier :

- Le module d'élasticité
- La limite élastique

IV.3.1. Préparation des éprouvettes

Dans le but d'imposer le déclenchement de la striction entre les deux points fluorescents placés sur l'échantillon et définissant la partie utile, nous avons préparé des éprouvettes qui ont une forme géométrique particulière indiquée sur (la figure IV.3).

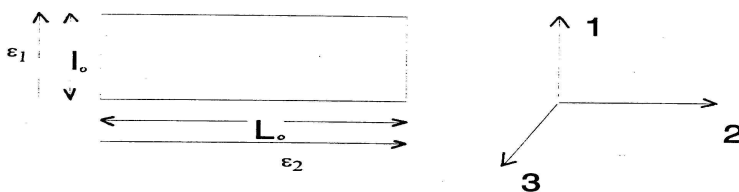
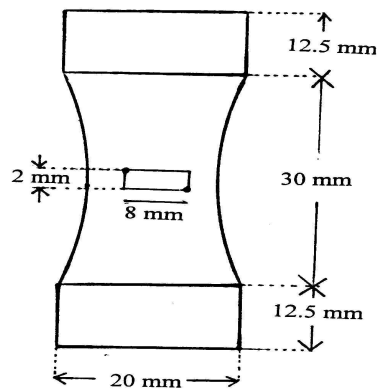


Figure IV.3: Epreuve de traction d'un film de PVDF

IV.3.2. Méthode de mesure :

L'équipement nous permet de suivre la déformation vraie de l'échantillon sous charge.

Cette mesure est effectuée de la façon suivante : au début de l'essai, les deux points fluorescents définissent un rectangle de 8mm de long et 2mm de large sur la partie utile. Par analyse numérique d'image, la mesure vidéo-métrique permet d'enregistrer en temps réel l'évolution de la déformation longitudinal ε_1 . L'application d'une force de traction sur l'éprouvette provoque son allongement jusqu'à quatre fois sa longueur initiale. Durant l'allongement, la vitesse de traverse mobile est maintenue constante, et la force appliquée croît jusqu'à passer par un maximum, ce qui correspond au développement de la striction qui se propage tout au long de l'éprouvette.

Pour tous les essais de traction ; on mesure la déformation locale vraie ε_1 à partir des variations de la largeur l et de la longueur L du rectangle.

Si on suppose que la déformation vraie est uniforme dans la zone utile, on obtient ainsi la déformation ε_1 :

$$\varepsilon_1 = \ln \frac{l}{l_0}$$

Où l_0 et l sont la largeur du rectangle avant et après déformation.

IV .4. Diffraction des rayons X :

La diffusion de rayons-X est une méthode permettant d'étudier la structure des matériaux à différentes échelles allant de quelques centaines de nanomètres jusqu'à l'Angström. Les différents niveaux d'organisation semi-cristalline sont étudiés en utilisant la diffusion aux petits (SAXS) et aux grands angles (WAXS).

Les mesures de diffraction des rayons X à température ambiante ont été effectuées en réflexion au moyen d'un banc de diffraction (Système INEL); équipé de :

- Source de rayonnement X caractéristique de la raie K_{α} du cobalt de longueur d'onde $\lambda = 0.17902$ nm.
- Une platine de goniomètre à angle d'incidence fixe.
- Détecteur courbe proportionnel renfermant un mélange gazeux en (argon + 15% d'éthane) actionnant sous une tension de l'ordre 9.7 KV.

La figure (IV.4) illustre la méthode de mesure. Au cours de l'enregistrement, l'échantillon est placé à un angle d'incidence fixe par rapport au faisceau incident. Ceci permet de conserver constant le volume irradié.

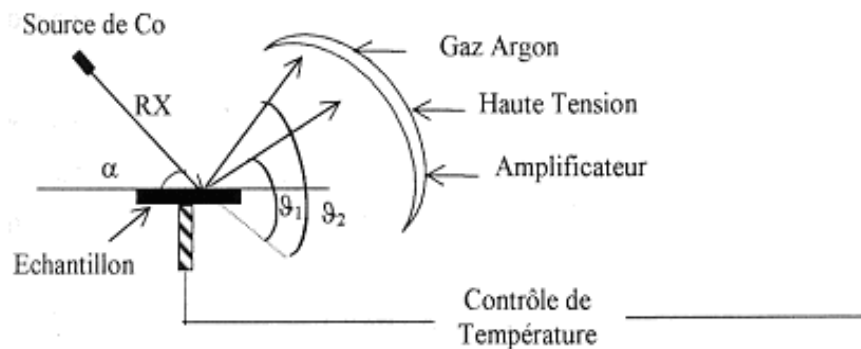


Figure IV.4: Schéma d'un banc de diffraction des RX (INEL).

IV .4.1. Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)

IV .4.1.1. Principe

La technique de diffusion des rayons X aux petits angles est sensible aux fluctuations spatiales de densité électronique, donc aux fluctuations de densité dans le cas d'un matériau à un seul composant.

Appliquée au cas des polymères semi-cristallins, ces fluctuations proviennent de la présence de phase amorphe et de cristaux de masse volumiques différentes.

Cette méthode permet d'accéder à :

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

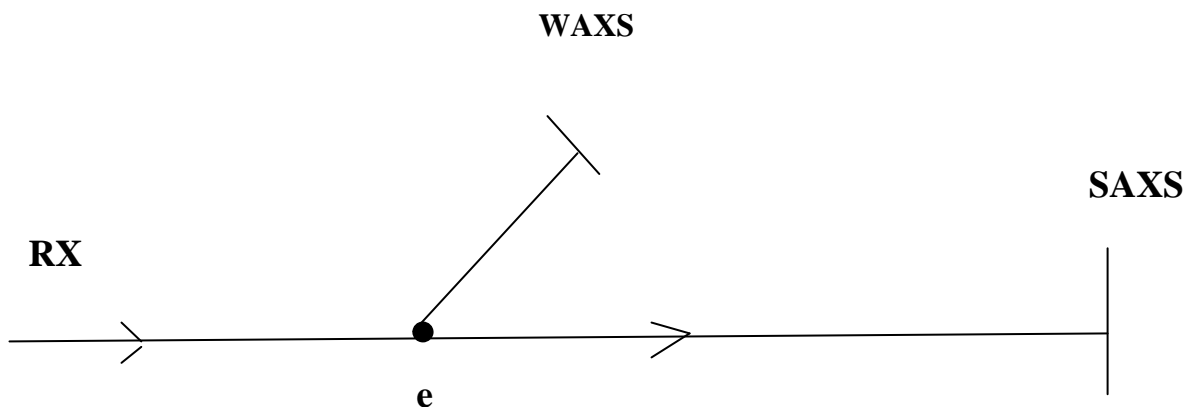


Figure IV.5:Schéma de dispositif expérimental du SAXS. La figure montre la position du détecteur pour les essais aux grands angles ou aux petits angles

L'intensité diffractée est déterminée par la fluctuation quadratique moyenne de la densité électronique $\langle \Delta\rho^2 \rangle$. Cette quantité peut être déterminée à partir de l'intensité $I(q)$ en calculant l'invariant Q :

$$Q = 4\pi \int_0^\infty I(q) q^2 dq$$

qui est proportionnel à $\langle \Delta\rho^2 \rangle$

où :

$q = 4\pi \sin\theta/\lambda$: est la norme du vecteur d'onde de diffusion q

λ : est la longueur d'onde

Dans le cas d'un polymère semi-cristallin composé de phases cristallines et amorphes de densités proportionnelles à ρ_c et ρ_a respectivement, Q est donné par :

Q est proportionnel à $X(1-X)(\Delta\rho)^2$

Où X est le taux de cristallinité volumique et $(\Delta\rho) = \rho_c - \rho_a$

IV.4.2. Le taux de cristallinité de l'échantillon

Le diagramme de diffraction des rayons X d'un polymère entièrement cristallin n'est constitué que des raies, alors que celui d'un échantillon entièrement amorphe ne comporte qu'une bosse. Dans les polymères, semi-cristallins, les deux types de diagramme sont superposés, la bosse correspondant à la phase amorphe, les raies (pics) à la phase cristalline figure (IV.6).

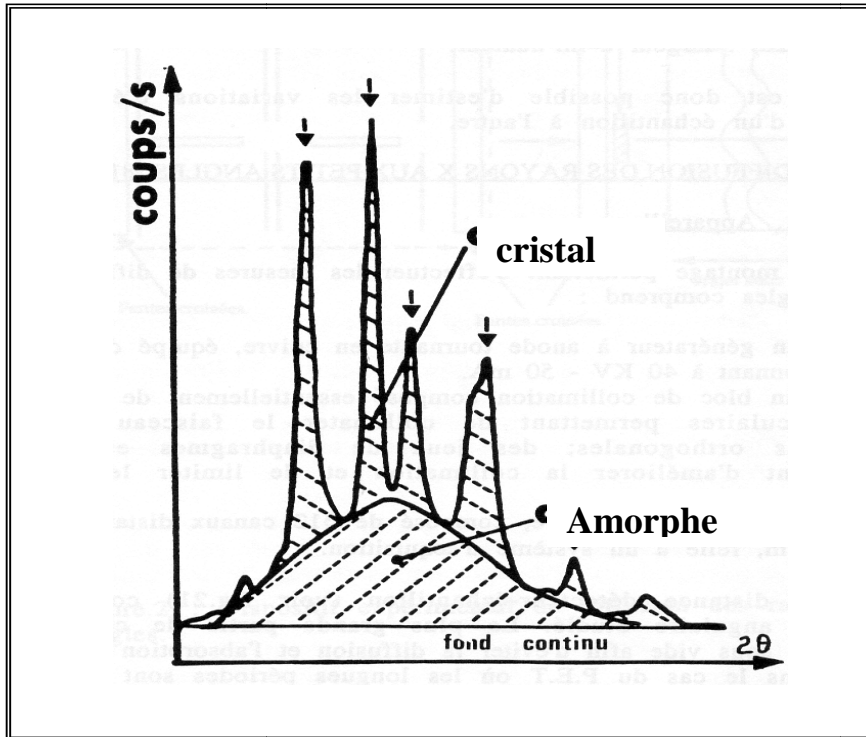


Figure IV.6: caractérisation des rayons X grands angles WAXS

Le taux de cristallinité χ_c est calculé par le rapport de surface des pics à la surface totale.

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

Où A_c : aire correspondant à la phase cristalline.

A_a : aire correspondant à la phase amorphe

IV.4.3. L'épaisseur des lamelles :

L'application de la formule de Scherrer permet d'évaluer les dimensions moyennes des cristallites.

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

Où

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

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

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

λ : longueur d'onde utilisée (Co $\rightarrow \lambda = 0,179$ nm).

IV.5. Résonance magnétique nucléaire :

La concentration en défauts d'enchaînements dans le PVDF a été déterminée par résonance magnétique nucléaire (RMN) du fluor ^{19}F et du proton ^1H .

Les spectres RMN du fluor ont été obtenus à l'Université Claude Bernard de Lyon à l'aide d'un spectromètre BRUCKER AC 200 MHz, avec pour référence CFCl_3 .

Les spectres RMN ^1H ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre CAMECA 350MHz à transformée de fourier, en utilisant comme référence le tétraméthylsilane (TMS) à l'Université Claude Bernard de Lyon.

Chapitre V

Résultats & discussions

V.1. Calcul des défauts d'enchaînements :

Les défauts d'enchaînements dans le PVDF ont été déterminés par résonance magnétique nucléaire (RMN) du fluor ^{19}F et du proton ^1H .

La figure V.1. montre le spectre RMN ^{19}F du PVDF en solution dans le diméthylformamide (DMF). Sur le spectre de déplacement chimique on observe la présence de neuf pics principaux. Le premier pic intense localisé à -92,6 ppm est attribué à l'alternance régulière des groupes CH_2 et CF_2 . Les pics les moins intenses sont associés aux défauts d'enchaînements.

La figure V.2. montre le spectre RMN ^1H du PVDF en solution dans le DMSO-D6 (Diméthylsulfoxyde deutéré) le pic intense localisé à 2,90 ppm est attribué à l'alternance régulière de CH_2CF_2 . Les autres pics les moins intenses sont associés aux défauts d'enchaînements.

Le pourcentage de défauts d'enchaînements tt qq est déterminé d'après la relation suivante [74]

$$\% \text{tt qq} = \frac{A_n/n}{A_t} \cdot 100.$$

Où

A_n : intensité intégrée des n pics de tt ou qq

n: nombre des pics de tt, qq et /ou de successions de tt qq

A_t : intensité intégrée totale

Après calcul on trouve respectivement le taux de défaut d'enchaînement 6% et 5.4 % par RMN ^1H et ^{19}F . Les résultats sont proches de celui annoncé par Solvay pour le PVDF de type 1008.

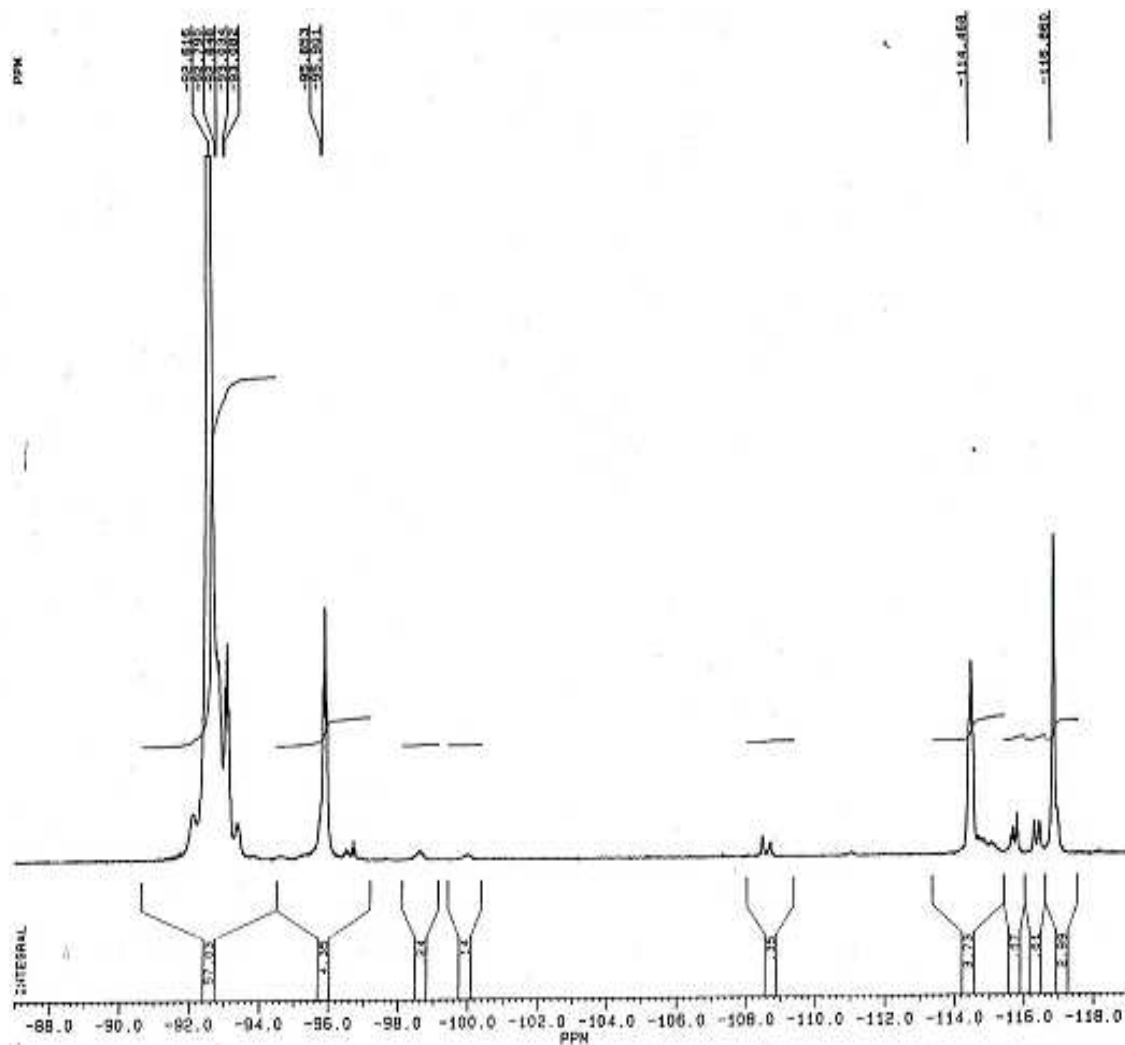


Figure V.1. spectre RMN ^{19}F du PVDF mesuré à 200MHz

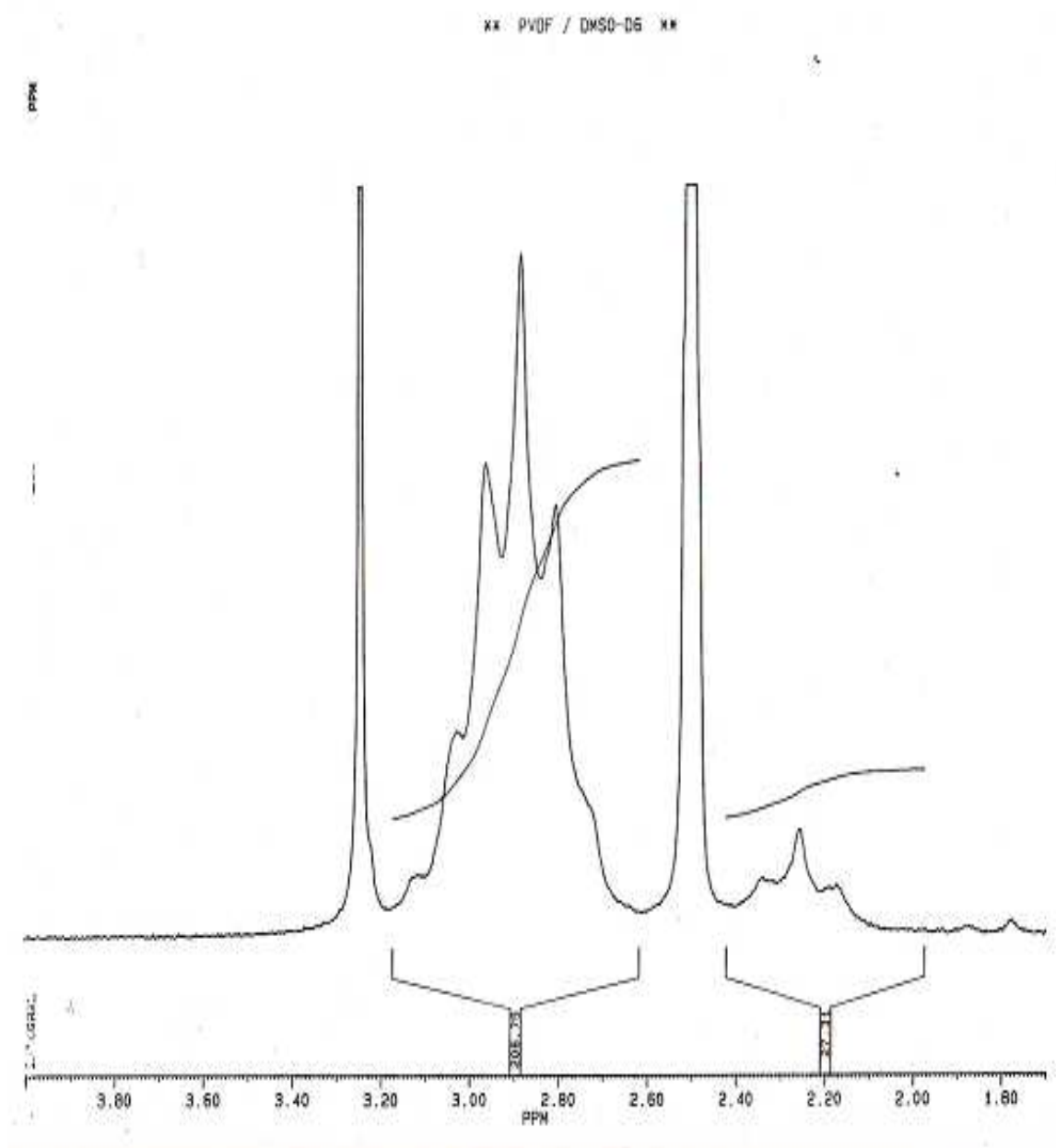


Figure V.2. spectre RMN ^1H du PVDF mesuré à 350MHz

V.2. Essais d'étirage des films :

Les essais de traction ont été effectués sur des films de PVDF 1008 à trois vitesses d'étirement différentes (0.8, 0.167, 0.0167) mm/s dans le domaine de température 65-115°.

V.2.1. Effet de la température et de la vitesse d'étirage

Les figures (V.3, V.4, V.5) montrent l'évolution de la contrainte vraie en fonction de la déformation vraie respectivement pour les vitesses 0.8, 0.167, 0.0167mm/s.

On remarque l'absence du crochet de traction car la phase amorphe est caoutchoutique quelque soit la vitesse et la température d'étirage.

La figure (V.5) montre l'évolution de la contrainte vraie en fonction de la déformation vraie pour la vitesse de 0.0167 mm/s.

L'absence du crochet de traction est due simplement au fait que la réduction de section à la striction est plus rapide que l'augmentation de la contrainte vraie du matériau qui se déforme dans la zone correspondante.

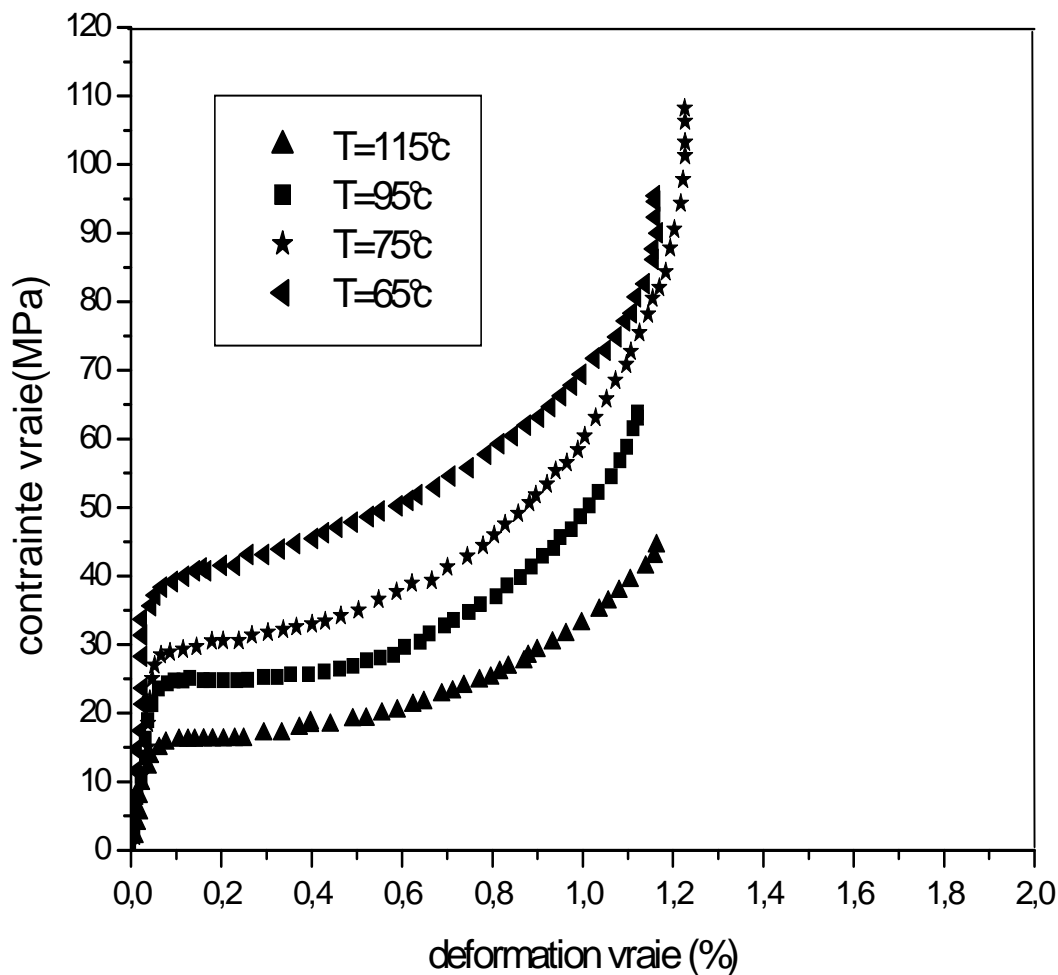
Quelque soit la vitesse et la température d'étirage, on observe trois stades successifs :

- ✚ Le premier stade correspond à un comportement viscoélastique (ou anélastique), où la déformation est réversible après relâchement de la contrainte appliquée.

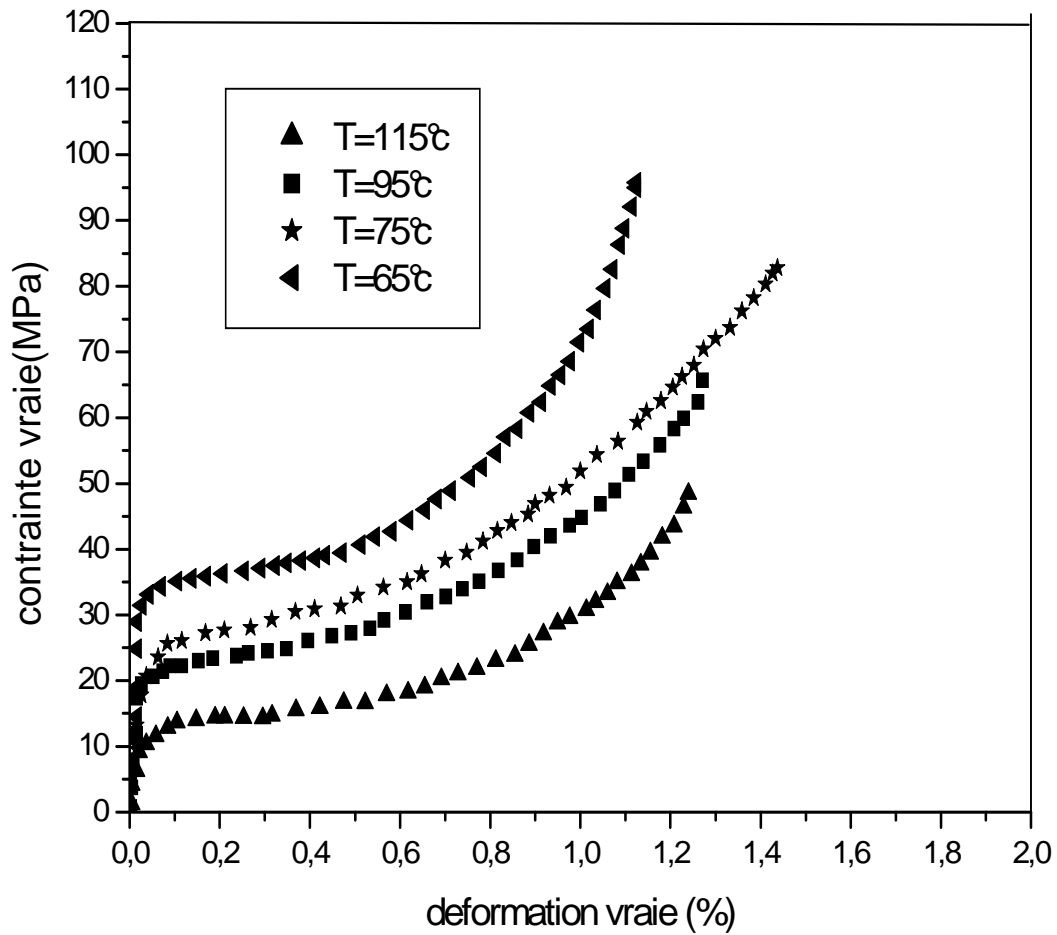
- ✚ Le second stade correspond à la variation très faible de la contrainte alors que le matériau subit une déformation globale maximale dans la zone utile. Ceci est dû à la propagation de la striction. Il est bien admis que la striction correspond à une déformation hétérogène, la déformation et la vitesse de déformation étant plus grandes dans la striction lorsqu'elle se forme.

L'étirage des éprouvettes à grande vitesses induit un auto-échauffement de plus de 10 degrés à cause de la dissipation énergétique localisée et de la conductivité thermique du matériau.

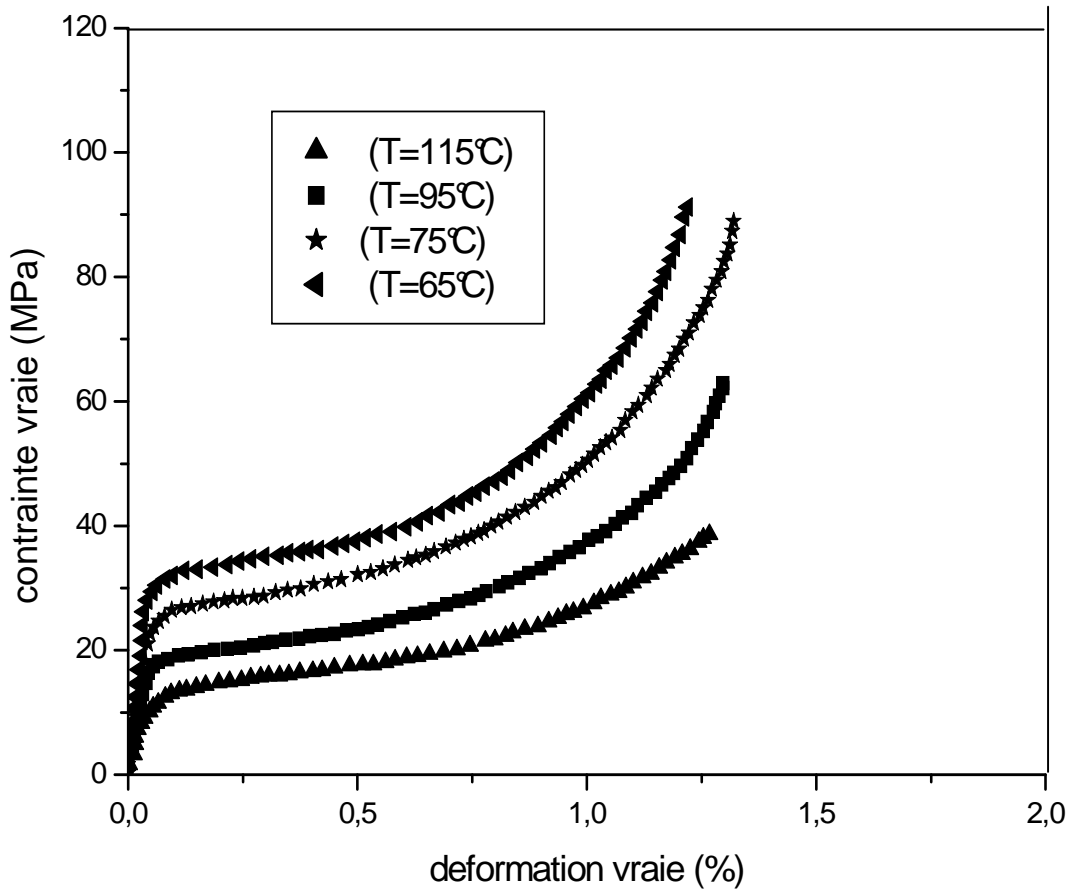
- ✚ Dans le dernier stade, on observe une augmentation rapide de la contrainte alors que l'échantillon se déforme peu, ce qui correspond au stade de durcissement du matériau en relation avec l'alignement des chaînes moléculaires.



La Figure V.3 : Effet de la température sur les courbes contrainte vraie déformation vraie à $v=0.8\text{mm/s}$

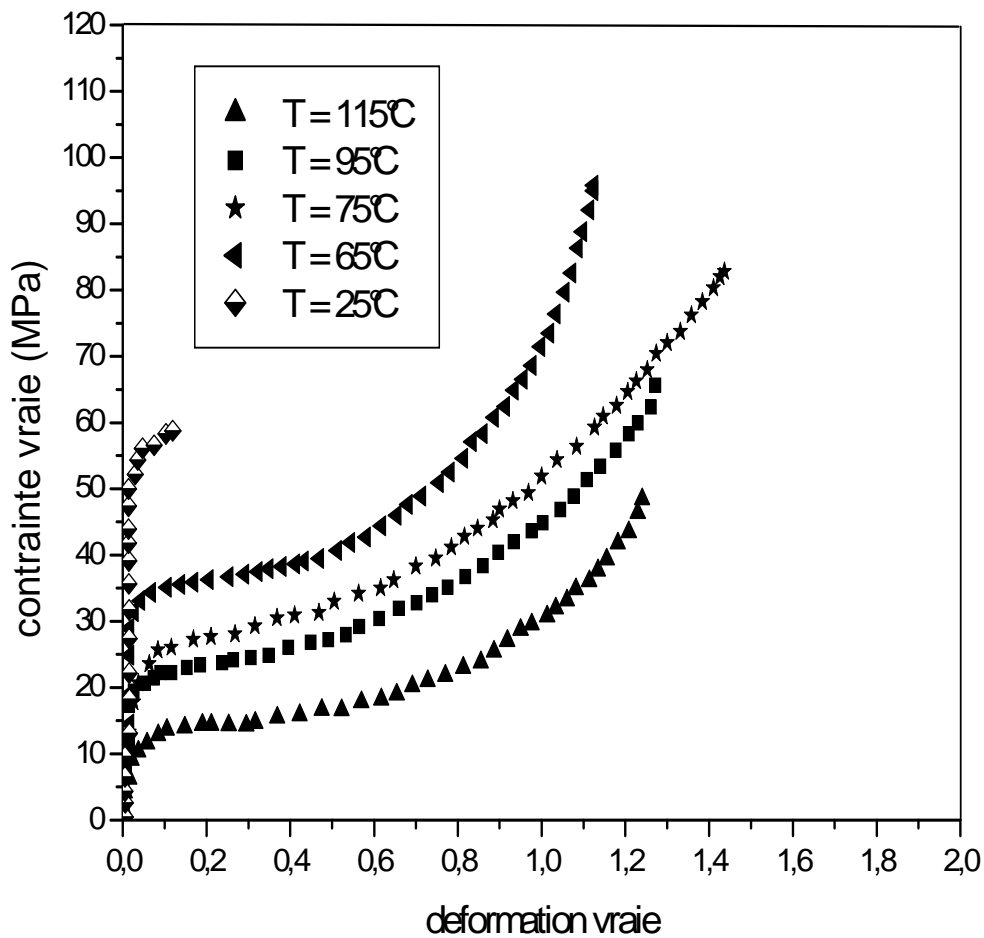


La Figure V.4 : Effet de la température sur les courbes contrainte vraie déformation vraie à $v=0.167\text{mm/s}$



La figure V.5 : Effet de la température sur les courbes contrainte vraie déformation vraie à $v=0.0167\text{mm/s}$

Dans la figure V.6, et pour la vitesse intermédiaire (0.167mm/s) on constate que l'étirement à la température ambiante provoque la rupture de l'échantillon, et on note aussi que la limite élastique est grande.



La Figure V.6 : Effet de la température sur les courbes contrainte vraie déformation vraie à $v=0.167\text{mm/s}$

V.3. diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS)

La figure (V.7) présente les raies caractéristiques de la phase II d'un film non étiré, les pics de réflexions caractéristiques de la forme cristalline II sont présents.

On observe bien, après transformation des valeurs mesurées avec la raie K_{α} Co, les pics de Bragg aux angles 2θ à 17.5° , 18.3° , 20.1° et 26.63° pour la raie K_{α} Cu correspondant respectivement aux plans de réflexion (100), (020), (110), (021) et (120).

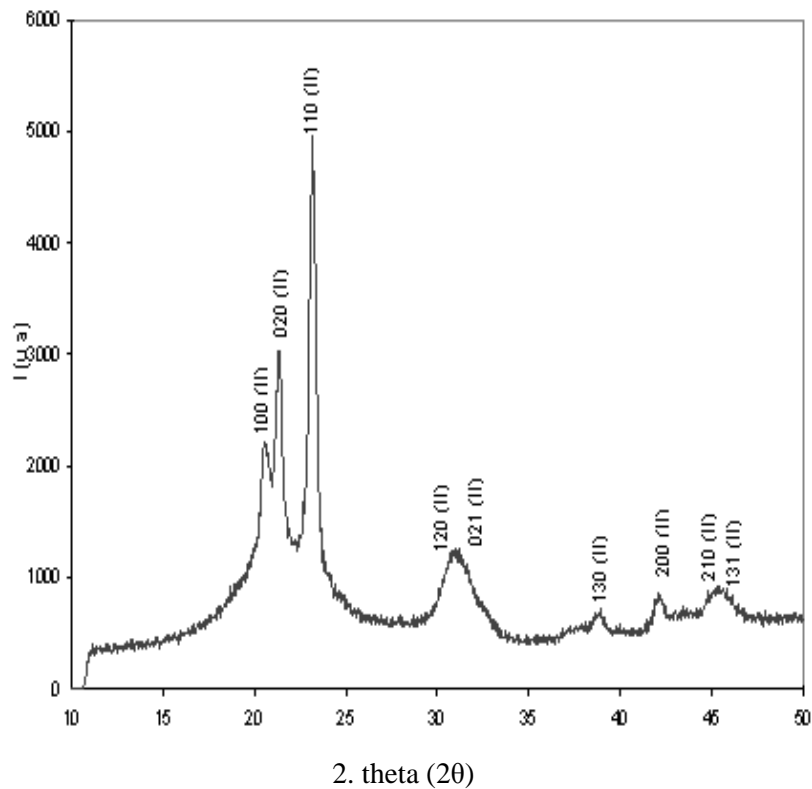


Figure V.7: spectre de diffraction du rayon X (WAXS, K_{α} Co) en réflexion d'un film de PVDF 1008 non étiré

Les figures V.8, V.9, V.10, V.11, présentent les diffractogrammes de rayons X en réflexion des films de PVDF étirés à trois vitesses (0.8, 0.167 et 0.0167 mm/s), respectivement dans la gamme de température 65 - 115°C. Tous les films ont été orientés de telle manière que la direction d'étirage soit verticale, c'est-à-dire perpendiculaire au vecteur de diffusion. Quelle que soit la vitesse d'étirage, on note sur les diffractogrammes; que l'étirement à basse température induit la transition de phase II vers la phase I, par contre à 95°C il se produit un mélange de phase (II+I) et qui à 115°C favorise l'orientation des cristaux II.

On observe également:

- ↪ L'apparition d'un dédoublement de pics (110 + 200) I large et intense et alors que les raies (020 + 310) I se caractérisent par une faible intensité, par contre ce dernier pic n'apparaît pas à 65°C pour les deux vitesses d'étirage (0.8 et 0.167 mm/s).
- ↪ Les raies (131) II, (130) II et (021) II disparaissent pour $T = 65^{\circ}\text{C}$ tandis que les deux dernières persistent pour $T = 115^{\circ}\text{C}$, cette différence est due à l'orientation des cristaux. Les figures V.8 et V.11, montrent que les pics (100) II et (020) II disparaissent au fur et à mesure que la température d'étirement diminue quelque soit la vitesse d'étirage.
- ↪ L'intensité du pic (110 + 200) I évolue en fonction de la température et de la vitesse d'étirage d'une façon non monotone. A titre d'exemple, on note que l'amplitude de ce pic est maximale une fois pour des films étirés à ($T = 75^{\circ}\text{C}$, $V = 0.0167 \text{ mm / s}$) et une autre fois pour ceux étirés à ($T = 95^{\circ}\text{C}$, $V = 0.8 \text{ mm / s}$). La variation non monotone de l'intensité est probablement liée à l'épaisseur des échantillons qui n'est pas la même (60 à 90 μm).

- ↪ La position du maximum du pic résultant de la superposition des pics (110 + 200) I est décalée vers les grands angles, sauf dans le cas des films étirés à 115°C. La transition de la phase II vers la phase I est complète pour des températures inférieures à 80°C.
- ↪ L'étirage à 115°C ne semble pas assurer une vraie transition de phase II → I, on retrouve pratiquement toutes les raies caractéristiques de la phase II orientée. L'orientation des cristaux II dans les films étirés à 115°C s'observe ici d'une part par le fait que la raie (110) II est plus intense que celle du film non étiré, d'autre part, par la disparition de la raie (021) II.

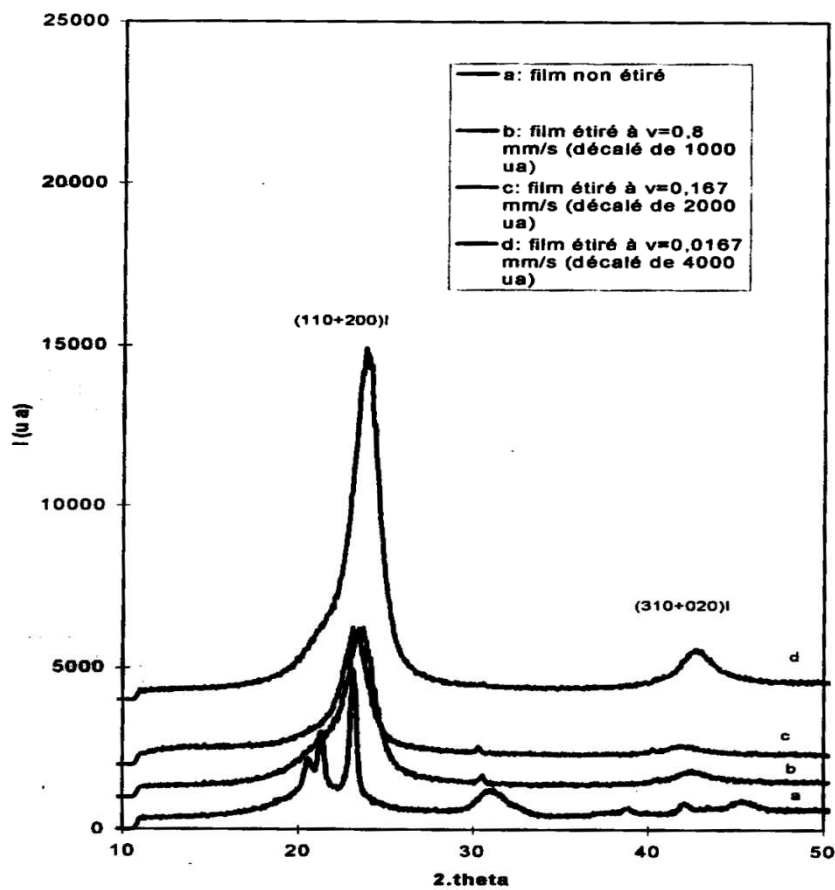


Figure V.8: Diffractogramme de rayons X (WAXS, $K\alpha$ Co) des films non étirés et étirés à 65°C.

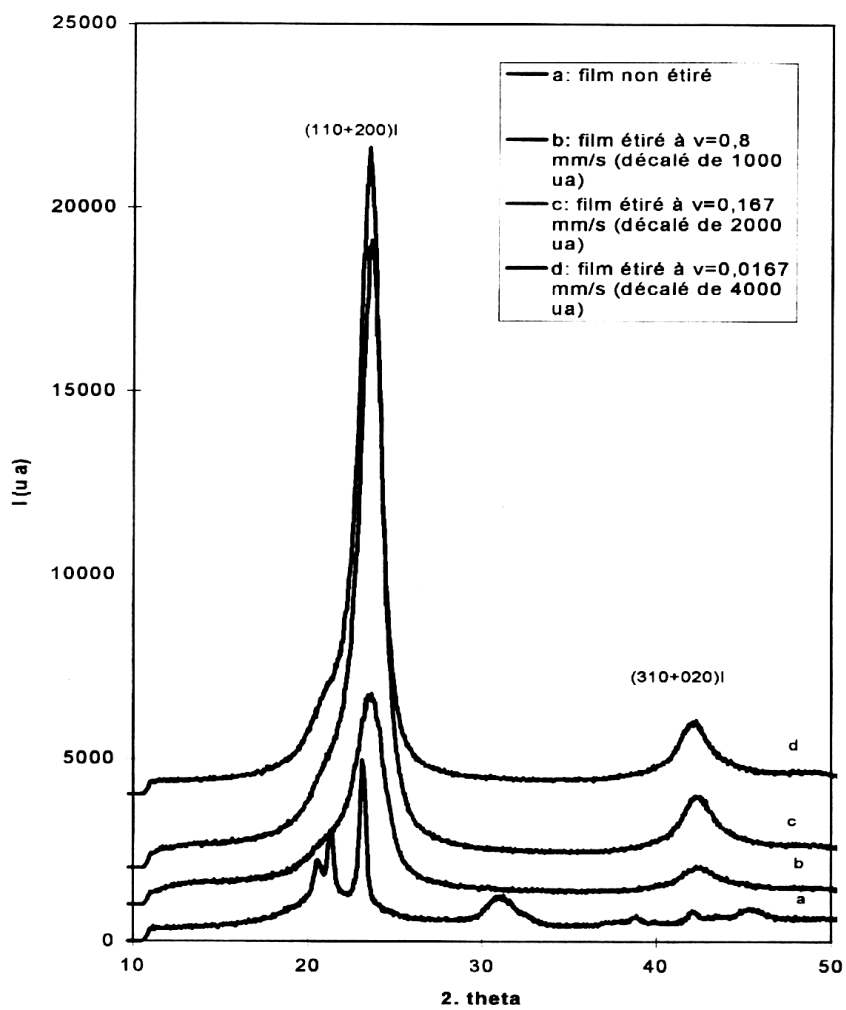


Figure V.9. Diffractogramme de rayons X (WAXS, $K\alpha$ Co) des films non étirés et étirés à 75°C .

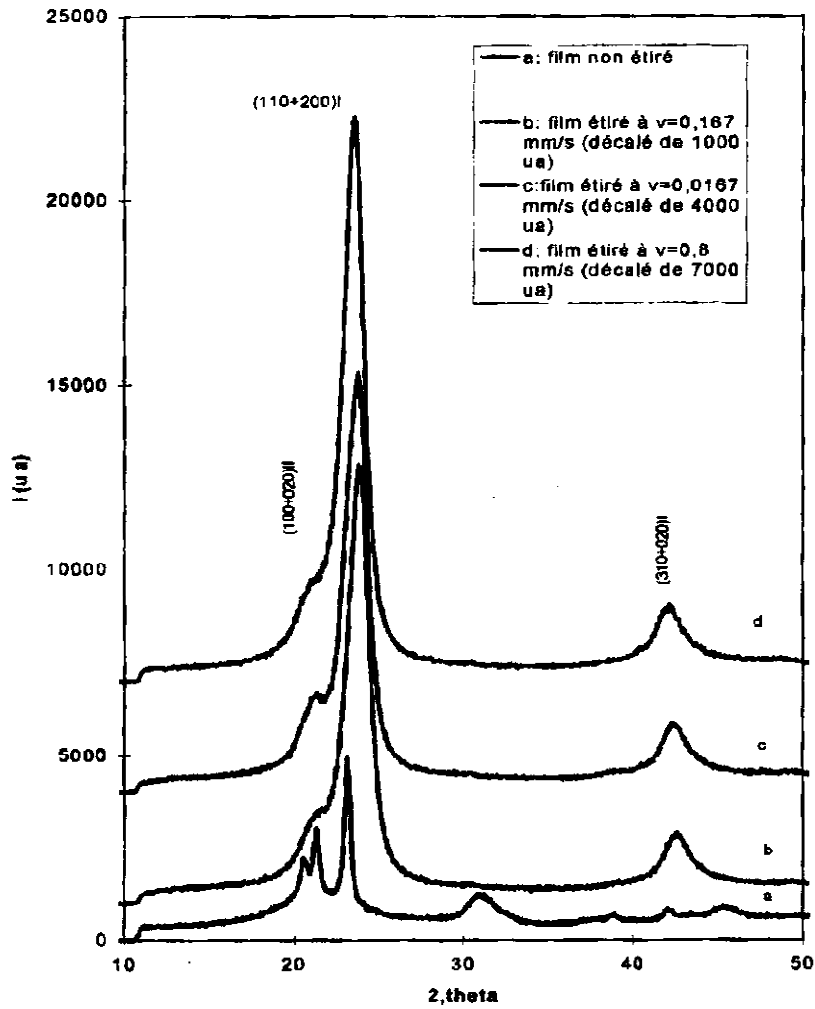


Figure V.10. Diffractogramme de rayons X (WAXS, $K\alpha$ Co) des films non étirés et étirés à 95°C .

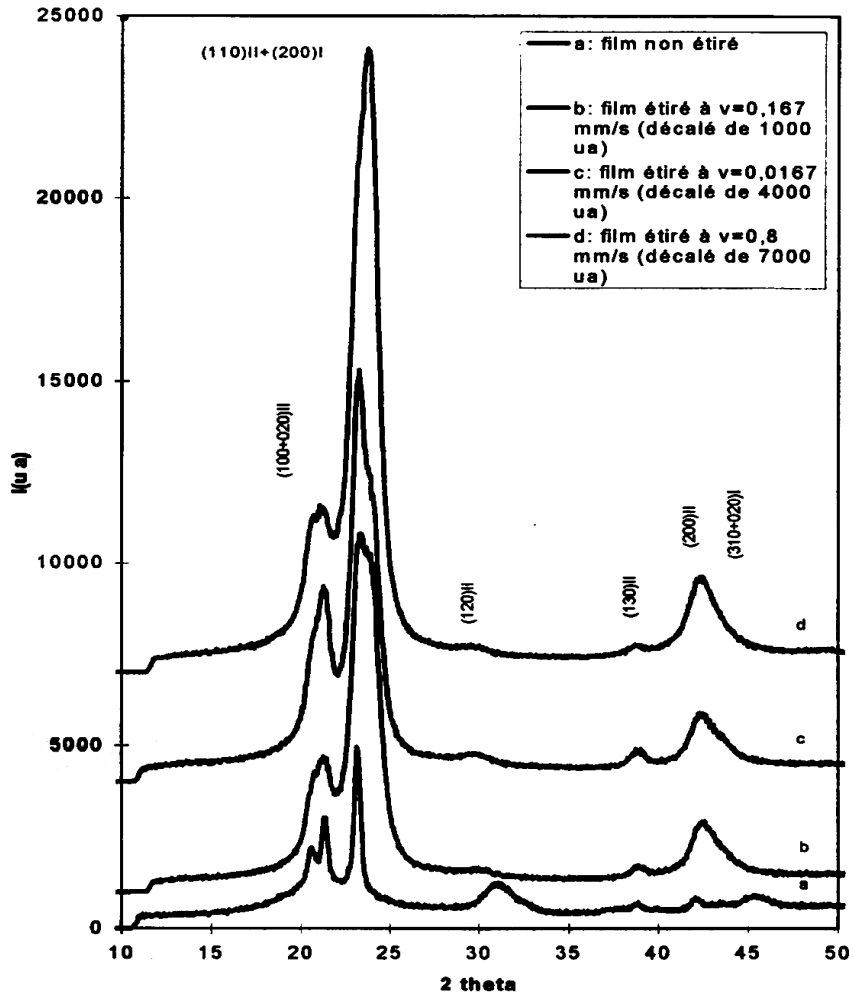


Figure V.11. Diffractogramme de rayons X (WAXS, $K\alpha$ Co) des films non étirés et étirés à 115°C .

V.4. Effet de la température d'étirage sur le taux de cristallinité :

A partir des diffractogrammes des rayons X, nous avons pu évaluer le taux de cristallinité en utilisant la formule suivante :

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

Où A_c : aire correspondant à la phase cristalline.

A_a : aire correspondant à la phase amorphe

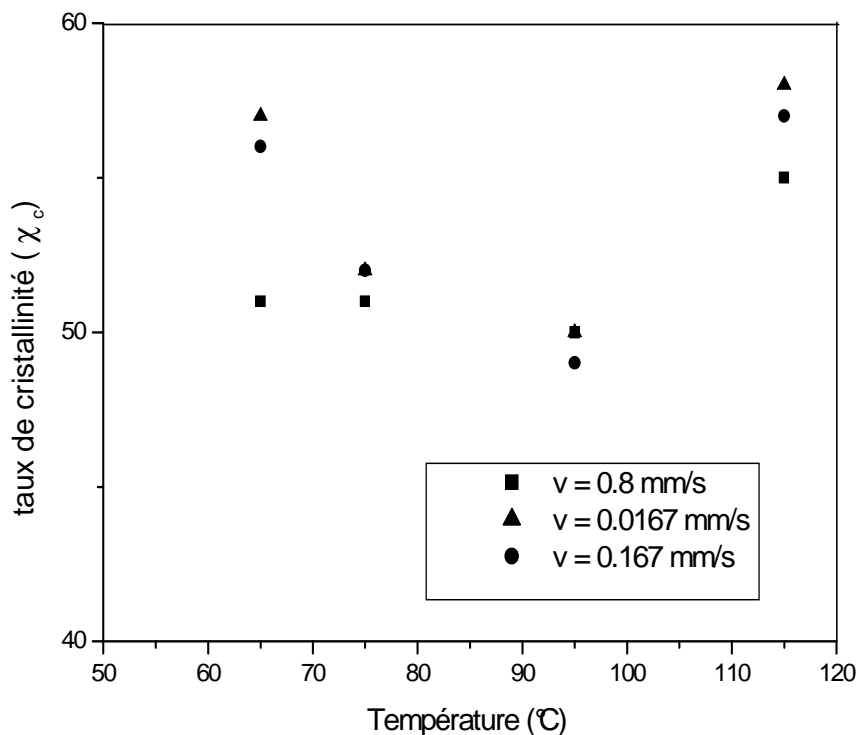
Les valeurs du taux de cristallinité sont regroupées dans le tableau V.1

Tableau V.1 : Le taux de cristallinité χ_c obtenu a partir des diffractogrammes des rayons X,

Ve (mm/s)	T _e (°C)	$\chi_c(\%)$
	Non étiré	48
0.8	65	51
	75	51
	95	50
	115	55
0.167	65	57
	75	52
	95	50
	115	58
0.0167	65	56
	75	52
	95	49
	115	57

On remarque :

- ↪ Une légère variation du taux de cristallinité χ_c en fonction de la température d'étirement par rapport au taux de cristallinité du film non étiré ($\chi_c = 48\%$), une diminution du taux de cristallinité quand la température d'étirage augmente, par contre on observe une augmentation à 115°C et ceci quelle que soit la vitesse d'étirage. Ceci peut être expliqué par l'orientation des cristaux.
- ↪ On constate que l'étirement provoque l'orientation des chaînes moléculaires suivant la direction d'étirement, et par conséquent, les lamelles cristallines s'orientent perpendiculairement à la direction d'étirement probablement à cause de l'orientation des cristaux.



La figure V.12 : la variation du taux de cristallinité avec la température d'étirage

V.5. Les variations de la contrainte au seuil d'écoulement avec les vitesses et les températures d'étirage :

La limite élastique ou la contrainte au seuil d'écoulement σ_y est définie comme le point d'intersection de la pente de la partie viscoélastique avec celle de la partie plastique, elle joue un rôle très important, car elle détermine la contrainte limite qu'il ne faut pas dépasser pour ne pas induire des déformations permanentes.

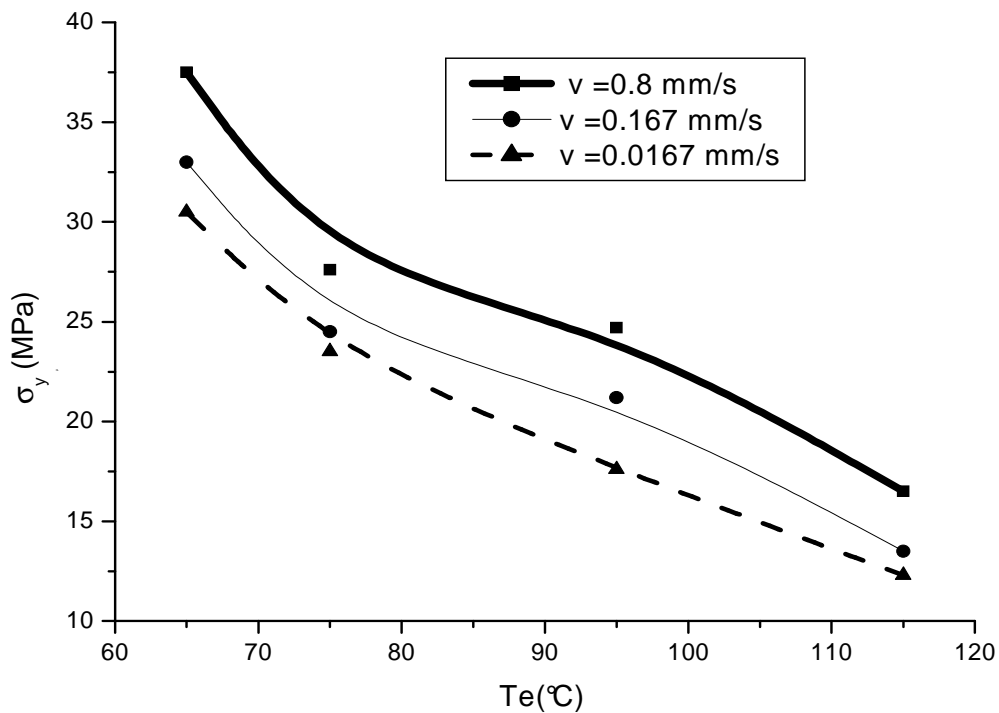
Tableau V. 2. La limite élastique et module de Young en fonction de la vitesse et de la température d'étirement

V (mm/s)	Te (°C)	σ_y (MPa)	E (MPa)
0.8	65	37.5	2022
	75	27.6	922
	95	24.7	726
	115	16.5	695
0.167	65	33	1480
	75	24.5	803
	95	21.5	803
	115	13.5	327
0.0167	65	30.5	912
	75	23.5	725
	95	17.6	613
	115	12.3	251

Le module élastique E qui est en fonction de la température et de la vitesse d'étirage pour les essais de traction est déterminé d'après la pente de la partie viscoélastique des courbes $\sigma = f(\epsilon)$.

On remarque que le module élastique et la limite élastique augmentent progressivement avec la vitesse de déformation. On note aussi que le module d'Young augmente quand la température d'étirage diminue et ceci quelque soit la vitesse d'étirage.

La figure V.13 montre l'évolution de la limite élastique (σ_y) déduite des courbes de traction en fonction de la température et des vitesses d'étirage.



La figure V.13 : Limite élastique (σ_y) en fonction de la température d'étirage à des vitesses d'allongement égales à 0.8, 0.167, 0.0167 mm/s

On constate que la limite élastique σ_y augmente au fur à mesure que la vitesse de déformation augmente. Et on note aussi que la limite élastique augmente quand la température d'étirage diminue et ceci quelque soit la vitesse d'étirage.

V.6. La diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS) :

La figure V.14. montre l'évolution de l'intensité de diffusion $I(q)$ avec la température.

On remarque que l'intensité du pic de diffusion augmente au fur à mesure que la température augmente. De plus on remarque que la position du pic se déplace vers les petites valeurs de q quand la température augmente. L'augmentation de l'intensité diffractée est due à la dilatation de la phase amorphe.

On constate que la fonction $I(q)$ présente un seul maximum bien résolu, ce qui nous permet de trouver la longue période (L_p) facilement.

L'évolution de la longue période (L_p) en fonction de la température d'étirement est expliquée par l'augmentation du taux de cristallinité à l'intérieur de l'empilement lamellaire. Donc la fonction $I(q)$ est en relation avec le phénomène de fusion des petits cristaux dans la phase amorphe, qui induit une périodicité au niveau de la lamelle cristalline, de telle manière qu'elle devienne plus épaisse (il y a un réarrangement au niveau de l'interface amorphe cristal).

La longue période $L_p(L)$ est déduite de la courbe V.14. En utilisant la formule :

$$l_c = X_c L_p$$

qui relie la longue période L_p avec l'épaisseur des lamelles l_c , et le taux de cristallinité trouvé précédemment des diffractogrammes des rayons X.

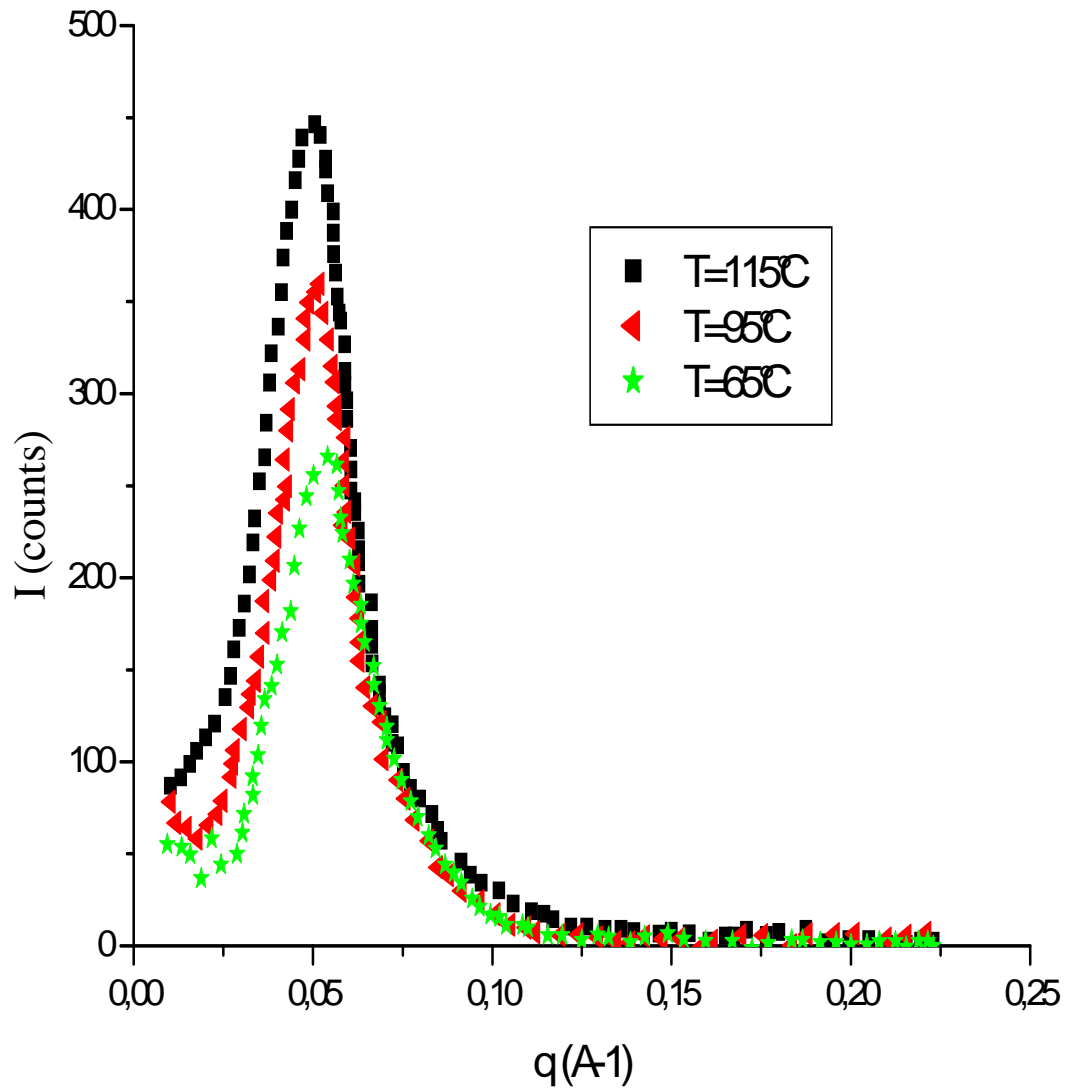


Figure V.14. Evolution de l'intensité diffusée aux petits angles en fonction de la température

On regroupe les valeurs du taux de cristallinité (X_c), de la longue période (L_p), de l'épaisseur des lamelles (l_c) et la limite élastique (σ_y) dans le tableau V. 3.

Tableau V. 3. Contrainte au seuil d'écoulement (σ_y) en fonction de l'épaisseur des lamelles (l_c), longue période (L_p) et le taux de cristallinité (X_c) en fonction de la température d'étirement (T_e).

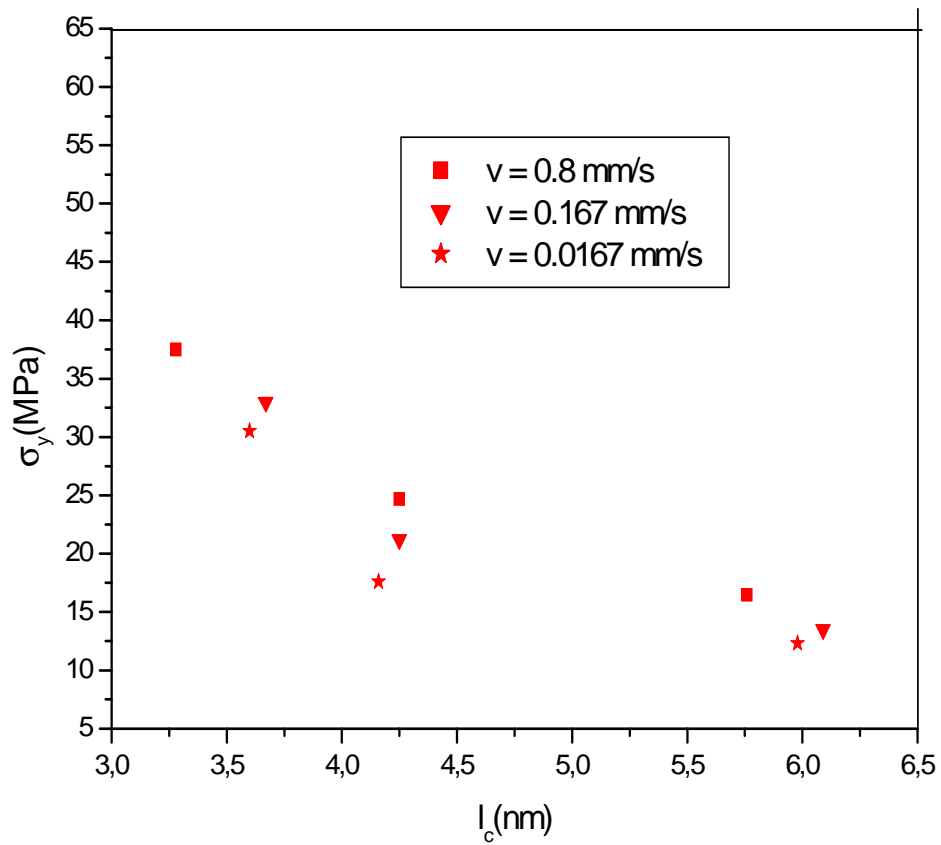
Ve (mm/s)	Te (°C)	X _c (%)	L _p (nm)	l _c (nm)	σ _y (MPa)
0.8	65	51	6.44	3.28	37.5
	95	50	8.50	4.25	24.7
	115	55	10.50	5.76	16.5
0.167	65	57	6.44	3.67	33
	95	50	8.50	4.25	21.2
	115	58	10.50	6.09	13.5
0.0167	65	56	6.44	3.60	30.5
	95	49	8.50	4.16	17.6
	115	57	10.50	5.98	12.3

Les résultats de mesures résumés dans le tableau V.3 nous a permis d'obtenir les informations suivantes :

- Le taux de cristallinité (X_c) augmente légèrement aux températures d'étirage 65°C et 115°C, par contre à 95°C reste pratiquement constant quelque soit la vitesse d'étirage. Ceci est probablement à relier à la présence de deux phases cristallines à cette température.
- La longue période (L_p) et l'épaisseur des lamelles (l_c) augmentent progressivement avec la température d'étirement.
- La limite au seuil d'écoulement (σ_y) diminue quand la température d'étirement augmente.
- Bien que le film étiré à 115°C soit plus cristallin que celui étiré à 95°C, il présente des valeurs de (σ_y) plus faibles.
- En effet après étirage, les mesures des rayons X nous ont permis d'établir que le taux de cristallinité est de l'ordre de 57% pour le film étiré à 115°C et d'environ 49% pour celui étiré à 95°C, dans le cas de la vitesse d'étirement 0.0167mm/s.

A titre de comparaison, nous avons sur la figure V.15 l'évolution de la limite au seuil d'écoulement (σ_y) en fonction de l'épaisseur des lamelles (l_c) à trois vitesses d'étirage.

De la figure V.15 on remarque que la limite au seuil d'écoulement (σ_y) augmente quand l'épaisseur des lamelles cristallines (l_c) diminue quelque soit la vitesse d'étirement.



La figure V.15. : Evolution de la limite élastique (σ_y) en fonction de (l_c) l'épaisseur des lamelles cristallines

On remarque que l'épaisseur des lamelles est maximale pour la température 115°C quelque soit la vitesse d'étirement, et qu'elle diminue avec la diminution de la température.

Et on note aussi que quelque soit la température d'étirement la contrainte au seuil d'écoulement (σ_y) est toujours maximale pour la vitesse de déformation la plus rapide, par contre l'épaisseur des lamelles est toujours minimale pour la même vitesse de déformation excepté pour la $T = 95^\circ\text{C}$.

V.7. le modèle des dislocations :

Le modèle des dislocations prévoit que la contrainte au seuil d'écoulement (limite élastique) est gouvernée par l'énergie nécessaire pour la nucléation des dislocations au sein de la région cristalline. Le changement dans l'énergie libre de Gibbs ΔG associée avec la formation d'une dislocation de longueur d est donné par :

$$\Delta G = E - W = \frac{l_c k b^2}{2\pi} \ln \left(\frac{d}{r_0} \right) - l_c d \tau b$$

$$\frac{d(\Delta G)}{d(d)} = 0$$

$$d_c = \frac{kb}{2\tau\pi} \dots\dots\dots (1)$$

d_c : longueur critique de la dislocation exigée pour surmonter la barrière de nucléation.
 L'énergie critique ΔG_c pour la formation des dislocations est :

$$\Delta G_c = \frac{l_c k b^2}{2\pi} \left[\ln \left(\frac{d_c}{r_0} \right) - 1 \right] \dots\dots\dots (2)$$

- ❖ le premier terme E est relatif a l'énergie de déformation élastique avec :
 r_0 étant le rayon du cœur de dislocation.
 b le vecteur de burgers dans une distance du coin du cristal.
 l_c est l'épaisseur du cristal.
 k est une fonction du module de cisaillement du cristal.

- ❖ Le second terme W est relatif au travail qui est nécessaire pour déplacer via l'application d'une contrainte de cisaillement externe τ un bloc de cristal sur une longueur b le long du plan de surface $l_c \cdot d$

On combinant (1) et (2) on trouve τ_y

$$\tau_y = \frac{k}{4\pi} \left[\exp \frac{2\pi\Delta G_c}{l_c k b^2} + 1 \right]^{-1} \dots\dots\dots(3)$$

De l'équation (3) on voit que la contrainte de cisaillement τ_y à partir de laquelle la déformation commence à se produire est directement liée à l'épaisseur du cristal l_c et à la température de l'essai (à travers ΔG_c), les données étant converti par l'évocation du critère de tresca : $\sigma_y = 2 \tau_y$.

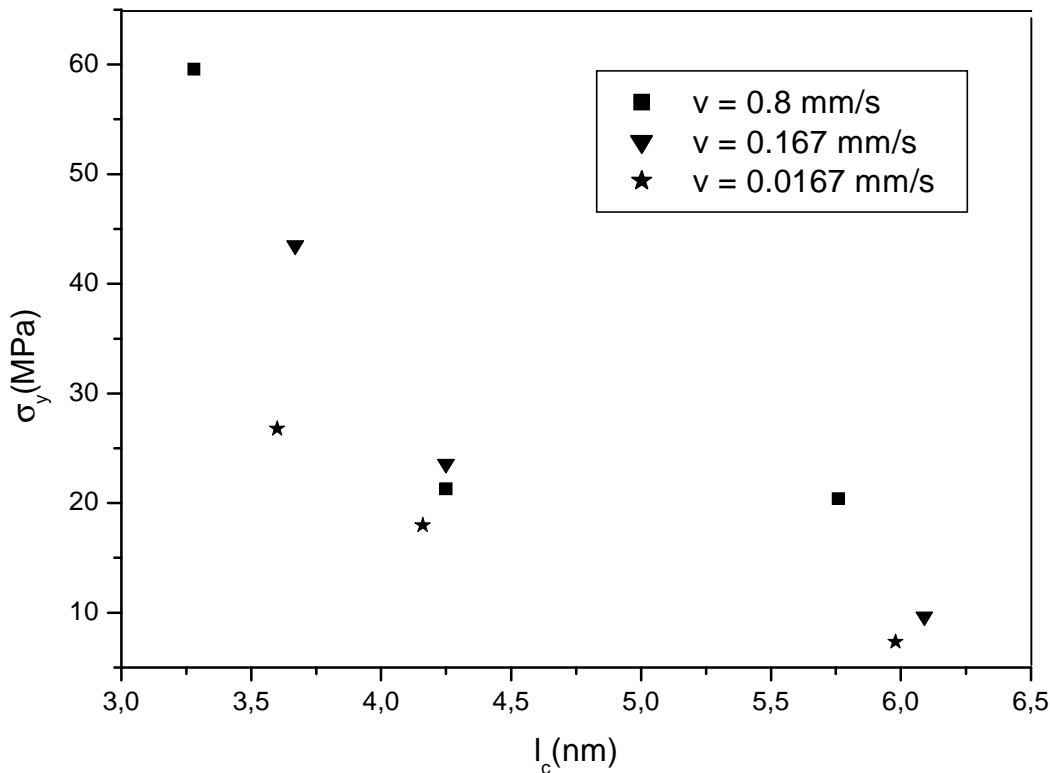
On obtient alors : $\sigma_y = \frac{k}{2\pi} \left[\exp \frac{2\pi\Delta G_c}{l_c k b^2} + 1 \right]^{-1} \dots\dots\dots(4)$

Afin de tracer la courbe de la limite au seuil d'écoulement (σ_y) en fonction de l'épaisseur des lamelles cristallines (l_c), en utilisant la théorie des dislocations d'après l'équation 4, il a été supposé que :

- La déformation du PVDF se produit avec un glissement dans la direction de la chaîne et résulte de la formation de dislocation vis [001]. Comme la déformation au sein de la région cristalline se produit facilement dans le système de glissement cela ne tente pas de casser la liaison covalente forte de la chaîne principale.
- Le vecteur de burgers $b = 0.462$ nm (égale au paramètre cristallin c parallèle à l'axe de la chaîne).
- ΔG_c est comprise entre 40-80 KT.
- La valeur du module de cisaillement k est estimée d'après la relation $k = \frac{E}{2(1+\nu)}$

tel que le coefficient de poisson $\nu = 0.33$ pour les polymères [73].

- Le module d'Young E est déterminé d'après les courbes $\sigma = f(\epsilon)$.



La figure V.16. Evolution de la limite élastique (σ_y) en fonction de (l_c) l'épaisseur des lamelles cristallines pour $\Delta G_c = 60KT$

La figure V.16 montre la variation de la limite au seuil d'écoulement (σ_y) du film étiré à $v = 0.8$ mm/s par rapport aux films étirés à $v = 0.167$ mm/s et $v = 0.0167$ mm/s.

Cette variation de la limite au seuil d'écoulement (σ_y) est à relier principalement avec la différence de cristallinité.

Afin de qualifier l'influence de l'épaisseur du cristal (l_c) sur les caractéristiques mécaniques, un examen des échantillons étirés à différentes températures et différentes vitesses d'étirement a été réalisé. Pour pouvoir comparer la méthode expérimentale à celle de la théorie des dislocations, nous avons tracé sur la même figure la limite au seuil d'écoulement (σ_y) en fonction de l'épaisseur du cristal (l_c) (fig V.17).

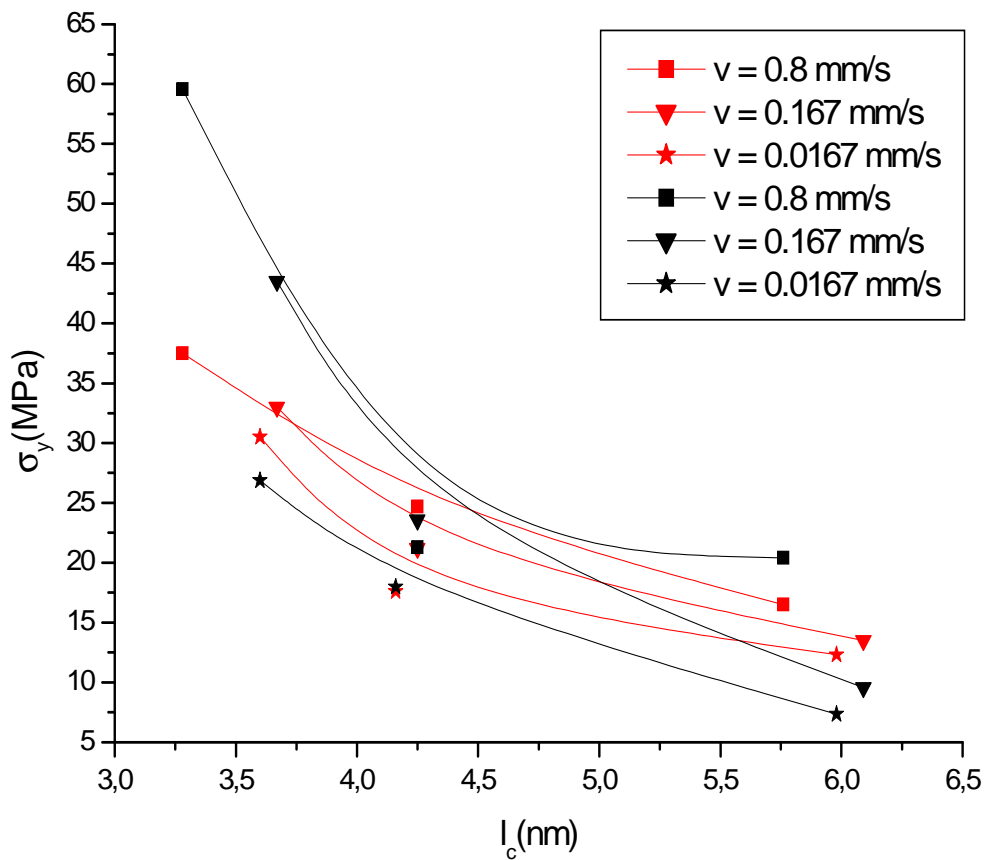


Figure V.17. Evolution de la limite élastique (σ_y) en fonction de (l_c) l'épaisseur des lamelles cristallines (en rouge les résultats expérimentaux et en noir ceux de la théorie pour $\Delta G_c = 60KT$)

La figure V.17. montre clairement que les résultats obtenus par l'expérience pour les différentes vitesses de déformation sont comprises dans le domaine des résultats calculées à partir de la théorie des dislocations.

D'après les résultats on peut voir que la théorie des dislocations qui prévoit l'effet de la contrainte au seuil d'écoulement sur l'épaisseur du cristal va souvent avec celle fondé dans la pratique ou $\Delta G_c = 60KT$.

En résumé, l'application générale de ce modèle, peut satisfaire la description de l'écoulement d'un large rang de polymères semi-cristallins comme c'est le cas pour le PVDF.

Conclusion générale

L'effet de la température et de la vitesse d'étirement sur les propriétés structurales a été étudié sur des films de PVDF en utilisant la diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS), qui nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

- ❖ Le spectre non étiré correspond à la phase II
- ❖ L'étirement à basse température induit la transition de phase II vers la phase I, par contre à 95°C il se produit un mélange de phase (II+I) et qui à 115°C favorise l'orientation des cristaux II.
- ❖ Une légère variation du taux de cristallinité du film non étiré ($\chi_c = 48\%$) par rapport à celui étiré
- ❖ La diminution du taux de cristallinité quand la température d'étirage augmente et tend à augmenter pour $T = 115^\circ\text{C}$.

A partir des courbes de traction donnant l'évolution de la contrainte vraie en fonction de la déformation vraie $\sigma = f(\epsilon)$ on a pu déduire la contrainte au seuil d'écoulement ou limite élastique (σ_y):

- ❖ La limite au seuil d'écoulement joue un rôle très important, car elle détermine la contrainte limite qu'il ne faut pas dépasser pour ne pas induire des déformations permanentes, elle augmente au fur à mesure que la vitesse de déformation augmente, et on note aussi que la limite élastique augmente quand la température d'étirage diminue et ceci quelque soit la vitesse d'étirage.
- ❖ L'analyse par résonance magnétique nucléaire nous a permis de calculer le taux de défaut d'enchaînement qui est de l'ordre de 5 à 6%.
- ❖ L'effet de la contrainte au seuil d'écoulement (σ_y) sur l'épaisseur des lamelles cristallines (l_c) a été étudié sur les films du PVDF en associant la diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS) et celle des petits angles (SAXS). D'après les résultats on peut voir que la théorie des dislocations qui prévoit l'effet de la contrainte au seuil d'écoulement sur l'épaisseur du cristal va souvent avec celle fondé dans la pratique ou $\Delta G_c = 60KT$.

Références bibliographiques

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] G.M. Sessler, I. Acoust Soc. An. 70(6) 1596 (1981).
- [2] H. Kawai, The piezoelectricity of Poly (vinylidene fluoride) Japan. J. Appl. phys. 8, P 975-976(1969).
- [3] J.G.Bergman, Jr. J. H. Mc Fee, and G.R.Crane, Appl. phys. Lett. 18,20(1971)
- [4] V.Sencadas, S. Lanceros-Méndez, J. F. Mano, Characterization of poled and non-poled β -PVDF films using thermal analysis techniques [thermochimica Acta] 424, P 201-207 (2004)
- [5] C.D. Stirling, V.S.M. Van.Tilburg, N.A. Miller, Cracking of PVDF due to chemical attack, Polymers and polymer composites, 1993, 1, (3), p. 167-174
- [6] A.J.Lovinger, IN "Developments in crystalline Polymers " Elsevier Applied Science Publishers Lt d. Barking, 1 P.195-273, (1982).]
- [7] C.W. Wilson Iii, E.R. Santu JR., J.Polym. Sci, C8, 97.(1965)./] :
- [8] D.Yang, Ferroelect, 101, 291 (1990).
- [9] B. Servet, Thèse de 3^{ème} cycle, Paris, (1980).]
- [10] J.M. Haudin, C. G'Sell, Mécanismes microscopiques de déformation des polymères semi-cristallins, in : Introduction à la mécanique des polymères, ed. C. G'Sell et J.M. Haudin, INPL, (1995).
- [11] Pascault. J.P. "caractéristiques physiques des matériaux macromoléculaire ». cours photocopiés 4 G.P.M. Institut National des Science appliquées de Lyon.222 p.
- [12] R.Hasegawa, M. Kobayashi, H. Tadokaro- Molecular conformation and packing of Poly (vinylidène Fluoride). Stability of three crystalline forms and the effect of high pressure. Polymer J., 3(5) 591-599 (1972)

[13] B.I. Farmer, A.J. Hopfinger, J.B. Lando.-Polymorphisms of Poly (vinylidene Fluoride) Potential energy calculation of the effects of head-to-head units on the chain conformation and packing of

[14] R Hasegawa, Takahashi Y, Chatani Y, and Tadokoro H. Cristal structures of three cristalline forms of poly (vinylidène fluoride)., 600-610 (1972)

W.Doll, J.B.Lando, J. Macromol. Sci. phys, **B2**, 219, (1968).

[6] Force fields, and properties of poly (vinylidène fluoride) cristals.macromolécule.25,7268-7281(1992)

[17] Lovinger, developments in crystalline polymers . Elsevier Applied Science Publishers arkling 1 (1982) P.195-273.

[18] J. Lovinger, Annealing of poly (vinylidène fluoride) and formation of a fifth phase Macromolecules. 15, P 40-44, (1982).

[19] Gal'perin Y.E. Stogalin YU.V. and Mlenik M.P. Vysokomol. Soed. 7, 933-938 (1965).

[20] Gregorio Jr R, Cestari M. J Polym Sci Part B Polym Phys;32:859-70, (1994).

[21] M. A. Bachmann, J. B. Lando, Macromolecules, 1981, 14, 40-46].

[22] Mélanie Lafarge, Modélisation couplée comportement endommagement et critères de rupture dans le domaine de la transition du PVDF, thèse, Ecole nationale supérieur des Mine de Paris, (2004).

[23] Gregorio Jr R, Cestari M. J Polym Sci Part B Polym Phys.32:859-70, (1994)

[24] W.W.Doll, J.B.Lando, J. Macromol. Sci. phys, B2, 219, (1968).

[25] A. J. Lovinger, « Chapter 5: Poly (Vinylidène Fluoride) » in Developments in Crystalline Polymers – 1, D. C. Bassett Editor, Applied Science Publishers).)]

[26] S. Swier, M. T. Shaw, R. A. Weiss, Journal of Membrane Science, 2006, 270, 22-31

[27] Oussama ZAKI. Contribution à l'étude et à la modélisation de l'influence des phénomènes de transferts sur le comportement mécanique de flacons en polypropylène.Thèse de doctorat, Université de Paris-Est 2008

[28] R. Hasegawa, Y. Takahashi, Y. Chatani, H. Tadokoro, Polymer Journal, 1972, 3,600-610

[29] C. M. Gibon, PhD Thesis, « Membrane composite polymère fluoré / polyélectrolyte pour pile à combustible : relations structure – propriétés. », 2006

[30] Natta G. Allegra G. Bassi I.W. Caporiccio G. and Torti E. Isomorphism phenomena in systems containing fluorinated polymers and in new fluorinated copolymers. *J. Polymer. Sci: Part A. 3*, 4263-4278 (1965).

[31] Cortili G. and Zerbi G. Further infra-red data on poly (vinylidène fluoride). *Spectrochimica acta. 23A*, 2216-2218(1967).

[32] S. Osaki, T. Kotaka, Electrical properties of form III poly (vinylidène fluoride), *Ferroelectrics*, 32, p. 1-10, (1981).

[33] S. Weinhold, M. H. Litt, J. B. Lando, *Macromolecules*, 1980, 13, 1178-1183.

[34] Bachmann M. and Gordon L. The cristal structure of phase 4 of poly (vinylidene fluoride). *J. Appl. Phys.* 51, 5095-5099. (1980).

[35] G.T. Davis, J.E.Mckinnet, M.G. Broadhurst, S.C. Roth, *J.Appl Phys* , , 49, 4998, (1978).

[36] A.J.Lovinger, *Macromolecules*, 15, 40, (1982).

[37] D.Yang, *Ferroelect*, 101, 291 (1990).

[38] Takahashi Y. and Tadokoro H. Formation mechanism of kink bands in modification II of poly (vinylidene fluoride). Evidence for flip-flop motion between 'TGTG' and 'TG'TG' conformation. *Macromolecules*. 13 1316-1317(1980).

[39] S. Benaissa, Effet de la température d'étirement sur la structure et la microstructure du Poly(fluoride de Vinylidène), Thèse, physique des matériaux, Université d'Annaba, Algérie (2000).

[40] Lovinger A.J. Unit cell of the γ phase of poly (vinylidene fluoride). *Macromolecules*. 14, 322-325 (1981).

[41] Latour M. Montaner A. Galtier G. and Geneves G. Structural study of conformational phases in poly (vinylidène fluoride) by far-infrared spectroscopy. *J. Polymer. Sci: Polymer.*

Phys. Ed. 19, 1121-1129 (1981).

[42] Giacometti J. A. Ribeiro P. A. Raposo M. Marat-Mendes J. N. Carvalho Campos J. S. Dereggi A. S. Study of behaviour of biaxially stretched poly (vinylidene fluoride) films using the constant-current corona triode. *J. appl. phys* 78, (9) 5597-5603 (1995).

[43] K. Nakagawa, Y. Ishida, Dielectric relaxations and molecular motions in PVDF with crystal form II, *Journal of polymer science, polymer physics ed.*, 1973, 11, p 1503-1533

[44] Lovinger, A. J. and Wang, T. T. *Polymer*, (1979), 20, P: 725.

[45] Yano S., Dielectric relaxation and molecular motion in poly (vinylidene fluoride). *J. Polym. Sci.* (1970) A-2. 8, PP: 1057-1072

[46] Sasabe, H., SAITO, S., Asahina, M. and Kakutani, H. *J. Polymer. Sci.*, A-2, (1969), 7, P: 1405.

[47] McBrierty V.J., Douglass D.C. and Weber, T. A. *J. Polym. Sci. -Polym. Phys. ed.* (1976), 14, P: 1271

[[48] Arisawa H. Yano O. and Wada Y., Dielectric loss of poly (vinylidene fluoride) at low temperatures and effect of poling on the low temperature loss. *Ferroelectrics.*, (1981), 32, P: 39-41.

[49] Nitta, K. Takayanagi, M. Tensile Yield of Isotactic Polypropylene in Terms of a lamellar-Cluster model. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 2000, Vol.38, 1037-1044].

[50] Aboulfaraj, M., G'sell, C., Ulrich, B., Dahoun, B. In situ observation of the plastic deformation of polypropylene spherulites under uniaxial tension and simple shear in the scanning electron microscope. *Polymer*, 1995, Vol. 36, N°. 4, 731-742].

[51] Petermann, J., Schultz J. M. Lamellar separation during the deformation of high-density polyethylene. *Journal of Materials Science*, 1978, Vol. 13, 50-54

[52] Tijssen, M. G. A., Vander Giessen, E., Sluysa, L. J. Simulation of mode I crack growth in polymers by crazing. *International Journal of Solids and Structures*, 2000, Vol. 37, 7307-7327

[53] Castagnet, S., Gacougnolle, J. L., Dang, P. Correlation between macroscopical viscoelastic behaviour and micromechanisms in strained poly(vinylidene fluoride) (PVDF). *Materials Science and Engineering*, 2000, A276, 152-159

[54] Peterlin, A. Molecular model of drawing polyethylene and polypropylene. *Journal of Materials Science*, 1971, Vol. 6, 490-508

[55] Lin, L., Argon, A. S. Structure and plastic deformation of polyethylene. *Journal of Materials Science*, 1994, Vol. 29, 294-323

[56] Fond, C., G'SELL, C. Localisation des déformations et mécanismes d'endommagements dans les polymères multiphasés. *Mécanique et Industries*, 2002, Vol. 3, N° 5. 431-438

[57] Dijkstra, P. T. S., Van Dijk, D. J., Huétink, J. A Microscopy Study of the Transition From Yielding to Crazing in Polypropylene. *Polymer Engineering and science*, 2002, Vol. 42, N° 1, 152-160

[58] Lezak, E., Bartczak, Z. Plastic Deformation Behavior of β Phase Isotactic Polypropylene in Plane-Strain Compression at Elevated Temperatures. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 2008, Vol. 46, 92-108

[59] friedrich, K. Crazes and Shear bands in semi-crystalline thermoplastics. In : *Polymer Science, Crazing in polymers, 52/53*. Berlin-Heidelberg, Germany : Kausch H. H, Springer-Verlag, 1983, 225-274

[60] an huy, T., Adhikari, R., Lüpke, T., Henning, S., Michler, G. H. Molecular Deformation Mechanisms of Isotactic Polypropylene in α - and β -Crystal Forms by FTIR Spectroscopy. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 2004, Vol. 42, 4478–4488

[61] Lezak, E. Z., Bartczak, Z., Galeski, A. Plastic deformation behavior of β phase isotactic polypropylene in plane-strain compression at room temperature. *Polymer*, 2006, Vol. 47, 8562-8574

[62] Dahoun, A. Comportement plastique et textures de déformation des polymères

Semi-cristallins en traction uniaxiale et en cisaillement. Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 1992, 404p

[63] G'SELL, C., Dahoun, A. Evolution of microstructure in semi-crystalline polymers under large plastic deformation. *Materials Science and Engineering*, 1994, A175, 183-199

[64] Nitta, K.-H. and Takayanagi, M. (2000). Tensile yield of isotactic polypropylene in terms of a lamellar-cluster model. *J.Polym.Sci.Part B :Polym.Phys.*, 38 :1037–44.

[65] [Maccone et al, 2000] : P. Maccone, G. Brinati, V. Arcella, Environmental stress cracking of PVDF

in sodium hydroxide. Effect of chain regularity, *Polymer engineering and science*, 2000, 40, p. 761-767

[66] P. Maccone, G. Brinati, V. Arcella, Environmental stress cracking of PVDF in sodium hydroxide. Effect of chain regularity, *Polymer engineering and science*, 40, p. 761-767 (2000).

[67] Lovinger A.J. Davis D.D. Cais R.E. and Kometani J.M. The role of molecular defects on the structure and phase transitions of poly(vinylidene). *Polymer*. 28, 617-626(1987).

[68]Takahashi Y. and Tadokoro H. Formation mechanism of kink bands in modification II of poly(vinylidene fluoride). Evidence for flip-flop motion between TGTG' and TG'TG

[69] Takahashi Y. and Miyamoto N. Kink motion in poly(vinylidene fluoride) form I. J. POLYM. Sci.; Polym. Phys. Ed. 52, 2505-2515(1985).

[70] Marega.C, Marigo.A "Influence of annealing and chain defects on the melting behaviour of poly(vinylidene fluoride); European Plymer Journal 39; 1713-1720 (2003)

[71] L.G. Shadrake and F.Guiu. philos. Mag. 34 (1976) 565.

[72] Cecile Gibon «Membrane composite polymère fluoré / polyélectrolyte pour pile à combustible : relations structure – propriétés» 2007.

[73] Deterre Rémi et Froyer Gérard; Livre; "Introduction aux matériaux polymères" (2001)

[74] Choi CH Contribution à l'étude de la cristallisation et des transitions du poly(fluorure de vinylidène) et quelqueq copolymères thèse de doctorat. Université CLAUDE BERNARD LYON (1989)

