

N° d'ordre : 41917

Université de Lille 1
UMR CNRS 8207, Unité Matériaux Et Transformations
École Doctorale : Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

THESE

en vue de l'obtention du grade de
Docteur de l'université
Spécialité Sciences des Matériaux

Présentée et soutenue publiquement par

Juliette DEFEBVIN

Intitulée

<p>Étude des relations structure-propriétés de matériaux hybrides piézoélectriques à base PVDF.</p>

Soutenue le 26 novembre 2015

Jury

N. BILLON	Professeur CEMEF - Mines ParisTech	Rapporteur
E. DANTRAS	Maître de Conférences CIRIMAT - Toulouse	Rapporteur
C. ROCHAS	Directeur de Recherche CNRS / CERMAV - Grenoble	Examineur
E. DEVAUX	Professeur ENSAIT - Roubaix	Examineur
L. LEBRUN	Professeur LGEF - INSA Lyon	Examineur
S. DEVISME	Docteur - Ingénieur de Recherche Arkema	Examineur
S. BARRAU	Maître de Conférences UMET- Lille	Encadrante de thèse
J-M. LEFEBVRE	Directeur de Recherche CNRS / UMET - Lille	Directeur de thèse

*« Tout le monde est un génie,
mais si vous jugez un poisson sur sa capacité à grimper à un arbre,
il passera sa vie entière à croire qu'il est stupide. »*

Albert Einstein

Remerciements

Together Everyone Achieve More... Alors je tiens à remercier tous ceux qui de près ou de loin m'ont permis de réussir ce projet.

Tout d'abord je remercie Alexandre Legris, pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire, d'avoir été disponible et attentif lorsque cela était nécessaire.

Je tiens à remercier également Éric Dantras et Noëlle Billon pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail. Je remercie également mes examinateurs pour leur participation et l'intérêt qu'ils ont porté à cette étude : Éric Devaux, Samuel Devisme, Laurent Lebrun et Cyrille Rochas. Merci également, Cyrille pour l'accueil sur D2AM, ta bonne humeur, ta disponibilité, ton efficacité et ton franc-parler qui ont rendu les longues journées de manips inoubliables.

Dans la suite logique, je remercie Jean-Marc, mon directeur de thèse pour les bonnes suggestions, idées et remarques constructives qui m'ont aidée à avancer. Merci aussi d'avoir fourni les croissants ou sucreries pour les réunions du matin. Merci à Sophie d'avoir cru en moi pour mener à bien cette thèse et de m'avoir laissé prendre mon envol vers des directions qui n'étaient pas forcément planifiées, mais ta confiance m'a permis d'y aller et de m'épanouir.

Merci à Valérie pour les nombreux conseils et bouquins prêtés, mais aussi pour ta spontanéité et ta sincérité qui m'ont souvent fait rire. Pour finir le tour de la petite équipe (je l'entends déjà dire lui-même « le meilleur pour la fin »); je tiens à remercier chaleureusement Grégory. C'est à cause, ou plutôt grâce à toi que j'ai découvert la recherche et que suis arrivée au bout de ce projet. Nos longues discussions à se creuser la cervelle ont été un vrai plaisir ! Tu m'as appris qu'un résultat est ce qu'il est, tu m'as conseillée et soutenue quand je n'y croyais plus. Merci aussi de m'avoir donné le goût de l'expérimental, et toutes les réparations que ça implique... Si je devais résumer, merci d'avoir été là, toujours disponible et à l'écoute, qu'il s'agisse de science ou non, et pour toutes les taquineries qui me faisaient démarrer au quart de tour mais aussi sourire. À nous deux on a fait des étincelles, au sens propre comme au figuré, et on forme un sacré binôme d'après JF, mais c'est tellement vrai...

En parlant de toi, Jean-François, merci de m'avoir accueillie dans ton bureau. Ces 11 mois ont été mémorables, et pas des plus calmes au vu des fous rires qui résonnaient dans le couloir. Je t'ai si souvent embêté mais, avoue, ça te rendait heureux. Merci à son compère, Claude, alias papy, pour ta franchise, tes conseils et ta bienveillance, mais aussi pour avoir réparé les manips, même quand tu ne siégeais plus à l'UMET. Pour rester « en famille », Adeline, tu as été ma gold-fingers, ma partenaire de bêtises (les chips et l'alu hantent encore le 1^{er} étage), et une superbe voisine de bureau ! Alex M., tu auras passé 3 ans à me guider entre 2 blagues (nulles), à la recherche de Sophie.

À chacun de mes déplacements tu as été là Brigitte V., pour me faciliter la vie, avec ton sourire et ta bonne humeur continuelle, alors reste toujours comme ça ! Ahmed, dois-je te remercier d'avoir été ton second choix pour prendre l'air et pour tous les « scoops-que-tu-ne-peux-déclarer » ? Plus sérieusement, les papotes avec toi, les matchs de basket, tout comme les séances de microscopies à tes cotés auront tous été des supers moments. Damien C., en toi j'ai découvert quelqu'un de sincère. Ta bienveillance fait de toi une personne exceptionnelle, et tu as été là pour les rires mais pas que. Alors un grand merci.

Parmi toutes les personnes à remercier, il y a celles qui m'ont ouvert les portes de leur salles de manip, notamment Frédéric et Nicolas qui auraient pu être riches avec toutes les factures qu'ils m'ont réclamées et David qui a comblé mes manques de verrerie. Je n'aurais jamais pu faire de « chimie » sans l'aide de Patrice et Joël que j'ai pu assaillir de questions, merci aussi à Fanny pour m'avoir élaboré la nitro-dopamine en quantité industrielle...

La thèse c'est aussi se serrer les coudes, et la joyeuse équipe des doctorants a bien joué ce rôle. Merci tout d'abord à Julie et Priscille, nous étions la dream-team du bureau 10 bis ! Julie la polyméme, dont j'étais, (en toute modestie ;) son soleil ou des fois sa sauveuse de bêtes ayant trop de pattes... Priscille, ma chouchou, ma copine de craquage d'après 18h ; vous m'avez bien manqué les filles, mais je garde tellement de bons souvenirs avec vous 2 ! Il y a également mes ex-voisins, Éric ou Mr gentillesse ; David, meilleur ambassadeur de l'Argentine ; Guillaume-je-hais-le-nord ; Clément alias mon petit ; Yvan mon compère scénographe (souvent imité, jamais égalé) ; Saadia, avec qui on aurait aimé découper une fenêtre dans le mur, plutôt que de crier, quoique... Mais toi je reviendrais sur ton cas un peu plus tard... Au 210, j'ai pu également côtoyer une autre polyméme, Lise et toutes ses phrases mythiques, Amsterdam s'en souvient encore ! François, on a tellement de points communs que tu es devenu avec le temps un ami à qui j'ai pu souvent me confier. Et puis durant nos matchs de basket, en Jordan on était au top !! En parlant du basket, Nils, tu n'avais pas honte de me contrer... merci pour ces moments ! J'ai pu aussi croiser les deux caillouteux Guillaume et Boris mais aussi Antoine le locataire du 210 après avoir été celui du 10 bis... ; Chris qui nous aura bien aidé à arriver à l'ESRF en entier ; Audrey et Adéline, allez les filles, vous êtes la relève !

Les repas au RU n'auraient pas été si joyeux sans la présence de Corinne, Isabelle, Ludo, Maxime, Claire, Marc-Antoine, Gulzar, Kaoutar et Jérôme. D'ailleurs Jérôme, merci pour les crocodiles, les pauses, les papotages, ton air serein qui me calmait, et j'attends de refaire un tour en moto ! Et Maxime, le jour où j'ai une PGO on ira se promener ! (c'est beau de rêver)

Ces 3 années ont été l'occasion de faire des rencontres, et notamment Roland, ta sympathie et ta bonne humeur, à toutes heures de la journée (et même la nuit à l'ESRF) ont rendu nos discussions encore plus intéressantes et instructives, alors merci !

Saadia, je t'avais promis de revenir sur ton cas, le moment est venu ! Alors si je devais te remercier pour tout ce que tu as fait pour moi et tout ce que tu représentes je devrais probablement réécrire une thèse... Alors je vais être plus brève. Je n'ose imaginer comment auraient été mes journées sans toi à mes côtés. Tu m'as sortie de ma coquille et grâce à toi je me suis ouverte au monde. On a partagé tellement de rires, et aussi quelques moments plus compliqués, mais dans tous les cas on est toujours resté ensemble, oui oui même quand tu étais the last passenger tu ne m'as pas lâchée, et cet épisode est tellement représentatif de notre amitié. Tes têtes de smiley quotidiennes me manqueront assurément, mais je pense que j'aurais toujours assez de ressources pour ne pas oublier les « conneries du jour » pendant encore un certain temps... Alors poulette, t'es incroyable et reste toujours comme ça parce que c'est ainsi que je t'adore.

Pour conclure, je ne serais pas arrivée jusqu'ici sans le soutien de mes parents. Dans tout ce que j'ai pu entreprendre vous m'avez toujours suivie et réconfortée. Voir la fierté dans vos yeux est la plus belle des récompenses. Évidemment ma petite sœur, Charlotte, tu m'as toujours poussée et tu as tellement cru en moi, alors merci !! Merci également à tous les membres de ma famille et ma chichounette pour leur bonne humeur ou pour m'avoir permis de décompresser quand le besoin s'en faisait sentir.

Enfin, mon mari, Baptiste, ta complicité et ta présence à mes côtés a été, et est toujours aussi précieuse. Tu as toujours soutenu mes choix, me supportant jours après jours et pour ça tu mériterais probablement une médaille. Cependant, je ne peux ici que te remercier pour tout l'amour dans lequel tu m'as entouré, et qui me fait croire en l'avenir.

Sommaire

Introduction	1
Chapitre I : Etude bibliographique	3
I.1) Généralités sur les propriétés électro-actives	5
1) La piézoélectricité.....	5
a) Définition.....	5
b) Conditions de piézoélectricité	5
c) Coefficient piézoélectrique	7
2) La ferroélectricité.....	8
a) Définition.....	8
b) Température de Curie.....	9
I.2) Cas d'un polymère présentant des propriétés piézoélectriques : le PVDF	9
1) Généralités sur le PVDF	9
2) Polymorphisme du PVDF	10
a) Les phases α et δ	10
b) La phase β	11
c) La phase γ	13
d) Caractérisation des différentes structures cristallines.....	13
3) Transitions thermiques et relaxations du PVDF.....	15
a) Transitions thermiques	15
b) Relaxations du PVDF.....	17
I.3) Amélioration des propriétés piézoélectriques par étirage	18
1) Mécanismes de déformation d'un polymère semi-cristallin.....	18
a) Glissement cristallin.....	19
b) Modèles de Peterlin et Shultz.....	20
2) Propriétés piézoélectriques des polymères semi-cristallins étirés	22
I.4) Composites à matrice polymère piézoélectrique	24
1) Introduction	24
2) Les nanotubes de carbone	25
a) Généralités	25
b) Influence des nanotubes sur une matrice polymère	26
c) Influence des nanotubes sur une matrice PVDF	27
3) Le BaTiO ₃	28

a) Introduction	28
b) Structures cristallines	29
c) Rôle dans la matrice polymère.....	30
Conclusion du chapitre I	33
Références du chapitre I.....	35
Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales	49
II.1) Matériaux et élaboration des composites	51
1) Élaboration d'un film de PVDF.....	51
2) Élaboration de composites nanotubes de carbone/PVDF	51
a) Les nanotubes de carbone	51
b) Composites NTC/PVDF.....	52
3) Élaboration de films composites BaTiO ₃ /PVDF	53
a) BaTiO ₃ et BaTiO ₃ fonctionnalisé.....	53
b) Élaboration de composites BaTiO ₃ /PVDF et BaTiO ₃ f/PVDF	55
II.2) Méthodes de caractérisation	55
1) Analyse des propriétés thermiques	55
a) Analyse Enthalpique Différentielle (AED).....	55
b) La flash DSC (FDSC).....	56
2) Analyse des propriétés viscoélastiques	57
3) Analyse du comportement mécanique	58
4) Analyse structurale.....	60
a) Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier	60
b) Diffraction des rayons X aux grands angles.....	61
c) Diffusion des rayons X aux petits angles	64
d) Expérimentation in situ : utilisation du rayonnement synchrotron	66
5) Analyse morphologique.....	68
a) Microscopie électronique à balayage	68
b) Microscopie électronique en transmission	68
c) Microscopie à force atomique	69
6) Analyse diélectrique.....	70
7) Analyse des propriétés piézoélectriques.....	71
Références du chapitre II :	73

Chapitre III : Caractérisation du PVDF	75
III.1) Caractérisation structurale du PVDF	77
III.2) Comportement thermique	78
1) Étude des transitions thermiques	78
2) Cinétiques de cristallisations isotherme et anisotherme	81
III.3) Étude de la cristallisation secondaire	84
1) Mise en évidence de la présence de cristaux secondaires	84
2) Étude cinétique de la formation des cristaux secondaires	88
III.4) Relaxations structurales du PVDF	90
1) Mise en évidence de la relaxation cristalline	90
2) Influence des cristaux secondaires sur le comportement viscoélastique	93
Conclusions du chapitre III	94
Références du chapitre III	95

Chapitre IV : Évolution structurale du PVDF induite par étirage	99
IV.1) Étude du comportement mécanique du PVDF	101
1) Influence de la température	101
2) Influence des cristaux secondaires	102
IV.2) Mise en évidence de l'évolution structurale induite par étirage	103
1) Analyse structurale <i>ex-situ</i> d'éprouvettes TC étirées	103
2) Analyse structurale <i>ex-situ</i> d'éprouvettes CS _{Tamb}	105
3) Étude structurale <i>in-situ</i> sous étirage	106
a) Pour T _d = 90°C	107
b) Pour T _d = 40°C	109
IV.3) Détermination des mécanismes de plasticité du PVDF	111
1) Suivi des mécanismes <i>in-situ</i> à T _d = 90°C	111
2) Suivi des mécanismes <i>in-situ</i> à T _d = 40°C	115
3) Relation entre les mécanismes de plasticité et la relaxation cristalline	118
IV.4) Représentation de l'évolution structurale induite par déformation uniaxiale du PVDF.	120
Conclusions du chapitre IV	125
Références du chapitre IV	126

Chapitre V : Composites nanotubes de carbone /PVDF	127
V. 1) Caractérisation des films composites NTC/PVDF	129
1) Morphologie des films composites.....	129
2) Effet sur la structure cristalline.....	132
3) Effet sur les transitions thermiques	134
4) Étude de la cinétique de cristallisation.....	136
V.2) Propriétés électriques	137
V.3) Influence des NTC sur les relaxations du PVDF	138
V.4) Étude du comportement mécanique et évolution structurale induite par étirage uniaxial.....	141
1) Comportement mécanique sous étirage uniaxial.....	141
2) Étude in-situ par WAXS et SAXS des mécanismes de déformation et de la structure induite par étirage uniaxial.....	143
a) Pour $T_d = 45^\circ\text{C}$	143
b) Pour $T_d = 90^\circ\text{C}$	146
V.5) Discussion sur l'effet des nanotubes de carbone	150
Conclusions du chapitre V.....	152
Références du chapitre V.....	153

Chapitre VI : Étude de composites BaTiO₃/PVDF..... 157

VI.1) Composites à base de BaTiO₃.....	159
1) Morphologie et structure des films BaTiO ₃ /PVDF.....	159
2) Influence sur les propriétés thermiques.....	162
3) Comportement mécanique et analyse structurale ex-situ.....	163
a) Comportement mécanique.....	163
b) Analyse structurale <i>ex-situ</i> des films étirés.....	164
VI.2) Composites à base de BaTiO₃ fonctionnalisé	167
<i>Partie A : Élaboration de films chargés à 7% en masse avec différents types de BaTiO₃ fonctionnalisés.</i>	
1) Mise en œuvre et caractérisation des films.....	167
a) Présentation des différents fonctionnalisants.....	167
b) Structure des films composites	170
c) Comportements thermique et viscoélastique.....	172
2) Comportement mécanique.....	173
a) Étude du comportement mécanique à $T_d = 90^\circ\text{C}$	173
b) Analyse structurale <i>ex-situ</i>	175

c) Observation de la morphologie <i>ex-situ</i> des éprouvettes.....	175
d) Étude des propriétés piézoélectriques des composites étirés.	176

Partie B : Élaboration des films BaTiO₃^f_{nitro-dopamine}/PVDF

1) Morphologie des films.....	178
2) Influence du taux de BaTiO ₃ ^f _{nitroDA} sur les propriétés thermiques structurales	178
a) Comportement thermique.....	178
b) Cinétique de cristallisation	179
c) Influence sur la structure.....	180
3) Comportement mécanique et évolution structurale induite par étirage.....	181
a) Étude mécanique.....	181
b) Analyse structurale	182
4) Étude diélectrique et piézoélectrique des composites BaTiO ₃ ^f _{nitroDA} /PVDF	183
VI.3) Discussion	184
Conclusions du chapitre VI	187
Références du chapitre VI	188
Conclusions et perspectives	192

Introduction

Le développement de dispositifs performants, tels que les membranes acoustiques, les écrans souples, etc... nécessite la fabrication de nouveaux matériaux combinant flexibilité et fort couplage électromécanique. Ces dispositifs sont basés sur le concept de récupération d'énergie renouvelable par effet piézoélectrique (énergie mécanique \leftrightarrow énergie électrique). À l'heure actuelle les dispositifs piézoélectriques sont essentiellement réalisés à partir de matériaux céramiques. Les limitations sont bien identifiées notamment le manque de flexibilité (souplesse). Parmi les matériaux pouvant posséder à la fois de bonnes propriétés mécaniques et des propriétés électro-actives, certains polymères sont de bons candidats.

Les polymères fluorés et notamment le poly(flurorure de vinylidène) (PVDF) sont couramment utilisés. En effet, à l'heure actuelle le PVDF est le polymère qui présente le coefficient piézoélectrique répertorié le plus élevé avec un d_{33} de l'ordre de -20 pC/N. Les dipôles, portés par les chaînes du polymère au sein d'une maille cristalline, sont à l'origine de ces propriétés piézoélectriques. Ces dernières dépendent du polymorphisme du PVDF. De nombreuses études ont été réalisées sur le PVDF, mais sont principalement dédiées à une description des conditions optimales permettant d'obtenir les phases cristallines intéressantes pour les applications piézoélectriques. La traction uniaxiale est d'ailleurs la méthode la plus couramment utilisée pour permettre au PVDF de présenter les propriétés piézoélectriques les plus élevées. Cependant, dans la littérature, aucune étude ne décrit les mécanismes qui induisent les transformations de phase aux différentes échelles du polymère (maille cristalline, lamelle cristalline) durant l'étirage. Le premier objectif de ce travail se focalise donc sur la compréhension du comportement du PVDF sous étirage uniaxial.

Néanmoins, la valeur du coefficient piézoélectrique du PVDF reste relativement faible par comparaison à celle des matériaux céramiques piézoélectriques. Afin de remédier à cela la voie « nanocomposite » est classiquement privilégiée. En effet, l'incorporation de charges carbonées ou de céramiques piézoélectriques permet d'augmenter la constante diélectrique et le coefficient piézoélectrique des matériaux polymères.

Dans ce contexte, le second objectif de ce travail est de réaliser une étude comparative entre le PVDF et des nanocomposites piézoélectriques à matrice PVDF. Deux types de charges ont été choisies : les nanotubes de carbone (NTC) et le titanate de baryum (BaTiO_3). Nous nous attacherons à étudier l'influence des charges (NTC ou BaTiO_3) sur la structure cristalline et les propriétés mécaniques de la matrice PVDF. Une étude complémentaire du comportement des nanocomposites sous étirage sera également réalisée. Dans ce cadre, une analyse approfondie de l'amélioration de l'adhésion interfaciale entre les céramiques et la matrice

polymère sera effectuée. Finalement les propriétés piézoélectriques résultantes seront mesurées.

Ce manuscrit est divisé en six chapitres :

Dans le premier chapitre, quelques brèves notions et critères pour l'obtention de propriétés piézoélectriques sont présentées. Une étude bibliographique sur le PVDF et les méthodes visant à améliorer ses propriétés piézoélectriques sont également exposées.

Les différents matériaux et leurs caractéristiques ainsi que les techniques de caractérisation utilisées pour réaliser cette étude sont décrits dans le deuxième chapitre.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude du PVDF, et notamment à la mise en évidence de la relaxation cristalline α_c et à l'étude du rôle des cristaux secondaires.

Le quatrième chapitre est dédié à l'analyse du comportement du PVDF sous étirage uniaxial, et en particulier à l'étude structurale des phases cristallines induites par étirage. Cette partie s'attache à expliquer les mécanismes de plasticité et de transformations de phases et à en proposer un modèle schématique.

L'influence de l'insertion de nanotubes de carbone (NTC) dans la matrice PVDF est discutée dans le cinquième chapitre. Ces résultats permettront de comprendre l'effet des nanotubes sur la structure cristalline du PVDF et leur rôle lors de l'étirage.

Enfin, le sixième chapitre est focalisé sur l'étude des composites à base de BaTiO₃. Ce chapitre porte notamment sur l'élaboration et l'amélioration de l'interface charge - matrice avec pour objectif de parvenir à une augmentation du coefficient piézoélectrique du composite final.

Une synthèse des résultats obtenus et des perspectives issues de ces travaux est présentée en conclusion du mémoire.

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1) Généralités sur les propriétés électro-actives	
1) La piézoélectricité.....	5
2) La ferroélectricité.....	8
I.2) Cas d'un polymère présentant des propriétés piézoélectriques : le PVDF	
1) Généralités sur le PVDF	9
2) Polymorphisme du PVDF	10
3) Transitions thermiques et relaxations du PVDF.....	15
I.3) Amélioration des propriétés piézoélectriques par étirage	
1) Mécanismes de déformation d'un polymère semi-cristallin.....	18
2) Propriétés piézoélectriques des polymères semi-cristallins étirés	22
I.4) Composites à matrice polymère piézoélectrique	
1) Introduction	24
2) Les nanotubes de carbone	25
3) Le BaTiO ₃	28
Conclusion du chapitre I	33
Références du chapitre I.....	35

I.1) Généralités sur les propriétés électro-actives

1) La piézoélectricité

a) Définition

La piézoélectricité est une énergie renouvelable, permettant de transformer une énergie mécanique en énergie électrique ou inversement. Les matériaux, sous contrainte mécanique vont générer un courant électrique : c'est l'effet piézoélectrique direct. L'énergie électrique obtenue est proportionnelle à l'énergie mécanique fournie. Ce phénomène est réversible, c'est-à-dire que lorsque l'on soumet ces matériaux à un champ électrique, ils peuvent se déformer. C'est l'effet piézoélectrique inverse.

Les travaux de René Just Haüy en 1817 sur les théories cristallographiques et « l'électricité de pression » attribuée plus tard à un effet de surface, sont précurseurs de l'effet piézoélectrique. Ce n'est qu'en 1880 que la piézoélectricité fut réellement découverte par les frères Pierre et Jacques Curie. Ces derniers mirent en évidence le phénomène expérimental et théorique. Ils montrèrent que lorsqu'une déformation est appliquée sur certains cristaux (quartz, tourmaline, topaze et sel de Rochelle), des charges électriques entrent en mouvement. Les applications industrielles se développent plus tardivement, notamment au cours de la 1^{ère} guerre mondiale avec Paul Langevin qui met au point le 1^{er} générateur d'ondes ultrasonores pour la détection sous-marine.

De nos jours, ces effets sont présents dans de nombreuses applications. L'effet direct est notamment utilisé dans les capteurs de pression, microphones mais est également à l'origine du fonctionnement de l'allume gaz ou du pèse personne électronique. Les cales piézoélectriques de l'AFM (Atomic Force Microscopy), l'autofocus de l'appareil photo ou encore le mécanisme des vitres électriques de voitures reposent quant à eux sur l'effet inverse.

b) Conditions de piézoélectricité

Lors de la découverte de la piézoélectricité, les frères Curie prouvent que le phénomène piézoélectrique et la géométrie atomique des cristaux, c'est-à-dire la structure cristalline des matériaux, sont liés. L'effet piézoélectrique a été mis en évidence principalement sur des solides cristallins anisotropes. La condition principale pour qu'un matériau puisse présenter des propriétés piézoélectriques est que sa structure soit non centro-symétrique. En effet, dans le cas contraire, lors d'une compression les barycentres des charges positives et des charges négatives restent confondus. Il n'y a alors pas de moment dipolaire apparent dans le matériau. La figure I-1.a illustre ce phénomène.

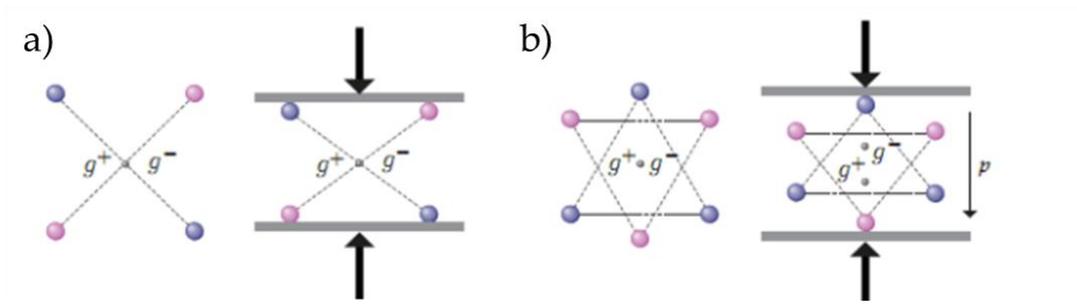


Figure I-1 : Cas d'un matériau a) centro-symétrique b) non centro-symétrique.

Dans le cas d'un matériau non centro-symétrique (figure I-1b) la compression entraîne un déplacement des barycentres de charges positives et négatives. Dans ce cas, un moment dipolaire apparaît. Le matériau est piézoélectrique.

21 classes de symétrie cristallines sur les 32 existantes sont non centro-symétriques (figure I-2). Cependant l'une de ces 21 classes (la classe cubique 432) possède des éléments de symétrie qui ne lui permettent pas de présenter des caractéristiques polaires. Cela implique que 20 classes de symétrie cristallines sont piézoélectriques.

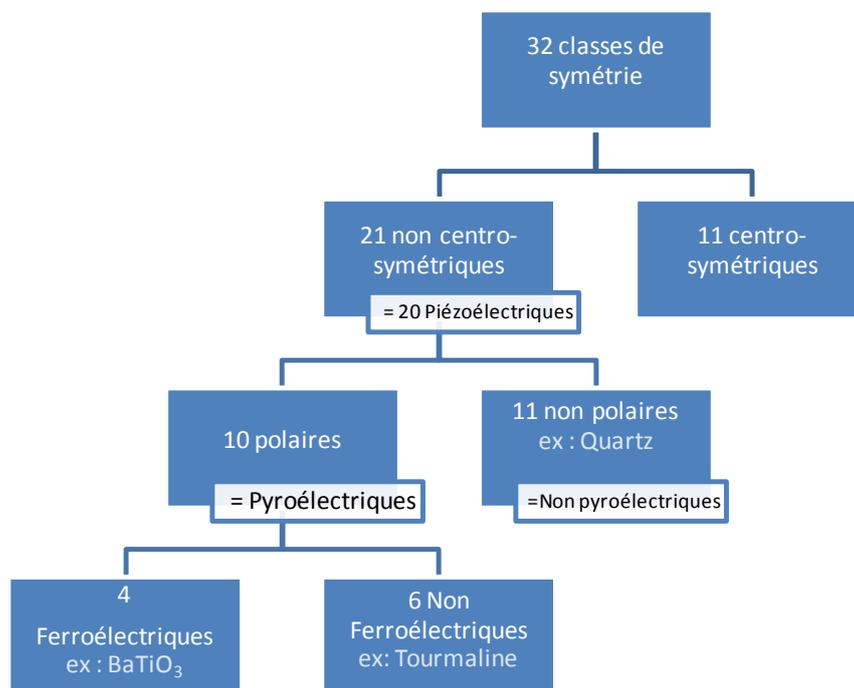


Figure I-2 : Différentes classes de structures cristallines et leurs propriétés induites.

c) Coefficient piézoélectrique

L'effet piézoélectrique se caractérise par une différence de polarisation, P , au sein du matériau lorsqu'une contrainte mécanique σ est apportée. Le coefficient piézoélectrique d_{ij} s'écrit sous forme matricielle :

$$d_{ij} = \left(\frac{\delta P_i}{\delta \sigma_j} \right)_V \quad \text{avec } 1 \leq i \leq 3 \text{ et } 1 \leq j \leq 6.$$

Les différentes directions associées aux valeurs i et j sont représentées figure I-3.

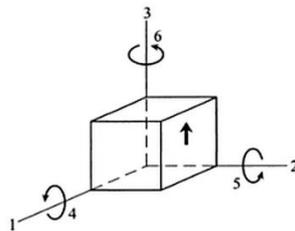


Figure I-3 : Différentes directions de contraintes possibles.

Les coefficients couramment utilisés pour comparer les propriétés piézoélectriques sont les coefficients d_{31} et d_{33} . Dans ces deux cas, l'échantillon est polarisé suivant l'axe 3 et la contrainte mécanique est appliquée suivant l'axe 1 ou l'axe 3 respectivement [SOKH1].

Quelques exemples de coefficients piézoélectriques de matériaux électro-actifs sont reportés ci-dessous tableau I-1 (en valeur absolue) :

Matériaux	Coefficients piézoélectriques (pC/N)
PZT	$d_{31} = 100 \text{ à } 300$; $d_{33} = 600$
BaTiO ₃	$d_{31} = 80$; $d_{33} = 180$
Quartz	$d_{11} = 2$; $d_{33} = 2,3$
PVDF (phase β)	$d_{31} = 20$; $d_{32} = 2$; $d_{33} = 20$
PVDF (phase δ)	$d_{31} = 10-12$; $d_{32} = 2$; $d_{33} = 10-15$
P(VDF/TrFE)	$d_{31} = 15-40$
PA ₁₁ (phase δ)	$d_{31} = 3$

Tableau I-1 : Comparaison de coefficients diélectriques de matériaux électro-actifs [CAPS1, IBOS1, LOV1].

2) La ferroélectricité

Une sous-classe des matériaux piézoélectriques est celle des matériaux ferroélectriques.

a) Définition

Les matériaux ferroélectriques présentent un comportement de type hystérésis de la polarisation (P) en fonction du champ appliqué (E). Cette propriété est liée à la structure cristalline du matériau. Seules 4 classes cristallines sur les 32 existantes présentent des propriétés ferroélectriques (cf. figure I-2). Le comportement ferroélectrique est schématisé figure I-4.a.

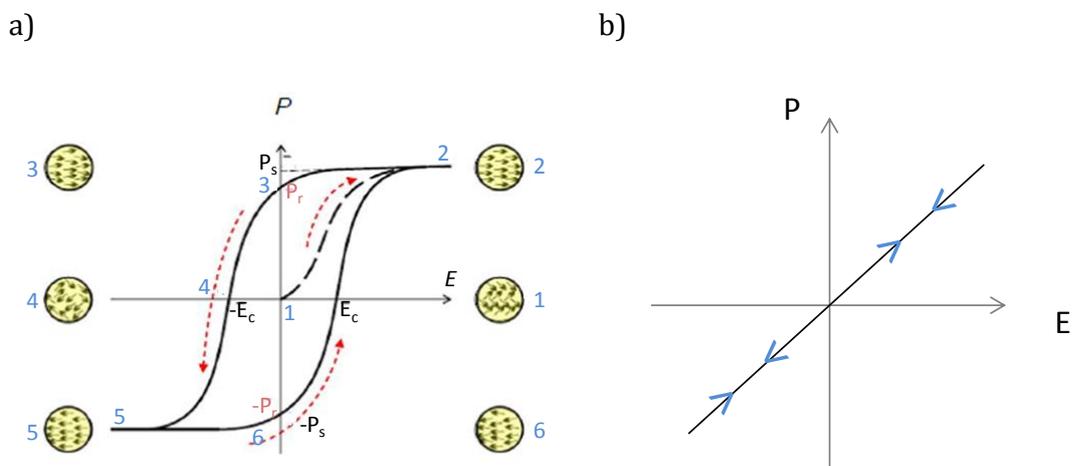


Figure I-4 : Diagramme d'hystérésis d'un matériau : a) Ferroélectrique [SLIM1].
b) Paraélectrique.

Initialement le matériau n'est pas polarisé (1). Au cours de l'application d'un champ électrique positif, le matériau atteint sa polarisation maximale appelée polarisation de saturation P_s (2). Dans cette configuration tous les dipôles sont orientés dans le sens positif (sens du champ). Lorsque le champ diminue jusqu'à 0, le matériau est toujours polarisé. Il présente une polarisation appelée polarisation rémanente P_r (3). L'application d'un champ négatif désordonne les moments dipolaires jusqu'à atteindre une valeur de polarisation nulle pour une valeur de champ électrique correspondant au champ coercitif $-E_c$ (4). Si le champ continue de diminuer, le matériau se polarise dans le sens négatif (sens inverse au champ), jusqu'à atteindre la polarisation de saturation, cette fois négative (5).

Dans le cas d'un matériau non ferroélectrique, c'est-à-dire paraélectrique (figure I-4.b), la polarisation évolue linéairement avec le champ. Elle est nulle pour un champ nul.

b) Température de Curie

Les matériaux ferroélectriques présentent une transition ferroélectrique-paraélectrique : la température de Curie. Cette transition est réversible. Au-dessus de sa température de Curie la polarisation du matériau disparaît. Quelques valeurs de températures de Curie sont reportées tableau I-2 ci-dessous :

Matériau	Température de Curie (°C)
Quartz	573
PZT	400
PVDF (phase β)	180
BaTiO ₃	120
P(VDF-TrFe)	75 à 110 (en fonction du taux de TrFe)
Sel de Rochelle	25

Tableau I-2 : Quelques exemples de températures de Curie de matériaux ferroélectriques [IBOS1, NALW1, UCHI1].

I.2) Cas d'un polymère présentant des propriétés piézoélectriques : le PVDF

1) Généralités sur le PVDF

Le PolyFluorure De Vinylidène, souvent noté PVDF ou plus rarement PVF₂, est un polymère fluoré thermoplastique semi-cristallin. Sa grande résistance au feu, aux UV et aux produits chimiques permet une application dans des domaines variés tels que l'isolation de câbles électriques (gainés de câblage pour les ordinateurs par exemple) et de conduites pour la chimie (pipeline). La découverte en 1969 par le professeur Kawai des propriétés piézoélectriques du PVDF favorise son utilisation dans de nouveaux domaines d'application tels que les transducteurs ou les membranes acoustiques [KAWA1].

Le PVDF de formule chimique $\{CH_2-CF_2\}_n$ est un polymère de synthèse obtenu par polymérisation radicalaire du monomère fluorure de vinylidène (VDF) $CH_2=CF_2$ [AMED1, HUMP1]. Cette polymérisation peut se dérouler par suspension ou par émulsion. Généralement, la synthèse entraîne la formation de 5% de défauts du type « head to head » ou « tail to tail » sur une chaîne de PVDF [NALW1]. Ces défauts sont illustrés figure I-5.

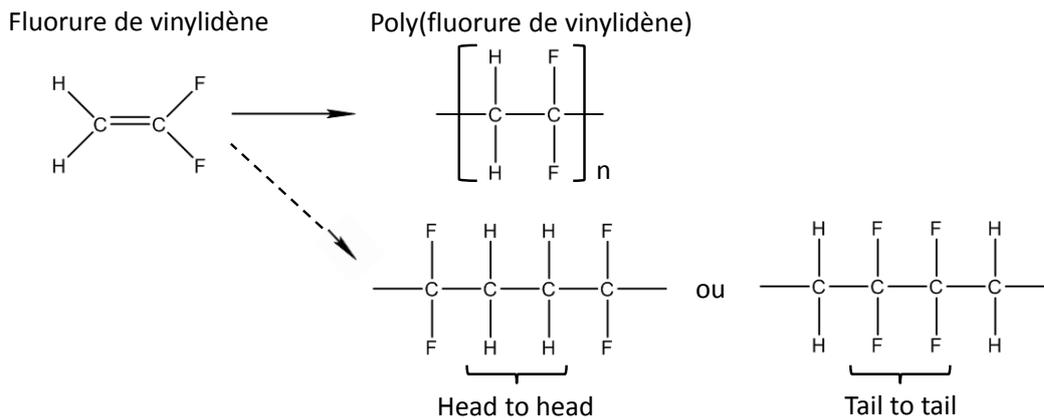


Figure I-5 : Formules semi-développées du VDF, du PVDF et schématisation des défauts rencontrés lors de la polymérisation.

Lovinger et al. [LOVI2] ont montré que ces défauts, s'ils sont présents à un taux important (10%), impactent la cristallisation du PVDF et favorisent la formation d'une nouvelle phase cristalline (la phase β discutée dans la partie qui suit).

2) Polymorphisme du PVDF

Le PVDF est dit polymorphe, c'est-à-dire qu'il possède plusieurs structures cristallines différentes. 5 ont pu être identifiées. Les 3 plus courantes sont les phases α , β , et γ (notées également respectivement II, I et III). Les deux autres phases δ (ou II_p) et ϵ [GAL'1, LOVI1, LOVI3, NALW1] sont rencontrées plus rarement.

a) Les phases α et δ

La phase α est la phase la plus commune car elle est la plus stable. Elle est obtenue par refroidissement depuis l'état fondu à des vitesses de refroidissement conventionnelles [GAL'1, LOVI1, LOVI3, NALW1]. De par sa conformation de chaîne de type TGT \bar{C} , la phase α présente un moment dipolaire $\vec{\mu}$ résultant le long d'une chaîne (figure I-6.a). La maille de la phase α est monoclinique de paramètres $a = 4,96 \text{ \AA}$, $b = 9,64 \text{ \AA}$ et $c = 4,96 \text{ \AA}$ ou $4,62 \text{ \AA}$ [LOVI1, NALW1, ZHU1]. Le positionnement des chaînes au sein d'une maille rend le moment dipolaire résultant par maille nul. La phase α est donc apolaire.

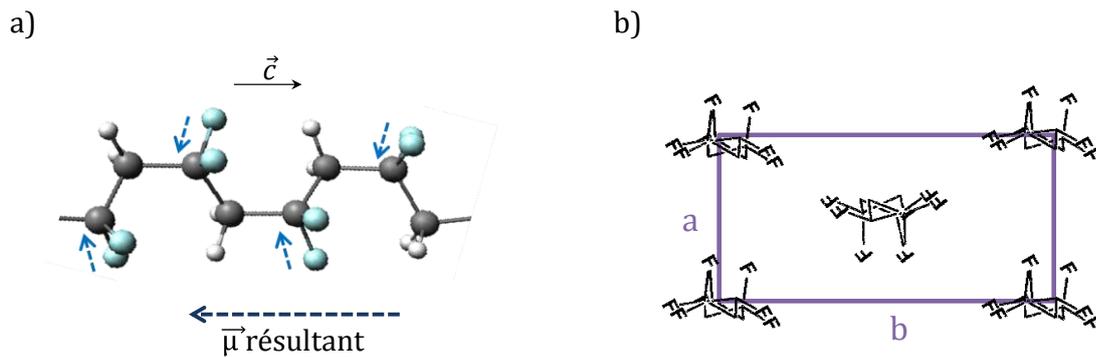


Figure I-6 : a) Conformation $TGT\bar{G}$ de la phase α (atomes de fluor en bleu, carbone en noir, hydrogène en blanc) et moments dipolaires associés.
b) Représentation de la maille cristalline de la phase α .

Davis et al. ont montré que l'application d'un champ électrique de l'ordre de 100 MV/m induit une torsion partielle des chaînes, permettant alors une transformation de phase $\alpha \rightarrow \delta$ [DAVI1]. Cette phase δ est quasi-identique à la phase α [BACH1]. Elle possède la même conformation de chaîne de type $TGT\bar{G}$, et des paramètres de maille identiques. Cependant l'orientation des chaînes au sein de la maille est telle que le moment dipolaire résultant est non nul. La phase δ est donc polaire. La maille de la phase δ est représentée figure I-7.

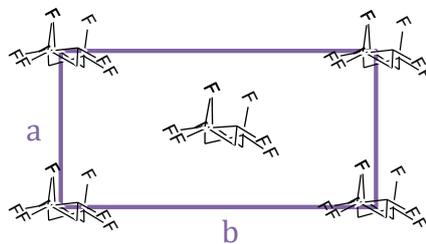


Figure I-7 : Représentation de la maille cristalline de la phase δ .

b) La phase β

Pour des applications piézoélectriques, la phase β est la plus recherchée car c'est la phase cristalline la plus polaire. Cela est dû à sa conformation TTTT (all-trans) qui permet à tous les moments dipolaires d'être orientés dans la même direction sur un segment de chaîne. Les chaînes de la phase β forment une maille orthorhombique de paramètres $a = 8,58 \text{ \AA}$, $b = 4,91 \text{ \AA}$ et $c = 2,56 \text{ \AA}$. Ces chaînes au sein d'une maille sont toutes orientées dans la même direction. Le moment dipolaire résultant par maille est donc maximal ($\mu = 2,1 \text{ à } 2,3 \text{ D}$).

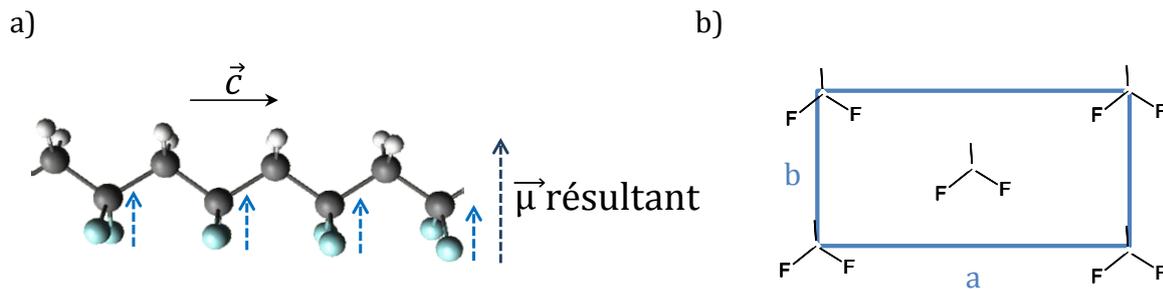


Figure I-8 : Conformation TTTT de la phase β (atomes de fluor en bleu, carbone en noir, hydrogène en blanc) et les moments dipolaires associés.
b) Représentation de la maille cristalline de la phase β .

L'obtention de cette phase a fait l'objet de nombreuses études. La méthode la plus commune est l'étirage uni-axial de la phase α [MATS1, SALI1]. De nombreux auteurs ont démontré l'influence de différents paramètres d'étirage sur le taux de transformation $\alpha \rightarrow \beta$. Ce taux augmente considérablement avec la déformation, allant jusqu'à doubler pour un étirage à $\lambda = 1,5$ et à $\lambda = 4$. Cependant la vitesse de déformation n'a que peu d'influence sur la transformation de phase [LI1, MOHA1, SAJK1, VIJA1]. Le taux de β formé augmente également avec la température d'étirage et passe par un maximum pour des températures comprises entre 70°C et 90°C [DU1, SAJI1]. Par exemple, un taux maximal de phase β (β de l'ordre de 86% de la phase cristalline) est atteint pour un PVDF étiré à 87°C, à une vitesse de 50 mm/min et un taux d'étirage de 6,5 [MOHA1]. Cependant la formation par étirage de 100% de β dans le cristal est rarement reportée. La transformation de phase $\alpha \rightarrow \beta$ induite par étirage favorise donc l'apparition de propriétés électro-actives dans le PVDF [SERR1, SHAR1, YE1, OZKA1]. Des études montrent également que la cristallisation sous hautes pressions ou hautes températures permet la formation de la phase β [HATT1, MART1, MATS2]. Néanmoins, la mise en œuvre de ces techniques reste complexe et conduit souvent à un mélange des phases α et β . Plus récemment, de nombreux auteurs ont montré que l'élaboration par d'électro-spinning était favorable à l'obtention de la phase β . La transformation de phase $\alpha \rightarrow \beta$ trouve alors son origine dans la combinaison de la sollicitation mécanique et la polarisation que cette méthode nécessite [LIU1, NAKA1, YU1, YU2]. Enfin, une autre solution pour obtenir la phase β est l'incorporation de charges telles que les argiles [SADE1] ou les charges carbonées [CHAN1]. Cependant l'ajout par exemple de montmorillonite ou de charges carbonées ne permet pas d'obtenir un matériau uniquement sous phase β [ABOL1, TANG1, YU2, ZHAN1]. La fonctionnalisation de l'argile permet néanmoins d'augmenter le taux de phase β [PATR1]. Ces résultats montrent alors que l'interface joue un rôle primordial dans la transformation de phase. D'autre part, le type de solvant utilisé pour l'élaboration des composites [HE1] permet également d'optimiser le taux de phase polaire. Par exemple un composite chargé à 0,1% en nanotubes de carbone présente pour sa phase cristalline 44% de phase β s'il est élaboré avec du DMSO contre 68% s'il est élaboré avec du DMAc.

c) La phase γ

La phase γ est également étudiée car elle possède un moment dipolaire non nul ($\mu = 1$ à $1,2$ D). Sa conformation est de type $\text{TTTGTTT}\bar{\text{G}}$. Les chaînes forment une maille orthorhombique de paramètres : $a = 4,96 \text{ \AA}$, $b = 9,58 \text{ \AA}$ et $c = 9,26 \text{ \AA}$.

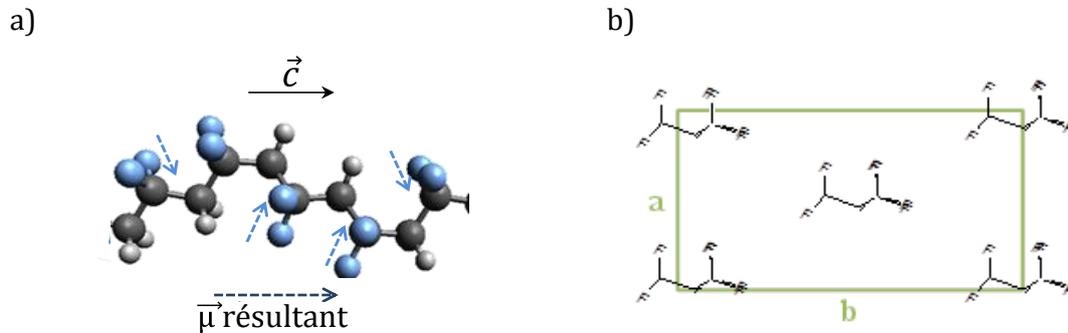


Figure I-9 : a) Segment de chaîne de phase beta (atomes de fluor en bleu, carbone en noir, hydrogène en blanc) et les moments dipolaires associés.
b) Représentation de sa maille cristalline.

La phase γ est classiquement obtenue par cristallisation isotherme à une température proche de la fusion [GREG1]. Il est également possible d'obtenir la phase γ par recuit à haute température ($>155^\circ\text{C}$) pendant des temps très longs [IMAM1, SILV1], mais ces deux méthodes ne permettent pas d'avoir une transition de phase complète (environ 40%) [MART1]. La méthode la plus efficace est alors la mise en solution du PVDF sous phase α avec un solvant polaire de type diméthylacetamide ou diméthylformamide [NALW1, LATO1].

d) Caractérisation des différentes structures cristallines

Les propriétés ferroélectriques et piézoélectriques du PVDF dépendent de sa structure cristalline, par conséquent une analyse structurale est indispensable.

Dans la littérature, 2 techniques de caractérisation sont systématiquement appliquées pour identifier la structure cristalline du PVDF : la diffraction des rayons X et la spectroscopie infra-rouge.

- La diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS) :

La figure I-10 présente les diffractogrammes obtenus pour des films sous phase α , β et γ ainsi qu'un tableau récapitulatif de la position des différents pics caractéristiques, calculés à partir des plans de diffraction.

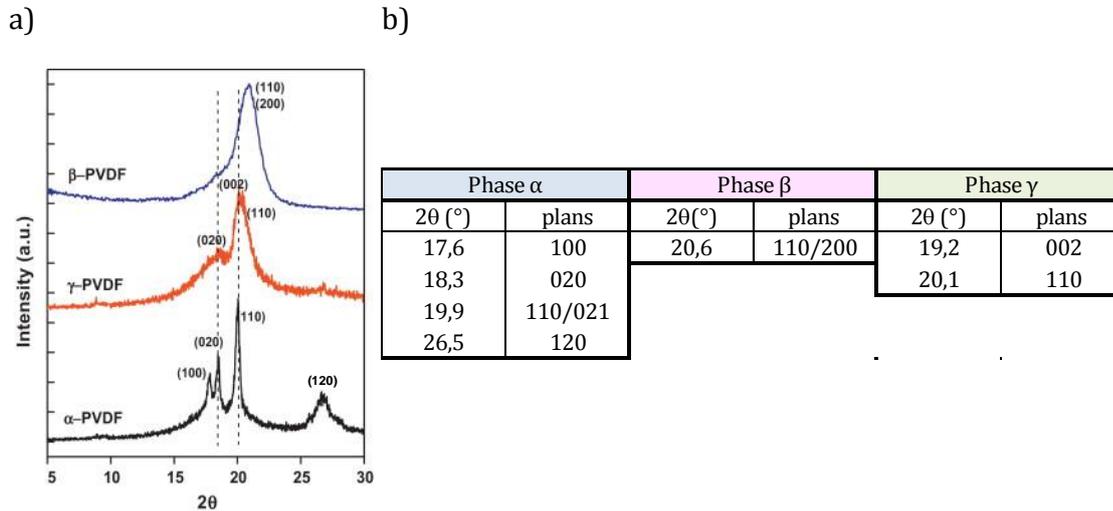


Figure I-10 : a) Diffractogrammes des 3 phases principales du PVDF : α , β et γ [MART1] ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$).

b) Position des pics caractéristiques ainsi que leurs plans cristallins associés [GREG1 ,LOPE1].

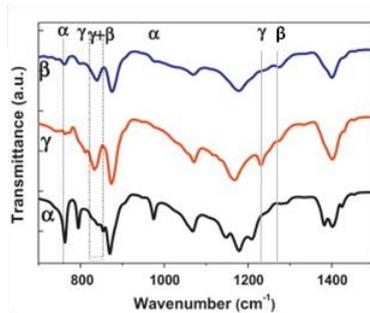
Le diffractogramme de la phase α se distingue avec des pics fins à $17,6^\circ$, $18,3^\circ$, $19,9^\circ$ et $26,5^\circ$ associés respectivement aux plans de diffraction (100), (020), (110/021) et (120). La phase β possède un pic de diffraction unique à $20,6^\circ$ caractéristique des plans (110/200). La phase γ présente un pic à $19,2^\circ$ associé aux plans (002) et un pic à $20,1^\circ$ caractéristique des plans (110).

La phase γ a, par le passé, fait l'objet de nombreuses confusions avec la phase α . En effet, sa maille cristalline, bien qu'orthorhombique, a des dimensions très proches de celles de la maille α rendant sa caractérisation par diffraction des rayons X difficile. De ce fait, la caractérisation uniquement par diffraction des RX ne suffit pas pour discerner ces 2 phases (α et γ).

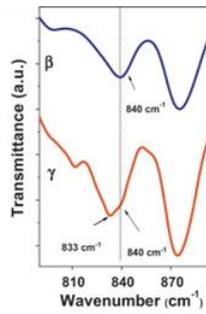
- La spectroscopie Infra-rouge :

Les bandes IR caractéristiques de différentes phases du PVDF et leurs modes vibrationnels associés sont illustrés figure I-11.

a)



b)



Band (cm ⁻¹)	Phase	Group and vibrational mode	Assignment
615	α	CF ₂ bending and skeletal bending	8,9
678		Polymer chain defects due to head-to-head, tail-to-tail linkages	9
766	α	CF ₂ bending and sceleate bending	5,8,9
778	γ	CH ₂ rocking	5
795	α	CH ₂ rocking	5,8,9
812	γ	CH ₂ out-of-plane wag	5,9
834	γ		5
840	β or γ	CH ₂ rocking	5,8,9
855	α	CH out-of-plane deformation	5
976	α	CH out-of-plane deformation	5,9
1234	γ	CF out-of-plane deformation	9,11,12
1279	β	CF out-of-plane deformation	9,11,12

Figure I-11 : a) Spectres IR des 3 phases principales (α , β et γ) du PVDF [MART1] entre 700 et 1500 cm⁻¹ et zoom entre 780 et 900 cm⁻¹.
b) Attribution des bandes IR caractéristiques [BORM1].

Le spectre IR de la phase α présente des bandes caractéristiques à 766 cm⁻¹, 795 cm⁻¹, 976 cm⁻¹. La phase β a des bandes à 840 cm⁻¹ et 1279 cm⁻¹. Les bandes caractéristiques de la phase γ se situent à 812 cm⁻¹, 834 cm⁻¹ et 1234 cm⁻¹.

La caractérisation des phases β et γ est complexe, en particulier dans la gamme 810 à 870 cm⁻¹. En effet, la conformation des chaînes des phases β et γ est très proche (TTTT et TTTGTTT \bar{G}), ce qui implique que les bandes caractéristiques des deux phases sont relativement proches, par exemple à 834 cm⁻¹ et 840 cm⁻¹. Cette proximité des bandes β et γ a parfois fait l'objet d'erreurs dans la caractérisation de la phase γ [MART1].

3) Transitions thermiques et relaxations du PVDF

a) Transitions thermiques

Les transitions thermiques jouent un rôle important pour les propriétés piézoélectriques et définissent notamment la gamme de températures d'utilisation des matériaux. Tout d'abord, comme précisé préalablement (Tableau I-2), le PVDF sous phase polaire β a une température de Curie confondue avec la température de fusion. Il est donc ferroélectrique et piézoélectrique jusqu'à sa fusion.

De plus, il a été montré précédemment que la phase γ a une signature WAXS proche de celle de la phase α et une signature IR proche de celle de la phase β . L'analyse de la température de fusion permet de discriminer cette phase des deux autres phases cristallines du PVDF. En effet, une étude DSC montre que les températures de fusion des phases α et β sont très proches (de l'ordre de 170°C), alors que la phase γ présente une température de fusion supérieure d'environ 10°C ($T_f = 180^\circ\text{C}$) (figure I-12).

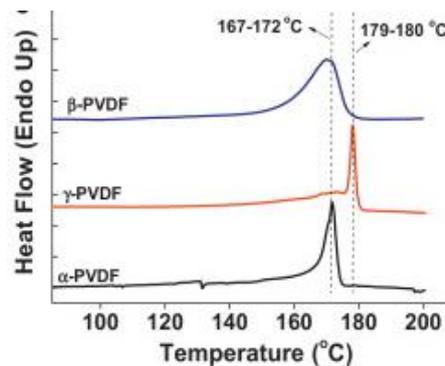


Figure I-12 : Thermogrammes DSC de chauffe des phases β , γ et α [MART1].

La transition vitreuse du PVDF est observée entre -40°C et -50°C [HUMP1, KOCH1]. Les échantillons stockés à des températures supérieures à cette transition vitreuse, par exemple à température ambiante, ne subissent donc pas de vieillissement physique. En revanche, des études ont montré que le recuit ou le stockage à température ambiante affectait les propriétés mécaniques du PVDF. Cet effet est associé à la présence de cristaux secondaires et est caractérisé par un pic endothermique de fusion en DSC.

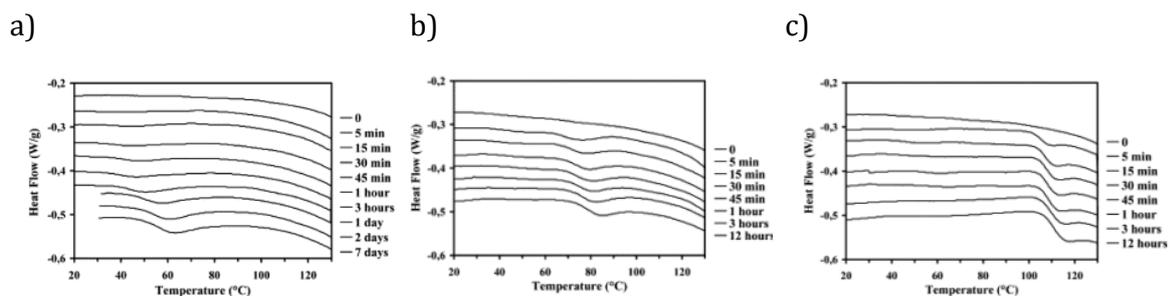


Figure I-13 : Évolution des endothermes (exo up) en fonction du temps pour différents recuits du PVDF à a) 25°C , b) 60°C , et c) 100°C [CAST1].

Neidhofer et al. [NEID1] ont étudié l'évolution de cet endotherme de fusion en fonction du temps et de la température de recuit. (figure I-13). L'augmentation de la température de recuit entraîne une augmentation de la température de fusion. Par exemple, le pic de fusion se situe vers 45°C après 1 heure de recuit à 25°C , vers 75°C après 1 heure de recuit à 60°C et

vers 115°C après 1 heure de recuit à 100°C. De plus, le temps de recuit décale le pic de fusion vers les hautes températures. Ce décalage est plus marqué pour les températures de recuit les plus basses. Il est par exemple de 15°C pour un PVDF recuit 7 jours à 25°C. De plus, ces cristaux secondaires sont susceptibles de se former quelle que soit la phase cristalline principale du PVDF [NEID1].

Différentes hypothèses sur la morphologie de ces cristaux secondaire sont proposées :

- Marega et al [MARE1] expliquent que les cristaux secondaires dans le PVDF sont des cristaux ayant des lamelles plus fines que les cristaux principaux et que leur épaisseur augmente avec le temps de recuit. Cependant il est difficile de caractériser la structure de ces cristaux, notamment à cause de leur faible teneur.

- H. Marand a étudié la cristallisation secondaire de polymères tels que le PEEK [MARA1] et affirme que la cristallisation de ces cristaux secondaires serait assimilable à un processus thermoréversible de création de points de réticulation. La taille de ces nœuds augmente alors avec le temps de recuit, ce qui explique que le ΔH croît avec le temps de recuit.

b) Relaxations du PVDF

De nombreuses études réalisées par spectroscopie diélectrique dynamique (SDD) ou analyse mécanique dynamique (DMA) ont mis en évidence 3 relaxations pour le PVDF. Les relaxations β , α et α_c classées par température croissante et fréquence décroissante. La figure I-14 montre une carte de relaxation diélectrique du PVDF.

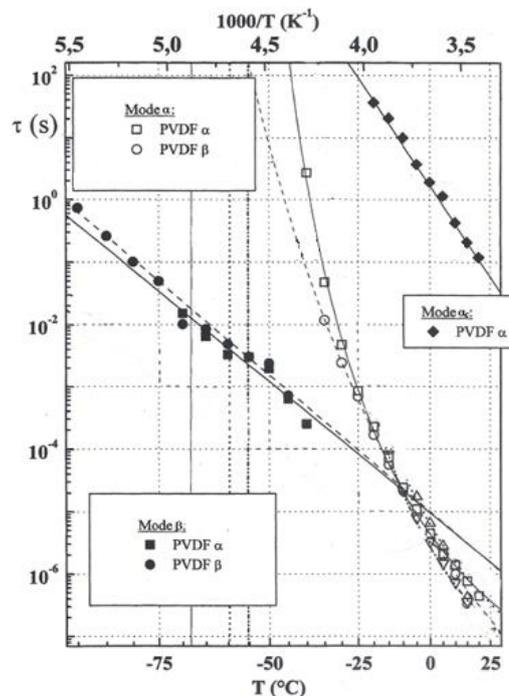


Figure I-14 : Carte de relaxations diélectriques du PVDF en phase α et β [IBOS1].

-**La relaxation β** est visible à basse température, entre -100°C et -40°C . Elle est attribuée aux mouvements locaux de segments de chaînes de l'amorphe. La relaxation β est une relaxation secondaire qui suit une loi de comportement de type Arrhénius.

-**La relaxation α** apparaît pour des températures comprises entre -40°C et 20°C pour des fréquences de 10^{-1} à 10^6 Hz. Elle est attribuée aux mouvements délocalisés des segments de chaînes amorphes et est associée à la transition vitreuse du PVDF. Cette relaxation suit donc une loi de type Vogel-Fulcher-Tammann (VFT).

-**La relaxation α_c** située à haute température est très controversée dans la littérature. Certains auteurs l'interprètent comme une transition vitreuse de l'amorphe contraint (T_g') [MOHA2, CAST2], i.e. de la partie amorphe qui se situe à l'interface amorphe/cristal et qui est par conséquent moins mobile que le reste de l'amorphe. D'autres auteurs l'interprètent comme une relaxation cristalline [REKI1, SASA1] ou une relaxation ordre-désordre. Dans ce cas, il s'agit alors de l'activation de défauts conformationnels, qui sont nucléés à l'interface amorphe/cristal et qui se propagent dans le cristal [MIJO1]. Cependant, Teyssède et al. expliquent cette relaxation cristalline par l'activation de mobilités de chaînes à l'interface cristal/amorphe [TEYS1]. Ces études montrent néanmoins que le comportement de cette relaxation est dépendant du taux de cristallinité et de la phase cristalline du PVDF étudiée [IBOS1, SASA1, TEYS2]. En effet, la température du pic de relaxation augmente avec le taux de cristallinité.

I.3) Amélioration des propriétés piézoélectriques par étirage

Il a été discuté précédemment que les propriétés piézoélectriques du PVDF peuvent être modulées par les transformations de phases cristallines induites mécaniquement. Dans ce cas, la compréhension de ces phénomènes passe par l'étude du comportement du polymère sous étirage.

1) Mécanismes de déformation d'un polymère semi-cristallin

Lors de l'étirage d'un polymère semi-cristallin à morphologie sphérolitique, les domaines amorphes et cristallins vont se déformer différemment. En effet les différentes régions d'un sphérolite n'auront pas le même comportement lors de l'étirage puisque les lamelles cristallines n'ont pas toutes la même orientation en fonction de la sollicitation et n'ont donc pas, localement, le même état de contrainte. Dans le cas où la température d'étirage (T_d) est supérieure à la température de transition vitreuse (T_g), les chaînes de la

partie amorphe sont à l'état caoutchoutique permettant ainsi une transmission des contraintes.

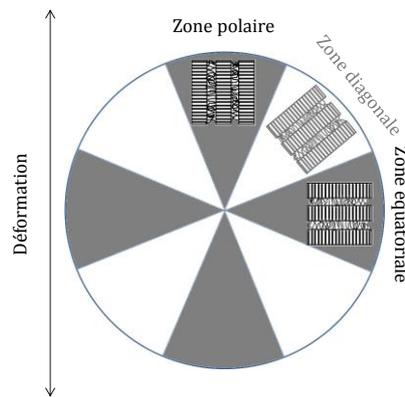


Figure I -15 : Schéma des lamelles cristallines réparties dans un sphérolite.

De plus, en fonction de la déformation, des mécanismes élémentaires auront lieu en impliquant d'abord la phase amorphe puis des mécanismes cristallographiques (glissement cristallin par exemple) et enfin la destruction de lamelles cristallines.

a) Glissement cristallin

De nombreux modèles ont été établis afin de rendre compte de la déformation plastique de la partie cristalline.

Le glissement cristallin est le mode de déformation plastique le plus fréquent. Il réside dans le fait que les chaînes sont liées entre elles par des liaisons fortes, dites covalentes. Alors que l'interaction transverse est associée à des liaisons de type hydrogène ou de Van der Waals, sont donc beaucoup plus faibles. Ces interactions faibles facilitent alors le glissement cristallin observé lors de l'étirage.

Young et Bowden [BOWD1] ont observé ce phénomène par analyse de diffusion des rayons X (SAXS) en suivant la direction des chaînes (\vec{c}) par rapport à la normale à la lamelle \vec{n} .

Leurs observations ont montré deux cas de figure différents illustrés figure I-16.

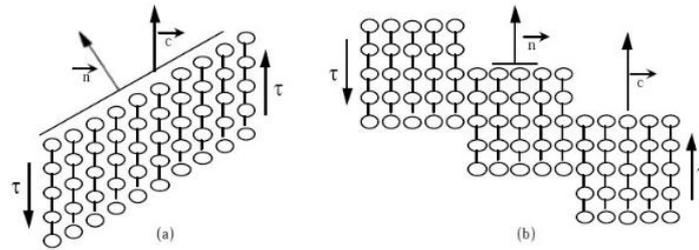


Figure I-16 : Schéma du mécanisme de cisaillement cristallin : a) homogène b) hétérogène.

Le 1^{er} cas, figure I-16.a, montre qu'au cours de la déformation, l'angle entre l'axe \vec{n} et l'axe \vec{c} est modifié. Toute la lamelle pivote par cisaillement. C'est le glissement homogène. Il est souvent observé pour de faibles déformations.

La figure I-16.b ne montre pas de modification de l'angle entre les axes \vec{n} et \vec{c} au cours de la déformation. Dans ce cas les lamelles se fragmentent en blocs de tailles différentes. Ce phénomène est observé aux plus grandes déformations.

Cependant la représentation de Young et Bowden est très schématique. En effet, le glissement n'a pas réellement lieu en bloc mais plutôt de proche en proche par la présence de dislocations coins [HAUD1].

b) Modèles de Peterlin et Shultz

Dans le cas d'un changement de structure cristalline au cours de l'étirage, le modèle de déformation plastique est plus complexe, et les taux de déformations observés sont bien plus importants que pour les autres mécanismes. La structure finale engendrée est alors de type fibrillaire.

Peterlin est le premier à l'avoir expliqué, en se basant sur les analyses de rayons X [PETE1]. Son modèle est représenté figure I-17

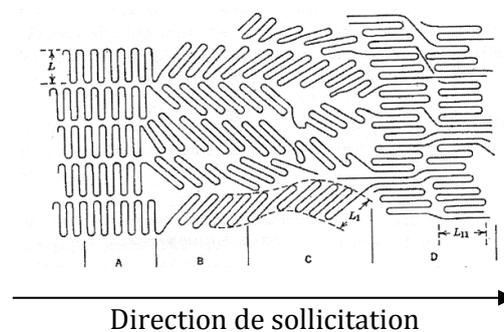


Figure I-17 : Modèle de déformation de Peterlin.
La direction de sollicitation est horizontale.

- Avant déformation, les lamelles présentent une épaisseur régulière L.
- Au début de la déformation (zone A), des transformations de type glissement cristallin apparaissent.
- Lors de l'amorce de la striction (zone B), les lamelles cisailent et pivotent par glissement homogène. Les lamelles sont inclinées par rapport à la direction de sollicitation.
- Pendant la formation de la striction (zone C), les chaînes fragmentent et se débloquent, avant de se réorganiser en structure fibrillaire dans la direction de sollicitation.
- Après le passage de la striction (zone D), les micro-fibrilles sont organisées en fibrilles qui continuent leur déformation par glissement les unes par rapport aux autres.

Dans ce modèle, seule la sollicitation des cristallites est prise en compte, sans prendre en considération l'effet de la phase amorphe lors de l'étirage. De plus, ce modèle ne traduit que la déformation des lamelles polaires. Schultz a alors amélioré ce modèle en se basant sur un système de type biphasique [SCHU1], tenant alors compte des glissements inter- et intra-lamellaires de la phase amorphe. De plus, il a adapté son modèle également aux lamelles diagonales et équatoriales.

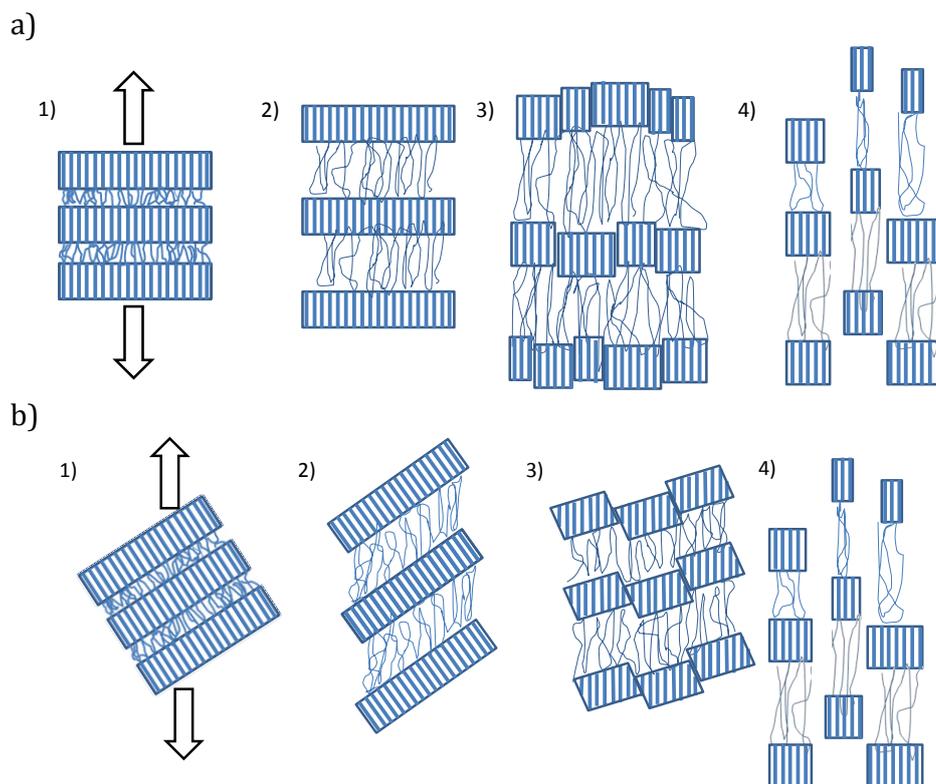


Figure I-18 : Déformation : a) Des lamelles équatoriales. b) Des lamelles diagonales.
L'axe de sollicitation est vertical.

La figure I-18.a présente la déformation des lamelles équatoriales (1). L'application de petites déformations induit un glissement inter-lamellaire (2). Pour des déformations plus

élevées, les lamelles cristallines fragmentent les unes par rapport aux autres (3). Ce phénomène est à l'origine de la striction. C'est alors le début de la déformation fibrillaire. Finalement, lorsque la déformation se poursuit après la striction, les lamelles et la phase amorphe forment des fibrilles (4).

Le phénomène de déformation des lamelles diagonales illustré figure I-18.b est quasi-similaire (1). Aux petites déformations, la phase amorphe subit un glissement inter-lamellaire (2). Puis les lamelles pivotent dans la direction de sollicitation, c'est l'amorce de la striction. Elles cisailent et fragmentent (3). De même que pour les lamelles équatoriales, la structure finale, après propagation de la striction, est de type fibrillaire (4).

2) Propriétés piézoélectriques des polymères semi-cristallins étirés

L'étude des propriétés piézoélectriques des matériaux polymères passe classiquement par une étape préalable de polarisation sous champ électrique.

Harrison et Ounaies ont détaillé le comportement piézoélectrique de polymères semi-cristallins [HARR1]. Ils mettent en évidence l'intérêt de l'étirage des polymères pour la polarisation sous champ électrique, illustré figure I-19.

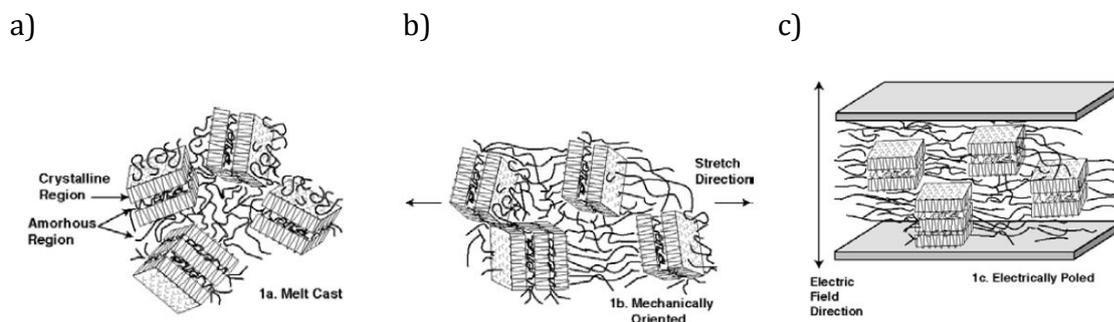


Figure I-19 : Illustration des lamelles cristallines dans le PVDF.

- a) Morphologie des lamelles obtenues depuis l'état fondu.
 b) Orientation des lamelles par étirage mécanique. c) Polarisation.

Les polymères semi-cristallins sont constitués de cristallites repartis de manière isotrope (figure I-19.a). L'étirage permet d'aligner les chaînes macromoléculaires suivant la direction d'étirage et induit une rotation des cristallites perpendiculairement à l'axe de sollicitation (figure I-19.b). La polarisation du polymère étiré est réalisée par l'application d'un champ électrique dans l'épaisseur du film. Harrison prétend alors que celle-ci entraîne une rotation des cristallites de 90° pour aligner les dipôles.

Cette rotation des cristallites semble peu probable même si la polarisation entraîne effectivement un alignement des dipôles. Dans ce modèle il manque donc un paramètre non négligeable qu'est la vérification du moment dipolaire au sein d'une lamelle cristalline.

Liew et al. ont également discuté ce phénomène. Ils placent tout d'abord les moments dipolaires résultants suivant la longueur des lamelles en se basant que la théorie de repliements de chaînes [LIEW1], illustré figure I-20.

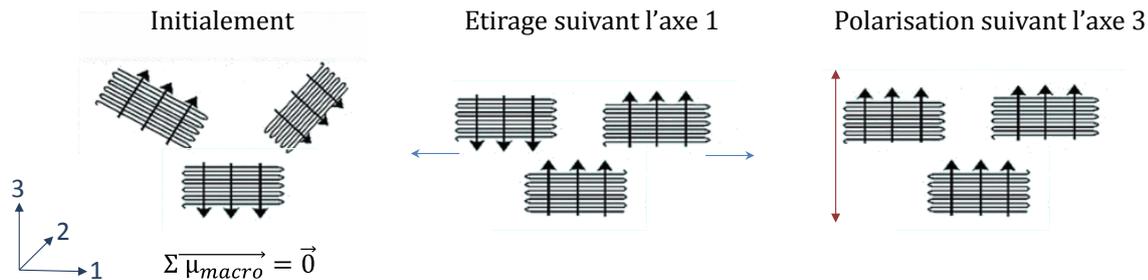


Figure I-20 : Schéma simplifié de l'étirage et de la polarisation d'un polymère semi-cristallin.

Dans les polymères ferroélectriques les moments dipolaires sont portés par les lamelles cristallines. Néanmoins à l'échelle macroscopique la polarisation n'est pas toujours établie. En effet, les cristallites étant répartis de manière isotrope dans le matériau, la somme des moments dipolaires peut être proche de zéro. L'étirage de ces matériaux selon l'axe 1 entraîne classiquement une orientation des cristallites, permettant d'aligner majoritairement les dipôles dans une direction perpendiculaire à l'axe 1 [LOVI1]. Lorsque le polymère étiré est polarisé suivant l'axe 3 (l'épaisseur du film étiré) tous les dipôles basculent dans le sens du champ, c'est-à-dire suivant l'axe 3.

La polarisation des matériaux polymères (étirés ou non) implique un contrôle de différents paramètres tels que le champ électrique appliqué, le temps d'application et la température de polarisation. Par exemple le Polyamide 11 (PA11) est un polymère qui devient ferroélectrique s'il est étiré et polarisé à des champs électriques d'un ordre de grandeur de 150 MV/m [CAPS1].

Les propriétés piézoélectriques des polymères ainsi polarisés sont largement dépendantes des paramètres d'étirage. Dans le cas du PVDF, le coefficient piézoélectrique d_{33} est directement relié à la transformation de phases α (apolaire) \rightarrow β (polaire) et au taux de phase β induit par l'étirage. En effet, Gomes et al. [GOME1] ont montré que la phase cristalline du PVDF étiré uniaxialement à 80°C présente un taux de phase β maximal de l'ordre de 80% et que le coefficient piézoélectrique d_{33} associé de l'ordre de 33 pC/N est également maximal. Pour des températures d'étirage plus élevées, le taux de phase β est plus faible impliquant un d_{33} moins important. Ainsi à une température de 140°C, la phase cristalline du PVDF est composée seulement de 25% de phase β et un d_{33} égal à 17 pC/N.

D'autre part, l'étirage biaxial peut également entraîner un changement de phase cristalline et ainsi un comportement piézoélectrique. Dans le cas du PVDF (Tableau I-3), le biétirage n'impacte pas le coefficient d_{33} mais réduit par considérablement le coefficient d_{31} [GAO1, GOOS1].

	d_{31} (pC/N)	d_{32} (pC/N)	d_{33} (pC/N)
Étirage uniaxial	16	3	-20 à -23
Étirage biaxial	5	5	-20 à -25

Tableau I-3 : Comparaison des coefficients piézoélectriques du PVDF après étirage uniaxial et biaxial à $T_d = 70^\circ\text{C}$.

I.4) Composites à matrice polymère piézoélectrique

1) Introduction

Une autre voie d'obtention de la phase polaire du PVDF est l'insertion de charges telles que des ferrites, des argiles, des charges carbonées, des céramiques... Dans ce cas, le type d'interactions entre les charges et la matrice polymère est le paramètre déterminant pour les propriétés du matériau.

Les ferrites permettent la formation de la phase β du PVDF. En effet Martins et al. montrent que la phase cristalline est composée à 90% de phase β est obtenue avec seulement 5% en masse de CoFe_2O_4 alors que 50% en masse de NiFe_2O_4 sont nécessaires pour atteindre ce résultat [MART2]. Cette différence est expliquée par des interactions électrostatiques plus fortes dans le cas des nanocomposites $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{PVDF}$. En effet, les interactions entre les charges électrostatiques négatives à la surface des nanoparticules de ferrites et les liaisons CH_2 du PVDF partiellement positives sont responsables la formation de la phase polaire β . Une étude de l'utilisation de différents types de surfactants (anionique, non anionique ou cationique) à la surface des ferrites montre également que le surfactant anionique entraîne la formation de la phase β du PVDF alors que ce n'est pas le cas des deux autres surfactants. Les charges négatives à la surface des ferrites sont donc bien à l'origine des interactions avec le PVDF. Le schéma de la figure I-21 illustre ce phénomène.

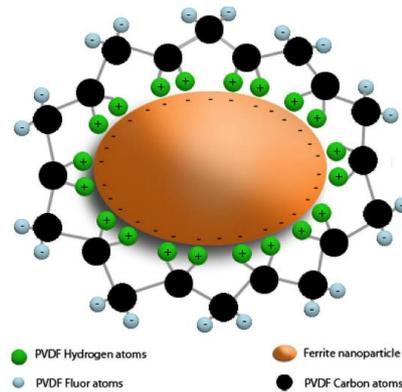


Figure I-21 : Schématisation des interactions PVDF/ferrite.

De la même manière, la présence d'argile entraîne selon les cas, la formation de la phase β ou γ du PVDF [ZHAN1]. Lopes et al. ont montré que 0,5% en masse de montmorillonite permettait la formation de 91% de phase γ [LOPE1]. Le coefficient piézoélectrique associé d_{33} vaut alors -6 pC/N. L'ajout de 10% de lucentite quant à elle permet d'obtenir un taux de 65% phase β [YU2].

D'autres types de charges, telles que les charges carbonées, sont également étudiés. Ces charges sont souvent utilisées pour leur caractère conducteur, qui permet d'augmenter les propriétés diélectriques des polymères. En effet l'insertion d'oxyde de graphène à 0,6% en masse permet, par exemple, de doubler la valeur de la constante diélectrique du PVDF [RAHM1]. Cependant, parmi les différentes charges carbonées, les nanotubes de carbone sont plus souvent utilisés.

2) Les nanotubes de carbone

a) Généralités

Un nanotube de carbone (NTC) est décrit comme un feuillet de graphène enroulé sur lui-même pour former un tube creux. Un nanotube de carbone peut être monoparoi/mono-feuillet (SWCNT en anglais), ou multi-parois/multi-feuillets (MWCNT) c'est-à-dire formé de plusieurs tubes concentriques imbriqués les uns dans les autres, comme schématisé figure I-22.

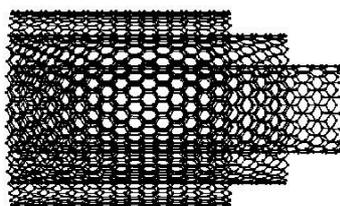


Figure I-22 : Schéma d'un nanotube de carbone multi-parois.

Les nanotubes de carbone ont des propriétés mécaniques remarquables. En effet, leur module d'Young peut atteindre le TPa pour un nanotube monofeuillet étiré dans sa longueur [TREA1]. Contrairement aux feuillets de graphène qui se déchirent lors de l'étirage, les nanotubes, de par leur structure tubulaire sont capables de revenir à leur forme initiale après étirage [FALV1].

Les nanotubes de carbone sont également utilisés pour leur caractère conducteur ou semi-conducteur selon leur enroulement. La conductivité électrique d'un NTC individuel peut atteindre 10^5 S.cm^{-1} [BUER1, YAO].

b) Influence des nanotubes sur une matrice polymère

La dispersion des NTC au sein d'une matrice polymère a un effet significatif sur les propriétés physiques [KE1]. En effet, pour des films comparés à même taux de NTC, une bonne dispersion dans la matrice permet une augmentation de la rigidité, de la conductivité et du taux de cristallinité [RATH1]. Pour pallier aux problèmes de dispersion, les élaborations par voie ultra-sons [YU3] ou par micro-extrusion bi-vis [KANG1] sont privilégiées.

De nombreuses études ont montré que les NTC étaient considérés comme des bons agents nucléants [CARA1, CHIU1, HUAN1]. C'est-à-dire que l'insertion de NTC accélère considérablement la cristallisation du polymère. Par exemple lors de la cristallisation isotherme du Polyacide (PLA), l'insertion de 1% en masse de NTC permet, pour des cristallisations isothermes de 90°C à 120°C , une cristallisation deux fois plus rapide que la matrice PLA seule [BARR1].

Cependant, les nanotubes sont principalement utilisés pour augmenter la conductivité de la matrice polymère. Les seuils de percolation électrique, c'est à dire la transition isolant-conducteur, diffèrent selon la nature de la matrice polymère [CARP1] :

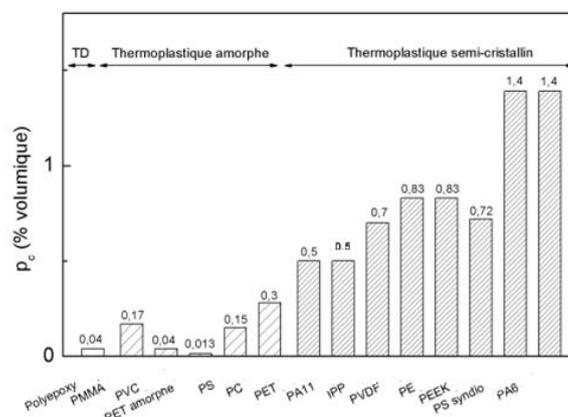


Figure I-23 : Comparaison des valeurs de seuil de percolation en fonction de la nature des polymères utilisés.

La figure I-23 montre que les matrices polymères amorphes ont un seuil de percolation bien plus faible que les matrices semi-cristallines. Ces différences marquées s'expliquent par le fait que les cristaux, dans les polymères semi-cristallins, représentent un obstacle à la formation d'amas infinis. Ainsi le taux de NTC à incorporer pour atteindre la percolation est dépendant de la nature de la matrice utilisée.

De nombreuses études basées sur le comportement mécanique de composites montrent que les NTC rigidifient la matrice polymère, et ce quelle que soit la méthode d'élaboration du film [DIEZ1, GAO2, HAME1, HUAN1, KANG1]. Par exemple dans le cas d'une matrice PPS, l'ajout de 1% en masse de NTC induit une augmentation du module d'Young de 32% mais une baisse de la déformation à la rupture de 8%.

c) Influence des nanotubes sur une matrice PVDF

Les études réalisées sur les composites NTC/PVDF montrent que les NTC favorisent la formation de la phase β [KANG1]. Yu et al. ont montré via simulation que la formation de cette phase polaire était liée au protocole d'élaboration des composites [YU3]. Par exemple la sonication amène suffisamment d'énergie pour permettre une meilleure dispersion des charges et favoriser alors la transformation $TGT\bar{G}$ (phase α) en TTTT (phase β).

Aik et al. associent la bonne interface entre les NTC et la matrice PVDF à une interaction de type donneur-accepteur d'électrons [AIK1]. Ces interactions sont souvent reprises dans des études d'élaboration du PVDF par électrospinning. Par cette méthode d'élaboration, le PVDF est formé préférentiellement sous phase polaire, présentant une phase cristalline composée de 76% de phase β . Dans ce cas l'interaction NTC/PVDF est améliorée [HUAN2, YANG1], comme l'illustre la figure I-24.

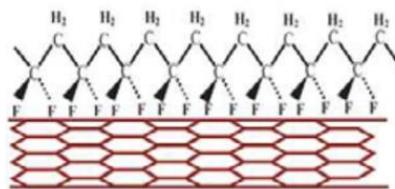


Figure I-24 : Représentation schématique de la cristallisation sous phase β du PVDF en contact avec un NTC [YANG1].

Cependant ces études ne font pas l'unanimité, car l'électrospinning est une technique d'élaboration déjà utilisée pour obtenir la phase β pour un PVDF vierge. Manna et al. ont mis en évidence que les NTC non fonctionnalisés ne permettent pas la formation de phase polaire si le protocole d'élaboration choisi est de type casting ou cristallisation depuis le fondu. Dans ces cas, il n'y a pas d'interactions fortes entre les NTC et le PVDF. Il est alors nécessaire de les fonctionnaliser pour permettre la formation totale de la phase β [MANN1].

En effet, la fonctionnalisation des NTC par des fonctions ester induit des interactions spécifiques entre les groupements C=O des esters et C-F du PVDF favorables au changement de phase. Cependant les thermogrammes DSC montrent un décalage du pic de fusion qui semblerait associé à la formation de la phase γ plutôt que de la phase β .

L'insertion de NTC permet également d'augmenter le coefficient piézoélectrique de la matrice PVDF [LEVI1]. Kim et al ont étudié l'évolution du coefficient d_{33} en fonction du taux de NTC pour des films PVDF polarisés non étirés et étirés [KIM1] (figure I-25).

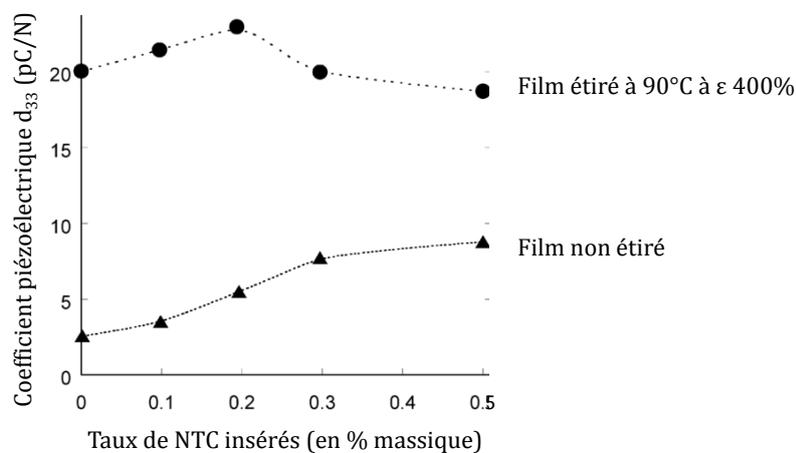


Figure I-25 : Évolution de d_{33} en fonction du taux de NTC pour des films PVDF étirés et non étirés [KIM].

L'évolution du comportement piézoélectrique est expliquée, par la modification de la structure cristalline du PVDF induite d'une part par l'étirage et d'autre part par la présence de nanotubes de carbone. La valeur maximale $d_{33} = 23$ pC/N est atteinte pour 0,2% en masse de NTC.

3) Le titanate de baryum ($BaTiO_3$)

a) Introduction

L'utilisation de céramiques piézoélectriques dans une matrice électroactive présente l'intérêt majeur de combiner les propriétés piézoélectriques des céramiques et de la matrice polymère. Quelques études réalisées avec des particules de PZT montrent que leur insertion ne permet pas un changement de phase cristalline du PVDF mais augmente considérablement la constante diélectrique [COST1, FIRM1]. Cependant la présence de

plomb dans ces matériaux limite leur utilisation. Les céramiques piézoélectriques de type BaTiO_3 sont donc plus largement utilisées du fait de leur non-toxicité.

b) Structures cristallines

Le titanate de baryum BaTiO_3 est un oxyde cristallin dont la structure pérovskite est présentée figure ci-dessous.

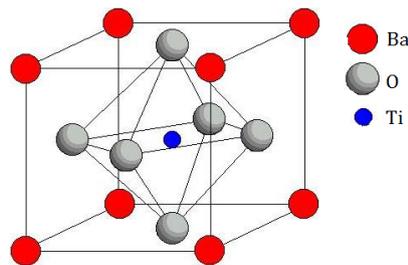


Figure I -26: Structure pérovskite de la maille cubique du BaTiO_3 .

Le BaTiO_3 présente différentes structures cristallines dont les transitions sont fonction de la température. Les paramètres de maille des différentes structures sont résumés Tableau I-4.

Formes cristallines	Domaine en température (°C)	Paramètres de maille (Å)		
		a	b	c
Cubique	> 120	3,99	3,99	3,99
Quadratique	$0 < T < 120$	3,995	3,995	4,034
Orthorhombique	$-90 < T < 0$	4,0185	3,968	4,016
Rhomboédrique	$T < -90$	4,0024	4,0028	4,002

Tableau I-4 : Différentes structures cristallines du BaTiO_3 [CAPS1].

Le BaTiO_3 étant ferroélectrique, il possède une température de Curie à 120°C . Dans le cas du BaTiO_3 cette température est caractéristique du passage d'une maille quadratique à une maille cubique. Les autres structures cristallines que peut adopter le BaTiO_3 sont non centro-symétriques et polaires, le rendant ferroélectrique des plus basses températures jusqu'à 120°C .

c) Rôle dans la matrice polymère

Des études portant sur la taille des particules de BaTiO₃, montrent que celle-ci a un réel impact sur la morphologie et les propriétés diélectriques des composites piézoélectriques. En effet, des particules de 0,3µm de diamètre permettent d'avoir une meilleure permittivité diélectrique que des particules plus petites (0,1 µm) [DANG1]. Capsal montre que le coefficient d_{33} peut être multiplié par 6 pour des particules de 0,7 µm par rapport à celles de 0,1 µm dans le cas d'un composite PA11/BaTiO₃ [CAPS1]. L'hypothèse avancée par Hoshina [HOSH1] est que les particules du BaTiO₃ seraient en réalité de type cœur/peau où le cœur est de structure quadratique tandis que la peau est cubique. Ainsi avec des particules de BaTiO₃ de petite taille, le volume occupé par le cœur est limité et donc les propriétés diélectriques également.

La taille des particules joue également un rôle important dans la formation de phase polaire. En effet, des petites particules de BaTiO₃ de l'ordre de 10nm jouent le rôle d'agents nucléants pour la phase β , celle-ci pouvant atteindre un taux de 80% [MEND1].

Les composites BaTiO₃/PVDF sont souvent élaborés par casting ou spin coating avec préalablement un traitement par ultra-sons pour désagréger les particules de céramiques entre elles [CHIO1, DANG1, ELZA1, GOYA1, PATS1]. La voie d'élaboration par électrospinning a également été proposée, mais ne permet pas de former de phase polaire. Cette technique est alors moins souvent privilégiée [YU2]. L'insertion de BaTiO₃ ne modifie pas les différentes relaxations (transition vitreuse, relaxation cristalline) [CHAN2] et permet d'augmenter les propriétés diélectriques du PVDF.

Pour les composites céramiques/polymère piézoélectrique, l'optimisation des paramètres de polarisation est déterminante puisque les coefficients piézoélectriques peuvent être de signe opposé entre les céramiques ($d_{33} > 0$) et la matrice polymère ($d_{33} < 0$ ou > 0). Dans le cas d'une matrice PVDF ou PVDF-TrFE, le coefficient piézoélectrique est négatif. La figure I-27 représente l'évolution du d_{33} en fonction de la fraction massique de céramiques (PMN-PT) dispersées dans une matrice PVDF-TrFE et selon différentes conditions de polarisation [LAM1].

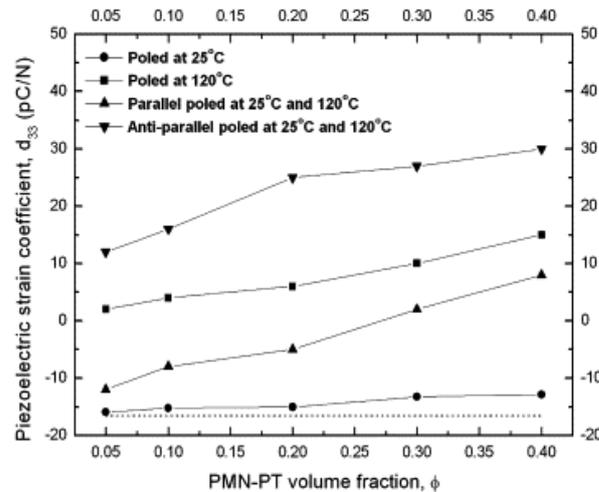


Figure I-27: Évolution du coefficient d_{33} en fonction du taux de PMN-PT, lors d'une polarisation à 25°C (●), à 120°C (■), en polarisation parallèle (▲) et antiparallèle (▼)[LAM1].

Dans le cas d'une polarisation en parallèle des particules de céramiques et de la matrice polymère, l'augmentation de la teneur en céramiques entraîne une évolution du coefficient piézoélectrique telle que celui-ci soit nul ($d_{33} = 0$ pC/N) pour 30% en volume de céramique. Au-delà il augmente. Ainsi, la polarisation antiparallèle est indispensable pour obtenir un coefficient piézoélectrique maximal de l'ordre de 30 pC/N avec 40% en volume de céramiques.

Les propriétés piézoélectriques de différents composites BaTiO₃/matrice polymère piézoélectrique sont reportées dans le tableau I-5. Les coefficients sont donnés pour des conditions optimales de d_{33} de polarisation des échantillons.

Composite	%vol BaTiO ₃	d_{33} (pC/N)
BaTiO ₃ /PMMA	2	3
	30	20
	55	60
BaTiO ₃ /PVDF	11	13.7
	55	15
BaTiO ₃ /PA11	30	9
	40	17
	50	38
BaTiO ₃ /P(VDF-TrFE)	30	10
	45	20
	60	32

Tableau I-5 : Coefficients piézoélectriques de composites BaTiO₃/polymère [CHEN1, CHIO1, NALW1, SHAR1, VACC1].

Ce tableau montre l'effet de la présence de BaTiO_3 sur la valeur de d_{33} . Quel que soit la matrice utilisée, le coefficient augmente avec le taux de charge montrant ainsi l'importance et l'effet de l'insertion de BaTiO_3 et justifiant ainsi le choix de telles particules pour améliorer les propriétés piézoélectriques.

L'interface céramique/polymère est primordiale pour optimiser les propriétés diélectriques et piézoélectriques. Dans le but de l'améliorer, de nombreux auteurs ont fonctionnalisé les céramiques. Pour cela un agent fonctionnalisant pouvant présenter une bonne affinité avec le polymère et la charge est ajouté à l'interface [LIU2, SHAR2, XIE1]. Par exemples, l'APTES est un bon agent fonctionnalisant pour un composite BaTiO_3 /PMMA [REQU1] et la polydopamine ou la polyaniline pour un composite BaTiO_3 /PVDF [JIA1, PATI1].

De plus, l'insertion de particules fonctionnalisées dans la matrice permet une meilleure dispersion de celles-ci. De plus, l'interface étant renforcée les propriétés diélectriques, notamment les constantes diélectriques sont plus importantes (figure I-28).

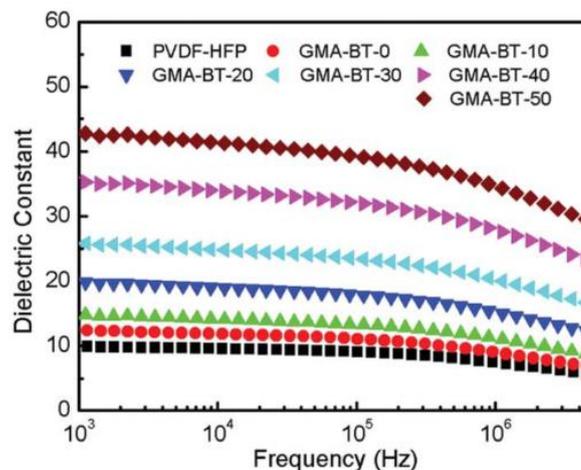


Figure I-28 : Comparaison des valeurs des constantes diélectriques pour un PVDF seul (■), le BaTiO_3 fonctionnalisé (●) et des composites BaTiO_3 /PVDF fonctionnalisés à 10 % (▲), 20% (▼), 30% (◄), 40%(►), 50% (◆) en volume de BaTiO_3 [XIE1].

La figure I-28 présente les valeurs de constantes diélectriques pour un composite PVDF/ BaTiO_3 fonctionnalisé avec du GMA. Dans ce cas l'ajout de charges fonctionnalisées permet d'augmenter la valeur de la constante diélectrique jusqu'à 300%, pour un composite chargé à 50% en volume.

Conclusion du chapitre I

- ⇒ La piézoélectricité définit la production d'énergie électrique résultante de l'application d'une contrainte (effet direct) ; ou la déformation du matériau soumis à un champ électrique (effet inverse).

- ⇒ La ferroélectricité est une sous classe de la piézoélectricité. Un matériau est ferroélectrique s'il présente un cycle d'hystérésis de la polarisation en fonction du champ électrique.

- ⇒ Un matériau ferroélectrique présente généralement une température de Curie, qui est le passage d'un état ferroélectrique à paraélectrique. Cette température peut alors limiter la gamme d'utilisation des matériaux pour des applications piézoélectriques.

- ⇒ Le PVDF est un polymère semi-cristallin polymorphe avec 3 phases majeures : la phase α est la plus courante, mais apolaire. Les phases β et γ quant à elles sont polaires. La phase β est la plus recherchée car son moment dipolaire est le plus élevé. Ces 3 phases sont classiquement mises en évidence par WAXS, FTIR et/ou DSC.

- ⇒ Des cristaux secondaires sont susceptibles de se former au cours d'un stockage à température ambiante ou bien lors d'un recuit, indépendamment de la phase cristalline principale du PVDF.

- ⇒ Le PVDF présente également 3 types de relaxations définies par SDD et/ou DMA : la relaxation secondaire β (mouvements locaux de chaînes), la relaxation principale α (associée à T_g) et la relaxation α_c dont l'origine est controversée (T_g' ou relaxation cristalline).

- ⇒ Pour améliorer les propriétés piézoélectriques du PVDF, il est nécessaire de former la phase β du PVDF. L'étirage uniaxial de la phase α permet non seulement d'induire la transformation de phase $\alpha \rightarrow \beta$ mais également d'orienter les lamelles cristallines, contenant les dipôles, dans une même direction. L'étape de polarisation consécutive entraîne l'orientation des dipôles portés par les lamelles cristallines dans un sens unique. La polarisation résultante est ainsi maximale.

- ⇒ Une autre voie pour améliorer les propriétés piézoélectriques d'un polymère piézoélectrique est l'insertion de charges :
- les charges carbonées (NTC) jouent le rôle de nano-électrodes, sites de nucléation et surtout permettent la formation d'une phase polaire.
 - les charges inorganiques piézoélectriques (BaTiO_3) permettent de combiner les bonnes propriétés piézoélectriques de la céramique à la flexibilité et les propriétés électroactives du polymère.

Références du chapitre I

- [ABOL1] : Abolhasani, M. M., Naebe, M., & Guo, Q. (2014).
A new approach for mechanisms of ferroelectric crystalline phase formation in PVDF nanocomposites.
Physical Chemistry Chemical Physics, 16, 10679-10687.
- [AIK1] : Aik, W., Kong, J., Zhang, C., Liu, T., Kotaki, M., & Lu, X. (2012).
Polymorphism of electrospun polyvinylidene di fluoride / carbon nanotubes nanocomposites : Synergistic effects of CNT surface chemistry, extensional force and supercritical carbon dioxide treatment.
Polymer, 53, 5097–5102.
- [AMED1] : B. Ameduri. (2009).
From Vinylidene Fluoride (VDF) to the Applications of VDF-Containing Polymers and Copolymers: Recent Developments and Future Trends.
Chemical Reviews, American Chemical Society, 109, 6632-6686.
- [BACH1] : Bachmann, M., Gordon, W. L., Weinhold, S., & Lando, J. B. (1980).
The crystal structure of phase IV of poly(vinylidene fluoride).
Journal of Applied Physics, 51, 5095.
- [BARR1] : Barrau, S., Vanmansart, C., Moreau, M., Addad, A., Stoclet, G., Lefebvre, J., & Seguela, R. (2011).
Crystallization Behavior of Carbon Nanotube À Polylactide Nanocomposites.
Macromolecules, 44, 6496–6502.
- [BORM1] : Bormashenko, Y., Pogreb, R., Stanevsky, O., & Bormashenko, E. (2004).
Vibrational spectrum of PVDF and its interpretation.
Polymer Testing, 23, 791–796.
- [BOWD1] : Bowden, P. B., & Young, R. J. (1974).
Deformation mechanisms in crystalline polymers.
Journal of Materials Science, 9, 2034–2051.
- [BUER1] : Buerschaper, R., A. (1944)
Thermal and electrical conductivity of graphite and carbon at low temperatures.
Journal of applied Physics, 15, 452.

- [CADY1] : Cady, W. G. (1946).
Piezoelectricity : an introduction to the theory and applications of electro-mechanical phenomena in crystals.
(Dover Edit). New York.
- [CAPS1] : Capsal, J. (2008).
Elaboration et analyse de propriétés physiques de nanocomposites hybrides ferroélectriques.
Thèse de doctorat, Université de Toulouse.
- [CARA1] : Carabineiro, S. A. C., Pereira, M. F. R., Nunes-Pereira, J., Silva, J., Caparros, C., Sencadas, V., & Lanceros-Mendez, S. (2012).
The effect of nanotube surface oxidation on the electrical properties of multiwall carbon nanotube/poly(vinylidene fluoride) composites.
Journal of Matter Sciences, 47, 8103–8111.
- [CARP1] : Carponcin, D. (2012).
Composite hybride à matrice polymère pour l'amortissement de vibrations par transduction-dissipation locale.
Thèse de doctorat, Université de Toulouse.
- [CAST1] : Castagnet, S., & Deburck, Y. (2007).
Relative influence of microstructure and macroscopic triaxiality on cavitation damage in a semi-crystalline polymer.
Materials Science and Engineering: A, 448, 56–66.
- [CAST2] : Castagnet, S., Gacougnolle, J.-L., & Dang, P. (2000).
Correlation between macroscopical viscoelastic behaviour and micromechanisms in strained α polyvinylidene fluoride (PVDF).
Materials Science and Engineering: A, 276, 152–159.
- [CHAN1] : Chanmal, C., Deo, M., & Jog, J. (2011).
Enhanced dielectric permittivity in poly (vinylidene) fluoride/multiwalled carbon nanotubes nanocomposite thin films fabricated by pulsed laser deposition.
Applied Surface Science, 258, 1256–1260.
- [CHAN2] : Chanmal, C. V., & Jog, J. P. (2008).
Dielectric relaxations in PVDF/BaTiO₃ nanocomposites.
Express Polymer Letters, 2, 294–301.

- [CHIO1] : Chiolerio, A., Lombardi, M., Guerriero, A., Canavese, G., Stassi, S., Gazia, R., Cauda, V., Manfredi, D., Chiodoni, A., Verna, A., Cocuzza, M., Montanaro, L., Pirri, C. F. (2013).
Effect of the fabrication method on the functional properties of BaTiO₃:PVDF nanocomposites.
Journal of Materials Science, 48, 6943–6951.
- [CHIU1] : Chiu, F.-C. (2014).
Comparisons of phase morphology and physical properties of PVDF nanocomposites filled with organoclay and/or multi-walled carbon nanotubes.
Materials Chemistry and Physics, 143, 681–692.
- [COST1] : Costa, C. M., Firmino Mendes, S., Sencadas, V., Ferreira, a., Gregorio, R., Gómez Ribelles, J. L., & Lanceros-Méndez, S. (2010).
Influence of processing parameters on the polymer phase, microstructure and macroscopic properties of poly(vinylidene fluoride)/Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃ composites.
Journal of Non-Crystalline Solids, 356, 2127–2133.
- [DANG1] : Dang, Z. M., Wang, H. Y., Peng, B., & Nan, C. W. (2008).
Effect of BaTiO₃ size on dielectric property of BaTiO₃/PVDF composites.
Journal of Electroceramics, 21(1-4 SPEC. ISS.), 381–384.
- [DAVI1] : Davis, G. T., McKinney, J. E., Broadhurst, M. G. and Roth, S. C., (1978).
Electric-field-induced phase changes in poly (vinylidene fluoride),
Journal of Applied Physics, 49, 4998-5002.
- [DIEZ1] : Díez-pascual, A. M., & Naffakh, M. (2012).
Towards the development of poly (phenylene sulphide) based nanocomposites with enhanced mechanical , electrical and tribological properties.
Materials Chemistry and Physics, 135, 348–357.
- [DU1] : Du, C., Zhu, B., & Xu, Y. (2006).
Effects of Stretching on Crystalline Phase Structure and Morphology of Hard Elastic PVDF Fibers.
Journal of Applied Polymer Science, 104, 2254–2259.
- [ELZA1] : Elzayat, M. Y. F., El-Sayed, S., Osman, H. M., & Amin, M. (2007).
X ray diffraction and differential scanning calorimetry studies of BaTiO₃/PVDF composites.
Polymer Engineering & Science, 52, 1945–1950.

- [ESTE1] : Esterly, D.M. (2002)
Manufacturing of poly(vinylidene fluoride) and evaluation of its mechanical properties.
 Virginia Polytechnic institute and state University.
- [FALV1] : Falvo, M. R., Clary, G. J., Taylor, R. M., Chi, V., Brooks, F. P., Washburn, S., & Superfine, R. (1997).
 Bending and buckling of carbon nanotubes under large strain.
Nature, 389, 582–584.
- [FIRM1] : Firmino Mendes, S., Costa, C. M., Sencadas, V., Serrado Nunes, J., Costa, P., Gregorio, R., & Lanceros-Méndez, S. (2009).
 Effect of the ceramic grain size and concentration on the dynamical mechanical and dielectric behavior of poly(vinylidene fluoride)/Pb(Zr 0.53Ti0.47)O₃ composites.
Applied Physics A: Materials Science and Processing, 96, 899–908.
- [GAL'] : Gal'perin, Y. L., Strogalin, Y. V., & Mlenik, M. P. (1965).
 Crystal structure of polyvinylidene fluoride.
Polymer Science U.S.S.R., 7, 1031–1039.
- [GAO1] : Gao, W., Li, Z., & Sammes, N. (2011).
An introduction to electronic materials for engineers
 (2nd Edition). Singapore: World Scientific Publishing Co Pte Ltd.
- [GAO2] : Gao, J., Li, W., Shi, H., Hu, M., & Li, R. K. Y. (2014).
 Preparation, morphology, and mechanical properties of carbon nanotube anchored polymer nanofiber composite.
Composites science and technologies, 92, 95–102.
- [GOME1] : Gomes, J., Serrado Nunes, J., Sencadas, V., Lanceros-Mendez, S. (2010).
 Influence of the β -phase content and degree of crystallinity on the piezo- and ferroelectric properties of PVDF.
Smart Mater. Struct., 19, 065010
- [GOOS1] : Goosey, M. (1999).
Plastic for electronics
 (2nd Edition). Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
- [GOYA1] : Goyal, R. K., Namjoshi, a. H., & Joshi, B. B. (2011).
 Fabrication and properties of PVDF/BaTiO nanocomposites for electronic applications.
International Conference on Nanoscience, Engineering and Technology.
 642–645.

- [GREG1] : Gregorio, R. (2006).
Determination of the α , β , and γ crystalline phases of poly(vinylidene fluoride) films prepared at different conditions.
Journal of Applied Polymer Science, 100, 3272–3279.
- [HAME1] : Hameed, A., Islam, M., Mahmood, N., & Saeed, S. (2014).
Thermal and Mechanical Properties of Carbon Nanotube / Epoxy Nanocomposites Reinforced with Pristine and Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes.
Polymer Composites.
- [HARR1] : Harrisson, S., Ounaies, Z., (2001).
Piezoelectric polymers,
ICASE Report n°2001, 43.
- [HATT1] : Hattori, T., Hikosaka, M., & Ohigashi, H. (1996).
The crystallization behaviour and diagram of extended-chain crystals (vinylidene fluoride) under high pressure.
Polymer, 37, 85–91.
- [HAUD1] : Haudin, J.-M., G'Sell, C., (1995).
Mécanismes microscopiques de déformation des polymères semi-cristallins.
Introduction à la mécanique des polymères.
Institut national Polytechnique de Lorraine.
- [HE1] : He, L Sun, J Zheng, X XU, Q Song, R. (2010).
Effect of Multiwalled Carbon Nanotubes on Crystallization Behavior of Poly(vinylidene fluoride) in Different Solvents.
Journal of Applied Polymer Science, 119, 1905–1913.
- [HUAN1] : Huang, W., Edenzon, K., Frenandez, L., Razmpour, S., Woodburn, J., & Cebe, P. (2010).
Nanocomposites of poly(vinylidene fluoride) with multiwalled carbon nanotubes.
Journal of Applied Polymer Science, 115, 3238–3248.
- [HUAN2] : Huang, S., Aik Yee, W., Chauhari Tiju, W., Liu, Y., Kotaki, M., & Freddy Boey, Y. C. (2008).
Electrospinning of PVDF with CNT : synergistic effects of extensional force and interfacial interaction on crystalline structure.
Langmuir, 24, 13621–13626.

- [HUMP1] : Humphrey, J. S., & Amin-Sanayei, R. (2004).
Vinylidene fluoride polymers. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*
(Mark, H. F, Vol. 4, pp. 510–533). Wiley; New York.
- [IBOS1] : Ibos, L. (2000).
Contribution à l'étude de la pyroélectricité dans les polymères ferroélectriques pour capteurs intégrés.
Thèse de doctorat, Université de Toulouse.
- [IMAM1] : Imamura, R., Silva, A.B., Gregorio, J. R. (2008).
 $\gamma \rightarrow \beta$ Phase transformation induced in poly(vinylidene fluoride) by stretching.
Journal of Applied Polymer Science, 110, 3242–3246.
- [JIA1] : Jia, N., Xing, Q., Xia, G., Sun, J., Song, R., & Huang, W. (2015).
Enhanced β -crystalline phase in poly(vinylidene fluoride) films by polydopamine coated BaTiO₃ nanoparticles.
Materials Letters, 139, 212–215.
- [KANG1] : Kang, D. J., Pal, K., Bang, D. S., & Kim, J. K. (2011).
Synergistic Effect on Crystalline Structure of Polyvinylidene Fluoride Nanocomposites with Multiwalled Carbon Nanotube Loading by a Twin Screw Extruder.
Journal of Applied Polymer Science, 121, 226–233.
- [KAWA1] : Kawai H. (1969).
The Piezoelectricity of Poly(Vinylidene Fluoride),
Japanese Journal of Applied Physics, 8, 975-976.
- [KE1] : Ke, K., Wang, Y., Zhang, K., Luo, Y., Yang, W., Xie, B., & Yang, M. (2011).
Melt Viscoelasticity, Electrical Conductivity, and Crystallization of PVDF / MWCNT Composites : Effect of the Dispersion of MWCNTs.
Journal of Applied Polymer Science, 125, E49–E57.
- [KIM1] : Kim, G. H., Hong, S. M., & Seo, Y. (2009).
Piezoelectric properties of poly(vinylidene fluoride) and carbon nanotube blends: beta-phase development.
Physical Chemistry Chemical Physics : PCCP, 11, 10506–10512.
- [KOCH1] : Kochervinskii, V. V. (1999).
Ferroelectricity of polymers based on vinylidene fluoride.
Russian Chemical Review, 668, 821–857.

- [LAM1] : Lam, K. H.; Chan, H. L. W. (2005)
Piezoelectric and pyroelectric properties of 65PMN-35PT/P(VDF-TrFE)
0-3 composites.
Composites Science and Technology, 65, 1107-1111.
- [LATO1] : Latour, M., Galtier, M., & Geneves, G. (1981).
Structural Study of Conformational Phases in Poly (vinylidene Fluoride)
by Far-Infrared Spectroscopy.
Journal of Polymer Science, 19, 1121-1129.
- [LEVI1] : Levi, N., Czerw, R., Xing, S., Iyer, P., & Carroll, D. L. (2004).
Properties of polyvinylidene difluoride-carbon nanotube blends.
Nano Letters, 4, 1267-1271.
- [LI1] : Li, L., Zhang, M., Rong, M., & Ruan, W. (2014).
Studies on the transformation process of PVDF from α to β phase by
stretching.
RSC Advances, 4, 3938.
- [LIEW1] : Liew, W. H., Mirshekarloo, M. S., Chen, S., Yao, K., & Tay, F. E. H. (2015).
Nanoconfinement induced crystal orientation and large piezoelectric
coefficient in vertically aligned P(VDF-TrFE) nanotube array.
Scientific Reports, 5, 09790.
- [LIU1] : Liu, Y., Li, Y., Xu, J., & Fan, Z. -. (2010).
Cooperative effect of electrospinning and nanoclay on formation of polar
crystalline phases in poly(vinylidene fluoride).
ACS Applied Materials and Interfaces, 2, 1759-1768.
- [LIU2] : Liu, S., Xue, S., Zhang, W., & Zhai, J. (2014).
Enhanced dielectric and energy storage density induced by surface-
modified BaTiO₃ nanofibers in poly(vinylidene fluoride) nanocomposites.
Ceramics International, 40, 15633-15640.
- [LOPE1] : Lopes, a. C., Costa, C. M., Tavares, C. J., Neves, I. C., & Lanceros, S. (2011).
Nucleation of the Electroactive γ Phase and Enhancement of the Optical
Transparency in Low Filler Content Poly(vinylidene)/Clay
Nanocomposites.
The Journal of Physical Chemistry C, 115, 18076-18082.
- [LOVI1] : Lovinger, A. J. (1983).
Ferroelectric Polymers.
Science, 220, 1115-1121.

- [LOVI2] : Lovinger, J., Davis, D. D., Cais, R. E., Kometani, J. M., Laboratories, T. B., & Hill, M. (1987).
The role of molecular defects on the structure and phase transitions of PVDF.
Polymer, 28, 617–626.
- [LOVI3] : Lovinger, A. J. (1982).
Annealing of Poly(vinylidene fluoride) and Formation of a Fifth Phase.
Macromolecules, 15, 40–44.
- [MANN1] : Manna, S.; Nandi, A. K. (2007).
Piezoelectric Beta Polymorph in Poly(vinylidene fluoride)-Functionalized Multiwalled Carbon Nanotube Nanocomposite Films.
The Journal of Physical Chemistry C, 111, 14670-14680.
- [MARA1] : Marand, H., & Prasad, A. (1992).
On the Observation of a New Morphology in Poly(arylene ether ether ketone).
Macromolecules, 25, 1731–1736.
- [MARE1] : Marega, C., & Marigo, a. (2003).
Influence of annealing and chain defects on the melting behaviour of PVDF.
European Polymer Journal, 39, 1713–1720.
- [MART1] : Martins, P., Lopes, A. C., & Lanceros-Mendez, S. (2014).
Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications.
Progress in Polymer Science, 39, 683–706.
- [MART2] : Martins, P.; Costa, C. M.; Benelmekki, M.; Botelho, G.; Lanceros-Mendez, S. (2012)
On the origin of the electroactive poly(vinylidene fluoride) [small beta]-phase nucleation by ferrite nanoparticles via surface electrostatic interactions.
CrystEngComm, 14, 2807-2811.
- [MART3] : Martins, P.; Caparros, C.; Gonçalves, R.; Martins, P. M.; Benelmekki, M.; Botelho, G.; Lanceros-Mendez, S. (2012).
Role of Nanoparticle Surface Charge on the Nucleation of the Electroactive beta-Poly(vinylidene fluoride) Nanocomposites for Sensor and Actuator Applications.
The Journal of Physical Chemistry C, 116, 15790-15794.

- [MATS1] : Matsushige, K., Nagata, K., Imada, S., & Takemura, T. (1980).
The II-I crystal transformation of poly(vinylidene fluoride) under tensile and compressional stresses.
Polymer, 21, 1391–1397
- [MATS2] : Matsushige, K., & Takemura, T. (1978).
Melting and crystallisation of PVDF under High Pressure.
Journal of Polymer Science, 16, 921–934.
- [MEND1] : Mendes, S. F., Costa, C. M., Caparros, C., Sencadas, V., Lanceros-Méndez, S. (2012).
Effect of filler size and concentration on the structure and properties of poly(vinylidene fluoride)/BaTiO₃ nanocomposites.
Journal of Materials Science 47, 1378-1388.
- [MIJ01] : Mijovic, J., Sy, J., & Kwei, T. K. (1997).
Reorientational Dynamics of Dipoles in Poly (vinylidene fluoride)/ Poly (methymethacrylate) (PVDF / PMMA) Blends by Dielectric Spectroscopy.
Macromolecules, 30, 3042–3050.
- [MOHA1] : Mohammadi, B., Yousefi, A., Bellah, S., M. (2007).
Effet on tensile strain rate and elongation on crystalline structure and piezoelectric properties of PVDF thin film.
Polymer testing, 26, 42-50.
- [MOHA2] : Mohajir, B. El, & Heymans, N. (2001).
Changes in structural and mechanical behaviour of PVDF with processing and thermomechanical treatments . 1 . Change in structure.
Polymer, 42, 5661–5667.
- [NAKA1] : Nakashima, R., Watanabe, K., Lee, Y., Kim, B. -, & Kim, I. -. (2013).
Mechanical properties of poly(vinylidene fluoride) nanofiber filaments prepared by electrospinning and twisting.
Advances in Polymer Technology, 32(SUPPL.1), E44-E52.
- [NALW1] : Nalwa, H. S. (1995).
Ferroelectric Polymers
(Marcel Dek).
- [NEID1] : Neidhöfer, M., Beaume, F., Ibos, L., Lacabanne, C., & Bernès, A. (2004).
Structural evolution of PVDF during storage or annealing.
Polymer, 45, 1679–1688.

- [OZKA1] : Ozkazanc, E., & Guney, H. Y. (2009).
The variation of the dielectric constant and loss index with temperature and draw ratio in α -PVDF.
Journal of Applied Polymer Science, 112, 2482-2485.
- [PATI1] : Patil, R., Ashwin, a., & Radhakrishnan, S. (2007).
Novel polyaniline/PVDF/BaTiO₃ hybrid composites with high piezo-sensitivity.
Sensors and Actuators, A: Physical, 138, 361–365.
- [PATR1] : Patro, T. U., Mhalgi, M. V., Khakhar, D. V., & Misra, A. (2008).
Studies on poly(vinylidene fluoride)-clay nanocomposites: Effect of different clay modifiers.
Polymer, 49, 3486-3499.
- [PATS1] : Patsidis, a. C., Kalaitzidou, K., & Psarras, G. C. (2012).
Dielectric response, functionality and energy storage in epoxy nanocomposites: Barium titanate vs exfoliated graphite nanoplatelets.
Materials Chemistry and Physics, 135, 798–805.
- [PETE1] : Peterlin, (1971).
Molecular model of drawing polyethylene and polypropylene,
Journal of Materials Science, 6, 490-508.
- [RAHM1] : Rahman, M. A., & Chung, G. S. (2013).
Synthesis of PVDF-graphene nanocomposites and their properties.
Journal of Alloys and Compounds, 581, 724–730.
- [RATH1] : Rath, S. K., Dubey, S., Kumar, G. S., Kumar, S., Patra, a. K., Bahadur, J., ... Patro, T. U. (2014).
Multi-walled CNT-induced phase behaviour of poly(vinylidene fluoride) and its electro-mechanical properties.
Journal of Materials Science, 49, 103–113.
- [REKI1] : Rekik, H., Ghallabi, Z., Royaud, I., Arous, M., Seytre, G., Boiteux, G., & Kallel, A. (2013).
Dielectric relaxation behaviour in semi-crystalline polyvinylidene fluoride (PVDF)/TiO₂ nanocomposites.
Composites Part B: Engineering, 45, 1199–1206.
- [REQU1] : Requena, S., Lacoul, S., & Strzhemechny, Y. M. (2014).
Luminescent properties of surface functionalized BaTiO₃ embedded in poly(methylmethacrylate).
Materials, 7, 471–483.

- [SADE1] : Sadeghi , F., & Aji, A. (2009).
Study of crystal structure of (polyvinylidene fluoride/clay)
nanocomposite films: Effect of process conditions and clay type.
Polymer Engineering and Science, 49, 200-207
- [SAJK1] : Sajkiewicz, P., Wasiak, A., & Gocłowski, Z. (1999).
Phase transitions during stretching of poly(vinylidene fluoride).
European Polymer Journal, 35, 423-429.
- [SALI1] : Salimi, A., & Yousefi, A. A. (2003).
FTIR study of beta phase crystal formation in stretched PVDF films.
Polymer Testing, 22, 699-704.
- [SASA1] : Sasabe, H., Saito, S., Asahina, M., & Kakutani, H. (1969).
Dielectric Relaxations in Poly(vinylidene Fluoride).
Journal of Polymer Science : Part A, 7, 1405-1414.
- [SCHI1] : Schirrer, R., & Fond, C. (2006).
Endommagement et rupture des polymères chocs.
Initiation à la physique des polymères, vol17 « Physique des polymères à l'état solide » (pp. 25-58).
- [SCHU1] : Schultz, J.M., (1974).
Review : deformation in crystalline polymers,
Polym. Mat. Sci., 2034-2051.
- [SERRA1] : Serrado Nunes, J., Wu, A., Gomes, J., Sencadas, V., Vilarinho, P. M., & Lanceros-Méndez, S. (2009).
Relationship between the microstructure and the microscopic piezoelectric response of the α - and β -phases of poly(vinylidene fluoride).
Applied Physics A: Materials Science and Processing, 95, 875-880.
- [SHAR1] : Sharma, M., Madras, G., & Bose, S. (2014).
Process induced electroactive β -polymorph in PVDF: Effect on dielectric and ferroelectric properties.
Physical Chemistry Chemical Physics, 16, 14792-14799.
- [SHAR2] : Sharma, G. D. (2013).
Piezoelectric Properties of BaTiO₃/Nylon11/MgCl₂/PANI composites.
International Journal of Innovative Research in Science and Engineering, 1(3).

- [SILV1] : Silva, M. P., Sencadas, V., Botelho, G., Machado, a. V., Rolo, a. G., Rocha, J. G., & Lanceros-Mendez, S. (2010).
 α - and γ -PVDF: Crystallization kinetics, microstructural variations and thermal behaviour.
Materials Chemistry and Physics, 122, 87–92.
- [SLIM1] : Slimani, A. (2010).
 Mémoire de magistère « conception et modélisation d'un capteur acoustique »
 Université des sciences D'Oran.
- [SOKH1] : Sokhanvar, S., Zabihollah, A., & Sedaghati, R. (2007).
 Investigating the Effect of orthotropic property of piezoelectric PVDF.
Transactions of the CSME, 31, 111–125.
- [TANG1]: Tang, C. -, Li, B., Sun, L., Lively, B., & Zhong, W. -. (2012).
 The effects of nanofillers, stretching and recrystallization on microstructure, phase transformation and dielectric properties in PVDF nanocomposites.
European Polymer Journal, 48, 1062-1072.
- [TEYS1] : Teyssedre, G., Grimau, M., Bernes, A., Martinez, J. J., & Lacabanne, C. (1994).
 Alpha relaxation/retardation mode in semicrystalline polymers with flexible chains.
Polymer, 35, 4397–4403.
- [TEYS2] : Teyssedre, G., Bernes, A., & Lacabanne, C. (1993).
 Influence of the Crystalline Phase on the Molecular Mobility of PVDF.
Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 31, 2027–2034.
- [TREA1] : Treacy, M. M. J., Ebbesen, T. W., & Gibson, J. M. (1996).
 Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes.
Nature, 381, 678–680.
- [UCHI1] : Uchino, K., Giniewicz, J. (2003).
Micromechatronics.
 (Marcel Dek).
- [VIJA1] : Vijayakumar, R. P., Khakhar, D. V, & Misra, A. (2010).
 Studies on α to β Phase Transformations in Mechanically Deformed PVDF Films.
Journal of Applied Polymer Science, 117, 3491–3497.

- [XIE1] : Xie, L., Huang, X., Yang, K., Li, S., & Jiang, P. (2014).
“Grafting to” route to PVDF-HFP-GMA/BaTiO₃ nanocomposites with high dielectric constant and high thermal conductivity for energy storage and thermal management applications.
Journal of Materials Chemistry A, 2, 5244.
- [YANG1] : Yang, J., Chen, Q., Chen, F., Zhang, Q., Wang, K., & Fu, Q. (2011).
Realizing the full nanofiller enhancement in melt-spun fibers of PVDF/CNT composites.
Nanotechnology, 22, 35709.
- [YAO1] : Yao, Z., Dekker, C., Avouris, P. (2001)
Electrical transport through Single-Wall carbon Nanotubes. In M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, & P. Avouris (Eds.),
Carbon nanotubes : Synthesis, structure, properties and applications (80 : topic, pp. 147–171).
Berlin Heidelberg: Springer-Verlag.
- [YE1] : Ye, H., Yang, L., Shao, W., Sun, S., & Zhen, L. (2013).
Effect of electroactive phase transformation on electron structure and dielectric properties of uniaxial stretching poly(vinylidene fluoride) films.
RSC Advances, 3, 23730-23736.
- [YU1] : Yu, L., Wang, S., Li, Y., Chen, D., Liang, C., Lei, T., Wang, L. (2013).
Piezoelectric performance of aligned PVDF nanofibers fabricated by electrospinning and mechanical spinning.
Proceedings of the IEEE Conference on Nanotechnology, 962-966.
- [YU2] : Yu, L., & Cebe, P. (2009).
Crystal polymorphism in electrospun composite nanofibers of PVDF with nanoclay.
Polymer, 50, 2133-2141.
- [YU3] : Yu, S., Zheng, W., Yu, W., Zhang, Y., Jiang, Q., & Zhao, Z. (2009).
Formation Mechanism of β -Phase in PVDF/CNT Composite Prepared by the Sonication Method.
Macromolecules, 42, 8870–8874.
- [ZHAN1] : Zhang, Y. Y., Jiang, S. L., Yu, Y., Xiong, G., Zhang, Q. F., & Guang, G. Z. (2012).
Phase transformation mechanisms and piezoelectric properties of poly(vinylidene fluoride)/montmorillonite composite.
Journal of Applied Polymer Science, 123, 2595-2600.

- [ZHU1] : Zhu, L., & Wang, Q. (2012).
Novel Ferroelectric Polymers for High Energy Density and Low Loss
Dielectrics.
Macromolecules, 45, 2937–2954.

Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales

II.1) Matériaux et élaboration des composites :

- 1) Élaboration d'un film de PVDF..... 51
- 2) Élaboration de composites NTC/PVDF..... 51
- 3) Élaboration de films composites BaTiO₃/PVDF..... 53

II.2) Méthodes de caractérisation :

- 1) Analyse des propriétés thermiques 55
- 2) Analyse des propriétés viscoélastiques 57
- 3) Analyse du comportement mécanique 58
- 4) Analyse structurale..... 60
- 5) Analyse morphologique..... 68
- 6) Analyse diélectrique..... 70
- 7) Analyse des propriétés piézoélectriques..... 71

Références du chapitre II : 73

II.1) Matériaux et élaboration des composites

Le PVDF utilisé au cours de cette étude est un grade Kynar 720 fourni par la société Arkema sous forme de granulés. Sa masse molaire en nombre est de l'ordre de $200\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et sa densité est de 1,78.

1) Élaboration d'un film de PVDF

Pour pouvoir étudier le PVDF sous forme de films, les granulés ont été thermo-compressés dans une presse Daragon à 210°C , avec un cycle de 10 min de fonte sans pression suivi d'une élévation progressive de la pression jusqu'à 50 bars pendant 2 min. Pour assurer une épaisseur homogène et reproductible des films, un cadre de cuivre de $200\ \mu\text{m}$ d'épaisseur et de dimensions $12 \times 12\ \text{cm}^2$ a été utilisé.

2) Élaboration de composites nanotubes de carbone/PVDF

a) Les nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone (NTC) utilisés pour ces composites sont des NTC multi-feuillets (MWCNT) de Nanocyl, (grade 7000) de diamètre extérieur moyen $9,5\ \text{nm}$ et de longueur $1,5\ \mu\text{m}$. Ils ont été synthétisés par méthode de dépôt chimique en phase vapeur catalytique (CCVD) et contiennent 10% d'impuretés, principalement des oxydes métalliques.

La figure II-1.a, obtenue par microscopie électronique à balayage, montre les agrégats formés par ces nanotubes lorsqu'ils n'ont subi aucun traitement. La figure II-1.b montre l'image réalisée par microscopie électronique en transmission de 2 nanotubes isolés. Elle permet de bien distinguer pour chacun des nanotubes les différents feuillets des parois. Une étude sur 50 nanotubes indique une moyenne de 9 feuillets par nanotube.

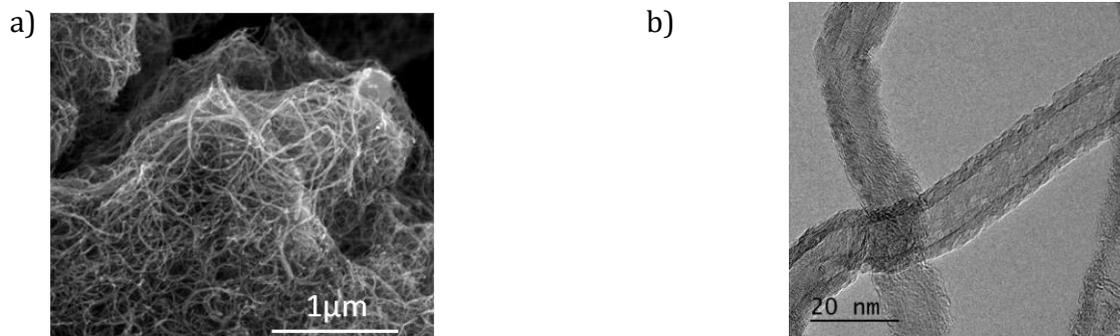


Figure II-1 : a) Image MEB. b) Image MET des nanotubes de carbone utilisés.

b) Composites NTC/PVDF

Le protocole d'élaboration des composites a été optimisé afin d'obtenir une bonne dispersion des NTC dans la matrice polymère. L'élaboration des films se déroule en 3 étapes schématisées sur la figure II-2.

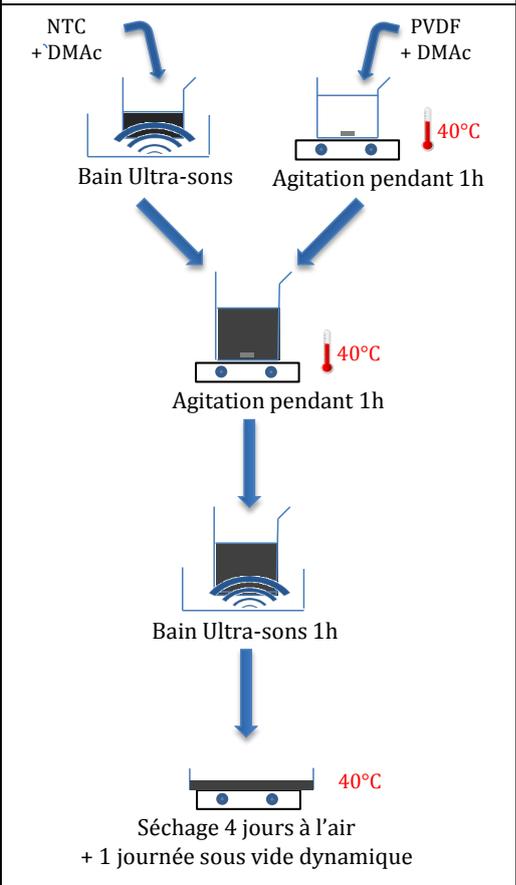
Etape 1	Etape 2	Etape 3
 <p>→ <i>Obtention d'un film épais</i></p>	 <p>Microextrudeuse bi-vis corotatives Sous azote T = 210°C V = 50 rpm t = 5 min</p> <p>→ <i>Obtention d'un jonc</i></p>	<p>Découpe du jonc de microextrusion en granulés + thermo- compression à 210°C dans un cadre de 200 µm + séchage dans une étuve sous vide dynamique</p> <p>→ <i>Obtention d'un film</i></p>

Figure II-2 : Protocole d'élaboration de composites NTC/PVDF.

L'étape 1 consiste à mettre en solution les nanotubes et la matrice polymère pour créer un 1^{er} film par casting. Malgré la sonication du mélange, le film obtenu après cette étape présente des gros agrégats de nanotubes visibles à l'œil nu (figure II-3.a). C'est pourquoi une étape de micro-extrusion est nécessaire.

L'étape 2 de micro-extrusion permet alors de casser les gros agrégats (échelle macroscopique). Enfin, le jonc obtenu par micro-extrusion est découpé en granulés et pressé pour obtenir un film d'apparence homogène.

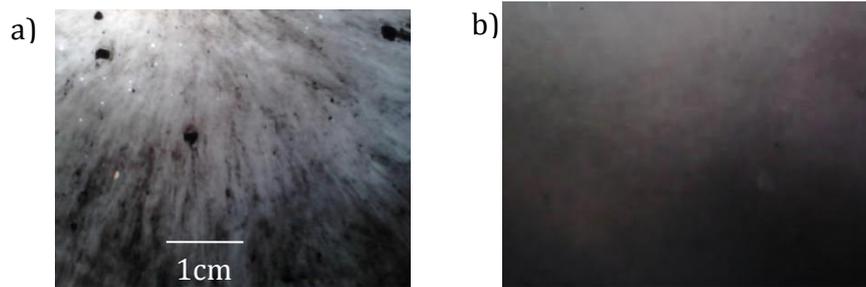


Figure II-3 : Micrographie d'un film chargé à 0,1% en masse de NTC
a) Sans étape d'extrusion b) Après extrusion.

Les films composites NTC/PVDF élaborés ont des teneurs comprises entre 0% et 1,2% en masse de nanotubes. Le matériau à 0% est utilisé comme référence puisqu'il s'agit d'un film réalisé dans les mêmes conditions qu'un film composite comportant des NTC (voie solvant et micro-extrusion).

3) Élaboration de films composites $BaTiO_3$ /PVDF

a) $BaTiO_3$ et $BaTiO_3$ fonctionnalisé

Le titanate de barium ($BaTiO_3$) provenant de Inframat est fourni sous forme de poudre. La taille moyenne des particules indiquée par le fabricant est de 200 nm.

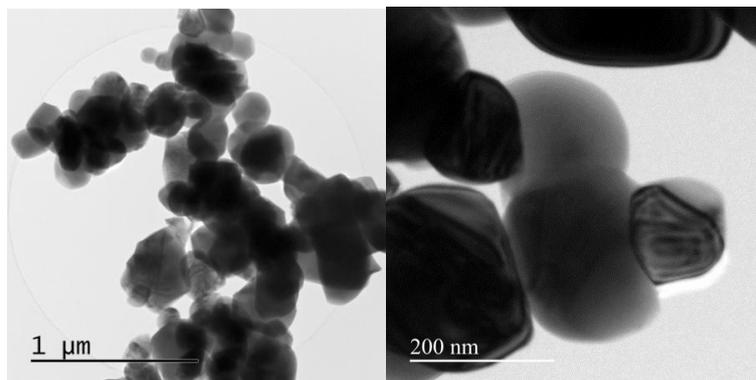


Figure II-4 : Images MET des particules de $BaTiO_3$.

Les observations des particules de $BaTiO_3$ par MET, (figure II-4), montrent que sans traitement préalable ces particules ont tendance à s'agglomérer. De plus, elles n'ont pas une forme tout à fait circulaire et présentent des dispersions de taille.

Les particules de $BaTiO_3$ ont été fonctionnalisées dans le but d'améliorer l'adhésion interfaciale avec la matrice polymère. 4 types d'agents fonctionnalisants différents ont été utilisés : la dopamine, l'acide 3,4 dihydroxyhydrocinnamique, la 3,4-

dihydroxyphénylalanine, la nitro-dopamine. La structure des molécules est présentée figure II-5. Le choix des agents fonctionnalisants utilisés sera commenté au chapitre VI.

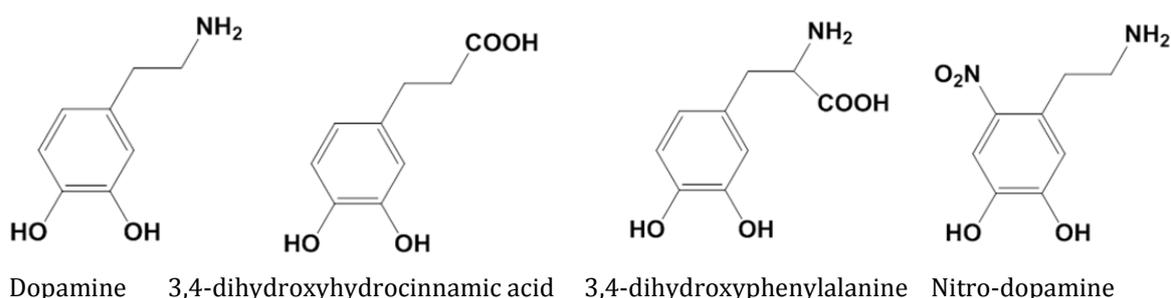


Figure II-5 : Structure des différentes molécules à base de dopamine servant d'agent fonctionnalisant.

Ces molécules étant solubles dans l'eau, la fonctionnalisation du BaTiO_3 a été réalisée en solution aqueuse. Le protocole utilisé se base sur les travaux de Song sur des composites de BaTiO_3 modifiés avec de la dopamine dans une matrice PVDF [SONG1]. Ce protocole a été adapté aux particules de BaTiO_3 qui, de par leurs dimensions, ne permettent pas une filtration classique sur Büchner. La meilleure solution a été la centrifugation qui a permis une bonne séparation des particules fonctionnalisées avec l'excès de solution. Le protocole est schématisé figure II-6. Les particules de BaTiO_3 fonctionnalisées seront notées BaTiO_3f .

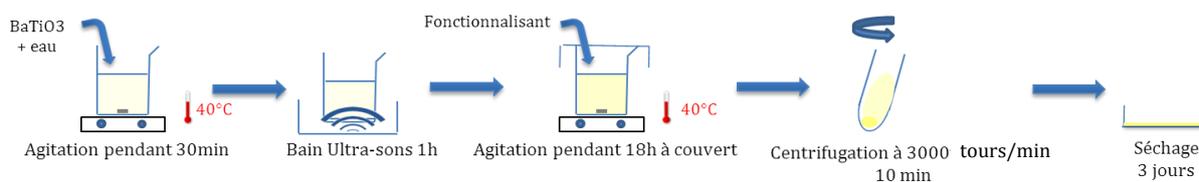


Figure II-6 : Protocole de fonctionnalisation des particules de BaTiO_3 .

Les particules de BaTiO_3 sont placées dans une solution aqueuse agitée durant 30min, avant d'être dispersées par ultra-sons durant 1 heure. L'agent fonctionnalisant est ensuite ajouté dans la solution aqueuse. Le mélange BaTiO_3 + agent fonctionnalisant est alors soumis à une agitation à couvert pendant 18h. C'est cette étape qui va permettre la fonctionnalisation du BaTiO_3 . Pour séparer le BaTiO_3f de la solution aqueuse et du surplus d'agent fonctionnalisant, le mélange est centrifugé. Les particules fonctionnalisées sont récupérées et séchées 3 jours à température ambiante puis 6h en étuve sous vide dynamique pour éliminer les dernières traces d'eau.

b) Élaboration de composites BaTiO₃/PVDF et BaTiO_{3f}/PVDF

L'élaboration des composites BaTiO₃/PVDF et BaTiO_{3f}/PVDF suit le même protocole que dans le cas de composites NTC/PVDF. La première étape consiste en une mise en solution des particules de céramique et de la matrice polymère dans le DMAc. Le mélange est ensuite soumis à un bain ultra-sons pour disperser les agrégats.

Puis une étape de micro-extrusion est réalisée à plus basse température que dans le cas des NTC (température de micro-extrusion = 180°C) pour ne pas détériorer le fonctionnalisant autour des céramiques. En effet, la dégradation de la dopamine a lieu vers 220°C. Enfin le jonc obtenu est découpé en granulés et thermo-compressé à 180°C pour obtenir un film de 200 µm d'épaisseur.

II.2) Méthodes de caractérisation

1) Analyse des propriétés thermiques

a) Analyse Enthalpique Différentielle (AED)

L'analyse enthalpique différentielle, DSC dans la terminologie anglo-saxonne (Differential Scanning Calorimetry), est une technique d'analyse thermique permettant, entre autre, de mesurer la variation de l'enthalpie du système et de définir les températures de transitions caractéristiques d'un échantillon telles que les transitions du 1^{er} ordre (fusion, cristallisation) et du 2nd ordre (transition vitreuse).

La DSC utilisée pour les essais est une DSC Diamond de Perkin Elmer et fonctionne par compensation de puissance. Comme le montre la figure II-8, celle-ci est constituée de 2 fours séparés et de deux boucles de contrôle de chauffe.

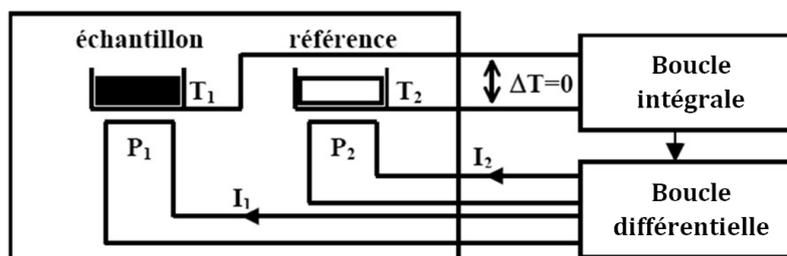


Figure II-8: Fonctionnement d'une DSC à compensation de puissance.

La 1^{ère} boucle, dite boucle intégrale, permet la programmation d'une montée en température de l'échantillon (T_1) et de la référence (T_2). La 2^{ème} boucle, dite boucle différentielle, ajuste la puissance de chauffe de telle manière qu'à chaque instant T_1 soit égale à T_2 , en compensant les événements exothermiques ou endothermiques de l'échantillon analysé. Le flux de chaleur $\frac{dQ}{dt}$ est mesuré en fonction de la température.

La calibration de l'appareil a été effectuée selon la procédure standard à l'aide d'un échantillon d'indium de haute pureté. Les échantillons d'une masse d'environ 10mg, sont placés dans des capsules en aluminium et chauffés à des vitesses de chauffe ou de refroidissement variant de 1°C/min à 50°C/min sur une plage de température s'étendant de -65°C jusqu'à 220°C.

Le taux de cristallinité du PVDF a été calculé à partir de l'aire du pic de fusion ΔH_f grâce à la relation :

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \times \frac{1}{\omega_{PVDF}}$$

avec ΔH_f^0 l'enthalpie standard de fusion d'un PVDF supposé 100% cristallin sous phase α . ΔH_f^0 (PVDF) = 104,6 J/g [NAGA1].

ω_{PVDF} est la fraction massique de PVDF dans l'échantillon analysé, différente de 1 dans le cas des composites à base de nanotubes de carbone et de BaTiO₃.

b) La flash DSC (FDSC)

La flash DSC repose sur le même principe que la DSC classique, à la différence que les vitesses de balayage sont bien plus importantes. En effet, on peut atteindre par cette technique des vitesses de chauffe de 10000°C/s et des vitesses de refroidissement jusqu'à 4000°C/s. De ce fait, l'échantillon analysé doit présenter une masse de quelques microgrammes. La FDSC permet entre autre d'étudier les cinétiques de cristallisation pour des matériaux présentant des cinétiques rapides difficiles voire impossible à étudier à l'aide de DSC conventionnelles. Les vitesses de refroidissement importantes permettent également d'amorphiser des polymères semi-cristallins tels que les PP, PA6 et LDPE, ce qui est impossible à réaliser par DSC classique.

Les chauffes ultra-rapides permettent également dans certains cas d'inhiber les processus de réorganisations structurales souvent rencontrés lors de la chauffe [MATH1, METT1]. Enfin, les événements thermiques, telle que la transition vitreuse, peuvent y être accentués. En effet, par DSC classique pour un polymère présentant un haut taux de cristallinité, le saut de C_p est difficile à discerner. Par FDSC le phénomène sera accentué. En effet, l'amplitude

observée du saut de C_p est directement proportionnelle à la vitesse de chauffe utilisée selon la loi : $\Delta C_p = \frac{\Delta W}{m v}$
 où ΔW est la variation du flux de chaleur, m la masse de l'échantillon et v la vitesse de balayage en température.

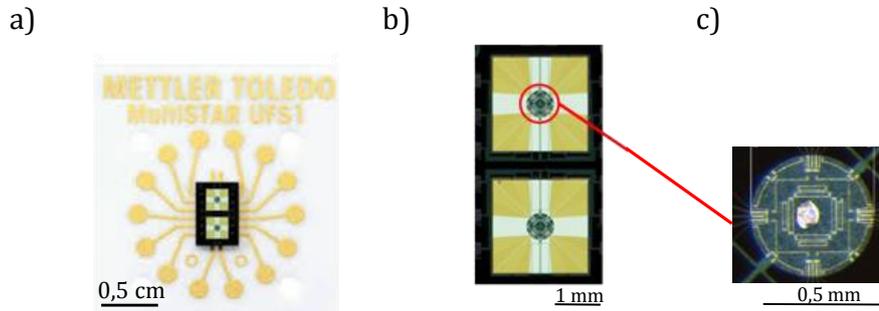


Figure II-9 : a) Sensor. b) Zoom sur les parties échantillon et référence et la partie électronique associée. c) Zoom sur l'échantillon.

Le sensor (figure II-9.a) est un circuit imprimé qui va être directement posé sur les capteurs de la FDSC. Il est composé de 2 parties, la partie supérieure où est posé l'échantillon (environ $0,2 \times 0,2 \text{ mm}^2$) et la partie inférieure servant de référence. L'avantage du sensor réside dans le fait que l'échantillon est directement posé sur les capteurs, ce qui permet de ne pas subir d'influence d'un creuset.

Dans cette étude, la FDSC utilisée est la FDSC1 de Mettler Toledo. Les échantillons, d'une surface d'environ $300 \times 300 \text{ }\mu\text{m}^2$ ont été découpés puis posés sur le sensor (figure II-9.c).

Les échantillons ont été chauffés à des vitesses allant de 100°C/s à 10000°C/s et refroidis à des vitesses comprises entre 100°C/s à 4000°C/s sur une gamme de température de -60°C à 200°C .

2) Analyse des propriétés viscoélastiques

Les polymères, de par leur nature viscoélastique, présentent des variations de propriétés mécaniques en fonction de la température et de la fréquence. L'évaluation de ces propriétés viscoélastiques peut être réalisée par analyse mécanique dynamique (DMA) en mode traction ou torsion d'une éprouvette. L'analyse est menée en régime viscoélastique linéaire, i.e. à de très faibles niveaux de déformation.

Le principe est le suivant : une déformation sinusoïdale est imposée à l'échantillon :
 $\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t)$

Où ε_0 représente l'amplitude de la sollicitation imposée et ω la pulsation.

La réponse du matériau, notamment sa contrainte résultante, est de type sinusoïdale mais déphasée d'un angle δ telle que : $\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta)$

qui peut s'écrire : $\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t) \cos(\delta) + \sigma_0 \cos(\omega t) \sin(\delta)$

avec δ le déphasage entre la déformation et la contrainte. Il est nul si le matériau est parfaitement élastique de par la loi de Hooke $\sigma = E\varepsilon$.

On peut alors définir deux paramètres dynamiques : E' en phase avec la déformation et E'' déphasé de 90° par rapport à la déformation.

On a ainsi $E' = \frac{\sigma_0 \cos(\delta)}{\varepsilon_0}$ et $E'' = \frac{\sigma_0 \sin(\delta)}{\varepsilon_0}$.

E' est appelé module de conservation et caractérise la partie d'énergie emmagasinée dans l'échantillon sous forme élastique.

E'' est le module de perte associé à l'énergie dissipée dans le matériau par frottements visqueux.

A partir de ces deux paramètres on détermine également le facteur de perte ou facteur d'amortissement : $\tan(\delta) = \frac{E''}{E'}$.

Les essais ont été réalisés à l'aide d'un analyseur mécanique dynamique de modèle RSAIII de TA Instruments, sur une gamme de température allant de -60°C à 130°C , à des fréquences de 1 et 5 Hz. Une déformation de 0,05% est imposée afin d'être en régime viscoélastique linéaire. La force statique est asservie de telle manière à ce qu'elle soit supérieure de 10% à la force dynamique. Les échantillons, de forme parallélépipédiques et de dimensions $20 \times 6 \times 0,2 \text{ mm}^3$ ont été sollicités en tension.

3) Analyse du comportement mécanique

Les propriétés mécaniques (rigidité, étirabilité,...) déterminent en général une part importante des champs d'applications possibles des matériaux. Dans le cadre de ce travail, seules les propriétés mécaniques en traction uniaxiale ont été étudiées. Au cours d'un essai d'étirage uniaxial, une éprouvette maintenue par des mors est placée dans une enceinte régulant la température. L'un des mors fixé à la cellule dynamométrique est relié à une traverse mobile qui se déplace à vitesse imposée, le second mors étant fixe.

Les résultats sont obtenus sous forme d'une courbe contrainte-déformation (σ - ε) nominales avec : $\sigma = \frac{F}{S_0}$

où F est la force nécessaire pour déformer l'éprouvette et S_0 est la section initiale de l'éprouvette.

$$\text{et } \varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0}$$

où l_0 est sa longueur utile initiale de l'éprouvette et Δl son allongement.

La figure II-10 montre un exemple type de courbe contrainte - déformation que l'on retrouve pour les polymères semi-cristallins étirés à $T > T_g$.

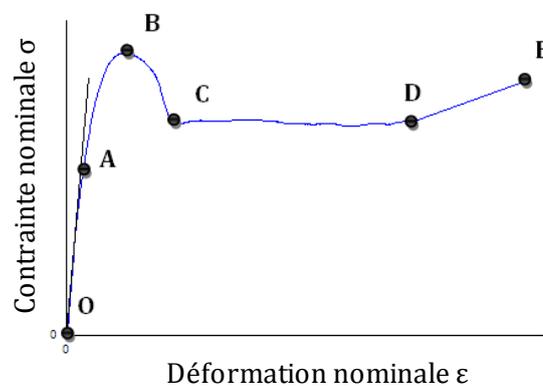


Figure II-10 : Exemple de courbe contrainte-déformation nominale obtenue en traction uniaxiale dans le cas d'un polymère semi-cristallin.

Entre les points O et A la déformation est élastique (instantanément réversible) et une relation linéaire existe entre la contrainte de la déformation : $\sigma = E\varepsilon$.

avec E le module d'Young du matériau.

Entre les points A et B le domaine est dit viscoélastique et est caractérisé par une réponse non linéaire du matériau et une déformation non instantanément réversible. Dans les polymères semi-cristallins des réarrangements structuraux locaux ont lieu dans cette région. Le point B marque le début de la déformation plastique (i.e. irréversible) et est appelé seuil de plasticité.

Entre les points B et C on assiste à une chute prononcée de la contrainte, conséquence d'un effet géométrique, liée à l'apparition d'une striction. Ce phénomène de striction correspond à la localisation de la déformation qui n'est, dès lors, plus homogène. Dans les polymères semi-cristallins, ce phénomène de striction induit des évolutions structurales importantes.

Le segment CD traduit la propagation de la striction. Lors de cette étape, la déformation importante et localisée se propage le long de l'éprouvette à contrainte constante.

Enfin, durant segment DE la déformation de l'échantillon redevient homogène. En outre un phénomène de durcissement du matériau, c'est-à-dire une augmentation graduelle de la contrainte avec la déformation, est observé jusqu'à rupture de l'échantillon.

À partir de ces courbes deux caractéristiques mécaniques ont été exploitées dans le cadre de ce travail : le module d'Young du matériau et la déformation à la rupture.

Pour cette étude la machine utilisée est de type Instron 4466 munie d'un four réglé au degré près. Les éprouvettes utilisées sont sous forme d'haltères. Les dimensions des éprouvettes sont $22 \times 6 \text{ mm}^2$ avec une épaisseur de 0,2 mm pour les échantillons de PVDF, et de $14 \times 4 \text{ mm}^2$ avec une épaisseur de 0,2 mm pour les composites NTC/PVDF et BaTiO₃/PVDF en raison de la nécessité d'économiser la matière.

Les essais ont été réalisés à une vitesse de déformation initiale de $\dot{\epsilon} = 0,01\text{s}^{-1}$ sur une gamme de température allant de 25°C à 110°C.

4) Analyse structurale

a) Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier

Cette technique est basée sur le principe d'absorption du rayonnement infra-rouge. En effet, si l'énergie apportée par le faisceau infra-rouge est proche de l'énergie de vibration d'un groupement de fonctions chimiques (acide, alcool, amine..), le nuage électronique de ce groupement est mis en résonance. L'énergie du faisceau est alors absorbée par le groupement chimique, ce qui implique une augmentation du signal d'absorption. Grâce aux différentes bandes d'absorption réunies sur le spectre IR d'un matériau, il est alors possible d'en tirer des informations quant à sa structure.

Dans cette étude les analyses ont été faites en réflexion en mode ATR en raison de la saturation des bandes caractéristiques pour des essais en transmission. La cause de cette saturation réside principalement dans l'épaisseur trop importante des films de PVDF (> 10 μm).

L'ATR, (Attenuated Total Reflexion) consiste à mettre l'échantillon à analyser en contact un cristal, possédant un indice de réfraction important. Le faisceau infra-rouge va traverser le cristal et être réfléchi. Cependant une partie du faisceau va interagir avec le matériau et former une onde dite évanescente [PIKE1] comme illustré figure II-11.

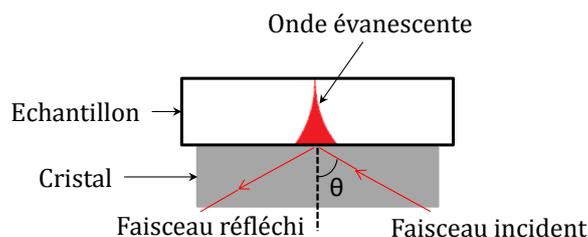


Figure II-11 : Principe de l'ATR.

Les mesures ont été effectuées sur un spectromètre de type Perkin Elmer via une ATR avec un cristal de Sélénure de Zinc (ZnSe). L'acquisition est réalisée sur 16 scans avec une résolution de 2 cm^{-1} .

Dans cette étude il s'agira d'étudier des spectres de PVDF. Les spectres obtenus sont normalisés pour être comparés. La normalisation consiste à soustraire le bruit de fond du signal ; puis de multiplier par un coefficient k le spectre de telle manière que l'absorbance d'une bande commune aux différentes conformations que peut adopter le PVDF soit fixée à 1. La bande d'absorbance choisie pour la normalisation est celle correspondant à l'amorphe, qui est majoritaire et est située à 879 cm^{-1} [BOCC1, IMAM1].

b) Diffraction des rayons X aux grands angles

La diffraction des rayons X aux grands angles, plus souvent appelée WAXS (Wide Angle X-ray Scattering) est une technique permettant entre autre d'étudier la structure des matériaux à l'échelle atomique. Dans notre cas la diffraction a notamment permis de déterminer le type phase cristalline du PVDF, mais aussi de caractériser la texture des matériaux notamment dans le cas d'éprouvettes étirées. Cette technique est basée sur des interactions rayonnement-matière. Dans notre cas la diffraction a été effectuée en transmission, ce qui consiste à faire passer un faisceau monochromatique de rayons X, à travers l'échantillon polycristallin (figure II-12).

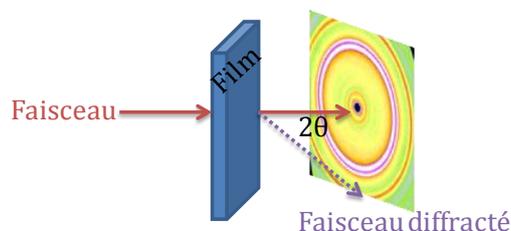


Figure II-12 : Schéma du principe de WAXS en transmission pour un film observé selon la face.

Une partie du faisceau va être dévié d'un angle 2θ par les plans cristallins, si ces derniers sont en position de diffraction. La déviation mesurée est reliée à la distance inter-réticulaire des plans hkl (d_{hkl}) concernés par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = n \lambda$$

avec n l'ordre de la diffraction et λ la longueur d'onde du faisceau de rayons X.

La distance d_{hkl} permet de déterminer les paramètres des mailles cristallines et donc d'identifier la structure cristalline du polymère.

Pour l'étude *ex-situ*, les essais ont été réalisés avec une micro source de type Genix de Xenocs équipé d'une anticathode de cuivre ($\lambda_{K\alpha} = 1,54 \text{ \AA}$) et opérant à 50 kV, 1 mA. Le rayonnement produit est monochromatisé et focalisé à l'aide d'une optique Inf2D (Xenocs) constituée de miroirs multicouches courbes dont le rôle est de former un faisceau parallèle. La taille du faisceau est ensuite ajustée à l'aide de deux blocs de fentes anti-diffusion (fentes Scaterless®, Xenocs) distants de 1 m.

Les résultats sont collectés grâce à une caméra CCD VHR de Photonic Science. La distance échantillon-détecteur est de l'ordre 10 cm, cette distance étant mesurée précisément à l'aide d'un calibrant (ou échantillon de référence).

Avant analyse des clichés obtenus, les corrections standards sont appliquées à l'image.

En particulier la correction du « dark », qui correspond à la correction du bruit électronique de la caméra, et la correction du « blanc », qui correspond à l'élimination des imperfections du montage sont effectuées via la formule:

$$\text{Image corrigée} = (\text{Image brute} - \text{dark}) - \frac{I}{I_0} (\text{Blanc} - \text{dark})$$

avec I_0 l'intensité du faisceau mesurée sans échantillon (i.e. à vide) et I l'intensité mesurée avec l'échantillon (N.B. la mesure des intensités est faite grâce à une pindiode placée sur le beam stop).

L'importance de ces corrections est illustrée sur la figure II-13.

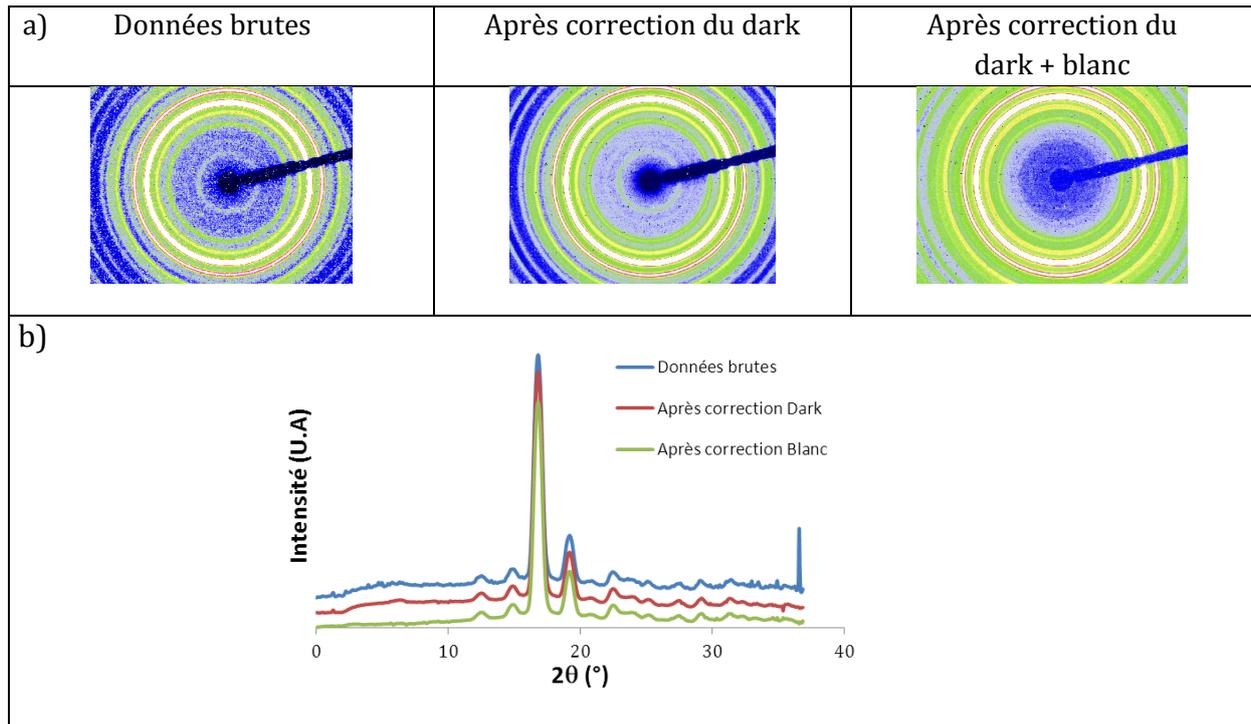


Figure II-13: a) Clichés de diffraction d'un PLA semi-cristallin (échantillon utilisé comme référence) avec les différentes corrections. b) Diffractogrammes correspondants.

Les images sont ensuite intégrées à l'aide du logiciel Fit2D® afin d'obtenir les diffractogrammes $I = f(2\theta)$ (figure II-13.b).

Pour déterminer le taux de cristallinité de l'échantillon analysé et le taux des différentes phases cristallines en présence, les diffractogrammes ont été décomposés à l'aide du logiciel Peak fit®. Les fonctions utilisées pour les pics de la phase cristalline sont de type Person VII, le halo amorphe est décrit par une fonction de Gauss, comme présenté figure II-14 pour un PVDF.

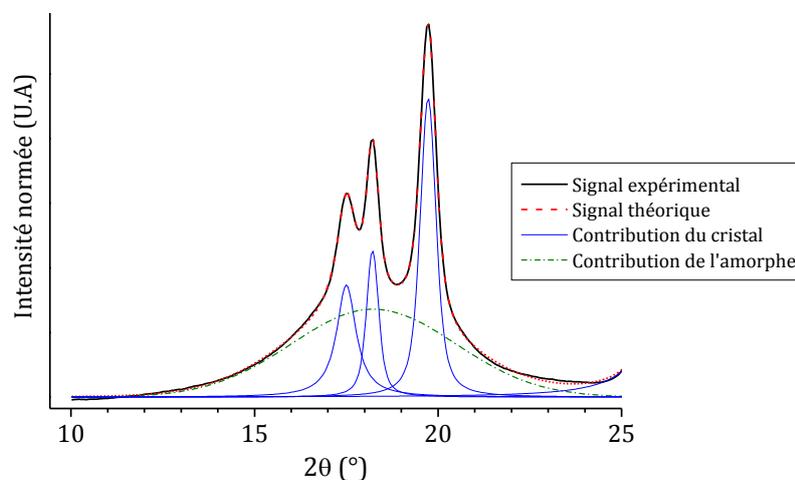


Figure II-14 : Exemple de décomposition d'un spectre de PVDF.

L'évolution structurale des polymères induite par déformation induisant souvent des changements profonds de la structure cristalline, la texture des matériaux a également été étudiée. En particulier l'intensité diffractée a été analysée suivant l'angle de Bragg 2θ mais également en fonction de l'angle azimutal φ . L'origine de cet angle, représenté sur la figure II-15, est prise à partir de la direction perpendiculaire à l'axe de sollicitation.

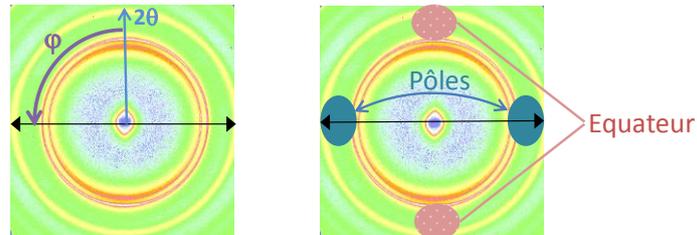


Figure II-15 : Représentation schématique des angles et origines utilisées en fonction de la direction de sollicitation (ici horizontale).

On définira également, comme sur la figure II-15, les zones polaires (i.e. autour de $\varphi = 90^\circ$ et 270°) et équatoriales (i.e. autour de $\varphi = 0^\circ$ et 180°) sur les clichés de diffractions.

c) Diffusion des rayons X aux petits angles

La diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) est une technique qui permet de caractériser la structure des matériaux à l'échelle nanométrique (de 1 à 100 nm). Dans le cas des polymères semi-cristallins, la diffusion X permet d'accéder par exemple à la longue période mais également d'analyser les réarrangements structuraux pouvant avoir lieu à cette échelle lors d'une déformation.

D'un point de vue technique le dispositif utilisé est le même que celui utilisé pour la diffraction, seule la distance échantillon-détecteur varie et est de l'ordre de 110 cm. Afin d'éviter les phénomènes d'absorption et de diffusion du faisceau par l'air, une section sous vide primaire est placée entre l'échantillon et le détecteur. Comme pour l'analyse WAXS, les images brutes recueillies par la caméra sont ensuite corrigées selon les mêmes procédures.

L'intégration des images donne un diffractogramme communément représenté en fonction du vecteur d'onde q , indépendant de la longueur d'onde du faisceau incident. Le vecteur d'onde est relié à l'angle θ par la relation :

$$q = \frac{4\pi \sin(\theta)}{\lambda}$$

Dans le cas des polymères semi-cristallins, l'analyse SAXS permet de déterminer la longue période (L_p). Cette longue période correspond à la distance de répétition des blocs cristallins (L_c) et blocs amorphes (L_a) (Figure II-16.a).

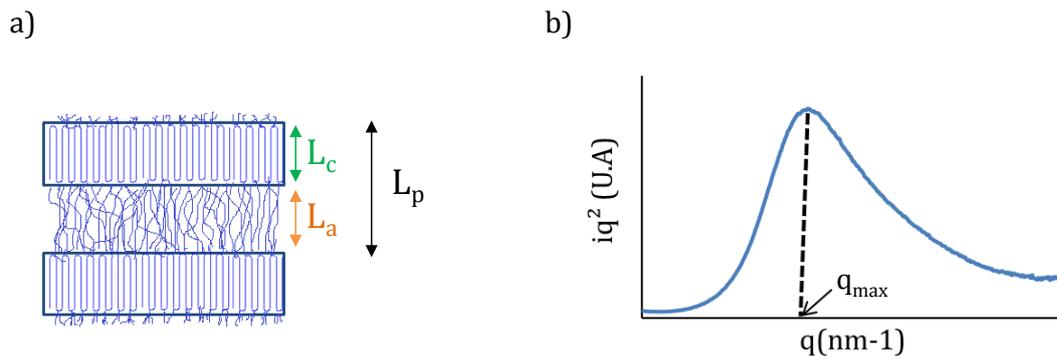


Figure II-16 : a) Représentation schématique de la notion longue période d'un polymère semi-cristallin. b) Profil d'intensité SAXS dans la représentation de Lorentz $Iq^2 = f(q)$ associé permettant de déterminer la valeur de L_p .

La représentation corrigée de Lorentz $Iq^2 = f(q)$ permet d'accéder à L_p , déterminée comme :

$$L_p = \frac{2\pi}{q_{max}}$$

où q_{max} représente la valeur de q quand Iq^2 est maximale (figure II-16.b).

L'évolution des réarrangements structuraux lors de l'étirage a également été étudiée par SAXS. Initialement, dans le cas de polymère semi-cristallin isotrope, le cliché de diffusion montre un anneau caractéristique de la longue période (figure II-17.a). Lors de l'étirage, les matériaux peuvent former des cavités. Les exemples des cavités rencontrées ainsi que leur signal de diffusion sont présentés figures II-17.b et c.

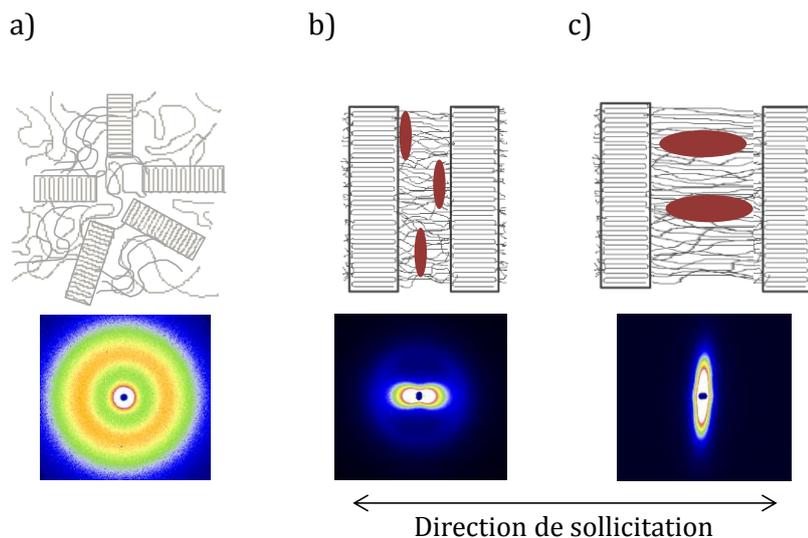


Figure II-17 : a) Cas d'un polymère semi-cristallin isotrope. Matériau présentant des cavités : b) perpendiculaires à l'axe de sollicitation et c) parallèles à l'axe de sollicitation.

d) Expérimentation in-situ : utilisation du rayonnement synchrotron

Le rayonnement synchrotron permet d'avoir un faisceau de rayons X bien plus brillant que celui généré par les équipements de laboratoire. Ceci est possible grâce à l'accélération des électrons avec une énergie bien plus importante.

Un synchrotron est divisé en 4 parties principales (Figure II-18.a). La première partie le LINAC (LINear ACcelerator), génère des électrons et les accélèrent linéairement. Ces électrons sont ensuite envoyés dans le booster (petit anneau de 95m de diamètre pour l'ESRF), dans lequel ils sont accélérés jusqu'à une énergie de 6 GeV en quelques secondes. Ensuite les électrons sont envoyés dans l'anneau de stockage (270 m de diamètre pour l'ESRF) où ils tournent à énergie constante durant plusieurs heures. Lors de leur révolution les électrons subissent des changements de trajectoire durant lesquels ils perdent de l'énergie et émettent un rayonnement électromagnétique qui sera envoyé vers les lignes de lumière (Figure II-18.b).

Celles-ci se divisent en 3 parties :

La cabine optique : où sont placés les instruments permettant de sélectionner la longueur d'onde et de focaliser le faisceau

La cabine expérimentale : où se trouvent le(s) dispositif(s) expérimental (aux) et le système de détection.

La station de travail : où l'utilisateur contrôle l'expérience et gère l'acquisition des données.

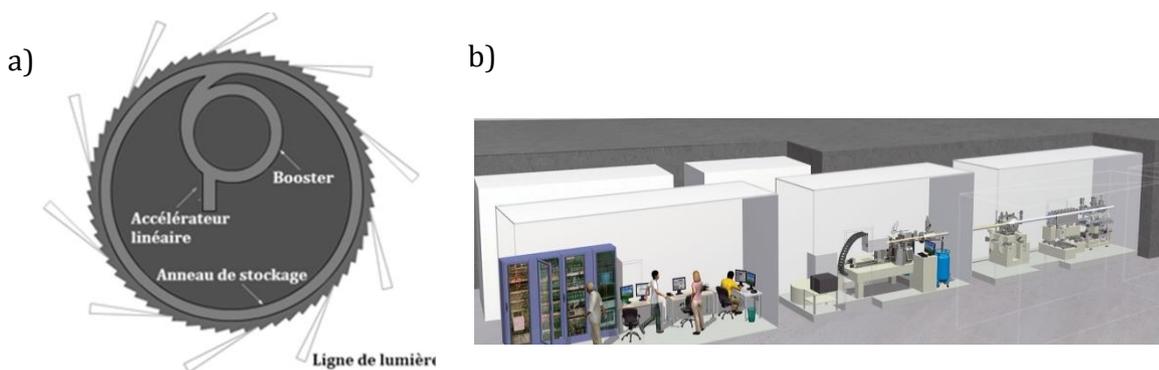


Figure II-18 : a) Représentation d'un synchrotron.

b) Représentation schématique d'une ligne de lumière.

L'exploitation de ce faisceau permet de réaliser des analyses structurales *in-situ*, par exemple au cours d'un étirage uniaxial. Les temps d'acquisition des clichés sont réduits à quelques secondes.

Dans notre cas ces expériences ont pour avantages :

- De s'affranchir des phénomènes de relaxation moléculaire que l'on peut retrouver lorsque l'éprouvette est retirée des mors pour être analysée *ex-situ*.
- De s'affranchir d'éventuels changements de phases induits thermiquement comme par exemple lors du refroidissement de l'éprouvette.
- De pouvoir suivre des cinétiques de changement de phases rapides et de déterminer précisément à quels moments ils ont lieu.

L'étude synchrotron WAXS/SAXS a été réalisée sur la ligne D2AM/BM02 de l'European Synchrotron Radiation Facility (Grenoble, France). Cette ligne a pour caractéristique de disposer d'un large domaine d'énergie allant de 5 à 25 keV permettant de réaliser des expériences SAXS et WAXS. Pour nos expériences, l'énergie en WAXS a été fixée à $\lambda = 0,56 \text{ \AA}$ pour une distance échantillon-caméra de 17 cm, et à $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ pour une distance de 130 cm en SAXS. Ces conditions permettent de balayer une gamme de vecteurs d'onde q de 0,05 à 15 nm^{-1} .

Les essais in situ sous traction uniaxiale ont été réalisés grâce à une machine de déformation conçue à l'UMET et adaptable sur la ligne de lumière (figure II-19). Cette machine portable à déplacement symétrique des mors est équipée d'un four permettant une régulation de température à $\pm 2^\circ\text{C}$ jusque 150°C . La cellule de force utilisée a une capacité de 1000 N et les vitesses de déplacement vont de 1 à 10 mm/s.

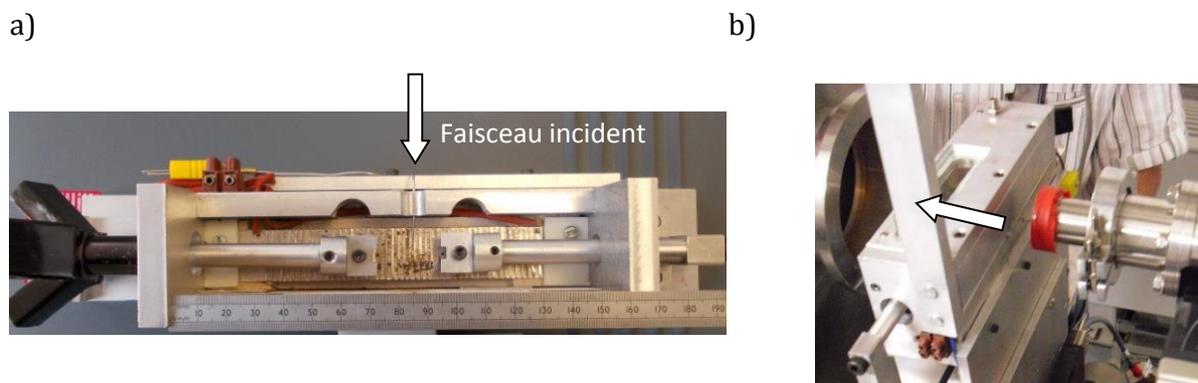


Figure II-19 : Machine de traction : a) Vue de dessus, b) Fermée sur la ligne BM02.

5) Analyse morphologique

a) Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'observer la surface d'un échantillon avec un grossissement important. Le principe de cette technique est de balayer la surface d'un échantillon à l'aide d'un faisceau d'électrons. Par un phénomène d'interaction rayonnement-matière deux types d'électrons sont alors émis par le matériau :

- les électrons secondaires, provenant de la surface permettant d'obtenir un contraste topographique.
- les électrons rétrodiffusés qui proviennent des interactions en profondeur et qui dépendent de la nature chimique des atomes rencontrés.

Pour ces travaux le microscope électronique à balayage utilisé est un MEB FEG Hitachi S4700. Les tensions d'accélération varient de 4 à 8 kV et les distances de travail varient de 5 à 12 mm.

Avant leurs analyses, les surfaces étudiées ont été cryofracturées dans un bain d'azote liquide pour permettre une étude au cœur du matériau. De plus, les échantillons polymères n'étant pas conducteurs, une couche de carbone ou de chrome d'une épaisseur de 100 Å environ a été préalablement déposée.

b) Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (MET) permet de caractériser la structure et la morphologie des matériaux à l'échelle nanométrique voire atomique. Le MET est une technique où un faisceau d'électrons traverse et interagit avec un échantillon très mince (≈ 100 nm). Le MET peut être utilisé pour de la diffraction électronique ou pour de l'imagerie. Dans ce cas, l'image obtenue provient principalement du contraste d'absorption lié aux hétérogénéités chimiques présentes au sein du matériau.

Dans cette étude la microscopie électronique en transmission a été utilisée afin de caractériser les nanoparticules utilisées et également afin de voir l'effet de la fonctionnalisation sur ces dernières. Pour cela, les particules sous forme de poudre ont été directement déposées sur une grille de microscopie recouvertes d'une membrane carbone trouée. Les observations ont été réalisées à l'aide du MET TECNAI G2 20 (FEI) opérant à une tension de 200 kV.

c) Microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique (dans la terminologie anglo-saxonne Atomic Force Microscopy : AFM) a pour objectif de caractériser la surface d'un matériau avec une résolution supérieure au MEB. Son principe est basé sur les différents types interactions (forces de répulsion, électrostatiques..) entre les atomes à la surface de l'échantillon et ceux d'une pointe.

La pointe est fixée sur un levier (cantilever), et l'échantillon est posé sur une cale piézoélectrique. Lorsque que la pointe approche l'échantillon, des forces d'interactions vont provoquer une déflexion du levier proportionnelle à cette force. Un faisceau laser dirigé sur le cantilever permet de mesurer cette déflexion (figure II-20).

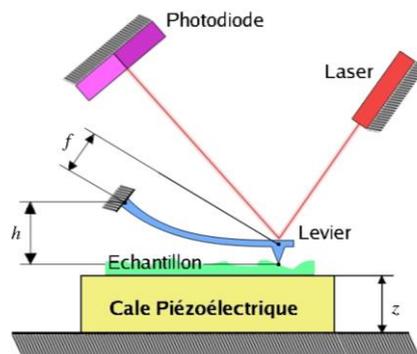


Figure II-20 : Principe de fonctionnement de l'AFM [DETR1].

Selon les besoins, l'AFM peut être utilisé suivant différents modes. Durant cette étude, uniquement le mode contact intermittent (tapping®) a été utilisé. Le principe est alors d'exciter le cantilever au voisinage de sa fréquence de résonance. Lors des oscillations, le levier va alors taper la surface de l'échantillon avec une force et un temps réduit, permettant ainsi de ne pas déformer l'échantillon, et de ne pas subir des forces de frottements.

Dans cette étude, 2 types d'images basées sur un contraste topographique ont été analysées :

- L'image hauteur : le contraste est lié au déplacement vertical du levier.
- L'image amplitude : dérivée de l'image hauteur.

Les observations de cette étude ont été réalisées sur un AFM dimension (Veeco). Les pointes utilisées sont en nitrure de silicium de 10 nm de diamètre.

6) Analyse diélectrique

La spectroscopie diélectrique dynamique permet de déterminer le comportement diélectrique des matériaux, et plus particulièrement de caractériser leurs relaxations diélectriques. Contrairement aux essais de caractérisation viscoélastiques réalisés par DMA, ces essais permettent de balayer une large gamme de fréquence [10^{-2} – 10^6 Hz] dans une configuration unique d'essai.

L'application d'un faible champ électrique induit une polarisation du matériau diélectrique $\vec{P} = \epsilon_0(\epsilon_r - 1)\vec{E}$.

Cette polarisation présente plusieurs contributions selon la fréquence de l'étude. Dans le cas d'une analyse par spectroscopie diélectrique dynamique, l'origine de la polarisation est dipolaire, c'est-à-dire associée à la capacité des molécules possédant un moment dipolaire permanent de s'orienter suivant le champ appliqué.

Le principe est d'appliquer une tension sinusoïdale $U^*(\omega) = U_0 \exp(i\omega t)$

et de mesurer la réponse électrique résultante du matériau c'est à dire l'intensité qui est déphasée de δ : $I^*(\omega) = I_0 \exp(i\omega t + \delta)$.

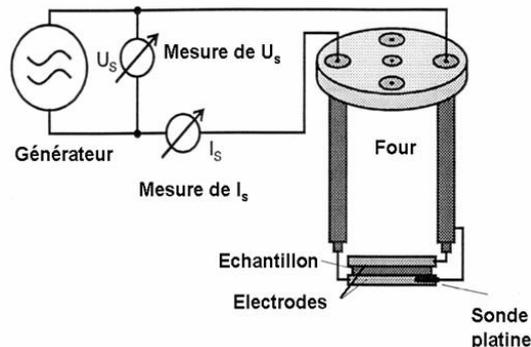


Figure II-21 : Principe de fonctionnement d'un spectromètre diélectrique dynamique

2 paramètres peuvent être mesurés : la permittivité (grâce à la mesure de la capacité) d'un matériau et sa conductivité électrique.

La permittivité complexe s'écrit : $\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega)$

- ϵ' est la permittivité réelle, appelée également constante diélectrique et est caractéristique de la mobilité des dipôles et donc de leur capacité à s'orienter suivant le champ.
- ϵ'' est le facteur de perte, lié à la perte d'énergie des dipôles. Ce facteur permet de déduire les relaxations diélectriques du matériau.

De manière analogue aux essais de DMA on introduit le facteur de perte : $\tan(\delta) = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$.

La conductivité électrique est définie par la relation : $\sigma^*(\omega) = i\omega\varepsilon_0\varepsilon^*(\omega)$ qui se décompose également en une partie réelle et une partie imaginaire : $\sigma^*(\omega) = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega)$

On s'intéresse ici uniquement à la partie réelle de la conductivité puisqu'elle traduit la conduction électrique dans l'échantillon.

Or la conductivité réelle a pour expression :

$$\sigma'(\omega) = \sigma(0) + \sigma_{ac}(\omega) = \sigma_{dc} + \sigma_{ac}(\omega)$$

où $\sigma(0) = \sigma_{dc}$ est la conductivité électrique à fréquence nulle, c'est-à-dire la conductivité de courant continu, que l'on cherche à mesurer. $\sigma_{ac}(\omega)$ représente la conductivité dynamique.

De plus, dans les solides désordonnés : $\sigma_{ac}(\omega) = A\omega^s$

$$\text{D'où : } \sigma'(\omega) = \sigma_{dc} + A\omega^s$$

où A est une constante fonction de la température et de la fréquence, et s une constante fonction de la fréquence.

Cette étude a été réalisée sur un système Novocontrol BDS400. L'échantillon d'une épaisseur de 250 μm environ est placé entre 2 électrodes planes en or de 20 mm de diamètre.

Les mesures de permittivité ont été réalisées sur une gamme de température régulée par flux d'azote comprise entre -70°C et 130°C et pour une gamme de fréquence de 10^6 à 10^{-1} Hz.

Les spectres obtenus ont ensuite été analysés et déconvolués suivant une fonction de type Havriliak-Negami : $\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{[(1+i\omega\tau_{HN})^{\alpha_{HN}}]^{\beta_{HN}}}$

où ω est la pulsation et τ_{HN} le temps de relaxation calculé à partir de la déconvolution, $\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty$ avec ε_s la permittivité aux basses fréquences et ε_∞ la permittivité aux hautes fréquences. α_{HN} and β_{HN} réfèrent à la largeur et l'asymétrie du pic de perte.

Les mesures de conductivité quant à elles ont été effectuées à température ambiante sur une gamme de fréquence [$10^6 - 10^{-1}$ Hz].

7) Analyse des propriétés piézoélectriques

L'analyse des propriétés piézoélectriques s'effectue sur des matériaux polarisés. L'étape de polarisation consiste à appliquer un champ électrique au matériau pour permettre aux dipôles d'être orientés dans la même direction. Pour ces travaux, la polarisation a été réalisée sur une machine développée à l'UMET où 2 électrodes sont

situées dans une chambre régulée en température. Le film est alors posé entre les électrodes, puis l'échantillon est chauffé par paliers jusqu'à 90°C. Le chauffage permet une meilleure mobilité des dipôles au sein du matériau. Lorsque l'échantillon atteint 90°C, une tension élevée de l'ordre de plusieurs kV est appliquée à l'échantillon durant 10 min. Puis l'échantillon est refroidi sous tension pour pallier une éventuelle relaxation des dipôles pendant le refroidissement jusqu'à température ambiante.

La mesure du coefficient d_{33} est ensuite réalisée par un piézomètre. Le principe consiste à appliquer une force à une fréquence donnée sur l'échantillon. En résulte alors un signal dit « signal échantillon ». De la même façon une référence, ici le PZT, subit également une oscillation et émet un signal, dit « signal de référence » connu. Les signaux relatifs à l'échantillon et à la référence sont collectés. Le coefficient d_{33} est alors déterminé tel que :

$$d_{33} = \frac{\text{Signal échantillon}}{\text{Signal référence}} \times C \quad \text{où } C \text{ est une constante dépendante de l'appareil.}$$

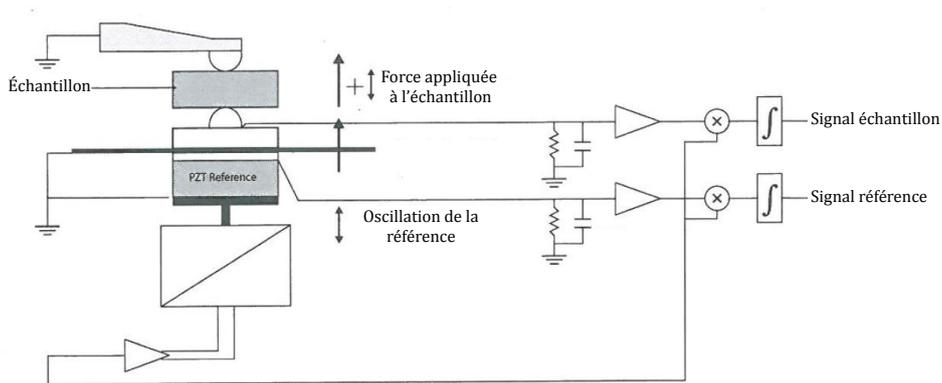


Figure II-22 : Schéma du fonctionnement du piézomètre [PIEZO1].

Les mesures ont été réalisées sur un piézomètre PM300 de la société piezotest, préalablement calibré par des céramiques de référence. Les essais ont été réalisés pour une force appliquée de 10 N, à une fréquence de 110 Hz.

Références du chapitre II :

- [BOOC1] : Boccaccio, T., Bottino, a, Capannelli, G., & Piaggio, P. (2002).
Characterization of PVDF membranes by vibrational spectroscopy.
Journal of Membrane Science, 210, 315–329.
- [DETR1] : Détrez, F.
Cours de microscopie à force atomique
Disponible : fabrice.detrez.free.fr/afm.html, consulté le 04/08/2015.
- [ESRF1] : http://www.esrf.eu/about/synchrotron_science/synchrotron
Site internet du synchrotron ESRF, consulté le 25/03/2015.
- [IMAM1] : Imamura, R., Silva, A.B., Gregorio, J. R. (2008).
 $\gamma \rightarrow \beta$ Phase transformation induced in poly(vinylidene fluoride) by stretching.
Journal of Applied Polymer Science, 110, 3242–3246.
- [MATH1] : Mathot, V., Pyda, M., Pijpers, T., Vanden, G., Kerkhof, E. Van De.,
Herwaarden, S. Van., Herwaarden, F. Van., Leenaers, A. (2011).
The Flash DSC 1, a power compensation twin-type, chip-based fast scanning calorimeter (FSC): First findings on polymers.
Thermochimica Acta, 522, 36–45.
- [METT1] : http://fr.mt.com/fr/fr/home/products/Laboratoy_analytics_browse/TA_family_browse/flash_dsc.html
Site internet de la marque Mettler Toledo, consulté le 04/08/2015.
- [NAKA1]: Nakagawa, K., & Ishida, Y. (1973).
Dielectric Relaxations and Molecular Motions in Poly(vinylidene fluoride) with Crystal Form II.
Journal of Polymer Science, 11, 1503–1533.
- [PIEZO1] : Société Piezotest.
Notice d'utilisation et de fonctionnement du d₃₃ piezomètre.
- [PIKE1] : Pike Technologies spectroscopic creativity.
ATR theory and applications.
Application Note -0402.

- [SONG1] : Song, Y., Shen, Y., Liu, H., Lin, Y., Li, M., & Nan, C.-W. (2012).
Improving the dielectric constants and breakdown strength of polymer
composites: effects of the shape of the BaTiO₃ nano-inclusions, surface
modification and polymer matrix.
Journal of Materials Chemistry, 22(32), 16491.

Chapitre III : Caractérisation du PVDF

III.1) Caractérisation structurale du PVDF	77
III.2) Comportement thermique	
1) Étude des transitions thermiques	78
2) Cinétiques de cristallisations isotherme et anisotherme.....	81
III.3) Étude de la cristallisation secondaire	
1) Mise en évidence de la présence de cristaux secondaires	84
2) Étude cinétique de la formation des cristaux secondaires.....	88
III.4) Relaxations structurales du PVDF	
1) Mise en évidence de la relaxation cristalline	90
2) Influence des cristaux secondaires sur le comportement viscoélastique	93
Conclusions du chapitre III	94
Références du chapitre III.....	95

III.1) Caractérisation structurale du PVDF

La morphologie des films de PVDF a été observée par microscopie électronique à balayage (MEB) et par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) (figure III-1.a).

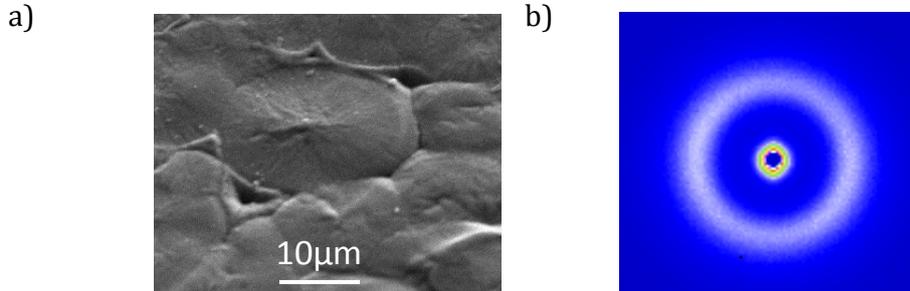


Figure III-1 : a) Micrographie de la surface d'un film de PVDF.
b) Cliché SAXS associé.

L'analyse MEB montre que le PVDF cristallise sous forme de sphérolites ayant un diamètre moyen de l'ordre de 20 μm. Le cliché de diffusion obtenu (figure III-1.b) montre la présence d'un anneau caractéristique de la longue période L_p (i.e. d'un empilement régulier des couches amorphes et cristallines) du PVDF. L'isotropie de cet anneau indique une répartition isotrope des cristallites au sein du matériau. À partir du profil d'intensité, la longue période est définie à $12,7 \pm 0,3$ nm.

Comme indiqué dans le chapitre I, la capacité du PVDF à présenter des propriétés piézoélectriques est liée à sa structure cristalline. Afin de connaître la (les) phase(s) en présence dans notre matériau, la caractérisation structurale du PVDF a donc été réalisée dans un premier temps par diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS). Les résultats sont présentés en figure III-2.

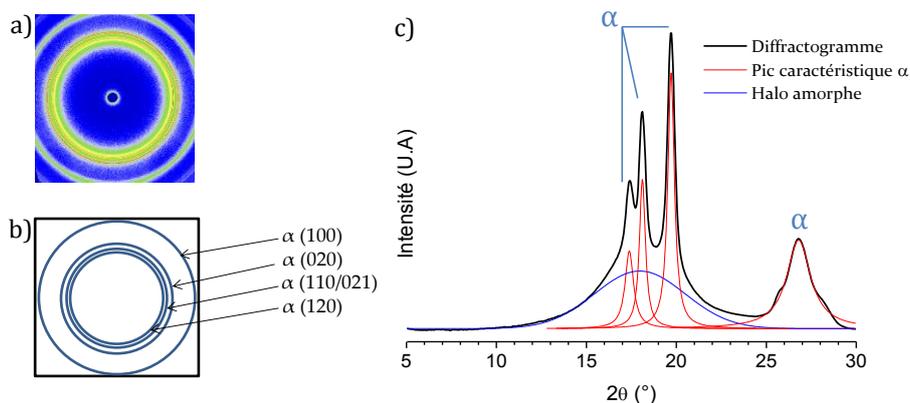


Figure III-2 : a) Cliché du PVDF. b) Représentation schématique du cliché de diffraction.
c) Diffractogramme et décomposition associée.

Le cliché de diffraction montre des anneaux isotropes. Les cristaux sont donc répartis de manière isotrope dans le film. Le diffractogramme obtenu (figure III-2c) présente 4 pics à $2\theta = 17,5^\circ, 18,5^\circ, 20^\circ$ et $26,7^\circ$ caractéristiques des plans cristallins (100), (020), (110) et (120) respectivement et ils sont associés à la phase α du PVDF. La décomposition du profil d'intensité obtenu permet de dissocier le halo amorphe et les pics caractéristiques du cristal. Il est ainsi possible d'estimer, à partir de ces données, un taux de cristallinité d'environ 52%. Ce taux de cristallinité sera par la suite comparé à celui calculé par DSC.

L'analyse structurale a également été menée par IRTF. La figure III-3 présente le spectre infra-rouge obtenu pour un film de PVDF thermo-compressé.

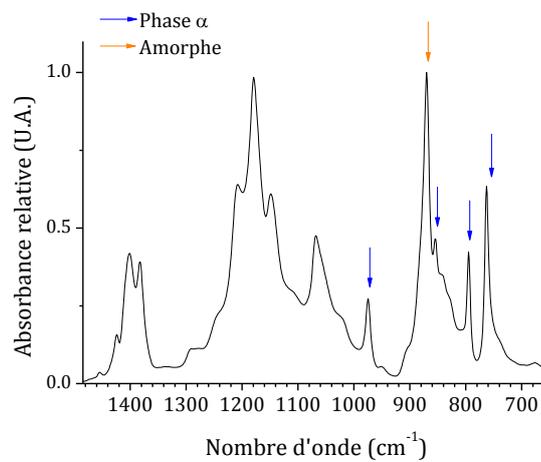


Figure III-3 : Spectre Infra-rouge obtenu par ATR d'un film de PVDF thermo-compressé.

Le spectre présente 4 bandes d'absorption à 766, 795, 855 et 976 cm^{-1} , caractéristiques de la phase α du PVDF.

Ces analyses indiquent donc que le film de PVDF, tel qu'élaboré, est uniquement sous forme cristalline α .

III.2) Comportement thermique

1) Étude des transitions thermiques

Le comportement thermique du PVDF a été étudié par DSC. La figure III-4 montre les thermogrammes de chauffe réalisés sur un granulé de PVDF et sur un film thermo-compressé à partir des granulés.

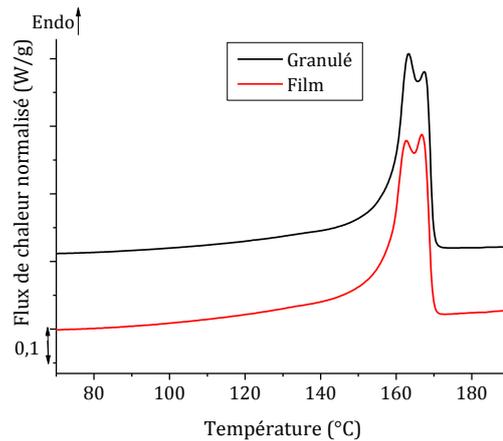


Figure III-4 : Thermogrammes DSC de chauffe ($v= 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$) d'un granulé et d'un film PVDF.

Il apparait, que le film et le granulé ont des comportements similaires. Ils présentent tous deux un double pic de fusion des cristaux principaux autour de 165°C .

Pour expliquer ce phénomène, la première hypothèse est basée sur le caractère polymorphe du PVDF. Dans ce cas, chacun des pics pourraient correspondre à la fusion d'une phase cristalline différente du PVDF. Cependant, l'analyse structurale (WAXS et IRTF) précédente démontre que le film de PVDF apparait uniquement sous phase α .

La seconde hypothèse est que ce double pic de fusion soit associé à un phénomène de fusion-recristallisation, rencontré dans de nombreux polymères semi-cristallins (iPP [PASS1], PEEK [BLUN1], PEH [QIU1]...). En effet, lors de la cristallisation et en particulier lorsque celle-ci a lieu à basse température, des cristaux défectueux ou de plus petite taille peuvent être formés. Dans ce cas, ils fondent à une température plus basse que celle des cristaux plus parfaits. Ils peuvent ensuite recrystalliser lors de la chauffe et former des cristaux plus parfaits ou plus gros et ainsi présenter une température de fusion plus élevée.

Pour vérifier ce phénomène un film a été soumis à deux traitements thermiques différents. D'un côté le film a été trempé depuis l'état fondu afin de favoriser la formation de petits cristaux défectueux. De l'autre le film a été refroidi lentement, à $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$, toujours depuis l'état fondu afin d'induire une structure cristalline plus parfaite.

La figure III-5 montre les thermogrammes associés.

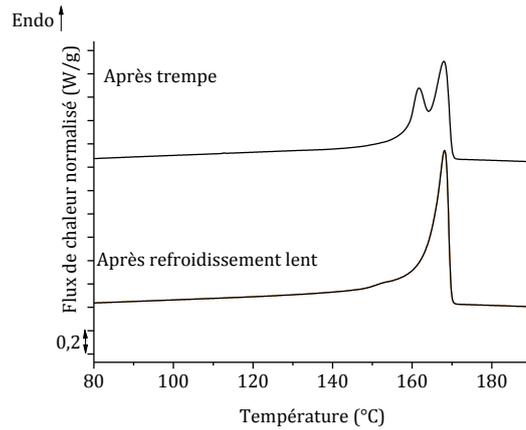


Figure III-5 : Thermogrammes DSC obtenus lors de la chauffe consécutive à une trempe, et un refroidissement lent du PVDF.

La figure III-5 indique que le phénomène de double pic est présent sur l'échantillon ayant été trempé, mais absent pour le film ayant subi une cristallisation lente. L'analyse de ces deux matériaux par WAXS ayant confirmé qu'ils sont tous deux uniquement sous forme α , confirme que le double pic de fusion observé est bien associé à un phénomène de fusion-recristallisation.

La figure III-6 montre les thermogrammes enregistrés (a) au cours d'un refroidissement lent depuis l'état fondu et (b) au cours de la chauffe consécutive.

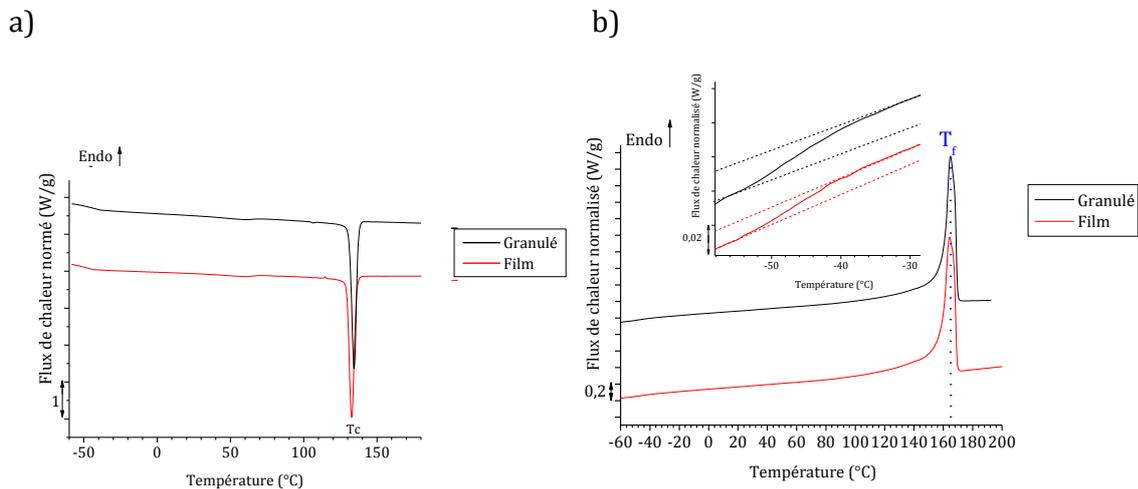


Figure III-6 : Thermogrammes DSC d'un granulé et d'un film de PVDF obtenus :

a) Lors du refroidissement depuis l'état fondu.

b) Au cours de la chauffe consécutive ($v = 20^\circ\text{C}/\text{min}$).

Lors du refroidissement depuis l'état fondu (figure III-6.a), un pic exothermique caractéristique de la cristallisation du PVDF apparaît vers 130°C . Cet exotherme est observé

sur une gamme de températures étroite indiquant une cinétique de cristallisation rapide du matériau.

Lors de la chauffe consécutive (figure III-6.b), le pic endothermique relatif à la fusion des cristaux est visible. Ce pic, identique pour le film et le granulé, est situé autour de 165°C. Le taux de cristallinité calculé est de l'ordre de $\chi_c = 50\%$ pour les deux matériaux, confirmant l'ordre de grandeur précédemment donné par l'analyse WAXS. Aux plus basses températures, un saut de C_p de faible amplitude, caractéristique de la transition vitreuse du PVDF, est observé. La faible amplitude du saut de C_p est due au taux de cristallinité élevé du PVDF. La température de transition vitreuse, déterminée à $T_g = -47^\circ\text{C}$, est en accord avec les données de la littérature [AMED1, HOUG1].

2) Cinétiques de cristallisations isotherme et anisotherme

Les cinétiques de cristallisation isotherme depuis l'état fondu du PVDF ont été étudiées par DSC.

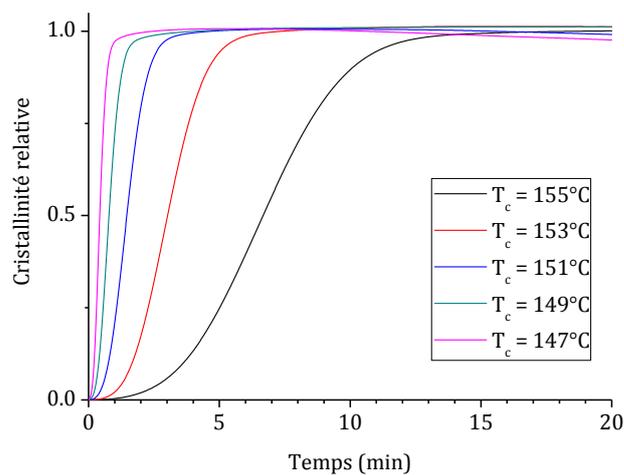


Figure III-7 : Cinétiques de cristallisation du PVDF pour différentes températures de cristallisation.

La figure III-7 présente l'évolution du taux de cristallinité relative en fonction du temps pour des températures de cristallisation (T_c) variant de 147°C à 155°C. Les temps de cristallisation sont rapides. En effet, à 147°C et 149°C, il faut moins de 2 min au PVDF pour atteindre son taux de cristallinité maximum. En outre il n'a pas été possible de réaliser des suivis de cinétique pour des températures de cristallisation inférieures à 147°C, la cristallisation étant trop rapide à ces températures.

Ces cinétiques de cristallisation isotherme ont été analysées à l'aide du modèle d'Avrami qui exprime l'évolution du taux de cristallinité en fonction du temps:

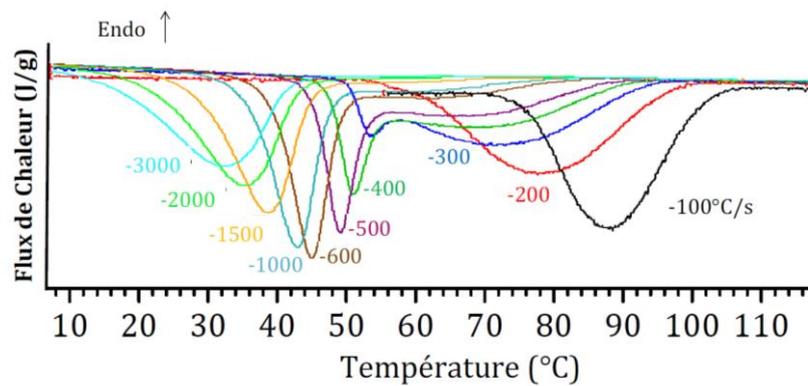
$$\chi_c = 1 - \exp(-Kt^n)$$

où K est une constante qui dépend de la température, de la concentration des germes et du type de nucléation. n représente l'exposant d'Avrami qui dépend de la géométrie de croissance des entités et du type de nucléation.

L'exposant n calculé a une valeur d'environ 3 quelle que soit la température de cristallisation. L'image MEB précédemment (figure III-1.a) montrait une structure sphérolitique, ce qui signifie alors que la germination du PVDF a lieu à partir de germes déjà présents, et que la croissance est tridimensionnelle.

Afin de compléter l'étude du comportement thermique du PVDF, les cinétiques de cristallisation anisotherme ont été étudiées par FlashDSC (FDSC). La figure III-8 présente les thermogrammes obtenus lors de refroidissements depuis l'état fondu à des vitesses variant de -100°C/s à -3000°C/s ainsi que la chauffe consécutive à chaque refroidissement à même vitesse de chauffe (100°C/s).

a)



b)

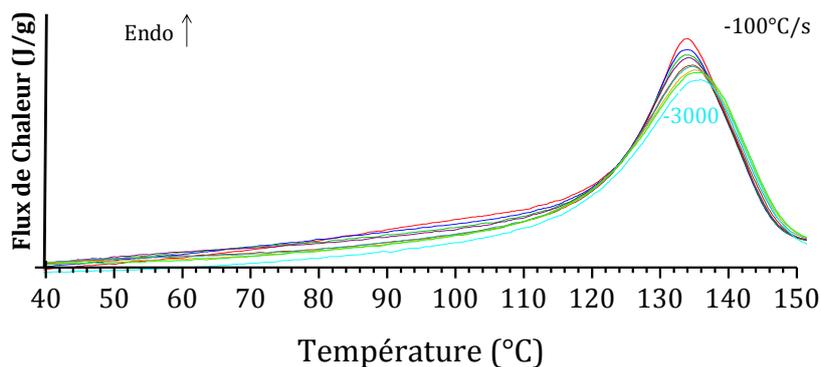


Figure III-8 : a) Thermogrammes FDSC de cristallisation anisotherme depuis l'état fondu à différentes vitesses de refroidissement, b) Chauffes consécutives.

Cette figure montre bien que la température et l'amplitude de la cristallisation évoluent fortement en fonction de la vitesse de refroidissement (figure III-8.a). En revanche, le pic de la fusion consécutive n'évolue pas de façon significative (figure III-8.b).

S'agissant de la cristallisation, il apparaît que pour de faibles vitesses de refroidissement, un pic de cristallisation unique et large est présent. Pour des vitesses de refroidissement intermédiaires (entre -300 et -600°C/s), l'exotherme est constitué de 2 pics. Pour des vitesses plus élevées, un pic unique et étroit apparaît.

L'évolution observée est peu commune. En effet, l'augmentation de la vitesse de chauffe provoque dans un premier temps, et comme attendu, un élargissement du pic de cristallisation lié à une plus grande difficulté, pour les chaînes, de former des cristaux. L'apparition, aux plus hautes vitesses de refroidissement, i.e. vers 500°C/s , d'un pic étroit témoignant d'une cristallisation plus aisée du PVDF pose question.

Deux hypothèses peuvent être proposées afin d'expliquer le comportement observé. D'une part, il pourrait s'agir d'un changement de « mode de cristallisation » au sens où la morphologie sphérolitique formée aux basses vitesses de refroidissement évoluerait vers un autre type de morphologie comme par exemple une morphologie lamellaire. Alternativement, la présence de ces deux comportements pourrait être attribuée à la formation de deux phases cristallines différentes, en l'occurrence la phase α pour les vitesses de refroidissement faibles et la phase β ou la phase γ pour les vitesses plus élevées.

Les thermogrammes des chauffes consécutives à la cristallisation sont quasi-identiques. Il en résulte donc que, dans l'éventualité de la formation d'une phase cristalline autre que α , la phase formée n'est pas la phase γ puisque cette phase présente un pic de fusion classiquement plus élevé. Cependant les thermogrammes ne permettent pas de discerner la présence des phases α et/ou β .

Un comportement semblable a été observé par Gradys et al. dans le cas d'une analyse similaire [GRAD1]. En particulier ces auteurs ont attribué la cristallisation aux plus hautes vitesses de refroidissement à la formation de la phase β au sein du PVDF. Cependant, cette étude est basée uniquement sur l'interprétation d'analyses thermiques et d'une hypothèse formulée par [OKA1]. Ce dernier suppose que la température de cristallisation de la phase β est légèrement inférieure à celle de la phase α , et qu'un refroidissement par trempe favoriserait la formation de la phase β .

Afin d'identifier la ou les phases en présence, un échantillon refroidi à 3000°C/s a été caractérisé par WAXS. Cependant les dimensions très limitées de l'échantillon ($50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$) rendent les analyses difficiles. La figure III-9 présente le diffractogramme obtenu.

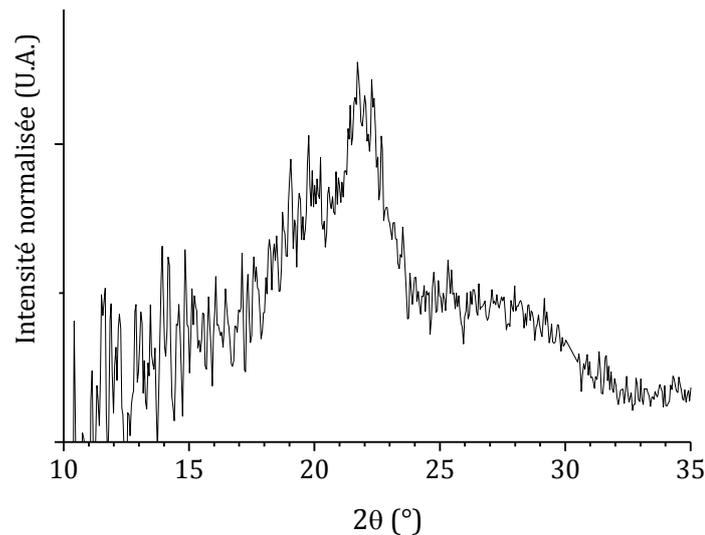


Figure III-9 : Diffractogramme d'un échantillon de PVDF refroidi à 3000°C/s.

Le diffractogramme est très bruité en raison du peu de signal transmis. Néanmoins, la forme générale du diffractogramme et la position du pic d'intensité maximale, il semblerait que la phase cristalline soit de type β . Pour confirmer cette hypothèse, une solution serait d'analyser cet échantillon via un rayonnement synchrotron, plus intense.

III.3) Étude de la cristallisation secondaire

1) Mise en évidence de la présence de cristaux secondaires

Des études rapportées dans la littérature [CAST1, MARE1, NEID1, WALL1] ont montré, dans certains cas, la présence d'un pic endothermique de faible intensité sur les thermogrammes DSC obtenus lors de la chauffe du PVDF. En particulier cet endotherme est observé après un stockage prolongé du PVDF ou lors d'un recuit à $T < T_f$ et sa présence ne modifie pas le comportement du matériau au niveau du pic de fusion principal. Afin d'illustrer ce phénomène un film de PVDF stocké à température ambiante durant un mois ($CS_{T_{amb}}$) a été étudié par DSC et comparé à un film venant d'être élaboré par thermo-compression (TC). Les thermogrammes obtenus lors de la première chauffe sont reportés sur la figure III-10.

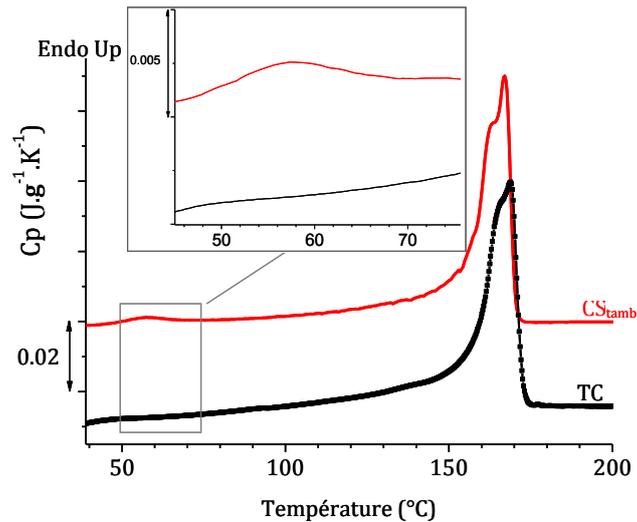


Figure III-10 : Thermogrammes DSC de films de PVDF : stocké 1 mois à T_{amb} ($CS_{T_{amb}}$) et après thermo-compressage (TC) lors de la chauffe ($v = 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

Une différence significative apparaît entre ces deux thermogrammes : un endotherme caractérisé par un maximum situé autour de 55°C et un $\Delta H_f = 1,5 \text{ J/g}$ est présent pour le film $CS_{T_{amb}}$; alors que ce pic n'apparaît pas pour le film TC.

Un état de l'art des travaux menés indique que deux hypothèses ont été proposées afin d'expliquer l'origine de cette différence. D'une part certains auteurs proposent que cet endotherme soit lié à une manifestation d'un vieillissement physique indiquant la présence d'une seconde transition vitreuse vers 55°C . Cette manifestation serait due à la phase amorphe contrainte, i.e la phase amorphe située à la périphérie des cristaux [FRUB1, MOHA1].

La seconde hypothèse est que cet endotherme soit lié la fusion de cristaux secondaires. En effet, comme il a déjà été rapporté dans le cas d'autres polymères tels que le PEEK [MARA1] ou le PET [LIN1], un phénomène de cristallisation secondaire conduisant à la formation d'une faible quantité de cristaux de petites tailles et généralement défectueux peut avoir lieu en parallèle ou après la cristallisation principale du matériau. Afin de pouvoir conclure quant à l'origine de l'endotherme observé, différentes expériences ont été réalisées.

La première partie de l'étude, réalisée par FDSC, consiste à chauffer un échantillon de PVDF à des vitesses élevées. Ainsi, l'utilisation de vitesses de chauffe importantes devrait permettre de conclure quant à la présence ou non, d'un saut de capacité calorifique, caractéristique d'une transition vitreuse de l'amorphe contraint.

La figure III-11 présente 2 thermogrammes de chauffe réalisés à des vitesses de $500^{\circ}\text{C}/\text{s}$ et $1000^{\circ}\text{C}/\text{s}$.

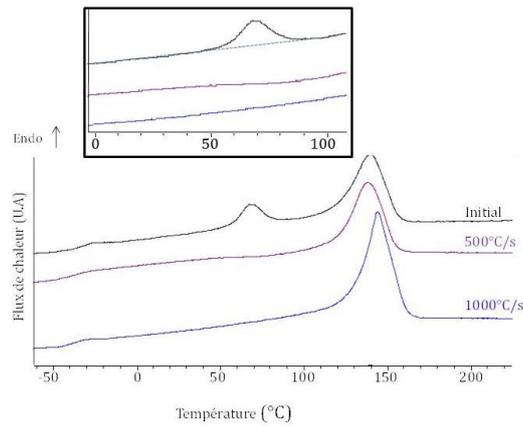


Figure III-11 : Thermogrammes DSC d'un film PVDF TC chauffé à $v = 500^{\circ}\text{C/s}$ et $v = 1000^{\circ}\text{C/s}$.

Les chauffés à 500°C/s et 1000°C/s conduisent à un thermogramme similaire avec la présence d'un saut de C_p à -30°C , marquant la transition vitreuse du PVDF. De même, l'endotherme relatif à la fusion des cristaux principaux est situé autour de 135°C . En revanche, entre 10°C et 90°C le signal ne montre pas de saut de C_p caractéristique d'une transition vitreuse de l'amorphe contraint. D'après ces résultats le pic endothermique semble donc associé à la fusion de cristaux secondaires.

Pour confirmer cela, une deuxième partie de l'étude consiste à étudier l'influence de la température de recuit sur les caractéristiques de cet endotherme. En effet, dans le cas d'un phénomène de vieillissement physique, la position du pic endothermique est indépendante de la température à laquelle le recuit a été réalisé, car cette température n'a d'influence que sur la cinétique de vieillissement. A l'inverse il a été montré que, dans le cas d'une fusion de cristaux secondaires, il existait une relation entre la position de l'endotherme et la température à laquelle le recuit est effectué. La figure III-12 montre les thermogrammes de chauffe pour des films ayant subi un refroidissement identique depuis l'état fondu, puis ayant été recuits à 25°C et 50°C pendant 6 h.

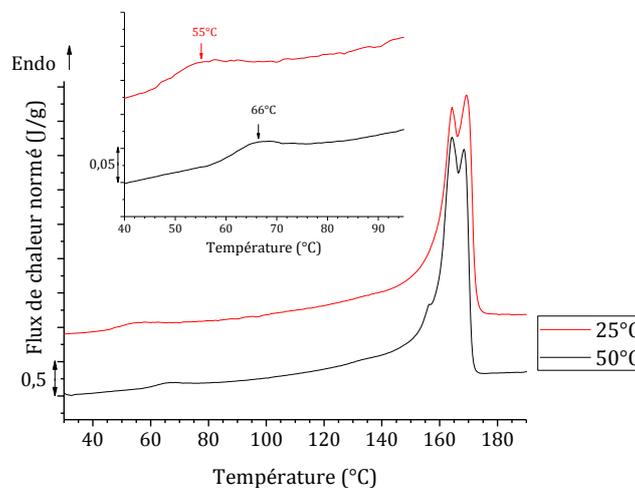


Figure III-12 : Thermogrammes DSC de chauffe de films de PVDF recuits à 25°C et 50°C pendant 6 heures ($v = 20^{\circ}\text{C/min}$).

Les thermogrammes montrent un endotherme de fusion multiple similaire pour les deux films, indiquant que les cristaux principaux ont été formés dans les mêmes conditions ou en d'autres mots que la structure cristalline initiale est la même pour les deux matériaux. Le second pic endothermique, quant à lui, montre des maxima qui diffèrent avec la température de recuit. En effet, pour le film recuit à 25°C, le maximum du pic est à 55°C, alors que le film recuit à 50°C présente un maximum à 66°C.

La température de recuit ayant une influence sur l'endotherme, celui-ci ne peut donc pas être associé à une manifestation du vieillissement physique au niveau de la transition vitreuse d'une phase amorphe contrainte. En revanche, ils confirment qu'il s'agit de la fusion de cristaux secondaires, dont la formation dépend de la température de recuit.

Afin de mieux appréhender ce phénomène dans le cas du PVDF, et en particulier afin de déterminer quand a lieu ce processus, le phénomène de cristallisation secondaire a été étudié par FDSC.

Pour cela des échantillons ont été refroidis à 1000°C/s jusqu'à une température de recuit $T_c = 75^\circ\text{C}$ et laissés à cette température durant différents temps (t_{iso}) comme l'illustre la figure III-13.a. La figure III-13.b présente les thermogrammes obtenus lors des chauffes consécutives à chacune des isothermes.

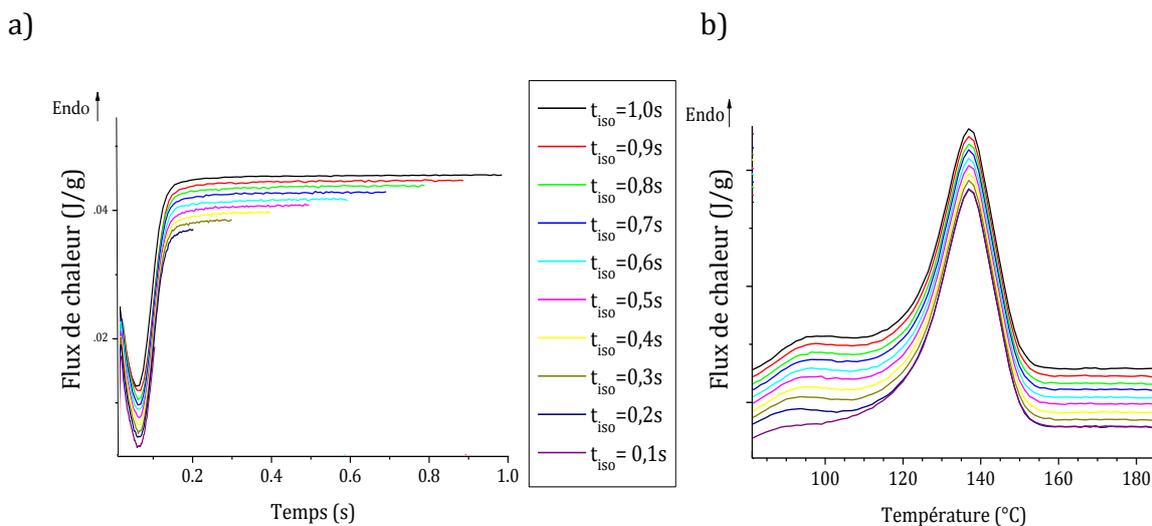


Figure III-13 Thermogrammes DSC d'un PVDF : a) Au cours d'isothermes à 75°C ; b) Chauffes consécutives à 1000°C/s.

La figure III-13.a montre clairement, pour tous les t_{iso} , d'un exotherme attribué à la cristallisation principale jusqu'à des temps de 0,15 s. Pour des temps plus longs, aucun autre évènement n'est observé sur les thermogrammes.

La figure III-13.b ne montre qu'un seul endotherme de forte amplitude, attribué à la fusion des cristaux principaux vers 135°C pour $t_{\text{iso}} = 0,1$ s. Cependant, un second endotherme de plus faible amplitude vers 90°C est observé pour des temps t_{iso} plus longs, l'amplitude de ce

dernier augmentant avec t_{iso} . Ce pic endothermique correspond à la fusion des cristaux secondaires.

Ainsi cette étude montre que la cristallisation secondaire dans le cas du PVDF a lieu après la cristallisation principale, contrairement aux cas du PET [CHIX1, LIN2] ou du PP [SUPA1]. Un corollaire est que les cristaux secondaires sont formés dans les zones amorphes localisées entre les lamelles cristallines.

De plus il est également mis en évidence que la température de fusion de ces cristaux secondaires, et donc leur structure, dépend de la température à laquelle ils ont été formés.

2) Étude cinétique de la formation des cristaux secondaires

Les résultats précédents ont montré que les cristaux secondaires n'ont pas la même cinétique de cristallisation que les cristaux principaux puisque ces derniers, contrairement aux cristaux secondaires, se forment très rapidement lors d'un refroidissement.

Afin de déterminer la cinétique de cristallisation de ces cristaux secondaires, un film TC a été analysé en DSC après différents temps de stockage à température ambiante (20°C) (figure III-14).

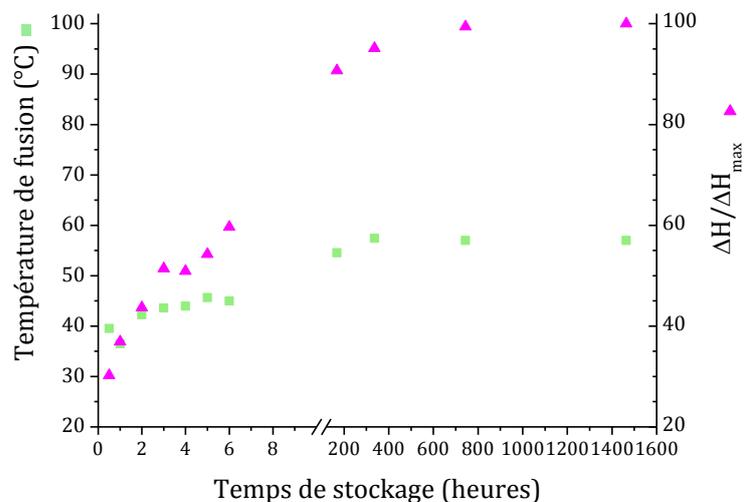


Figure III-14 : Évolution du pic de fusion des cristaux secondaires d'un film TC (température \blacksquare et aire du pic \blacktriangle) après différents temps de stockage à température ambiante.

Sur ce graphe, le pic de fusion de ces cristaux apparaît dès 0,5 heures de stockage à température ambiante. Néanmoins moins de 30% des cristaux secondaires sont formés et la température de fusion se situe aux alentours de $T_f = 25^\circ\text{C}$. À partir d'une semaine, 90% des cristaux secondaires sont formés.

En plus de l'évolution de l'aire du pic avec le temps, la température maximale du pic augmente avec le temps de stockage, jusqu'à atteindre un maximum de 57°C après un mois. Elle n'évoluera plus ensuite. Cette augmentation importante de la température de fusion de

ces cristaux peut être attribuée à une augmentation de leur taille au cours du recuit. Enfin il est à noter que, d'après l'enthalpie mesurée, ces cristaux secondaires correspondent à environ 1% de la cristallinité totale du matériau.

Pour également comprendre l'influence de la température de stockage sur ces cristaux, un film a été recuit à 70°C et 100°C dans une étuve à différents temps de recuit.

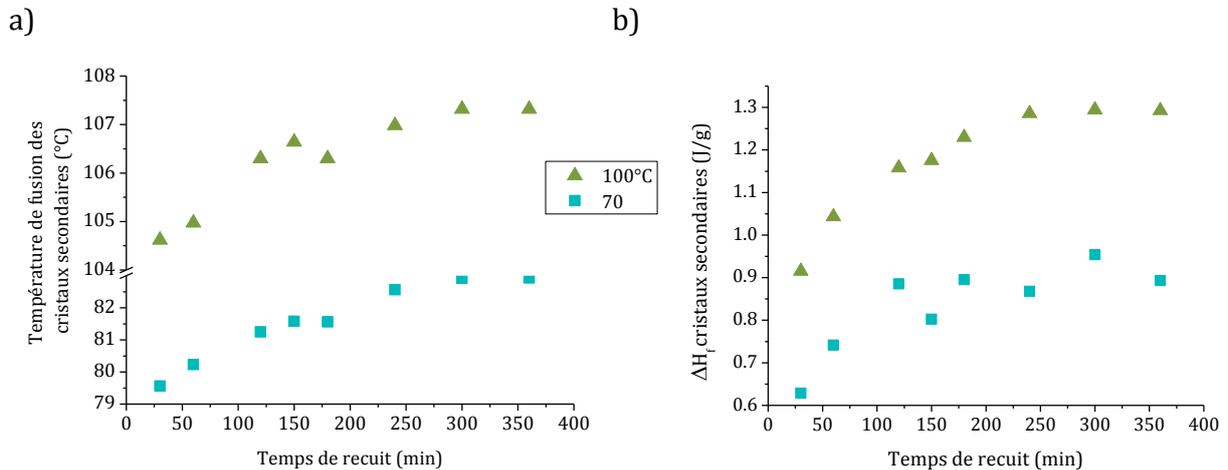


Figure III-15 : Évolution de la température de fusion des cristaux secondaires et du flux de chaleur en fonction des températures de stockage ($T = 70^\circ\text{C}$ et 100°C) et du temps de recuit.

La figure III-15 montre l'évolution du pic de fusion des cristaux secondaires (a) et de son aire (b) en fonction du temps de recuit pour des températures de recuit de 70°C et 100°C. La cinétique de cristallisation est plus rapide pour un film recuit qu'un film stocké à température ambiante. En effet, au bout d'une heure le pic de fusion est apparent et évoluera encore durant quelques heures contre quelques jours pour un stockage à température ambiante (figure III-14). Ces résultats sont en accord avec l'étude menée par Neidhöfer et al., qui ont démontré l'apparition de l'endotherme via DSC pour des recuits des phases α et β [NEID1].

On peut conclure que les cristaux secondaires ont une cinétique qui leur est propre et qui est indépendante de celle des cristaux principaux. En effet, les cristaux secondaires sont créés après les cristaux principaux. Cependant la cinétique et la morphologie des cristaux formés sont dépendantes de la température et du temps de recuit ou de stockage.

III.4) Relaxations structurales du PVDF

1) Mise en évidence de la relaxation cristalline

Les propriétés viscoélastiques du PVDF ont tout d'abord été caractérisées sur un film de PVDF TC (donc sans cristaux secondaires). La figure III-16 présente l'évolution de E' et E'' en fonction de la température, à une fréquence de 5 Hz, au cours d'une chauffe et d'un refroidissement.

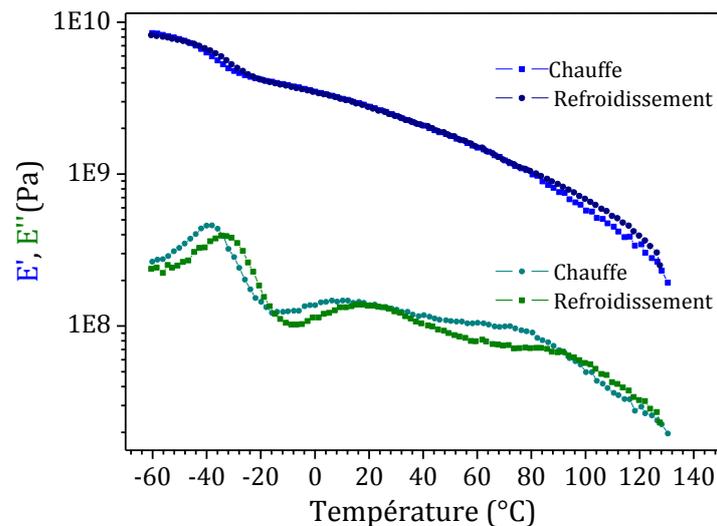


Figure III-16 : Évolution de E' et de E'' au cours de la chauffe et du refroidissement lors d'un essai DMA à $f = 5$ Hz sur un film de PVDF venant d'être élaboré.

Les résultats sur E'' montrent la présence de deux relaxations pour le PVDF. Tout d'abord la première relaxation visible aux alentours de -40°C est caractérisée par un pic de E'' et une chute prononcée du module de conservation E' . Cette relaxation est attribuée à la relaxation principale α du PVDF, associée à la manifestation viscoélastique de la transition vitreuse [McCR1].

Une seconde relaxation est observée à plus haute température avec un maximum pour E'' aux alentours de 20°C . Il est à noter que cette relaxation ne s'accompagne pas d'une chute brutale de E' . Enfin, une diminution prononcée de E' et E'' apparaît à partir de 100°C et correspond au début de la fusion des cristaux principaux.

Un état de l'art des travaux portant sur les relaxations structurales du PVDF montre que l'origine du phénomène observé à 20°C n'est pas parfaitement établie. En effet, plusieurs hypothèses ont été proposées.

En particulier les deux principales sont :

- Une seconde transition vitreuse associée à l'activation des mobilités moléculaires de la phase amorphe contrainte, i.e. de la phase amorphe située au voisinage des lamelles cristallines [CAST1, ELK01].

- Une relaxation cristalline, associée à l'activation de mobilités moléculaires dans le cristal [MANO1].

Dans l'hypothèse où cette relaxation serait due à une transition vitreuse de l'amorphe contraint, cette dernière devrait présenter un comportement non-arrhénien de type Vogel-Tamman-Fulcher (VTF). A l'inverse, dans l'hypothèse d'une relaxation cristalline, le comportement observé devrait être de type arrhénien. Pour définir la nature de cette relaxation, une étude a été réalisée par spectroscopie diélectrique dynamique. L'évolution de ε'' en fonction de la fréquence et de la température est reportée figure III-17.

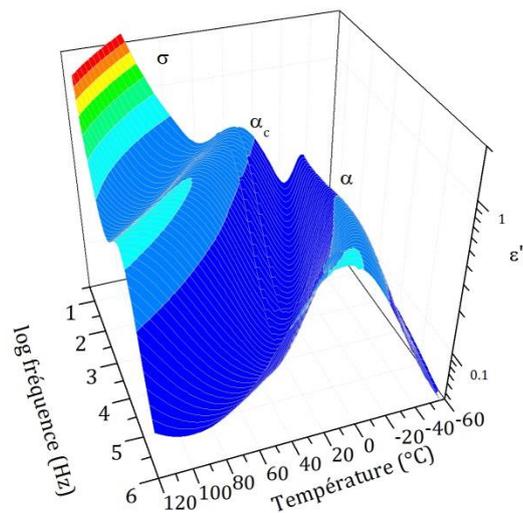


Figure III-17 : Cartographie 3D des relaxations diélectriques d'un film de PVDF TC.

Outre la contribution observée à haute température et basse fréquence de la conductivité électrique (σ), les résultats de la figure III-17 montrent la présence de 2 relaxations pour le PVDF. La première est observée à basse température. La comparaison avec les résultats précédemment obtenus par DMA (figure III-16) permet d'identifier cette relaxation comme étant la relaxation α , ici manifestation diélectrique de la transition vitreuse.

La seconde relaxation est observée aux plus hautes températures, entre la relaxation α et la contribution de la conductivité électrique.

Pour définir l'origine des relaxations les pics de relaxation ont été modélisés par une fonction de type Havriliak-Negami pour chacune des températures de l'essai. Cette fonction permet d'évaluer les temps de relaxation τ_{HN} associés. L'évolution de τ_{HN} est reportée en fonction de l'inverse de la température sur la figure III-18.

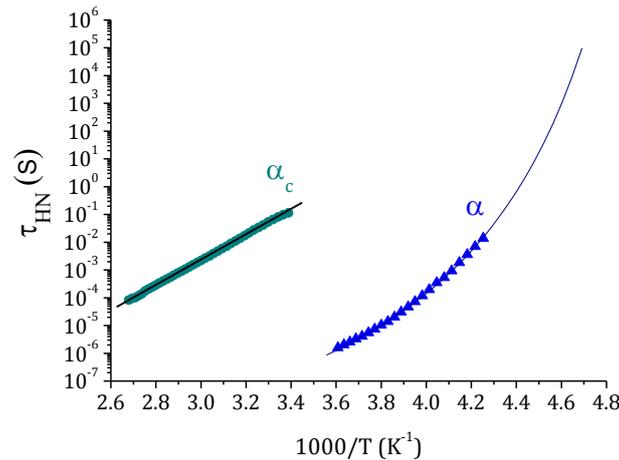


Figure III-18 : Évolution des temps de relaxation τ_{HN} du PVDF.

La relaxation à plus basse température, notée α présente un comportement non linéaire. Les temps de relaxation caractéristiques obéissent à une loi de type Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) en accord avec son attribution à une relaxation principale.

$$\tau_{HN} = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right)$$

où τ_0 est un facteur pré-exponentiel et B et T_0 sont des constantes.

Les paramètres obtenus sont $\tau_0 = 2,9 \cdot 10^{-5}$ s, $B = 1045,9$ K et $T_0 = 184,3$ K, de l'ordre de grandeur de ceux obtenus par L. Ibos [IBOS1].

La deuxième relaxation présente un comportement de type Arrhénien en accord avec l'identification de cette relaxation comme étant une relaxation cristalline notée α_c .

L'énergie d'activation apparente E_a est alors calculée par :

$$\tau_{HN} = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)$$

où τ_0 est un facteur pré-exponentiel et R est la constante des gaz parfaits.

L'énergie d'activation apparente est d'environ 90 kJ/mol. On retrouve cette valeur associée à la relaxation α_c dans la littérature [HEDV1, REKI1]. D'un point de vue structural, cette relaxation correspond à l'activation de mobilités moléculaires au sein du cristal. Cette relaxation cristalline est déjà connue dans d'autres polymères tels que le polyéthylène [BOYD1, HEDV1, WARD1]. Plus précisément, dans le cas du PE, il a été proposé que ces mobilités moléculaires dans le cristal proviennent de la propagation de défauts initiés à l'interface entre l'amorphe et le cristal et provoquant des mouvements moléculaires dans la région cristalline [HU1, WARD1].

2) Influence des cristaux secondaires sur le comportement viscoélastique

Pour comprendre l'influence des cristaux secondaires sur le comportement viscoélastique du PVDF, une étude par DMA a été réalisée en comparant un film TC, un film $CS_{T_{amb}}$ stocké pendant 1 mois et un film recuit 5 h à 100°C (CS_{100}). La figure III-19 montre les résultats obtenus pour une fréquence de 5 Hz.

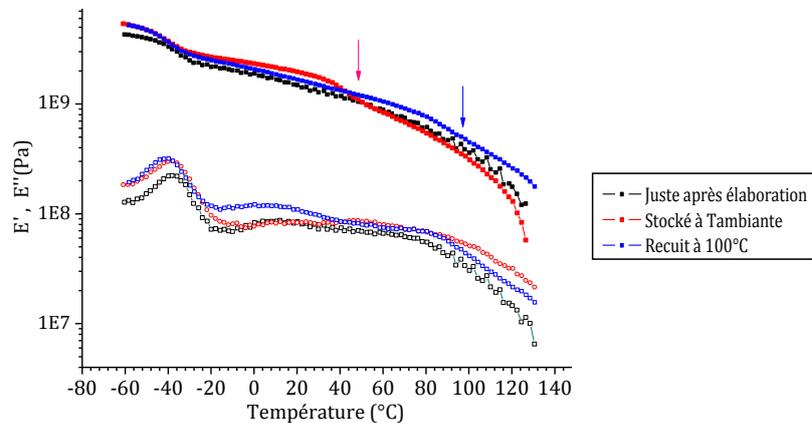


Figure III-19 : Évolution de E' et de E'' en fonction de la température lors de la chauffe des films TC, $CS_{T_{amb}}$ et CS_{100} pour $f = 5$ Hz.

Les films présentent une première chute de E' identique, caractérisée par le pic de E'' à environ -40°C . Le phénomène est associé à la relaxation principale.

La différence majeure entre ces 3 films concerne une chute du module E' aux alentours de 50°C pour le film $CS_{T_{amb}}$ et autour de 100°C pour le film CS_{100} . Ces températures, comparées aux résultats d'analyses DSC, correspondent aux températures de fusion des cristaux secondaires pour chacun des films (figure III-14 et III-15.a). La chute de module observée pour les films $CS_{T_{amb}}$ et CS_{100} peut donc être attribuée à la fusion des cristaux secondaires au sein du matériau. À noter que la fusion de ces cristaux secondaires, même si leur quantité est de l'ordre de 1%, entraîne une chute prononcée de E' . Ces derniers participent donc au renforcement de la rigidité du matériau à l'état caoutchoutique et peuvent ainsi être assimilés à des nœuds physiques de réticulation. Cette affirmation confirme alors le corollaire précédemment établi dans l'étude thermique qui atteste que les cristaux secondaires sont présents au sein de la phase amorphe.

Conclusions du chapitre III

- ⇒ Le PVDF cristallise sous phase α depuis l'état fondu à des vitesses de refroidissement conventionnelles. Des vitesses de cristallisation importantes induisent un phénomène de fusion-recristallisation lors de la chauffe, responsable du double pic endothermique observé sur les thermogrammes.
- ⇒ Lors d'un refroidissement très rapide ($> 500^\circ\text{C/s}$), une nouvelle phase cristalline semble apparaître.
- ⇒ Dès lors que le PVDF est stocké ou recuit, des cristaux secondaires sont créés. Ces cristaux se forment indépendamment des cristaux principaux et ont une température de fusion dépendante du temps et de la température de stockage.
- ⇒ Ces cristaux secondaires sont perçus comme des nœuds physiques de réticulation et contribuent à augmenter la rigidité du PVDF.
- ⇒ La relaxation cristalline a clairement été identifiée dans la gamme de températures intermédiaires entre la transition vitreuse et la fusion du PVDF. Elle est due à la propagation de défauts dans le cristal. Ceux-ci ayant été amorcés à l'interface cristal-amorphe.

Références du chapitre III

- [AMED1] : Ameduri, B. (2009)
From Vinylidene Fluoride (VDF) to the Applications of VDF-Containing Polymers and Copolymers: Recent Developments and Future Trends.
Chemical Reviews, American, Chemical Society, 109, 6632-6686.
- [BLUN1] : Blundell, D. J. (1987).
On the interpretation of multiple melting peaks in poly(ether ether ketone).
Polymer, 28, 2248-2251.
- [BOYD1] : Boyd, R. H. (1985).
Relaxation processes in crystalline polymers : Molecular interpretation-a review.
Polymer, 26, 1123-1133.
- [CAST1] : Castagnet, S., & Deburck, Y. (2007).
Relative influence of microstructure and macroscopic triaxiality on cavitation damage in a semi-crystalline polymer.
Materials Science and Engineering: A, 448, 56-66.
- [CHIX1] : Chixing, Z., & Clough, S. B. (1988).
Multiple Melting Endotherms of Poly(Ethy1ene Terephthalate).
Polymer Engineering & Science, 28, 65-68.
- [ELKO1] : Elkoun,S., G'Sell, C., Cangemi, L., & Meimon, Y. (2002).
Characterization of volume strain of poly(vinylidene fluoride) under creep test.
Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 40, 1754-1759.
- [FRUB1] : Frübing, P., Wang, F., & Wegener, M. (2012).
Relaxation processes and structural transitions in stretched films of polyvinylidene fluoride and its copolymer with hexafluoropropylene.
Applied Physics A : Materials Science and Processing, 107, 603-611.
- [GRAD1] : Gradys, a., Sajkiewicz, P., Adamovsky, S., Minakov, a., & Schick, C. (2007).
Crystallization of poly(vinylidene fluoride) during ultra-fast cooling.
Thermochimica Acta, 461, 153-157.

- [HEDV1] : Hedvig, P. (1977).
Dielectric Spectroscopy of Polymers
Adam Hilger LTD Bristol., 229.
- [HOUG1] : Hougham, G., Cassidy, P. E., Johns, K., & Davidson. (2002).
Fluoropolymers 2 : properties (Topics in Applied chemistry).
New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow: Kluwer Academic
Publishers.
- [IBOS1] : Ibos, L. (2000).
*Contribution à l'étude de la pyroélectricité dans les polymères
ferroélectriques pour capteurs intégrés.*
Thèse de doctorat, Université de Toulouse.
- [LIN1] : Lin, C. C. (1983).
The Rate of Crystallization of Poly (Ethylene Terephthalate) by
Differential scanning Calorimetry.
Polymer Engineering & Science, 23, 113–116.
- [LIN2] : Lin, S., & Koenig, J. L. (1984).
The transitions and melting behavior of thermally crystallized
poly(ethylene terephthalate) and their correlations with FTIR and
density measurements.
Journal of Polymer Science : Polymer Symposium, 71, 121–135.
- [MANO1] : Mano, J. F., Sencadas, V., Costa, a. M., & Lanceros-Méndez, S. (2004).
Dynamic mechanical analysis and creep behaviour of β -PVDF films.
Materials Science and Engineering A, 370, 336–340.
- [MARA1] : Marand, H., & Prasad, A. (1992).
On the Observation of a New Morphology in Poly(arylene ether ether
ketone).
Macromolecules, 25, 1731–1736.
- [MARE1] : Marega, C., & Marigo, a. (2003).
Influence of annealing and chain defects on the melting behaviour of
poly(vinylidene fluoride).
European Polymer Journal, 39, 1713–1720.
- [McCR1] : McCrum, N. G., Read, B. E., & Williams, G. (1991).
Anelastic and dielectric effects in polymeric solid.
(D. P. Inc., Ed.) (New edition, p. 632 pages).

- [MOHA1] : Mohajir, B. El, & Heymans, N. (2001).
Changes in structural and mechanical behaviour of PVDF with processing and thermomechanical treatments : Change in structure.
Polymer, 42, 5661–5667.
- [NEID1] : Neidhöfer, M., Beaume, F., Ibos, L., Lacabanne, C., & Bernès, A. (2004).
Structural evolution of PVDF during storage or annealing.
Polymer, 45, 1679–1688.
- [OKA1] : Oka, Y., & Koizumi, N. (1985).
Formation of Unoriented Form I Poly(vinylidene fluoride) by High-Rate Quenching and its Electrical Properties.
Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., 63, 192–206.
- [PASS1] : Passingham, C., Hendra, P. J., Cudby, M. E. a., Zichy, V., & Weller, M. (1990).
The re-evaluation of multiple peaks in the DSC melting endotherm of isotactic polypropylene.
European Polymer Journal, 26, 631–638.
- [QIU1] : Qiu, J., Xu, D., Zhao, J., Niu, Y., & Wang. (2008).
New Insights into the Multiple Melting Behaviors of the Semicrystalline Ethylene-Hexene Copolymer: Origins of Quintuple Melting Peaks.
Journal of Applied Polymer Science, Part B, 46, 2100–2115.
- [REKI1] : Rekić, H., Ghallabi, Z., Royaud, I., Arous, M., Seytre, G., Boiteux, G., & Kallel, A. (2013).
Dielectric relaxation behaviour in semi-crystalline polyvinylidene fluoride (PVDF)/TiO₂ nanocomposites.
Composites Part B: Engineering, 45, 1199–1206.
- [HU1] : Hu, W.-G., & Schmidt-Rohr, K. (1999).
Polymer Ultradrawability: The Crucial Role of alpha Relaxation Chain Mobility in the Crystallites.
Acta Polymerica, 50, 271–285.
- [SUPA1] : Supaphol, P. (2001).
Crystallization and Melting Behavior in Syndiotactic Polypropylene : Origin of Multiple Melting Phenomenon.
Journal of Applied Polymer Science, 82, 1083–109.
- [WALL1] : Wallner, G. M., Major, Z., Maier, G. A., & Lang, R. W. (2008).
Fracture analysis of annealed PVDF films.
Polymer Testing, 27, 392–402.

[WARD1] : Ward, I.M. Hadley, D. W. (1993).
An introduction to the mechanical properties of solids polymers
(2nd Edition). John Wiley & Sons, Inc.

Chapitre IV : Évolution structurale du PVDF induite par étirage

IV.1) Étude du comportement mécanique du PVDF	
1) Influence de la température.....	101
2) Influence des cristaux secondaires	102
IV-2) Mise en évidence de l'évolution structurale induite par étirage	
1) Analyse structurale <i>ex-situ</i> d'éprouvettes TC étirées	103
2) Analyse structurale <i>ex-situ</i> d'éprouvettes CS _{Tamb}	105
3) Étude structurale <i>in-situ</i> sous étirage	106
IV-3) Détermination des mécanismes de plasticité du PVDF	
1) Suivi des mécanismes <i>in-situ</i> à T _d = 90°C.....	111
2) Suivi des mécanismes <i>in-situ</i> à T _d = 40°C.....	115
3) Relation entre les mécanismes de plasticité et la relaxation cristalline	118
IV-4) Représentation de l'évolution structurale induite par déformation uniaxiale du PVDF	120
Conclusions du chapitre IV	125
Références du chapitre IV	126

Pour présenter des propriétés piézoélectriques optimales, le PVDF doit présenter la phase cristalline β . Celle-ci étant couramment obtenue par étirage de la phase α , le comportement mécanique du PVDF a été étudié sous traction uniaxiale.

IV.1) Étude du comportement mécanique du PVDF

1) Influence de la température

Afin d'évaluer la réponse mécanique du PVDF et dans le but de s'affranchir d'une possible influence des cristaux secondaires, le comportement du film TC (venant d'être élaboré par thermo-compressage) a d'abord été analysé sous étirage dans la gamme de températures $25^\circ\text{C} < T_d < 110^\circ\text{C}$. Pour rappel la transition vitreuse du PVDF se situant à -45°C , pour toute la gamme de température d'étirage la phase amorphe du PVDF est à l'état caoutchoutique.

Les courbes contrainte-déformation nominales du PVDF sont présentées figure IV-1 pour une vitesse de déformation initiale $\dot{\epsilon} = 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

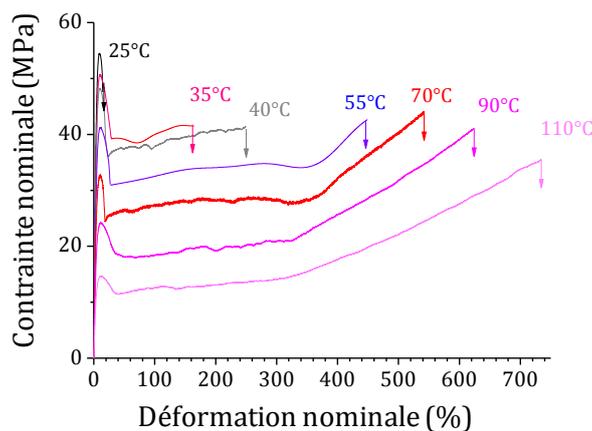


Figure IV-1 : Courbes contrainte-déformation nominales à différentes températures d'étirage.
 $\dot{\epsilon} = 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Le PVDF présente un comportement fragile à température ambiante. En effet, dès lors que la striction s'amorce l'éprouvette casse. Cependant, dès 35°C le matériau présente un comportement ductile et se déforme par amorçage et propagation d'une striction.

À partir de 55°C , le PVDF présente également un stade de durcissement débutant à une déformation nominale de 350%, c'est à dire après que la striction se soit propagée le long de l'éprouvette. Pour des températures plus élevées le comportement mécanique évolue peu. Le PVDF présente un comportement ductile avec une striction qui se propage puis un stade de durcissement débutant vers $\epsilon = 350\%$ quelle que soit $T_d > 55^\circ\text{C}$. De plus, les courbes indiquent que l'augmentation de la température d'étirage entraîne une diminution de la chute de contrainte lors de l'amorçage de la striction. D'un point de vue macroscopique cela

se traduit par le fait que plus le PVDF est étiré à haute température, plus la striction est diffuse.

Enfin il apparaît que l'allongement à rupture du PVDF augmente graduellement avec la température d'étirage jusqu'à atteindre 700% à $T_d = 110^\circ\text{C}$.

2) Influence des cristaux secondaires

Il a été montré précédemment que lors du stockage ou d'un recuit, des cristaux secondaires se forment dans la phase amorphe et qu'ils jouent un rôle important sur le comportement viscoélastique du PVDF. Afin d'évaluer leur influence sur le comportement mécanique, une comparaison a été effectuée entre un film TC et un film $CS_{T_{amb}}$ (comportant des cristaux secondaires formés à température ambiante pendant 1 mois).

La figure IV-2 présente les courbes contrainte-déformation des films étirés de 25°C à 55°C . L'analyse thermique ayant montré que la température de fusion des cristaux secondaires formés au cours d'un stockage de 1 mois à température ambiante se situe autour de 55°C , la comparaison des comportements mécaniques n'a pas d'intérêt pour des températures d'étirage supérieures.

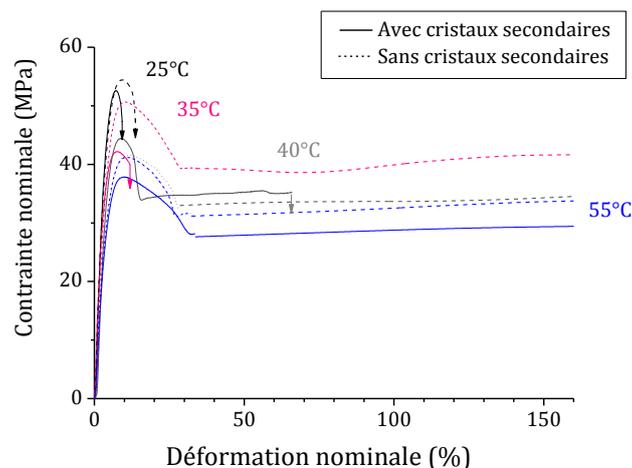


Figure IV-2 : Courbes contrainte-déformation nominales à différentes températures d'étirage pour un film $CS_{T_{amb}}$ avec (-) et TC sans (...) cristaux secondaires.

$$\dot{\epsilon} = 10^{-2} \text{ s}^{-1}.$$

A $T_d = 25^\circ\text{C}$ et 35°C , les films $CS_{T_{amb}}$ présentent un comportement fragile. Pour une température d'étirage de 40°C , la striction se propage mais la rupture du film a lieu pour des déformations nominales inférieures à celles du film TC. En revanche, à partir de 55°C , les films ont un comportement mécanique similaire.

Ainsi, il semble que la présence de cristaux secondaires fragilise les films de PVDF. Cette fragilisation peut s'expliquer par le fait que les cristaux secondaires, assimilés à des nœuds physiques localisés au sein de la phase amorphe bloquent, ou au moins perturbent, les changements structuraux tels que le dépliement des chaînes, lors de la déformation.

IV.2) Mise en évidence de l'évolution structurale induite par étirage

Afin de définir la structure induite lors de l'étirage des films de PVDF, les éprouvettes (TC et $CS_{T_{amb}}$) précédemment étirées ont été analysées *ex-situ* par spectroscopie IRTF et par WAXS.

1) Analyse structurale *ex-situ* d'éprouvettes TC étirées

Les éprouvettes TC dont les courbes de traction étudiées sont présentées figure IV-1 ont d'abord été analysées par spectroscopie infra-rouge. Cette analyse a été réalisée dans la zone de striction de l'éprouvette, celle-ci présentant un taux de déformation locale, mesuré *ex-situ*, de 500 à 600%.

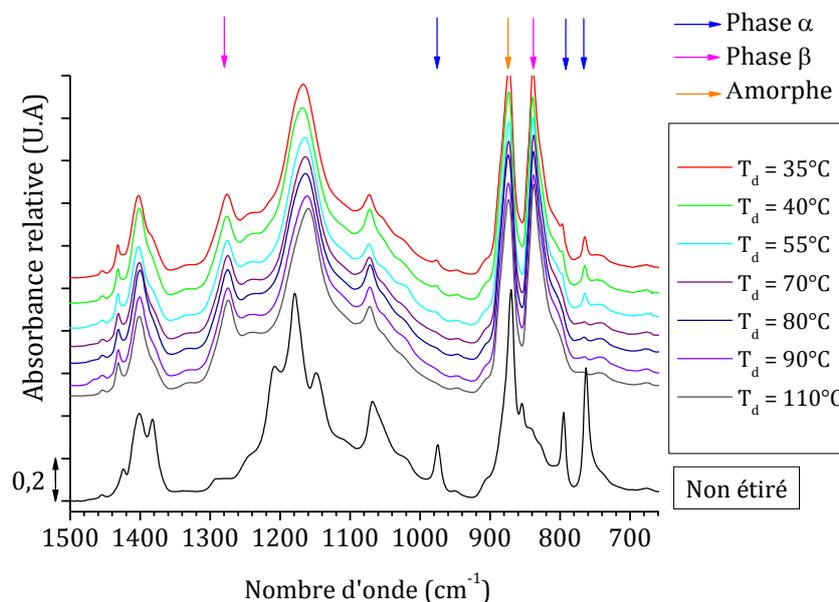


Figure IV-3 : Spectres infra-rouge d'éprouvettes TC étirées à différentes températures.

Les spectres des éprouvettes TC étirées sont comparés avec celui d'un film TC non étiré (figure IV-3). Toutes les éprouvettes étirées présentent 2 bandes majeures : une à 840cm⁻¹ et une seconde à 1279 cm⁻¹. Ces deux bandes sont caractéristiques de la phase β du PVDF [BOCC1,BORM1, IMAM1]. Néanmoins pour les températures d'étirage de 35°C jusqu'à 55°C, on observe également les bandes à 766, 795 et 976 cm⁻¹ caractéristiques de la phase α . Pour des températures d'étirage supérieures à 70°C, le PVDF est exclusivement en phase β . Ainsi il apparaît que même si une transformation de phase $\alpha \rightarrow \beta$ est induite lors de l'étirage, cette dernière n'est pas totale, le taux de transformation semblant dépendre de T_d.

Pour confirmer ces résultats, l'analyse structurale a été complétée par une analyse WAXS.

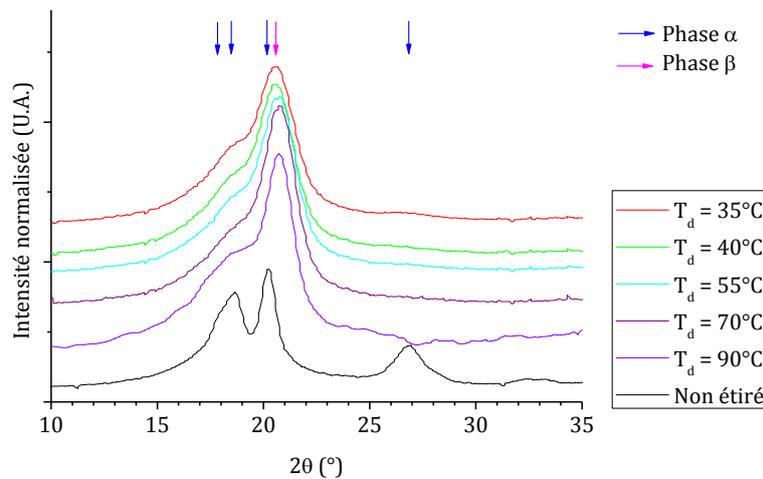


Figure IV-4 : Diffractogrammes d'un film TC non étiré et d'éprouvettes TC étirées à différentes températures.

Le diffractogramme d'un film TC non étiré représenté figure IV-4 montre que les 3 pics caractéristiques de la phase α sont présents. En revanche les diffractogrammes des films TC étirés, présentent tous un pic à $20,6^\circ$ caractéristique de la phase β , confirmant l'analyse IR. La décomposition du diffractogramme d'un film étiré à 90°C à un taux de déformation de 600% est présentée en figure IV-5.

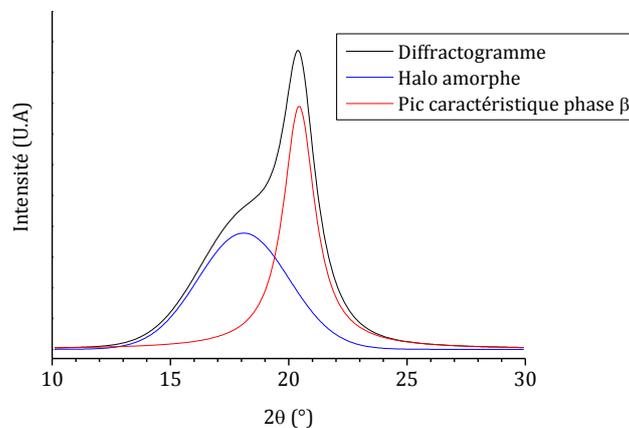


Figure IV-5 : Décomposition du diffractogramme d'une éprouvette étirée à 90°C .

Sur cette figure le halo amorphe se distingue clairement du pic caractéristique de la phase cristalline β . Il est ainsi possible d'estimer le taux de cristallinité du matériau. L'intégration de l'aire sous le halo amorphe donne le pourcentage de phase amorphe, ici à 47%, soit un taux de cristallinité en phase β de 53%. Ce taux de cristallinité est constant quelle que soit la température d'étirage et est quasiment identique à celui d'un film non étiré en phase α .

Il est intéressant de noter que l'analyse IRTF montre de la phase α résiduelle pour $T_d < 60^\circ\text{C}$, ce que l'on ne distingue pas en WAXS. Pour expliquer ce phénomène il faut prendre en considération le fait qu'il subsiste très peu de phase α , et donc que les pics caractéristiques sont trop faibles pour les discerner avec une résolution WAXS limitée. Les études *in-situ* par rayonnement synchrotron réalisées par la suite permettront de confirmer cette hypothèse.

2) Analyse structurale *ex-situ* d'éprouvettes $CS_{T_{amb}}$

Précédemment il a été mis en évidence que la présence de cristaux secondaires dans les films de PVDF avait un effet sur leur comportement mécanique. Or, comme la phase β est formée par étirage de la phase α , il convient de vérifier l'influence de ces cristaux secondaires sur la formation de la phase polaire.

Une étude comparable à celle menée précédemment a donc été réalisée sur des films $CS_{T_{amb}}$ étirés à des températures de 40°C , 45°C et 55°C .

Les analyses IRTF et WAXS de ces échantillons sont présentés sur la figure IV-6.

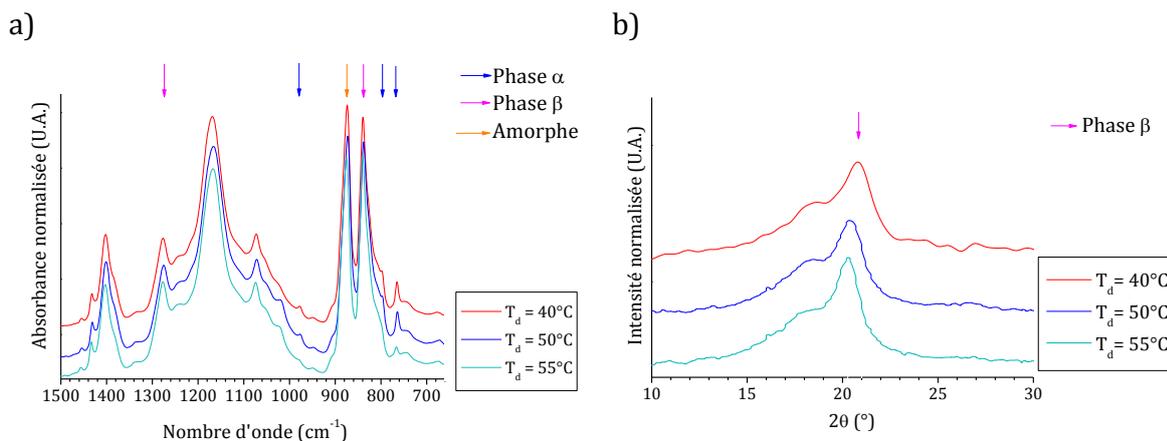


Figure IV-6 : a) Spectres IRTF ; b) Diffractogrammes d'éprouvettes de PVDF stockées à T_{amb} puis étirées à $\dot{\epsilon} = 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Comme précédemment, les résultats indiquent que l'étirage permet de former majoritairement la phase β , comme le révèle la présence des bandes IR majeures à 840 cm^{-1} et 1279 cm^{-1} de la figure IV-6.a et le pic WAXS majoritaire à 20° sur la figure IV-6.b. Pour des températures d'étirage inférieures à 55°C , le spectre IRTF montre que des bandes liées à la phase α sont toujours présentes, mais en minorité. L'analyse des spectres IRTF et des diffractogrammes RX ne montre donc pas de différence significative avec des films TC. La présence de cristaux secondaires n'a donc pas d'effet sur la formation de la phase β .

Cette conclusion n'est pas surprenante si l'on considère que les cristaux secondaires sont des nanostructures de type micellaire développées au sein de la phase amorphe et vraisemblablement détruits aux tout premiers stades de la plasticité.

Même s'il apparaît clairement que l'étirage induit la formation de la phase polaire β au sein du PVDF, le mécanisme de formation de cette phase β reste indéterminé. En particulier, deux hypothèses peuvent être proposées. D'une part, soit la phase β est induite par la déformation de la maille cristalline des cristaux de phase α initialement présents au sein du matériau, auquel cas il s'agit d'une transformation de phase cristalline à l'état solide. À contrario, il peut également être envisagé que les cristaux initiaux de phase α soient détruits durant l'étirage et que les cristaux de phase β soient créés lors de la cristallisation des chaînes étirées, auquel cas le mécanisme est plutôt de type fusion-recristallisation.

3) Étude structurale *in-situ* sous étirage

Afin de tenter de déterminer le mécanisme de formation de la phase β , l'évolution structurale du PVDF sous étirage uniaxial a été suivie *in-situ* par diffraction et diffusion des rayons X. L'étude structurale *in-situ* permet :

- de s'affranchir des effets de relaxation que l'on retrouve au cours d'essais *ex-situ* et qui peuvent interférer sur l'interprétation des diffractogrammes.
- d'avoir un échantillonnage plus important et également d'analyser toujours la même zone du matériau.

Pour illustrer les apports de l'étude *in-situ* dans le cas présent, une étude a été réalisée sur une éprouvette de PVDF étirée à 90°C puis refroidie tout en restant maintenue entre les mors de traction (film contraint), puis juste après l'ouverture des mors (film relaxé) et enfin 40 min après l'ouverture des mors (film relaxé 40 min). Les diffractogrammes obtenus sont présentés sur la figure IV-7.

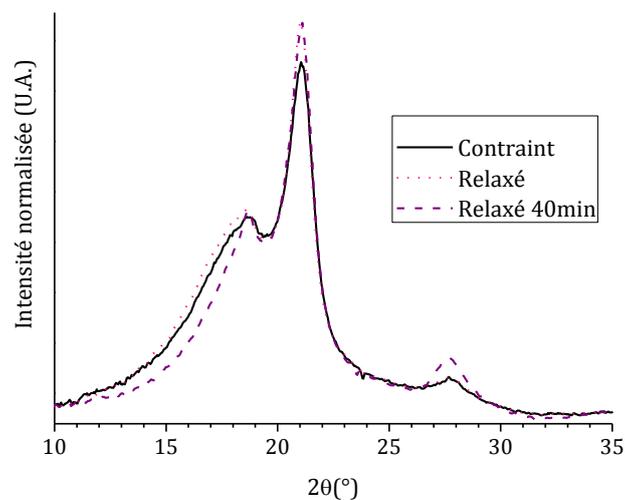


Figure IV-7: Diffractogrammes d'un film de PVDF étiré à $T_d = 90^\circ\text{C}$ et $\dot{\epsilon} = 10^{-2} \text{ s}^{-1}$: film contraint, relaxé et relaxé 40 min.

Il n'y a quasiment pas de différence entre l'éprouvette contrainte et l'éprouvette relaxée. En effet les diffractogrammes associés présentent tous deux un pic à $20,2^\circ$, caractéristique de la phase β . En revanche, après 40 min, la relaxation a un effet sur la structure puisque le halo amorphe semble s'être réduit au profit du pic situé à $2\theta = 27^\circ$ caractéristique de la phase α . Les chaînes n'étant plus contraintes, elles ont donc la capacité de s'organiser (relaxation à 90°C) pour former des cristaux sous forme α . Cette différence entre les diffractogrammes des films contraints et relaxés 40 min illustre l'intérêt de l'étude *in-situ*. De plus ces résultats soulignent le fait que les calculs du taux de phase β souvent rencontrés dans la littérature [DU1, SAJK1, VIJA1] pour des essais réalisés *ex-situ* peuvent être biaisés par l'effet de la relaxation.

Les films ont été étirés à différentes températures dans les mêmes conditions que pour l'étude précédente *ex-situ*. Par souci de clarté, seuls des cas représentatifs seront présentés ici.

a) Pour $T_d = 90^\circ\text{C}$

La première étude a été réalisée à $T_d = 90^\circ\text{C}$. Pour cette température d'étirage, les études thermiques et mécaniques précédentes ont montré d'une part, qu'il n'y a plus de cristaux secondaires dans les films à cette température, et que d'autre part, un stade de durcissement structural est observé. S'agissant de la présence de cristaux secondaires, il est à noter que la durée de l'essai de traction n'est pas suffisante pour permettre à ces cristaux de se former par recuit.

La figure IV-8 montre les clichés de diffraction obtenus lors de l'étirage d'un film à 90°C .

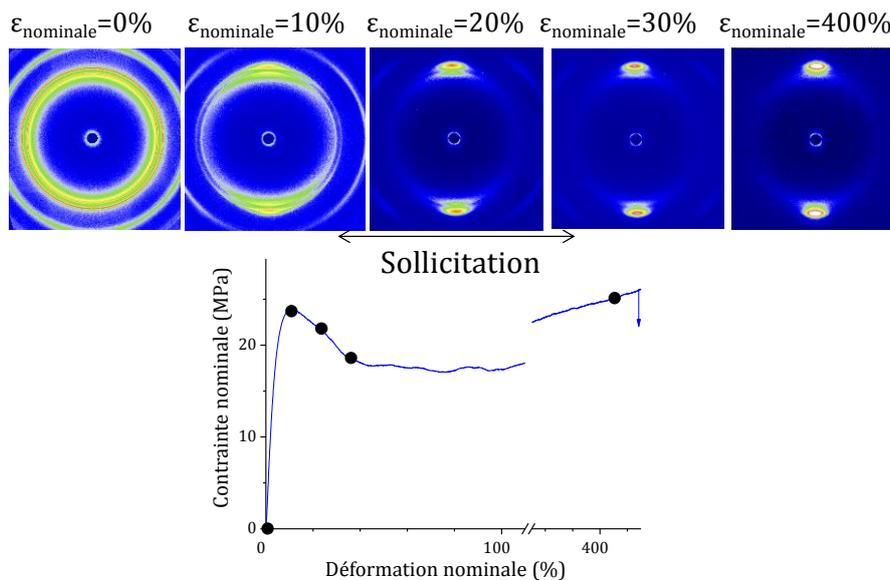


Figure IV-8 : Suivi *in situ* de la structure à $T_d = 90^\circ\text{C}$ et $\dot{\epsilon} = 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.
L'axe de sollicitation est horizontal.

Le cliché du film initial présentant des anneaux isotropes, le film présente une structure cristalline isotrope sur la face du film. Dès 10% de déformation, i.e. au niveau du seuil de plasticité, une intensification des anneaux de diffraction correspondant aux plans contenant les axes de chaînes autour de l'équateur, montre que les chaînes s'alignent le long de l'axe d'étirage. Lorsque la striction se propage, c'est-à-dire pour une déformation nominale supérieure à 20%, il ne reste plus que les spots à l'équateur montrant alors que toutes les chaînes sont orientées le long de l'axe de sollicitation, et ce jusqu'à rupture.

L'augmentation de la déformation se caractérise ensuite uniquement par un resserrement des spots de diffraction autour de l'équateur, indiquant une augmentation de l'orientation des macromolécules dans la direction d'étirage.

L'analyse des diffractogrammes correspondant à ces clichés est présentée en figure IV-9.

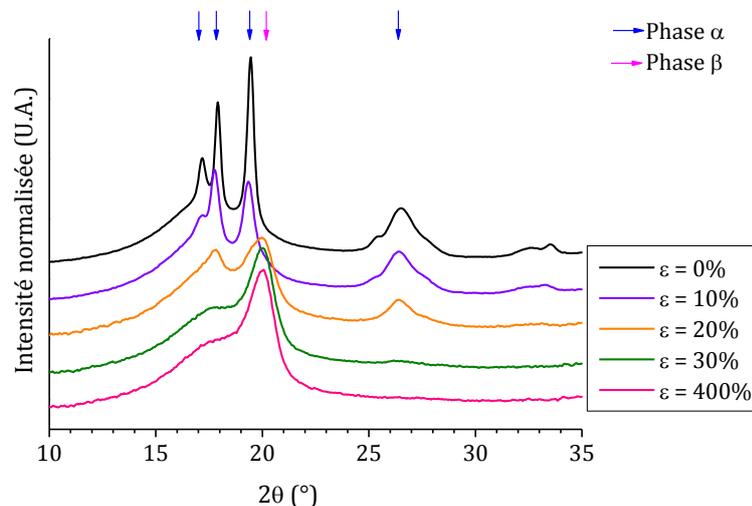


Figure IV-9 : Intégration des différents clichés d'une éprouvette étirée à $T_d = 90^\circ\text{C}$ et $\dot{\varepsilon} = 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Initialement le PVDF est sous sa forme α . Lorsque la striction s'amorce à $\varepsilon = 10\%$ tous les pics caractéristiques de la phase α voient leur intensité diminuer indiquant une diminution du taux de cristallinité ; et montrant donc une déstructuration de la phase cristalline au cours du stade viscoélastique.

Lorsque la striction est formée, i.e. pour $\varepsilon = 20\%$, un pic caractéristique de la phase β apparaît clairement à $20,2^\circ$. À ce stade, dans la zone de striction de l'éprouvette, les deux phases cristallines α et β sont présentes. Progressivement la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ s'intensifie avec l'augmentation de la déformation jusqu'à ne plus observer que la phase β avant rupture. Ces résultats montrent qu'à $T_d = 90^\circ\text{C}$ la transformation de phase $\alpha \rightarrow \beta$ a lieu principalement au passage de la striction. Néanmoins cette transformation de phase n'est totale qu'après un taux important de déformation de l'éprouvette.

b) Pour $T_d = 40^\circ\text{C}$

L'étude ci-dessous illustre les résultats pour un film TC ne présentant pas de cristaux secondaires étiré à 40°C .

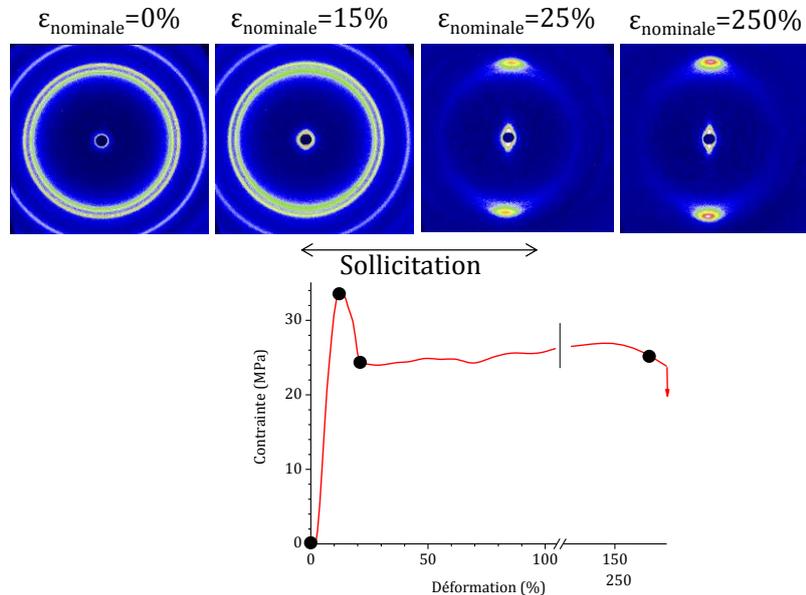


Figure IV-10 : Clichés WAXS et courbe contrainte-déformation nominales associée d'un film PVDF TC étiré à $T_d = 40^\circ\text{C}$ et $\dot{\epsilon} = 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. L'axe de sollicitation est horizontal.

La figure IV-10 montre l'évolution des clichés WAXS lors de l'étirage à 40°C . Le cliché de l'échantillon non déformé est caractéristique d'une structure cristalline isotrope. Juste avant la nucléation de la striction, pour $\epsilon = 15\%$, une intensification des anneaux de diffractions relatifs aux plans contenant les axes de chaînes est, comme pour $T_d = 90^\circ\text{C}$, observée autour de l'équateur. Cependant cette intensification est beaucoup moins marquée que dans le cas précédent indiquant que les réorganisations structurales ayant lieu sont plus limitées à cette température. À noter également l'apparition d'une diffusion centrale de forte intensité témoignant de la formation durant ce stade de cavités dirigées suivant l'axe de sollicitation.

Le passage de la striction au niveau de la zone analysée, i.e. pour $15\% < \epsilon < 25\%$, s'accompagne de la formation de spots de diffractions équatoriaux indiquant une forte orientation des chaînes macromoléculaires dans la direction d'étirage, cette orientation des chaînes étant de plus en plus prononcée avec l'augmentation de la déformation.

Les diffractogrammes associés aux clichés précédemment discutés sont présentés sur la figure IV-11.

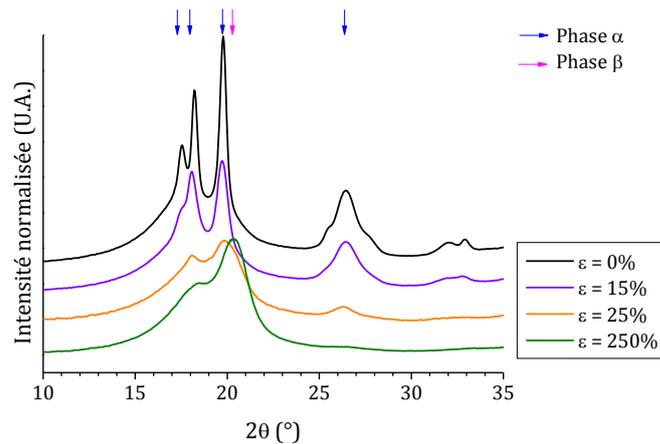


Figure IV-11 : Intégration des différents clichés d'une éprouvette étirée à $T_d = 45^\circ\text{C}$ et $\dot{\varepsilon} = 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

L'intégration des clichés indique la présence de la phase cristalline α avant étirage. Tout comme pour $T_d = 90^\circ\text{C}$, une diminution de l'intensité des pics de diffraction et donc du taux de phase α est observée avant la formation de la striction. Au passage de la striction, on note une forte diminution du taux de phase α au profit de β . Enfin ce taux de phase β augmente graduellement avec la déformation au détriment du taux de phase α , ce dernier étant quasiment nul juste avant la rupture de l'éprouvette.

Il est à noter que dans le cas d'une éprouvette étirée à 40°C , le taux de déformation local est légèrement inférieur à celui d'une éprouvette étirée à 90°C (500% pour $T_d = 40^\circ\text{C}$ contre 600% pour $T_d = 90^\circ\text{C}$). Ainsi à la fin de l'essai, avant rupture, le pic caractéristique du plan (120) de la phase α a totalement disparu pour $T_d = 90^\circ\text{C}$ mais est encore présent pour $T_d = 40^\circ\text{C}$, comme en atteste la figure IV-11.

À noter qu'il a été montré précédemment lors de l'étude *ex-situ* que la présence des cristaux secondaires, s'ils permettent la formation d'une zone de striction, ne semble pas affecter la transformation de phase $\alpha \rightarrow \beta$. Afin de s'en assurer une étude *in-situ* a tout de même été menée sur des films contenant des cristaux secondaires. Les résultats sont conformes à l'étude mécanique précédente. En effet, les cristaux secondaires limitant la déformation du PVDF, la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ est limitée et n'est pas totale.

En résumé, pour les différentes températures d'étirage, que l'éprouvette contienne ou non des cristaux secondaires, la phase β est formée en très large majorité (> 80%). Les études *in-situ* ont permis de situer le début de la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ lors de l'amorce de la striction. Il a également été montré que cette transformation de phase n'était que partielle au passage de la striction et que celle-ci se poursuivait jusqu'à être totale ou quasi-totale à la fin du stade de durcissement.

Concernant l'origine de la formation de la phase β par étirage, quelques éléments ont pu être mis en évidence. Tout d'abord l'analyse a montré une diminution du taux de phase α avant la formation de la striction. Les taux de phases cristallines initiaux α et finaux β étant

quasiment identiques, il apparaît donc qu'au moins une partie de la phase β soit créée à partir de la phase amorphe. D'autre part, juste après le passage de la striction, un taux de phase α résiduel est observé et ce dernier diminue avec l'augmentation de la déformation au profit du taux de phase β . Les chaînes macromoléculaires étant déjà fortement alignées après le passage de la striction, il paraît peu probable qu'une déstructuration des cristaux de α puisse avoir lieu par un mécanisme de type "débobinage" des macromolécules. Dans ce cas il semblerait donc plutôt que la phase β soit formée à partir des cristaux α encore présents. En particulier, les chaînes macromoléculaires dans la structure cristalline β sont en conformation étirées par rapport aux chaînes dans la structure α . Ainsi il peut être envisagé que la structure β , après le passage de la striction, soit formée par une déformation selon l'axe c de la maille cristalline α . En effet, pour 4 unités de répétition ($\text{CF}_2\text{-CH}_2$) par maille α en conformation $\text{TGT}\bar{\text{G}}$, l'axe de chaîne (c) vaut 4,96 Å. De même pour 4 unités de répétitions par maille β en conformation TTTT , l'axe de chaîne (c) vaut 5,12 Å. Ainsi en étirant d'environ 3% la maille cristalline α , les chaînes peuvent présenter la conformation TTTT de la maille β .

Afin d'obtenir des éléments complémentaires à l'analyse WAXS, une étude par diffusion des rayons X a été menée afin de caractériser l'évolution structurale induite par déformation à l'échelle nanométrique. En effet, un intérêt particulier a été porté à la détermination des mécanismes élémentaires de plasticité mis en jeu lors de la déformation du PVDF.

IV.3) Détermination des mécanismes de plasticité du PVDF

L'étude des mécanismes de plasticité a été réalisée *in-situ* par SAXS sous traction uniaxiale avec le même protocole que celui établi précédemment, et pour des températures d'étirage comprises entre 40°C et 110°C à $\dot{\epsilon} = 0,01 \text{ s}^{-1}$.

1) Suivi des mécanismes *in-situ* à $T_d = 90^\circ\text{C}$

La première partie de l'étude se réfère à une éprouvette étirée à 90°C. Les clichés SAXS caractéristiques obtenus durant la déformation sont présentés sur la figure IV-12.

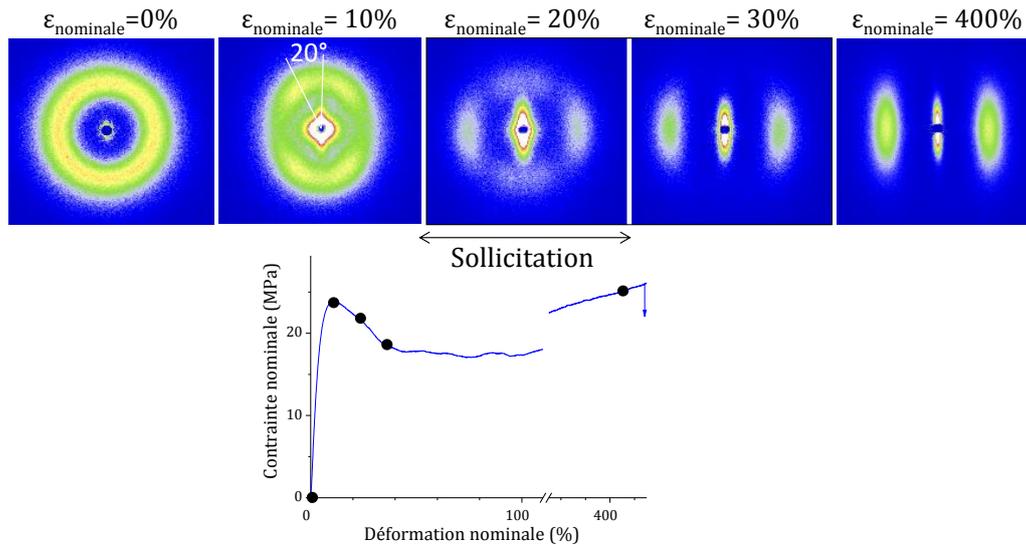


Figure IV-12 : Analyse SAXS in-situ et courbe contrainte-déformation nominales associée pour $T_d = 90^\circ\text{C}$ et $\dot{\epsilon} = 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. L'axe de sollicitation est horizontal.

Initialement, le PVDF présente un anneau isotrope caractéristique de la présence d'un empilement périodique de couches amorphes et cristallines réparties de manière isotrope au sein du film. Juste avant l'amorçage de la striction, pour $\epsilon = 20\%$, on note une ovalisation de l'anneau de diffusion précédemment observé ainsi que la présence de 4 intensifications, indiquant que l'organisation des cristallites a changé et notamment que les lamelles cristallines ont pivoté d'un angle de 20° par rapport à l'équateur.

La forme ovale de l'anneau de diffusion indique, quant à elle, que la longue période n'est pas identique dans tout le matériau. Au niveau des pôles on observe un déplacement du signal diffusé vers les plus petits q , alors qu'au niveau de l'équateur le comportement inverse est observé, à savoir un déplacement du signal diffusé vers les plus grands q . Ceci indique, comme il a déjà été rapporté dans la littérature, que les lamelles cristallines perpendiculaires à l'axe de sollicitation subissent une déformation de traction alors que les lamelles cristallines parallèles à l'axe de sollicitation subissent elles plutôt une compression. De plus, au centre de ce cliché, une tache ovale de très forte intensité est présente. Ce type de cliché est souvent rencontré dans les polymères semi-cristallins au début de la déformation plastique, et est associé à l'apparition de cavités créées entre les lamelles [BUTL1, PAWL1, PAWL2].

Le cliché SAXS pris lors du passage de la striction, à $\epsilon = 20\%$ montre que les 4 spots précédents sont toujours apparents mais ont continué de pivoter vers l'équateur. Ceci indique que les lamelles continuent à s'orienter. Sur ce même cliché 2 taches ovales sont apparues aux pôles dans la direction de sollicitation. Ces taches témoignent de la présence d'un arrangement périodique des cristaux le long de l'axe de sollicitation. Enfin, on note également une évolution de la forme de la tache de diffusion centrale, cette dernière devenant verticale, indique la formation de cavités dirigées suivant la direction d'étirage.

Après le passage de la striction, à $\epsilon = 30\%$, la figure de diffusion est caractéristique d'une structure fibrillaire organisée. En effet au centre on observe une tache ovale dans la

direction de sollicitation caractéristique des fibrilles, et deux spots à l'équateur montrant une organisation des cristallites dans la direction de sollicitation.

Enfin, avec l'augmentation de la déformation, il n'y a plus d'évolution significative de la structure du matériau à l'échelle nanométrique.

L'intégration des images et l'application de la correction de Lorentz $Iq^2 = f(q)$ permet de calculer la longue période L_p . L'évolution de L_p en fonction de la déformation pour les lamelles polaires, i.e. leur signal SAXS au niveau de l'équateur, et pour les lamelles équatoriales, i.e. leur signal SAXS est au niveau des pôles, est présentée sur la figure IV-13.

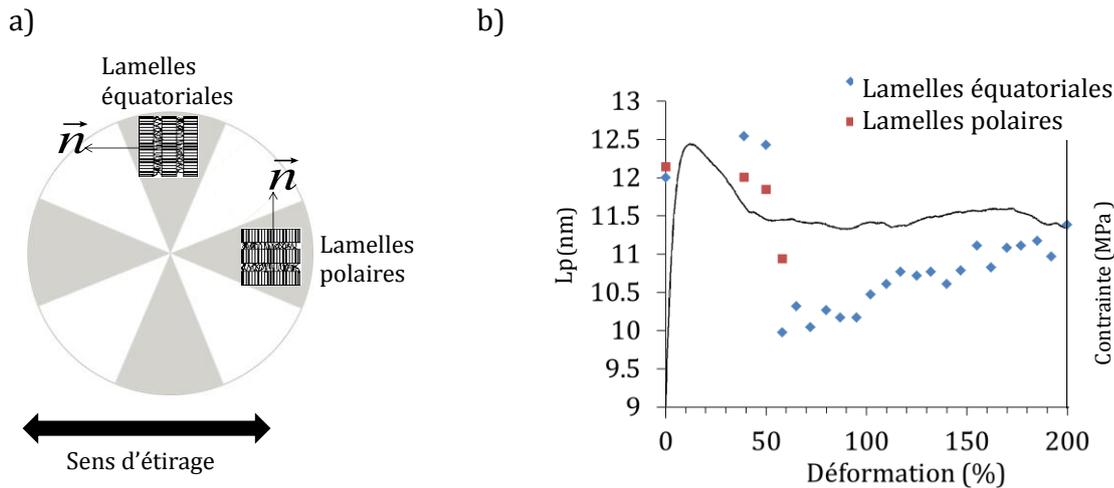


Figure IV-13 : a) Schématisation des lamelles polaires et équatoriales.

b) Évolution de L_p en fonction de la déformation pour un PVDF étiré à $T_d = 90^\circ\text{C}$ et $\dot{\epsilon} = 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Il apparaît tout d'abord, comme précédemment observé sur les clichés, que jusqu'à la formation de la striction, la longue période au niveau de l'équateur, c'est-à-dire des lamelles polaires, diminue alors que celle au niveau des pôles, c'est-à-dire pour les lamelles équatoriales, augmente. Ce comportement s'explique par un allongement de la phase amorphe interlamellaire pour les lamelles équatoriales, et d'une compression de celle-ci entre les lamelles polaires.

Au passage de la striction une forte diminution de la longue période est observée, signe d'un réarrangement structural prononcé. Enfin, après le passage de la striction et avec l'augmentation de la déformation, L_p des lamelles équatoriales augmente graduellement. Cette augmentation peut s'expliquer par le fait que les macromolécules des couches amorphes, situées entre les blocs cristallins, s'étirent provoquant ainsi une augmentation de L_p . En revanche, la longue période au niveau des lamelles polaires est inexistante ; cela est dû à l'orientation de toutes lamelles dans le sens d'étirage. Il n'y a plus de lamelles polaires, comme indiqué sur le schéma d'une structure fibrillaire (figure IV-14).

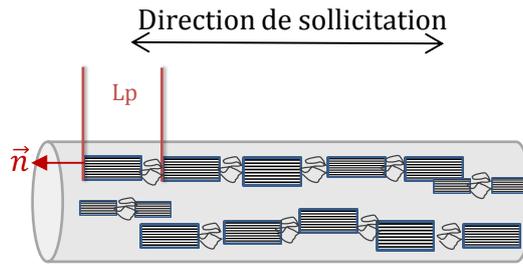


Figure IV-14: Représentation de la structure fibrillaire ordonnée.

Le même type de comportement a été observé pour des températures d'étirages comprises entre 70°C et 110°C, à une vitesse de $\dot{\epsilon} = 0,01 \text{ s}^{-1}$.

Pour compléter cette étude, l'évolution de la morphologie du matériau a été caractérisée *ex-situ* par imagerie MEB. Les images présentées sur la figure IV-15 ont été prises sur différentes zones d'une éprouvette déformée et montrent donc la morphologie du matériau à différents taux de déformation :

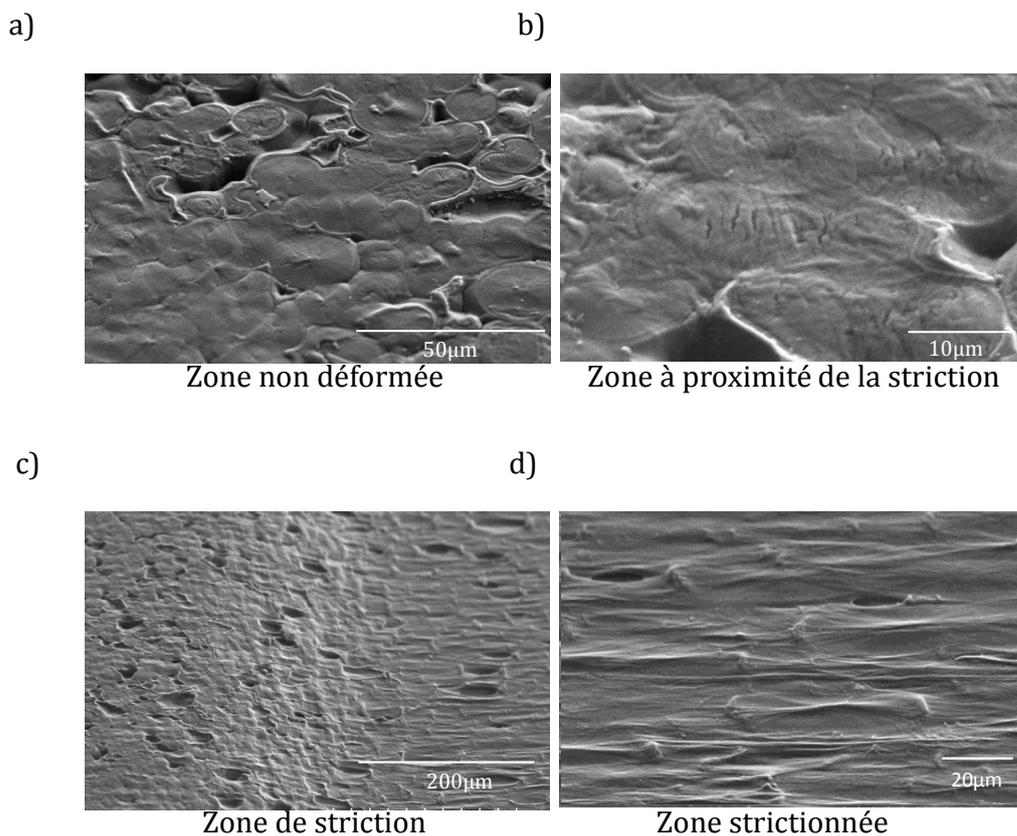


Figure IV-15 : Micrographies prises sur différentes zones d'une éprouvette étirée à 90°C et $\dot{\epsilon} = 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. L'axe de sollicitation est horizontal.

Dans la partie non déformée (a), l'éprouvette est constituée de sphérolites ayant un diamètre moyen de 20 μm . A proximité de la zone de déformation (b), des craquelures dans

les sphérolites sont observées perpendiculairement à la direction de traction plus particulièrement au niveau du cœur des sphérolites. La déformation est intra-sphérolitique. Après le passage de la striction (c), la morphologie observée est de type fibrillaire, en accord avec l'analyse SAXS précédemment décrite. A plus fort grossissement dans la zone strictionnée (d), on observe la présence de sphérolites fortement étirés le long de la direction de sollicitation. Ces derniers ne semblent donc pas avoir été déstructurés lors du passage de la striction mais plutôt avoir subi et accommodé une déformation plastique importante.

En résumé l'analyse SAXS montre que des réarrangements structuraux des lamelles cristallines ont lieu avant la formation de la striction et que, au passage de celle-ci une morphologie fibrillaire est formée. Cette morphologie fibrillaire est caractérisée par la présence d'une structure cristalline périodique au sein des fibrilles et à l'échelle micrométrique, par la présence de sphérolites ayant subi une déformation plastique importante.

2) Suivi des mécanismes *in-situ* à $T_d = 40^\circ\text{C}$

L'évolution de la structure à l'échelle nanométrique est présentée sur la figure IV-16 pour un film TC étiré à $T_d = 40^\circ\text{C}$.

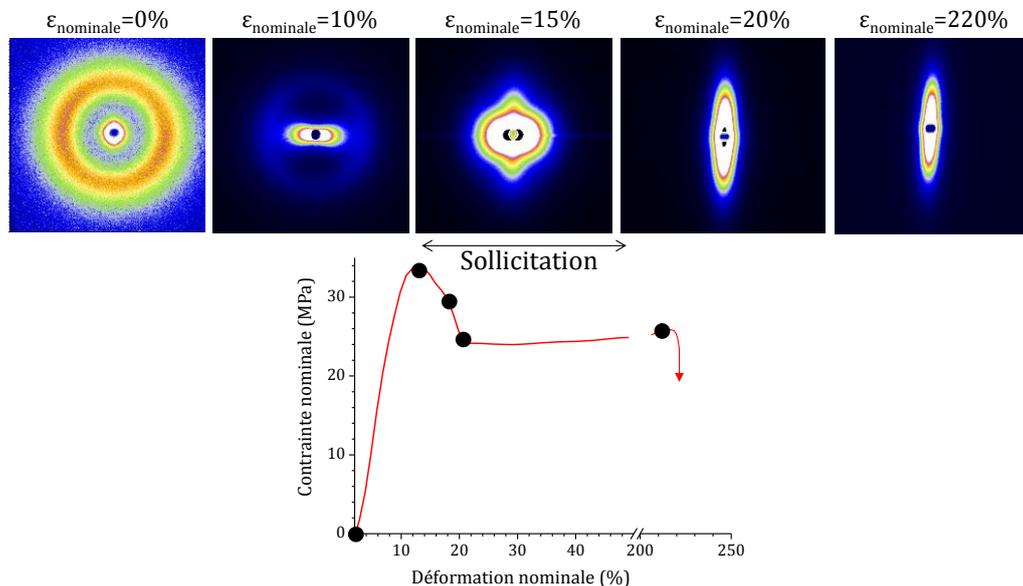


Figure IV-16 : Clichés SAXS à $T_d = 40^\circ\text{C}$ et $\dot{\epsilon} = 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ pour un film TC. L'axe de sollicitation est horizontal.

Comme précédemment, les cristallites au sein du matériau sont initialement réparties de manière isotrope. Lorsque la déformation atteint le seuil de plasticité, i.e. pour $\epsilon = 10\%$, on observe une intensification de l'anneau de diffusion au niveau des pôles ainsi que la présence d'une diffusion centrale orientée horizontalement et de très forte intensité.

Comme pour $T_d = 90^\circ\text{C}$, la présence d'une diffusion centrale est attribuée à la présence de cavités perpendiculaires à l'axe de sollicitation au sein du matériau. L'intensification de l'anneau au niveau des pôles est quant à elle attribuée à la présence d'une plus forte population d'empilement de lamelles perpendiculaires à l'axe de sollicitation.

Lors du passage de la striction ($\varepsilon = 15\%$), le signal diffusé caractéristique de l'arrangement des lamelles cristallines disparaît. En revanche la forme de la tache de diffusion centrale évolue fortement jusqu'à devenir verticale après le passage de la striction ($\varepsilon = 20\%$). La morphologie induite est donc de type fibrillaire et n'évoluera plus jusqu'à la rupture.

Contrairement au cas précédent, aucun signal caractéristique de la présence d'une structure cristalline ordonnée, i.e. d'une longue période, n'est observé avec la morphologie fibrillaire. Cependant pour cette température d'étirage, l'intensité de la diffusion centrale est nettement supérieure à celle mesurée à $T_d = 90^\circ\text{C}$. Ainsi le fait que l'on n'observe pas de longue période peut être dû à la dynamique limitée du détecteur, celle-ci peut être masquée par la diffusion centrale.

Afin de pouvoir déterminer si la morphologie cristalline induite après le passage de la striction à $T_d = 40^\circ\text{C}$ présente un certain degré d'ordre, le dispositif expérimental utilisé a été modifié. En effet, un masque de plomb vertical a été ajouté au beam stop afin de limiter le signal de diffusion centrale provenant des fibrilles.

Le cliché SAXS obtenu et le profil d'intensité calculé à partir du cliché SAXS au niveau de la zone polaire sont présentés en figure IV-17.

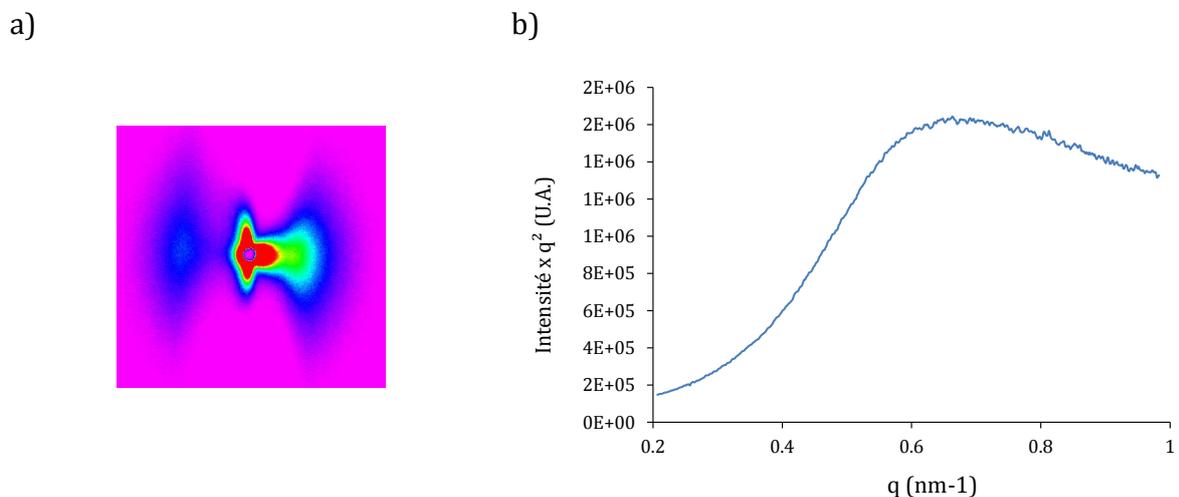


Figure IV-17 : a) Cliché SAXS. b) Profil d'intensité SAXS dans la représentation de Lorentz $Iq^2 = f(q)$ associé d'un film TC étiré à $T_d = 40^\circ\text{C}$ et $\dot{\varepsilon} = 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ après le passage de la striction.

Le cliché SAXS montre grâce à la présence du masque, la présence de longue période de faible intensité aux pôles. Le profil d'intensité confirme l'observation et présente un maximum, caractéristique d'une longue période et donc de la présence d'une structure cristalline ordonnée dans le matériau. Cependant la comparaison avec les profils SAXS obtenus aux plus hautes températures indique que la valeur de L_p est plus faible que pour T_d

= 90°C. En effet, le maximum est atteint pour $q_{\max} = 0,75 \text{ nm}^{-1}$, indiquant ainsi que la $L_p = 8,35 \text{ nm}^{-1}$. D'autre part l'intensité corrigée de ce signal est beaucoup plus faible qu'à $T_d = 90^\circ\text{C}$ et donc que la « quantité » de structure ordonnée est beaucoup moins importante.

L'étude SAXS a été également réalisée avec un film $CS_{T_{\text{amb}}}$ et $CS_{100^\circ\text{C}}$ et montre les mêmes résultats. De plus, les essais aux autres températures d'étirage ont montré un comportement similaire pour $T_d = 35^\circ\text{C}$, 45°C , 50°C et 60°C .

L'ensemble de l'étude SAXS a également montré que :

- il n'y a pas d'influence des cristaux secondaires sur l'évolution structurale observée.
- le même comportement est observé pour des températures d'étirage allant jusqu'à 60°C .

Afin de compléter l'analyse SAXS, l'évolution de la morphologie a été également suivie par imagerie MEB :

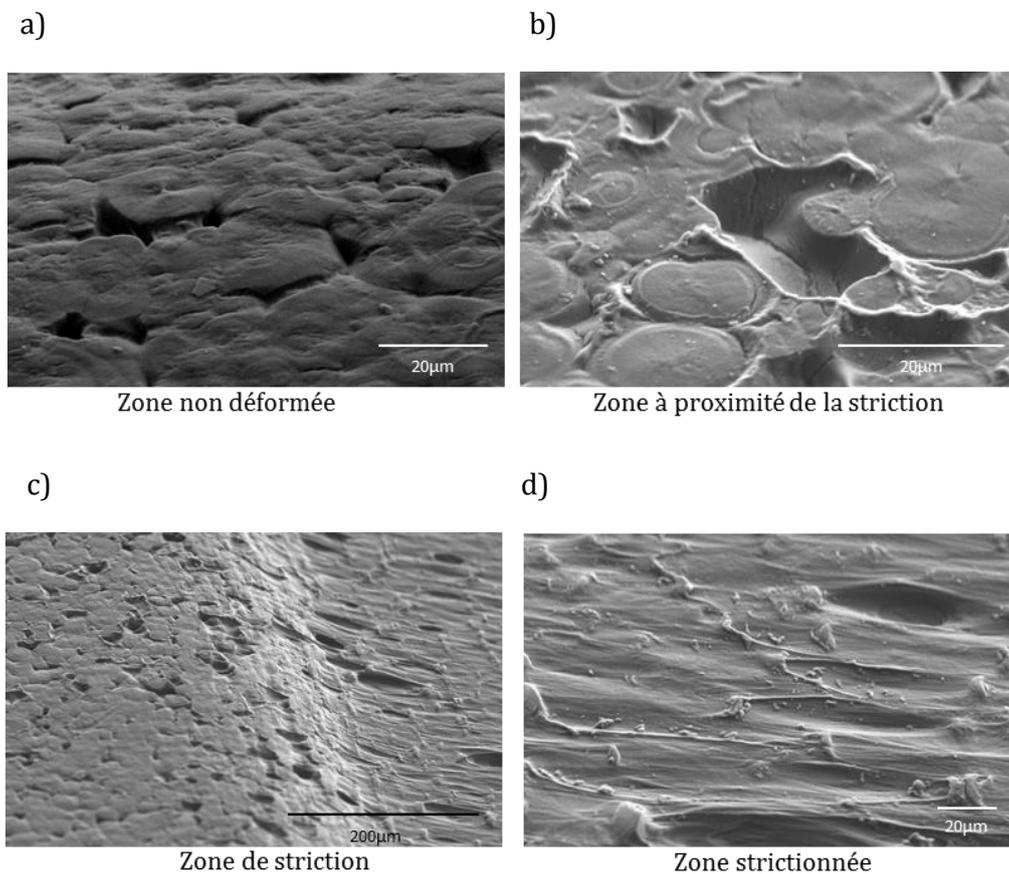


Figure IV-18 : Micrographies prises à différentes zones d'une éprouvette TC étirée à 40°C et $\dot{\epsilon} = 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. L'axe de sollicitation est horizontal.

La partie de l'éprouvette non déformée (a) présente des sphérolites d'un diamètre moyen de $20 \mu\text{m}$. À proximité de la zone de striction (b) des craquelures sont observées mais contrairement au cas précédent elles sont principalement situées entre les sphérolites. La

déformation est donc plutôt inter-sphérolitique. Le passage de la striction (c) est marqué par une morphologie différente, de type fibrillaire avec la présence de cavités. À grossissement plus important, la zone strictionnée (d) ne présente pas une morphologie régulière, contrairement au cas où l'étirage a lieu au-delà de la relaxation cristalline (figure IV-15)

En résumé de cette partie sur les mécanismes de plasticité, les résultats indiquent que la présence de cristaux secondaires dans le matériau n'a pas d'influence notable sur l'évolution structurale induite par déformation. En revanche, ils montrent clairement que les mécanismes de plasticité mis en jeu, et donc l'évolution structurale induite par la déformation, sont dépendants de la température d'étirage.

En outre pour des températures d'étirage supérieures à 70°C le mécanisme est similaire à celui présenté sur la figure IV-12, alors que pour des températures d'étirage inférieures à 60°C le mécanisme correspond à celui illustré en figure IV-16. La différence essentielle entre ces deux types de comportement est qu'un mécanisme de cisaillement cristallin est observé pour $T_d > 70^\circ\text{C}$ (bascullement des lamelles à 20°) indiquant une certaine capacité du cristal à se déformer plastiquement.

3) Relation entre les mécanismes de plasticité et la relaxation cristalline

Comme évoqué précédemment au chapitre III, dans l'étude du comportement viscoélastique, le PVDF présente une relaxation cristalline dans la gamme de température 50°C à 70°C.

L'hypothèse de l'influence d'un changement de mobilité moléculaire pour interpréter la transition dans les mécanismes de plasticité est envisagée dans l'étude qui suit.

Pour pouvoir faire le parallèle entre traction uniaxiale et DMA, il est nécessaire de se placer dans des conditions de sollicitation équivalentes. Pour cela, la fréquence équivalente en DMA est calculée en utilisant l'expression :

$$\langle \dot{\varepsilon} \rangle = \frac{\varepsilon}{\frac{1}{4}T} = 4\varepsilon f.$$

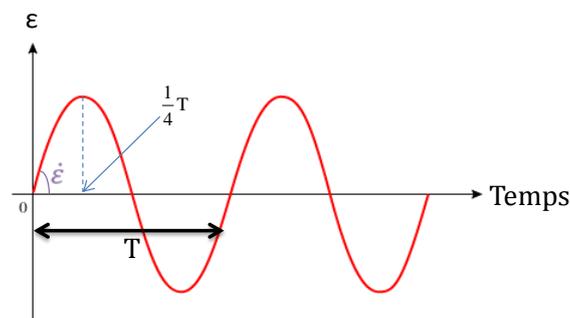


Figure IV-19 : Déformation appliquée lors d'un essai de DMA.

La vitesse de déformation moyenne est définie comme étant le rapport de la déformation sur une unité de temps correspondant à $\frac{1}{4}$ de la période (figure IV-19).

Ainsi, comme en traction on impose $\dot{\epsilon} = 0,01 \text{ s}^{-1}$, et un taux de déformation de 0,05% pour rester dans le domaine viscoélastique linéaire en DMA, la fréquence équivalente est égale à 5 Hz.

Le comportement viscoélastique d'un film TC (sans cristaux secondaires) a été étudié à des fréquences de 1 Hz, 5 Hz et 10 Hz. (figure IV-20).

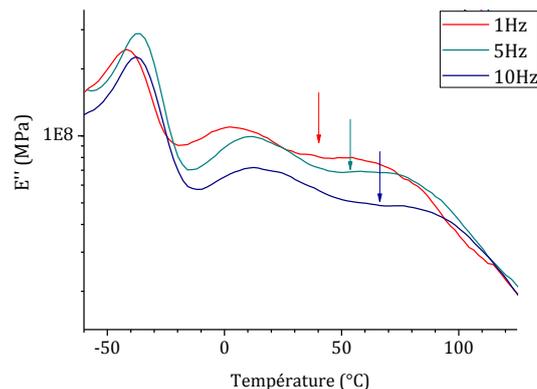


Figure IV-20 : Comportement viscoélastique d'un film TC lors d'un essai de DMA à différentes fréquences.

L'évolution en température de E'' met en évidence les pics de relaxation α et α_c . Pour une fréquence de 5 Hz, la relaxation α_c est achevée à 60°C, ce qui correspond au changement de mécanisme de plasticité observé. De plus avec l'augmentation de la fréquence, la température indiquant la fin de la relaxation cristalline est décalée vers les températures plus élevées.

Afin de faire le lien entre les différences de comportements observés et cette relaxation cristalline, l'évolution structurale induite par déformation a été suivie avec comme variable, non plus la température, mais plutôt la vitesse de déformation. Ainsi si cette relaxation cristalline est bien à l'origine des différences observées, la transition entre les deux types de comportements devrait être observée également en fonction de la vitesse de sollicitation.

Pour établir un lien entre le comportement plastique et la relaxation cristalline, une étude *in-situ* par SAXS a été réalisée à une température d'étirage unique de 75°C pour 2 vitesses d'étirage différentes : $\dot{\epsilon} = 0,001 \text{ s}^{-1}$ et $\dot{\epsilon} = 0,03 \text{ s}^{-1}$

Les résultats sont présentés figure IV-21.

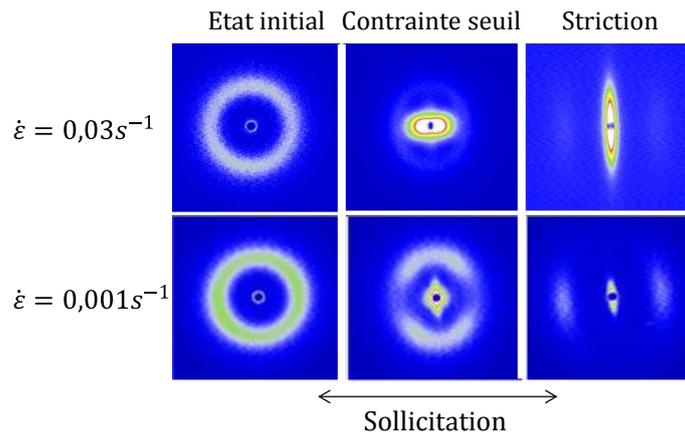


Figure IV-21 : Suivi *in-situ* des mécanismes de plasticité du PVDF à $T_d = 75^\circ\text{C}$ pour $\dot{\varepsilon} = 0,03 \text{ s}^{-1}$ et $\dot{\varepsilon} = 0,001 \text{ s}^{-1}$. L'étirage est suivant l'axe horizontal.

Pour $\dot{\varepsilon} = 0,03 \text{ s}^{-1}$, le mécanisme de plasticité est similaire à celui présenté figure IV-16, avec la formation de cavités perpendiculaires à la direction de sollicitation, puis une formation de fibrilles dont la longue période est difficile à distinguer.

A l'opposé pour $\dot{\varepsilon} = 0,001 \text{ s}^{-1}$, le mécanisme est similaire à celui décrit IV-12, avec les lamelles cristallines qui pivotent avant la fragmentation pour former une structure fibrillaire bien organisée avec une longue période visible aux pôles.

Ces résultats montrent donc que la transition entre les deux comportements observés n'a pas uniquement une origine thermique. En particulier cette étude met clairement en évidence que la relaxation cristalline du PVDF joue un rôle clé sur les changements de mécanisme de plasticité.

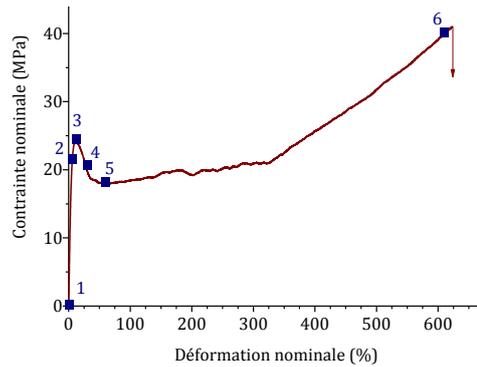
Ce changement de mécanisme de plasticité, et en particulier la possibilité d'activer le mécanisme de cisaillement lamellaire aux hautes températures et/ou faibles vitesses de déformation, peut être attribué à l'activation de mobilités moléculaires au sein du cristal qui permettent à ce dernier de se déformer plastiquement en particulier via un mécanisme de cisaillement cristallin homogène

IV.4) Représentation de l'évolution structurale induite par déformation uniaxiale du PVDF.

En associant les résultats de WAXS et SAXS *in-situ* et les observations MEB, une description de l'évolution structurale multi-échelles du PVDF, lorsque celui-ci est sollicité uni-axialement, peut être proposée. Plus particulièrement, comme l'ont montré les résultats précédents, deux cas sont à prendre en considération à savoir que l'étirage ait lieu pour des couples vitesse-température pour lesquels la relaxation cristalline α_c est ou n'est pas encore achevée.

Cette proposition de mécanismes de plasticité mis en jeu et de l'évolution structurale associée est simplifiée et présente principalement le comportement des lamelles situées aux pôles et à l'équateur d'un sphérolite. En outre, dans cette représentation il est supposé que la phase amorphe, à l'état caoutchoutique, joue uniquement le rôle de transfert de contrainte.

La figure IV-22 présente le mécanisme de plasticité d'un film étiré dans des conditions où la relaxation cristalline est totalement activée.

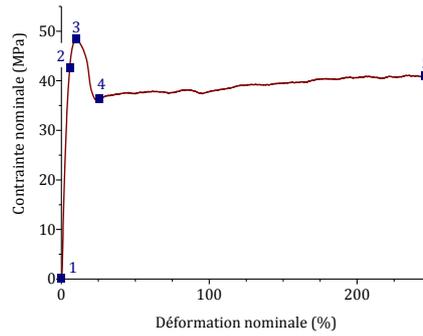


1	2	3	4	5	6
Etat initial	Déformation plastique	Contrainte seuil	Avant propagation de la striction	Propagation de la striction	Avant rupture

Figure IV-22 : Proposition de mécanisme de plasticité lors d'un étirage à $T_d > T_{oc}$. L'axe d'étirage est horizontal. En bleu figurent les lamelles en phase α , en noir celles en phase β .

- A l'état initial (1), le matériau est totalement sous forme α et la structure cristalline est isotrope et composée d'empilements périodiques de couches amorphes et cristallines.
- Durant le stade viscoélastique et jusqu'au seuil d'écoulement, point auquel la striction est formée (2) et (3), on assiste à une orientation des chaînes macromoléculaires dans l'axe d'étirage et à un cisaillement des lamelles cristallines. En outre les lamelles situées aux pôles n'étant pas dans une position favorable au cisaillement, seules les lamelles cristallines situées à l'équateur et dans les zones diagonales subissent ce cisaillement (2). L'analyse WAXS montre également une diminution du taux de cristallinité indiquant qu'une partie des cristaux α est déstructurée. Cette déstructuration peut être attribuée à l'activation d'un mécanisme de fragmentation des lamelles cristallines en blocs cristallins (3).
- Lors de la formation de la striction (4), une transformation fibrillaire impliquant un changement profond de la morphologie cristalline débute. Plus particulièrement cette transformation fibrillaire induit la transformation de phase $\alpha \rightarrow \beta$ et la formation d'une nouvelle morphologie cristalline composée de blocs cristallins β régulièrement ordonnés et orientés selon l'axe des fibrilles. En outre il est proposé que la transformation de phase $\alpha \rightarrow \beta$ lors de la transformation fibrillaire ait lieu par un mécanisme de fusion-recristallisation (débobinage des chaînes des cristaux α et recristallisation sous forme de cristaux micellaire β).
- Juste après le passage de la striction (5), la morphologie du matériau est donc fibrillaire. La structure cristalline est composée majoritairement de blocs β , et de fragments de cristaux α n'ayant pas été affectés par la transformation fibrillaire.
- Avec l'augmentation de la déformation, la transformation de phase cristalline $\alpha \rightarrow \beta$ se poursuit jusqu'à être totale avant la rupture de l'échantillon. Il peut être supposé que lors de cette étape les blocs cristallins β se forment par déformation longitudinale des blocs α . Du point de vue de la morphologie on assiste à une augmentation de la longue période traduisant une élongation des chaînes composant les blocs amorphes dans la direction de sollicitation. Les blocs cristallins et amorphes forment alors une structure fibrillaire organisée.

Lorsque le PVDF est étiré dans des conditions où la relaxation cristalline n'est pas achevée, le mécanisme observé est différent. La figure IV-23 donne une représentation schématique à l'échelle du sphérolite des mécanismes de plasticité mis en jeu.



1	2	3	4	5
Etat initial	Déformation plastique	Contrainte seuil	Propagation de la striction	Avant rupture

Figure IV-23 : Proposition de mécanisme de plasticité lors d'un étirage à $T_d \leq T_{d\alpha}$. L'axe d'étirage est horizontal. En bleu figurent les lamelles en phase α , en noir celles en phase β .

- A l'état initial (1), comme précédemment, la morphologie du matériau est sphérolitique et composée d'empilement réguliers de couches amorphes et cristallines réparties de manière isotrope.
- Juste avant la formation de la striction (2), l'intensification des anneaux de diffraction relatifs aux plans contenant les axes de chaînes, beaucoup moins marquée que dans le cas précédent, indique que peu de réarrangements structuraux ont lieu. De plus, la diminution de l'intensité observée sur le signal de diffusion caractéristique de la longue période ainsi que l'apparition d'une diffusion centrale de

forte intensité, montrent la formation d'un nombre important de cavités accompagné d'une déstructuration de l'arrangement cristallin. Aussi, pour ces taux de déformations on assiste plutôt à une fragmentation des lamelles cristallines, en particulier des lamelles polaires, accompagnée de la formation de cavités entre les blocs cristallins.

- Lors de la formation de la striction (3), la structure cristalline initialement ordonnée a disparu et l'on assiste à une transformation fibrillaire ainsi qu'à la formation de la phase cristalline β .
Par ailleurs, la morphologie cristalline formée est également composée de blocs cristallins β mais elle ne présente pas de structuration.
- Juste après le passage de la striction (4), la morphologie du matériau est fibrillaire.
- Avec l'augmentation de la déformation (5), la transformation de phase $\alpha \rightarrow \beta$ se poursuit jusqu'à rupture de l'échantillon suivant le même processus décrit pour $T_d = 90^\circ\text{C}$.

Conclusions du chapitre IV

- ⇒ La phase β se forme par étirage de la phase α et apparaît dès lors que la striction se propage.
- ⇒ La déformation par étirage du PVDF est limitée par la présence des cristaux secondaires qui agissent comme des nœuds de réticulation.
- ⇒ Le taux d'étirage doit être important pour que la transformation de phase $\alpha \rightarrow \beta$ soit totale. Ainsi, la présence de cristaux secondaires limite cette transformation de phase.
- ⇒ Les expériences *in-situ* permettent de comprendre aisément les mécanismes mis en jeu, mais surtout limitent les effets de relaxation. Ces effets sont responsables des différences sur les températures/taux d'étirage optimum trouvés dans la littérature.
- ⇒ La transformation de phase $\alpha \rightarrow \beta$ a principalement lieu par fusion-recristallisation, puisque lors de la striction les cristaux α sont détruits avant la formation des cristaux β . Cependant cette transformation n'est pas totale. En effet, lors de la propagation de la striction, les cristaux de phase α restants sont par la suite déformés pour obtenir un PVDF comportant une phase cristalline totalement β .
- ⇒ La relaxation cristalline n'a pas d'effet sur la transformation de phase $\alpha \rightarrow \beta$ mais présente un rôle majeur sur les mécanismes de plasticité du PVDF. En effet pour une température d'étirage $T_d \leq T_{\alpha_c}$ des cavités apparaissent, les lamelles cristallines se fragmentent pour donner une structure fibrillaire peu organisée. Alors que pour $T_d > T_{\alpha_c}$, les lamelles cristallines pivotent puis fragmentent avant de donner une structure fibrillaire organisée.

Références du chapitre IV

- [BOCC1] : Boccaccio, T., Bottino, a, Capannelli, G., & Piaggio, P. (2002).
Characterization of PVDF membranes by vibrational spectroscopy.
Journal of Membrane Science, 210, 315–329.
- [BORM1] : Bormashenko, Y., Pogreb, R., Stanevsky, O., & Bormashenko, E. (2004).
Vibrational spectrum of PVDF and its interpretation.
Polymer Testing, 23, 791–796.
- [BUTL1] : Butler, M. F., Donald, A. M., & Ryan, A. J. (1997).
Time resolved simultaneous small- and wide-angle X-ray scattering during
polyethylene deformation : 1 . Cold drawing of ethylene-olefin copolymers.
Polymer, 38, 5521–5538.
- [DU1] : Du, C., Zhu, B., & Xu, Y. (2006).
Effects of Stretching on Crystalline Phase Structure and Morphology of
Hard Elastic PVDF Fibers.
Journal of Applied Polymer Science, 104(January), 2254–2259.
- [IMAM1] : Imamura, R., Silva, A.B., Gregorio, J. R. (2008).
 $\gamma \rightarrow \beta$ Phase transformation induced in poly(vinylidene fluoride) by
stretching.
Journal of Applied Polymer Science, 110, 3242–3246.
- [PAWL1] : Pawlak, A., & Galeski, A. (2005).
Plastic Deformation of Crystalline Polymers : The Role of Cavitation and
Crystal Plasticity.
Macromolecules, 38, 9688–9697.
- [PAWL2] : Pawlak, A. (2007).
Cavitation During Deformation of Polymers on the Example of
Polypropylene.
Polymer, 48, 1397–1409.
- [SAJK1] : Sajkiewicz, P., Wasiak, A., & Gocłowski, Z. (1999).
Phase transistions during stretching of poly(vinylidene fluoride).
European Polymer Journal, 35, 423–429.
- [VIJA1] : Vijayakumar, R. P., Khakhar, D. V., & Misra, A. (2010).
Studies on α to β Phase Transformations in Mechanically Deformed PVDF
Films.
Journal of Applied Polymer Science, 117, 3491–3497.

Chapitre V : Composites nanotubes de carbone /PVDF

V. 1) Caractérisation des films composites NTC/PVDF	
1) Morphologie des films composites.....	129
2) Effet sur la structure cristalline.....	132
3) Effet sur les transitions thermiques	134
4) Étude de la cinétique de cristallisation.....	136
V.2) Propriétés électriques	137
V.3) Influence des NTC sur les relaxations du PVDF	138
V.4) Étude du comportement mécanique et évolution structurale induite par étirage uniaxial	
1) Comportement mécanique sous étirage uniaxial.....	141
2) Étude <i>in-situ</i> par WAXS et SAXS des mécanismes de déformation et de la structure induite par étirage uniaxial.....	143
V.5) Discussion sur l'effet des nanotubes de carbone	150
Conclusions du chapitre V	152
Références du chapitre V.....	153

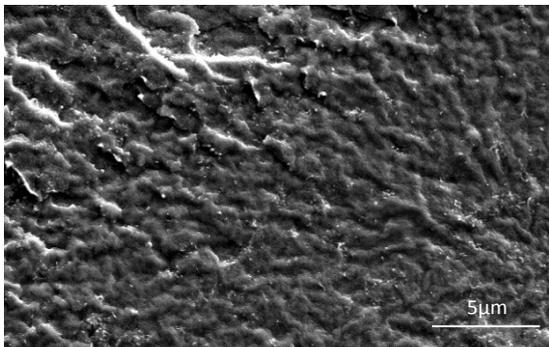
Quelques articles de la littérature montrent que l'insertion de nanotubes de carbone (NTC) peut améliorer les propriétés ferroélectriques du PVDF, soit en diminuant le champ de polarisation, soit en augmentant la polarisation rémanente [KIM1, LEV11]. De plus, l'ajout de NTC peut induire un changement de phase cristalline du PVDF. L'objectif de ce chapitre est d'élaborer et de caractériser les composites NTC/PVDF afin de déterminer l'influence des NTC sur l'évolution structurale induite par étirage du PVDF.

V. I) Caractérisation des films composites NTC/PVDF

1) Morphologie des films composites

Les composites NTC/PVDF ont été élaborés suivant le protocole exposé dans le chapitre II, avec des teneurs allant de 0% à 1,2% en masse de nanotubes de carbone. L'état de dispersion des NTC dans la matrice PVDF a dans un premier temps été vérifié par microscopie électronique. La figure V-1.a présente une image MEB d'un film chargé à 1% en masse de NTC. La figure V-1.b montre, quant à elle, une image MET d'un film chargé à 0,3% en masse de NTC.

a)



b)

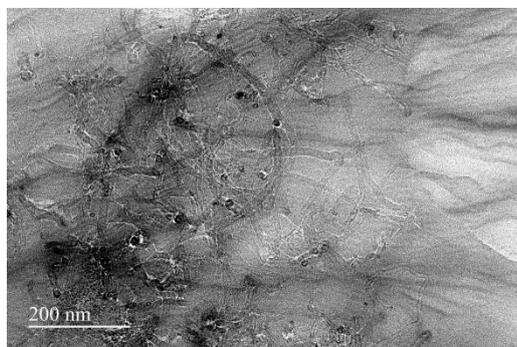


Figure V-1 : Images a) MEB d'un film NTC/PVDF à 1% et b) MET d'un film NTC/PVDF à 0,3%.

L'observation par imagerie MEB révèle l'absence d'agrégat ou d'hétérogénéité et semble indiquer une bonne dispersion des charges dans la matrice. Cependant, l'observation par MET quelques agrégats de NTC sont visibles. Cela est principalement dû au fait qu'il est difficile d'isoler les NTC à cette échelle. Néanmoins la taille de ces agrégats reste limitée.

Un état de dispersion est comparable observé pour les autres teneurs en NTC.

Afin de caractériser l'orientation des NTC dans le film, une étude SAXS a également été réalisée sur la face et la tranche des films composites. La figure V-2 montre les clichés obtenus pour un film à 0,1% en masse de NTC.

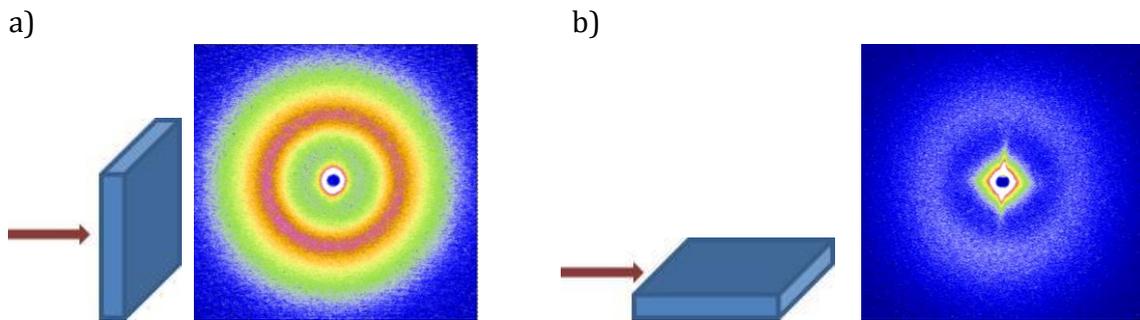


Figure V-2 : Clichés SAXS d'un film chargé à 0,1% en masse de NTC observé :
a) Sur la face. b) Sur la tranche.

L'image obtenue sur la face (a) montre un anneau isotrope, caractéristique de la longue période du PVDF, indiquant une répartition isotrope des lamelles cristallines. Sur ce cliché, une diffusion centrale est également observée. Celle-ci, attribuée à la diffusion par les nanotubes de carbone, est isotrope, indiquant alors que les NTC sont répartis de manière isotrope selon cette direction.

Le cliché pris sur la tranche (b) présente toujours l'anneau isotrope caractéristique de la longue période du PVDF. Cependant, la diffusion centrale est cette fois-ci non plus isotrope mais orientée verticalement, indiquant alors que les nanotubes sont répartis de manière privilégiée dans l'épaisseur du film, i.e. parallèlement à la face des films.

Une représentation schématique de l'orientation des NTC sur la face et dans l'épaisseur des films est présentée figure V-3.

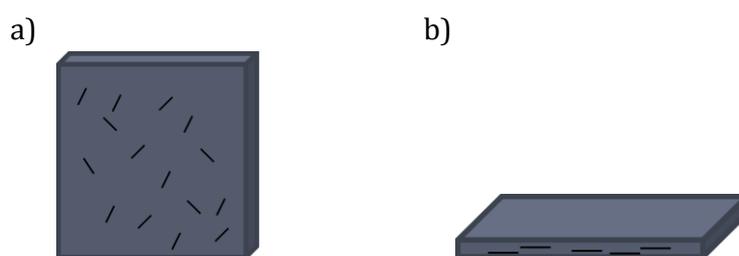


Figure V-3 : Schéma de répartition des NTC dans les films composites, vue selon :
a) La face. b) La tranche.

Cette répartition orthotrope des NTC est probablement due à l'étape de thermo-compression. En effet, durant cette étape, la matrice est à l'état fondu et les nanotubes subissant une compression ont potentiellement tendance à s'aligner parallèlement à la face du film. Cette orientation 2D est observée pour tous les films composites.

L'analyse des clichés SAXS a été réalisée pour tous les films élaborés afin de caractériser l'influence des NTC sur la morphologie cristalline du PVDF. L'évolution de L_p en fonction du

taux de NTC, déterminée à partir des clichés SAXS pris à température ambiante, est reportée figure V-4.

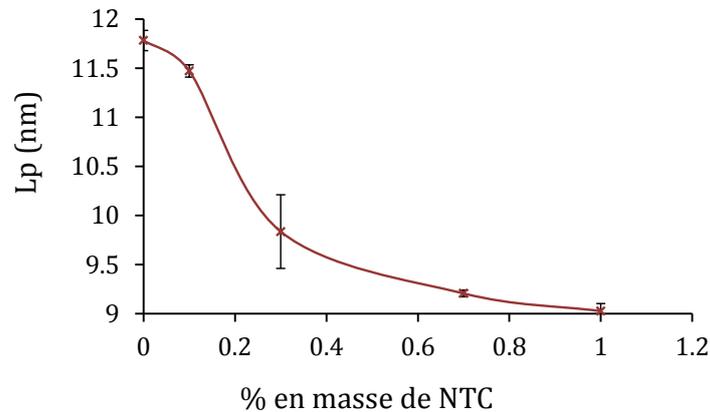


Figure V-4 : Longue période à température ambiante des différents composites NTC/PVDF.

La longue période L_p vaut 11,7 nm pour le composite à 0%. Cette valeur diminue avec l'incorporation de nanotubes pour atteindre une valeur de 9 nm pour le film chargé à 1% de NTC. En particulier une chute prononcée de L_p est observée pour une teneur en NTC de 0,3% de NTC. Les nanotubes ont donc un effet sur la morphologie cristalline du PVDF en limitant la taille des empilements lamelle cristalline-couche amorphe.

Afin d'évaluer l'influence des NTC sur la morphologie des composites à plus grande échelle, des observations AFM ont été réalisées pour les composites à différentes teneurs en NTC. Les images sont reportées figure V-5.

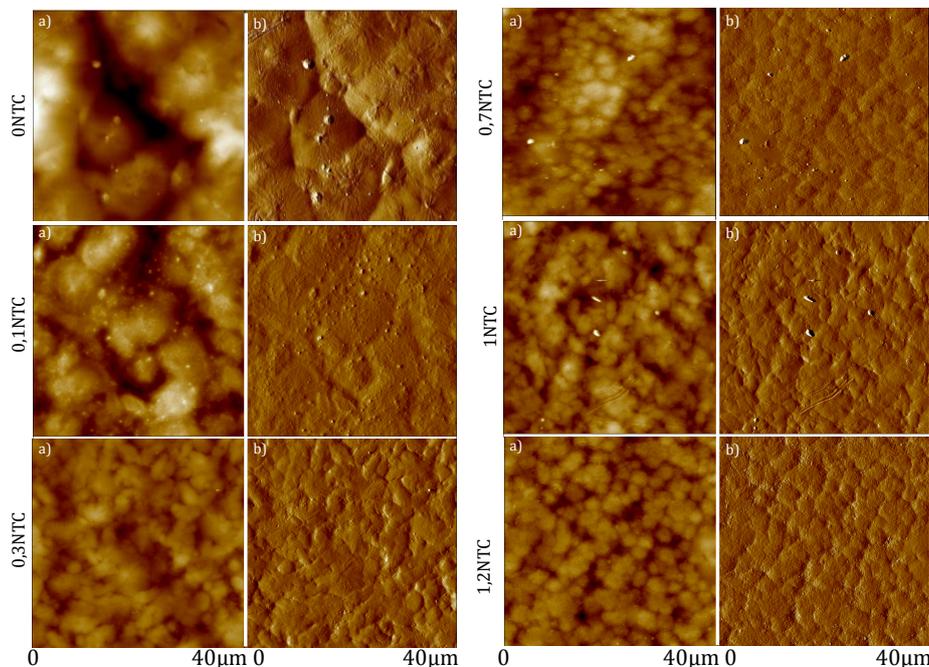


Figure V-5 : Images AFM ($40 \times 40 \mu\text{m}$) de films chargés à 0%, 0,1%, 0,3%, 0,7%, 1% et 1,2% en masse de NTC : a) En hauteur, $z_{\text{range}} = 1000 \text{ nm}$. b) En amplitude.

Les images AFM montrent que l'insertion des NTC diminue considérablement la taille des sphérolites de PVDF. Une analyse comparative de la taille moyenne des sphérolites a été réalisée pour les différents teneurs en NTC (figure V-6).

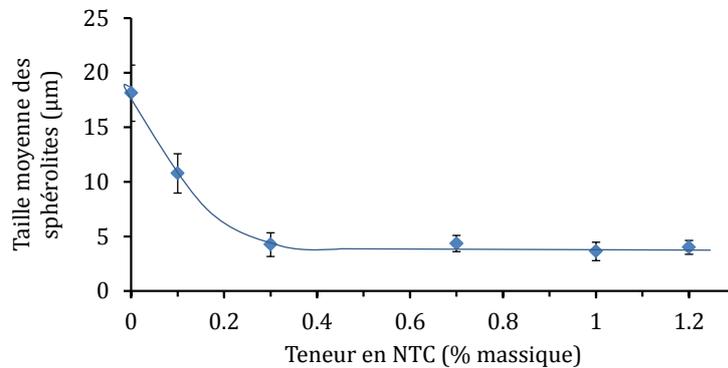


Figure V-6 : Évolution de la taille moyenne des sphérolites pour les différents composites NTC/PVDF.

La figure V-6 montre que l'insertion de NTC a un effet significatif sur la taille des sphérolites. En effet, le film à 0% présente des sphérolites d'un diamètre moyen de 18 µm alors qu'il n'est que de 10 µm pour un composite à 0,1%, et de 4 µm pour un film chargé à 0,3% en masse de NTC. Au-delà de 0,3% et jusqu'à 1,2%, la taille des sphérolites reste constante (diamètre moyen de 4 µm).

2) Effet sur la structure cristalline

L'influence des NTC sur la structure cristalline du PVDF a été étudiée par IRTF. La figure V-7 montre les spectres des différents composites NTC/PVDF.

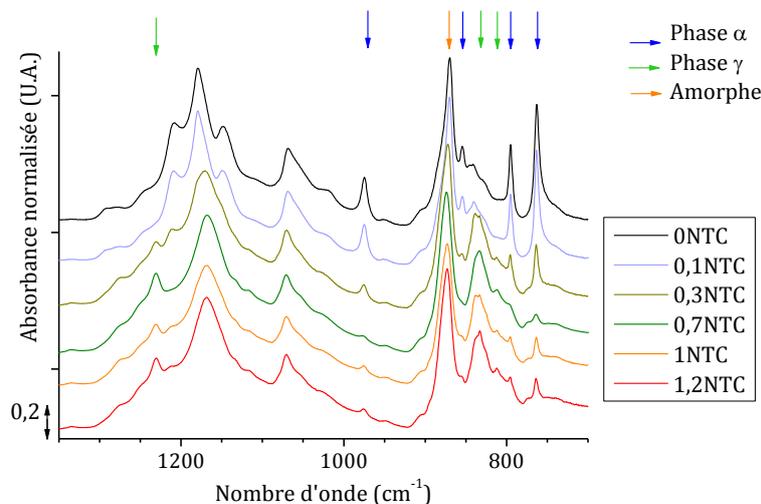


Figure V-7 : Spectres IRTF réalisés par ATR des différents composites NTC/PVDF.

Le composite à 0% de NTC est purement sous forme α . L'introduction de NTC induit d'une part une diminution de l'absorbance des bandes associées à la phase α et, d'autre part l'apparition de bandes à 811, 838 et 1235 cm^{-1} . Ces bandes sont caractéristiques de la phase γ du PVDF. Ce comportement est d'autant plus marqué pour le composite à 0,7% en masse de NTC, où les bandes caractéristiques de α à 766 et 975 cm^{-1} sont plus faibles.

L'IRTF permet alors de conclure que l'insertion de nanotubes de carbone favorise la formation de la phase γ du PVDF.

Cependant, une quantification du taux de phase γ ne peut être réalisée à partir de ces mesures car elles ont été réalisées par ATR. Dans ce cas il n'est alors pas possible de corrélérer facilement l'intensité des bandes aux taux de phases. Cependant malgré cette contrainte, des auteurs quantifient quand même les différents taux de phase dans le PVDF par la loi de Beer-Lambert :

$$F(\gamma) = \frac{A_\gamma}{(K_\gamma/K_\alpha) A_\alpha + A_\gamma}$$

où $F(\gamma)$ est la fraction de phase γ , K est le coefficient d'absorbance et A l'absorbance. Ces coefficients sont déterminés à 766 cm^{-1} pour la phase α et 833 cm^{-1} pour la phase γ [GREG1].

Toutefois, cette loi ne peut être appliquée dans le cas de composites car ils ont des coefficients d'absorption différents, en fonction de la teneur en NTC et ces coefficients n'ont pas été évalués dans le cadre de cette étude.

Pour permettre de confirmer la nature de phase induite par l'insertion de NTC, l'analyse IRTF a été complétée par une étude WAXS. La figure V-8 présente les diffractogrammes des différents composites.

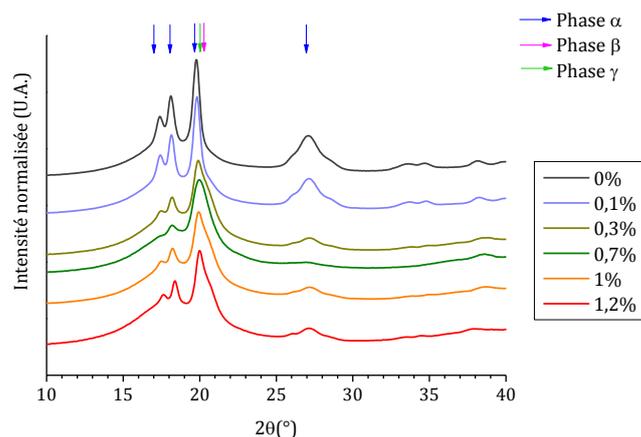


Figure V-8 : Diffractogrammes des différents composites NTC/PVDF.

Le composite à 0% de NTC présente uniquement les 4 pics caractéristiques de la phase α . L'insertion de NTC, dès 0,1% en masse, entraîne l'apparition d'un épaulement aux alentours de $2\theta = 20,5^\circ$. Cet épaulement est plus marqué pour les composites chargés de 0,3% à 1,2% en masse de NTC. Il peut être associé soit aux plans (110/200) de la phase β du PVDF soit au

plan (110) de la phase γ . Cependant l'analyse IRTF précédente (figure V-7) a montré que la phase formée est bien la phase γ .

En parallèle, tous les films chargés en NTC présentent une diminution d'intensité du pic à environ $2\theta = 27^\circ$ indiquant une diminution du taux de phase α . Ce pic est minimal pour le film chargé à 0,7% en masse de NTC, ce qui est en accord avec l'analyse IRTF précédente.

La décomposition des diffractogrammes des différents composites a été réalisée de manière comparative pour déterminer l'évolution du taux de phase γ en fonction de la teneur en NTC (figure V-9).

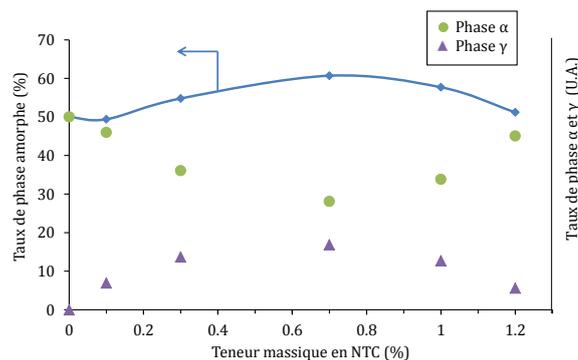


Figure V-9 : Évolution du taux de phase amorphe et tendance des taux des phases α et γ en fonction du taux de NTC.

En se basant sur un modèle de décomposition appliqué pour chacune des teneurs étudiées, il est mis en évidence que le taux de phase amorphe passe par un maximum pour le film chargé à 0,7% en masse de NTC. De la même manière, les taux de phases cristallines α et γ évoluent en fonction du taux de NTC incorporés, avec un maximum de phase γ et un minimum de phase α pour le chargé à 0,7% en masse de NTC.

3) Effet sur les transitions thermiques

Le comportement thermique et notamment l'effet des NTC sur les transitions thermiques du PVDF a été observé par DSC. Afin de s'affranchir de l'histoire thermique des matériaux, les thermogrammes présentés sur la figure V-10 ont été enregistrés après un refroidissement à $10^\circ\text{C}/\text{min}$ depuis l'état fondu.

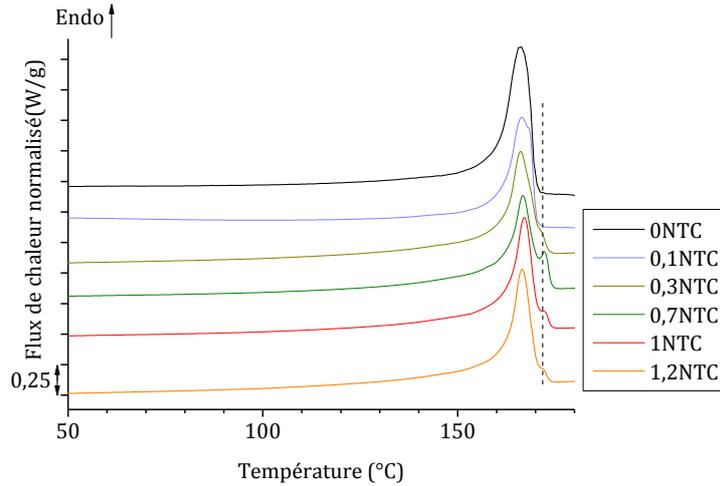


Figure V-10 : Thermogrammes de chauffe des composites NTC/PVDF.
 $v_{chauffe} = 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Le thermogramme du composite à 0% montre un unique pic de fusion vers 170°C. Lorsque la teneur en NTC augmente, un épaulement apparaît à plus haute température, vers $T = 175^{\circ}\text{C}$. Cet épaulement est attribué à la fusion de la phase γ du PVDF dont la formation est favorisée par la présence des NTC. Ces résultats sont en accord avec la littérature. En effet, les transitions thermiques des différentes phases cristallines du PVDF ont été étudiées par Grégorio [GREG2]. L'auteur a montré que les températures de fusion des phases α et β sont quasiment confondues et de l'ordre de 170°C alors que la température de fusion de la phase γ est de 180°C.

Une analyse a été réalisée dans le but d'étudier l'influence des NTC sur la formation des cristaux secondaires du PVDF. Pour cela, les composites ont été recuits durant 3 h à 100°C et ont été analysés (figure V -11).

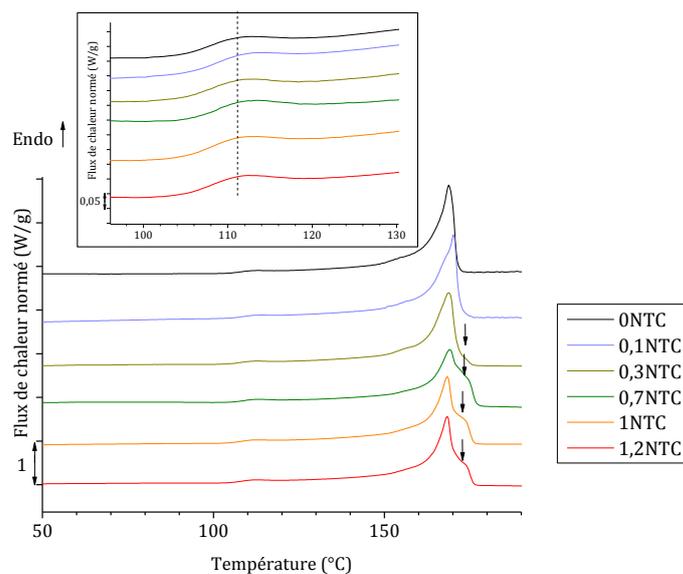


Figure V-11 : Thermogrammes DSC de chauffe des composites NTC/PVDF recuits à 100°C.
 $v = 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Les thermogrammes de chauffe présentés figure V-11 montrent un comportement similaire à la figure V-10 quant à la fusion principale du PVDF avec un pic majeur autour de 170°C et un épaulement aux températures plus hautes caractéristique de la fusion des cristaux γ .

Le zoom de la figure V-11 permet de mieux discerner le pic endothermique situé vers $T = 112^\circ\text{C}$ et relatif à la fusion des cristaux secondaires formés à $T = 100^\circ\text{C}$. Cet endotherme est présent pour tous les composites et montrent un maximum similaire quel que soit le taux de NTC présent. Le résultat est identique pour le calcul de l'enthalpie de fusion de ces endothermes. Ainsi, l'insertion de NTC n'a pas d'impact significatif sur la formation des cristaux secondaires. Ce résultat est cohérent puisqu'il a été mis en évidence dans le chapitre III que les cristaux secondaires peuvent être perçus comme des nœuds physiques présents dans la phase amorphe ; alors que les NTC, induisent la formation partielle de phase γ , les cristaux sont alors au voisinage des NTC.

4) Étude de la cinétique de cristallisation

L'influence des nanotubes de carbone sur la cinétique de cristallisation du PVDF a été étudiée par DSC. Les thermogrammes enregistrés au cours de la cristallisation isotherme des différents composites à 151°C sont présentés figure V-12.a.

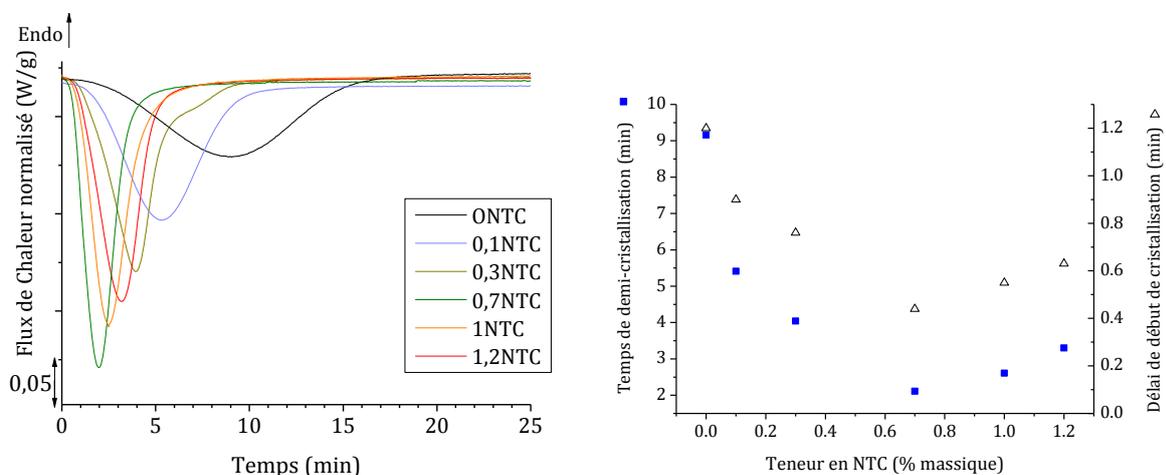


Figure V-12 : a) Thermogrammes DSC de cristallisation isotherme à 151° ,
b) Évolution du temps de demi-cristallisation et du délai avant cristallisation,
pour chacun des composites NTC/PVDF.

À cette température, le composite à 0% de NTC présente une cinétique de cristallisation relativement lente de l'ordre de 20 min. De plus, la figure V-12.b montre il faut environ 1,2 min avant que la cristallisation du PVDF débute. Dans le cas des composites il apparaît que même si la présence de NTC induit clairement une accélération de la cinétique de cristallisation du PVDF, l'évolution de cette cinétique avec la teneur en NTC n'est pas monotone. Effectivement, de 0,3% à 0,7% en masse de NTC la cinétique de cristallisation est

accélérée alors que celle-ci ralentit ensuite pour des teneurs en NTC plus élevées. Un optimum de cristallisation apparaît donc pour le composite à 0,7% où il ne faut alors que 5 min au polymère pour totalement cristalliser. La diminution de la cinétique de cristallisation pour des hautes teneurs en NTC (1% et 1,2%) peut s'expliquer par le fait qu'à des teneurs élevées les NTC influencent les mobilités des macromolécules, et en particulier gênent leurs mouvements ralentissant ainsi la cristallisation du matériau. Ce résultat permet alors de confirmer un bon état de dispersion des NTC dans la matrice PVDF.

À noter également que le délai avant le début de la cristallisation évolue de manière similaire au temps de demi-cristallisation. Ce comportement peut être attribué à un effet nucléant des nanotubes de carbone.

Ainsi, dans cette partie, il a été mis en évidence que les NTC avaient une influence sur la morphologie, la structure et la cristallisation du PVDF. Les études AFM, SAXS et DSC montrent que les NTC jouent le rôle de site de nucléation puisqu'ils accélèrent la cinétique de cristallisation. Ils induisent également la formation de sphérolites de petite taille. De plus, l'insertion de NTC permet la formation d'une phase polaire, γ , dont le taux est maximal pour le film à 0,7% en masse de NTC.

V.2) Propriétés électriques

Les propriétés électriques des composites ont été évaluées à T_{amb} par spectroscopie diélectrique dynamique. Pour rappel, la conductivité σ' des composites mesurée en fonction de la fréquence a pour expression :

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{dc} + \sigma_{ac}(\omega) = \sigma_{dc} + A\omega^s$$

où σ_{dc} est la conductivité de courant continu et $\sigma_{ac}(\omega)$ représente la conductivité dynamique. A est une constante dépendante de la température et s un exposant fonction de la température et de la fréquence avec $0 \leq s \leq 1$.

La figure V-13.a présente l'évolution de la conductivité réelle pour les différents composites.

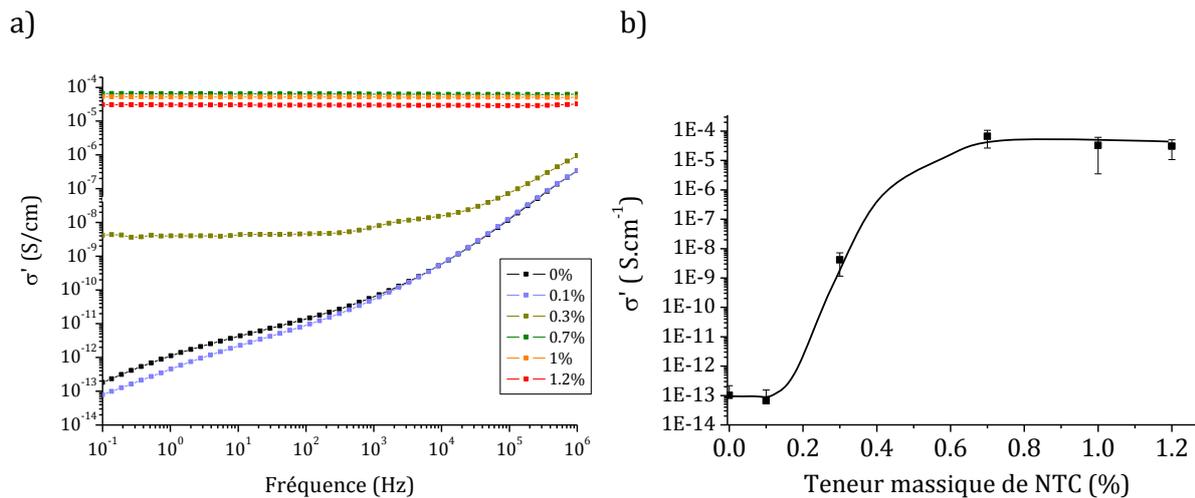


Figure V-13 : Évolution de la conductivité en fonction de la fréquence pour les différents composites NTC/PVDF.

b) Évolution de la conductivité en fonction du taux de NTC pour $f = 0,1$ Hz.

Pour le PVDF vierge ou peu chargé (0,1% en masse de NTC), la conductivité croît avec la fréquence. La conductivité est donc tributaire de la conductivité dynamique ($A\omega^5$). Pour les composites présentant les teneurs les plus élevées (1% et 1,2%) la conductivité est constante et est donc régie uniquement par la conductivité de courant continu. Cette conductivité est alors associée à la présence d'amas infinis. Dans ce cas, les NTC sont relativement proches les uns des autres pour que les électrons puissent circuler d'un nanotube à un autre par « hopping ». Pour le taux de charges de 0,3% en masse de NTC, le comportement est intermédiaire.

La figure IV- b) décrit l'évolution de la conductivité des différents composites à $f = 0,1$ Hz. Pour les grades de 0% et 0,1% en masse de nanotubes, la conductivité est de l'ordre de 10^{-13} S.cm $^{-1}$, le film est donc isolant. Lorsque la teneur en NTC augmente, un saut de conductivité apparaît. Il est associé au seuil de percolation électrique (i.e. à la transition isolant/conducteur) et est caractéristique de la formation d'amas infinis. La valeur du seuil de percolation électrique est donc définie à 0,7% en masse de NTC. À partir de cette teneur, la conductivité n'évolue plus et est de l'ordre 10^{-4} S.cm $^{-1}$. Le matériau est semi-conducteur.

V.3) Influence des NTC sur les relaxations du PVDF

L'influence des NTC sur les relaxations du PVDF a tout d'abord été étudiée par DMA. L'évolution des modules E' et E'' en fonction de la température est reportée figure V-14 pour les différents composites.

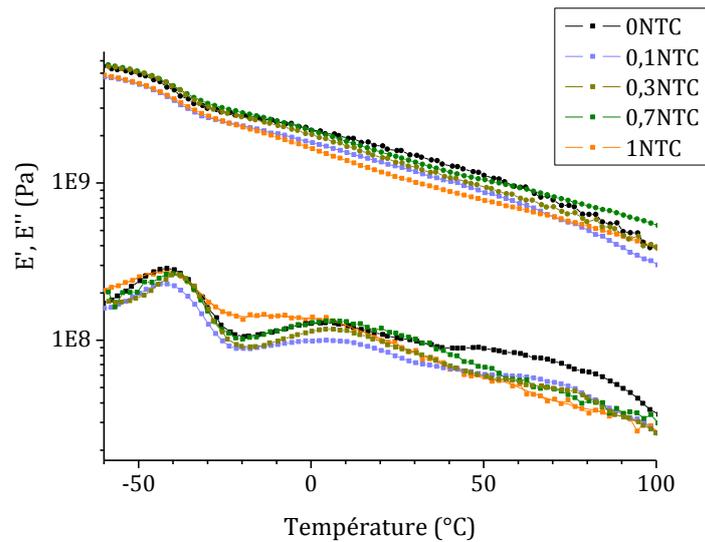


Figure V-14 : Évolution de E' et de E'' lors de la chauffe lors d'un essai DMA à $f = 1$ Hz sur des composites 0%, 0,1% 0,3%, 0,7% et 1% en masse de NTC.

L'évolution de E'' met en évidence les 2 relaxations du PVDF.

Tout d'abord, comme discuté dans le chapitre III, la 1ère relaxation caractérisée par un pic de E'' entre -50 et -40°C et par une chute de E' , est associée à la relaxation principale α . La seconde relaxation, donc le pic de E'' est centré aux alentours de 5°C , est associée à la relaxation cristalline α_c . Aucune évolution en fonction du taux de NTC n'apparaît de manière significative sur ces deux relaxations α et α_c . Le comportement visco-élastique du PVDF n'est donc pas affecté par la présence de NTC.

Néanmoins, pour préciser cette étude DMA, une étude par spectroscopie diélectrique dynamique a été menée sur une large gamme de fréquence. Cependant, les essais n'ont pu être réalisés que sur les composites à 0% et 0,1% en masse de NTC. En effet, ces deux composites étant isolants, la contribution de la conductivité ne masque pas totalement la relaxation cristalline.

La figure V-15 présente l'évolution de ϵ'' pour les films à 0% et 0,1% en masse de NTC. Les essais ont été réalisés pour des fréquences de 10^6 à 10^{-1} Hz sur une gamme de température de -50°C à 80°C .

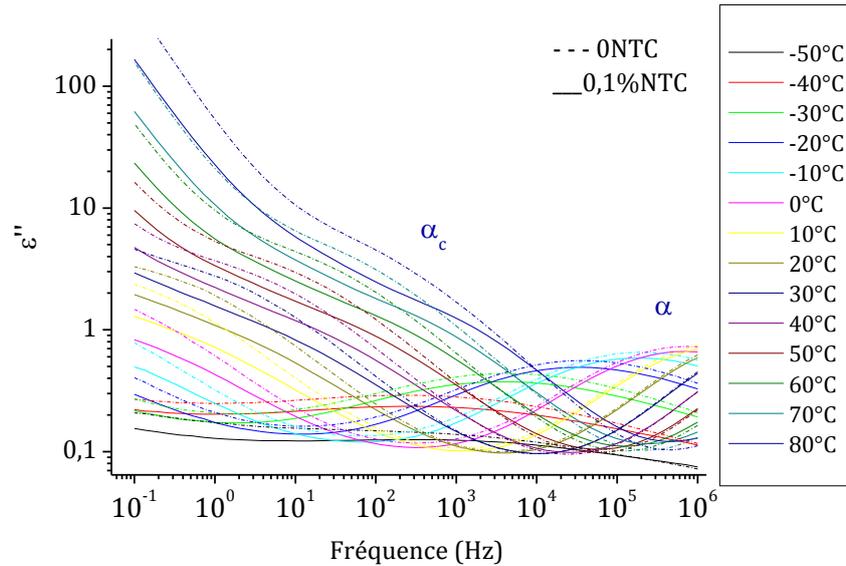


Figure V-15 : Étude diélectrique des composites à 0% et 0,1% en masse de NTC.

En se focalisant tout d'abord sur la relaxation α (à hautes fréquences et basses températures), le comportement du film 0,1% est similaire à celui non chargé en NTC. Ce qui confirme les résultats précédents de DMA.

L'influence des NTC sur la relaxation α_c est plus difficile à interpréter en raison de la contribution de la conductivité aux basses fréquences plus prononcée pour le film chargé. Afin d'évaluer les temps de relaxation à chacune des températures, les spectres ont été décomposés à l'aide d'une fonction d'Havriliak-Negami. Les résultats sont présentés figure V-16.

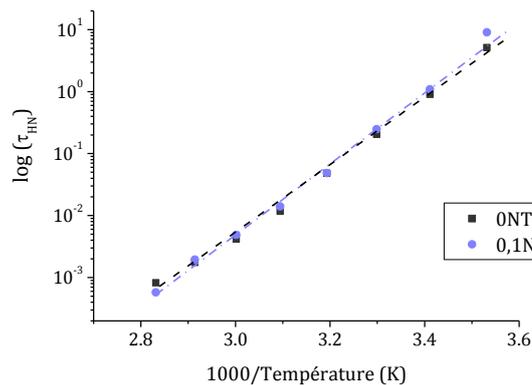


Figure V-16 : Évolution des temps de relaxation τ_{HN} de la relaxation α_c pour les films à 0% (■) et 0,1% (●) en masse de NTC.

La figure V-16 décrit, pour chacun des films, une droite démontrant alors le comportement arrhénien de la relaxation α_c . Les calculs des coefficients E_a ont été calculés à partir de l'équation d'Arrhénius.

	E_a (kJ/mol)
0NTC	105
0,1NTC	110

Les énergies d'activation calculées montrent des valeurs très proches, indiquant alors qu'il n'y a pas d'effet des NTC sur la relaxation cristalline. Ainsi, la propagation de défauts initiés à l'interface cristal/amorphe du PVDF vers la partie cristalline n'est pas affectée par la présence des NTC.

V.4) Étude du comportement mécanique et évolution structurale induite par étirage uniaxial

Cette partie a pour but de déterminer l'influence que peuvent avoir les NTC sur le comportement mécanique du PVDF, mais également leur éventuel impact sur la transformation de phase $\alpha+\gamma\rightarrow\beta$ du PVDF induite par étirage.

1) Comportement mécanique sous étirage uniaxial

Les différents composites ont été étirés à $T_d = 40^\circ\text{C}$ et $T_d = 90^\circ\text{C}$. Les courbes contrainte-déformation nominales sont reportées figure V-17.

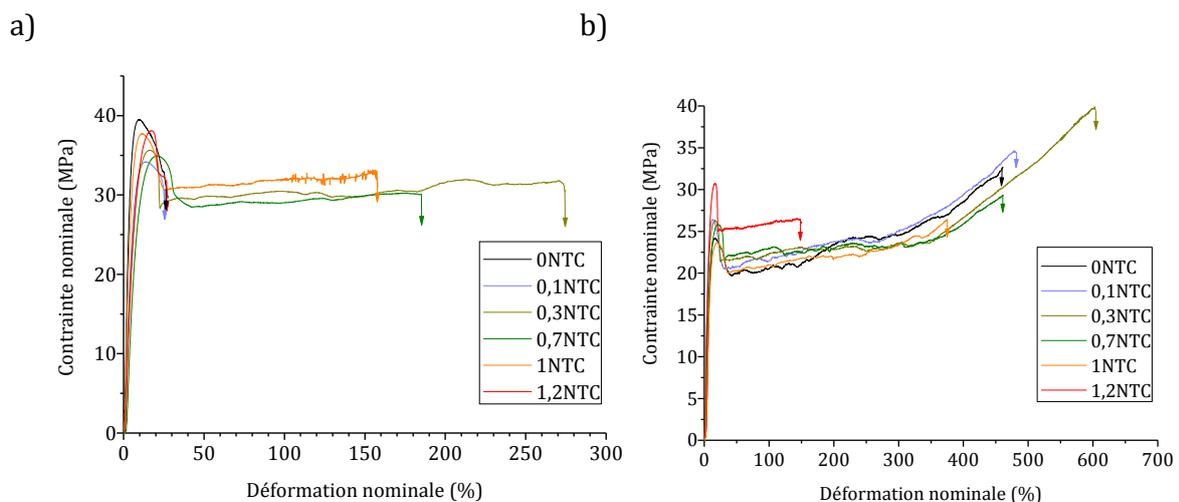


Figure V-17 : Courbes de contrainte-déformation nominales pour les différents composites étirés à $\dot{\epsilon} = 10^{-2} \text{ s}^{-1}$; a) $T_d = 40^\circ\text{C}$. b) $T_d = 90^\circ\text{C}$.

A $T_d = 40^\circ\text{C}$, les films à 0%, 0,1% et 1,2% en masse de NTC présentent un comportement fragile, alors que les autres grades ont un comportement ductile et se déforment par nucléation et propagation d'une striction. Pour rappel, dans le chapitre IV, le PVDF présentait un comportement ductile pour $T_d = 40^\circ\text{C}$, ce qui signifie que l'élaboration du film par voie solvant suivie de l'étape de micro-extrusion semble affecter les propriétés mécaniques. La déformation nominale à la rupture est maximale et est d'environ 275% pour le composite à 0,3% en masse de NTC alors qu'elle se situe entre 150% et 200% pour les composites à 0,7% et 1% en masse de NTC.

A $T_d = 90^\circ\text{C}$, quelle que soit la teneur en NTC, les composites présentent un comportement ductile. Excepté le film à 1,2% en masse de NTC, les films présentent un stade de durcissement débutant à une déformation nominale de 350%. Dans ces conditions d'étirage, les composites à 0,3% et 0,5% en masse de NTC présentent la déformation nominale à la rupture la plus importante.

Pour évaluer l'influence des NTC, le module d'Young et la déformation nominale à rupture ont été calculés pour 4 températures d'étirage différentes (25°C , 40°C , 70°C et 90°C) pour les différents teneurs en NTC. Les résultats sont résumés figure V-18.

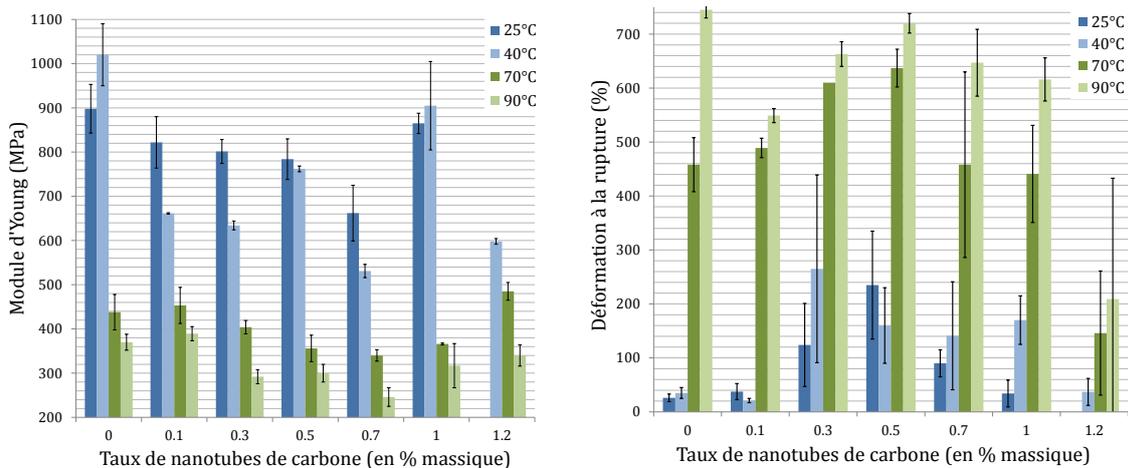


Figure V-18 : Évolution : a) Du module d'Young. b) De la déformation nominale à la rupture, pour les différents composites à $T_d = 25^\circ\text{C}$, 40°C , 70°C et 90°C .

Le module d'Young des différents composites présente une évolution similaire pour les 4 températures d'étirage. Le module diminue avec l'insertion de NTC jusqu'au composite chargé à 0,7% en masse de NTC puis augmente avec le taux de NTC jusqu'à 1,2% en masse de NTC. Les barres d'erreur associées aux valeurs de déformation à la rupture sont importantes et montrent une grande hétérogénéité des résultats. Néanmoins une tendance se dégage. L'évolution montre un optimum de déformation à la rupture en fonction de la teneur en NTC. En effet, quelle que soit la température d'étirage, la déformation à la rupture

augmente avec le taux de NTC jusqu'à une valeur maximale entre 0,3 et 0,7% en masse de NTC puis diminue pour les teneurs les plus élevées.

Pour résumer ces résultats, jusqu'à une teneur de 0,7%, les NTC induisent une diminution du module d'Young mais une augmentation de la déformation à la rupture. En revanche pour les films avec teneurs supérieures, les NTC diminuent la rigidité et la déformation du film. Ainsi, les nanotubes de carbone, ne jouent pas un rôle de renfort pour la matrice PVDF.

Pour expliquer ces résultats, il a été démontré dans le cas du polyéthylène que la taille des sphérolites a un impact sur les propriétés mécaniques, et notamment sur le module d'Young. En effet, Patel et Phillips ont montré qu'à taux de cristallinité constant, le module d'Young augmente avec la taille des sphérolites jusqu'à un maximum de 12 μm puis ce module décroît avec l'augmentation de la taille des sphérolites. Cette étude permet alors de confirmer que les films chargés en NTC, ayant des sphérolites plus petits, montrent un module d'Young plus faible. De plus, l'étude de décomposition des diffractogrammes des différents composites a montré que le film chargé à 0,7% en masse de NTC dispose d'un taux de phase amorphe supérieur aux autres films. Ce qui explique alors que le film à 0,7% présente un module d'Young le plus faible quel que soit la température d'étirage.

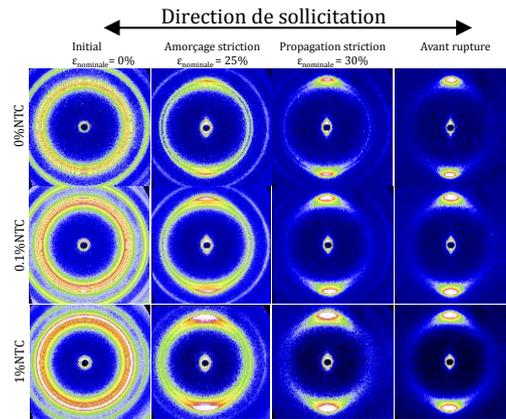
2) Étude *in-situ* par WAXS et SAXS des mécanismes de déformation et de la structure induite par étirage uniaxial

Dans le chapitre précédent il a été montré que la relaxation cristalline jouait un rôle majeur sur les mécanismes de plasticité du PVDF. Cette étude tiendra compte de ce paramètre en analysant le comportement des composites pour 2 températures d'étirage différentes. De plus, trois grades de composites ont été étudiés : 0% (i.e. la référence), 0,1% et 1% en masse de NTC (i.e. au-dessous et au-dessus du seuil de percolation électrique respectivement).

a) Pour $T_d = 45^\circ\text{C}$

La première partie de l'étude a été réalisée à une température pour laquelle la relaxation cristalline n'est pas complètement achevée. Tout d'abord l'analyse structurale a été réalisée *in-situ* par WAXS (figure V-19).

a)



b)

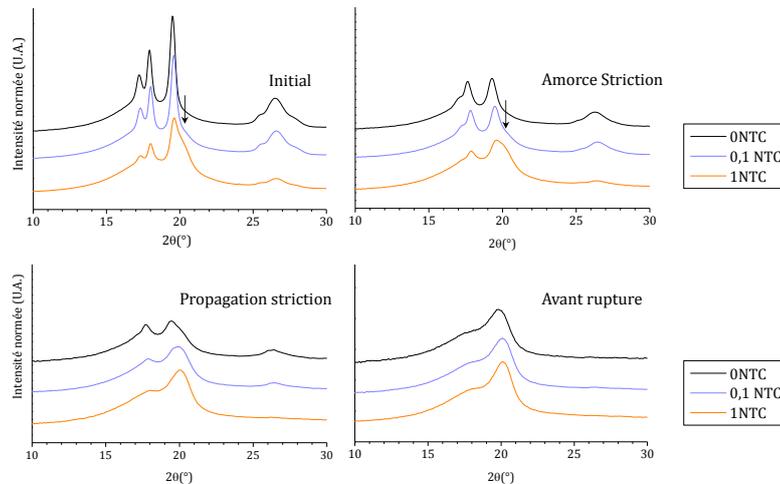


Figure V-19 : a) Clichés WAXS des composites 0%, 0,1% et 1% en masse de NTC lors d'un étirage uniaxial à $T_d = 45^\circ\text{C}$ et $\dot{\epsilon} = 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. L'axe de sollicitation est horizontal.
b) Les diffractogrammes associés.

La figure V-19.a présente les clichés des films composites pris aux mêmes zones de déformation (initialement, à l'amorce de la striction, lorsque la striction se propage et avant rupture) ainsi que les diffractogrammes respectifs.

L'analyse des clichés montre que l'évolution structurale est identique quel que soit le composite. Initialement, la présence d'anneaux isotropes caractérise une répartition isotrope des cristallites dans le film. À l'amorce de la striction, une intensification des anneaux suivant l'équateur traduisent un alignement des plans cristallins comportant les axes de chaînes suivant l'axe de sollicitation. De plus, un spot de diffusion centrale apparaît, indiquant l'initiation de la cavitation. Lorsque la striction se propage le long de l'éprouvette, un seul spot suivant l'équateur est visible et montre une orientation totale des chaînes le long de l'axe de sollicitation. Avant la rupture les spots se resserrent autour de l'équateur.

L'analyse des diffractogrammes associés aux clichés décrits précédemment est présentée figure V-19.b. Initialement le film à 0% de NTC présente les 4 pics à $17,3^\circ$, 18° , $19,7^\circ$ et $26,5^\circ$ caractéristiques de la phase α du PVDF. Les films composites à 0,1% et 1% de NTC montrent une réduction marquée du pic à $2\theta = 17,5^\circ$ et également un épaulement à $2\theta = 20,5^\circ$ associé à la phase γ . Lors de l'amorce de la striction, pour tous les films, l'intensité des pics

caractéristiques des phases α et γ diminuent, indiquant une déstructuration de ces deux phases. Lorsque la striction se propage, la phase β est formée majoritairement, de par la présence du pic à $2\theta = 21^\circ$, avec néanmoins encore un faible pourcentage de phase α notée par la présence du pic à $2\theta = 26,5^\circ$. Cependant, ce pic tend à diminuer avec la déformation jusqu'à disparaître avant la rupture de l'échantillon. La transformation de phase $\alpha+\gamma\rightarrow\beta$ est donc totale.

Pour confirmer la structure finale des éprouvettes étirées, une analyse par IRTF a été réalisée *ex-situ*, figure V-20.

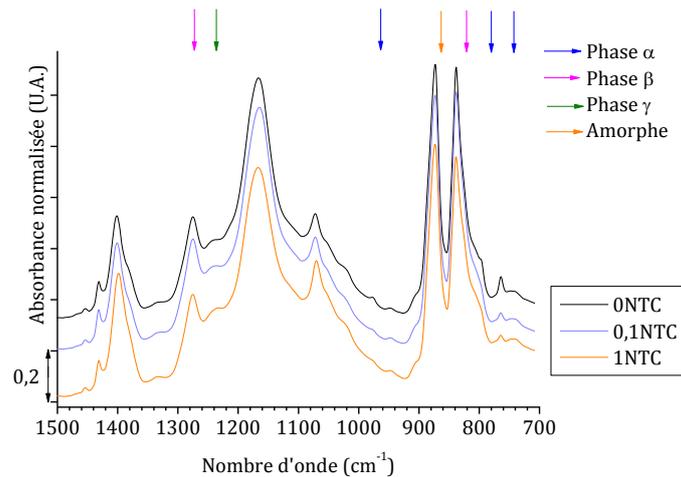


Figure V-20 : Analyse IRTF par ATR des films 0%, 0,1% et 1% en masse de NTC, après étirage à 45°C et $\dot{\epsilon} = 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Les spectres montrent un comportement similaire pour les 3 composites, avec une bande à 840cm^{-1} majoritaire, associée à la phase β . La faible amplitude d'absorption des bandes à 766 cm^{-1} , 795 cm^{-1} , 976 cm^{-1} indiquent qu'un faible taux de phase α est encore présent dans les éprouvettes. Ce pourcentage peut être associé soit à une transformation de phase $\alpha+\gamma\rightarrow\beta$ non totale, soit à la relaxation de l'éprouvette.

L'influence des NTC sur les mécanismes de plasticité à $T_d = 45^\circ\text{C}$ est également observée par SAXS, dans les mêmes conditions que l'étude WAXS précédente.

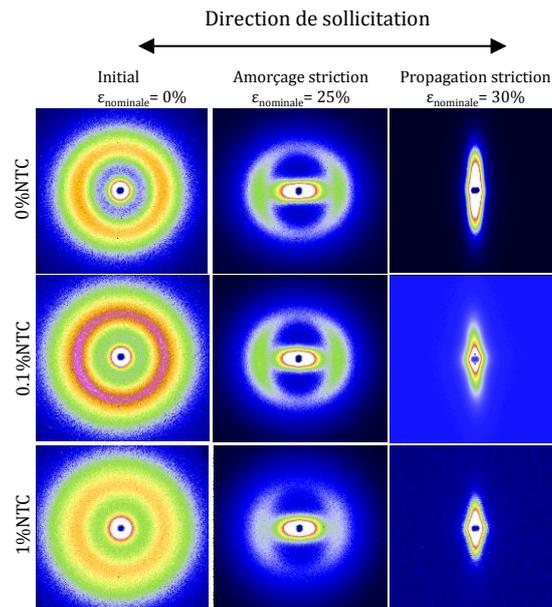


Figure V-21 : Clichés SAXS des composites 0%, 0,1% et 1% en masse de NTC, étirés à $T_d = 45^\circ\text{C}$ et $\dot{\epsilon} = 0,01\text{s}^{-1}$. L'axe de sollicitation est horizontal.

La figure V-21 montre les clichés SAXS associés à la déformation des composites à 0%, 0,1% et 1% en masse de NTC. Initialement l'anneau associé à la longue période du PVDF montre une répartition isotrope des lamelles cristallines. À l'amorçage de la striction, on observe une intensification aux pôles et une ovalisation de l'anneau de diffusion. Ce phénomène indique alors une présence plus importante de lamelles perpendiculaires à l'axe de sollicitation et une désorganisation/déstructuration des lamelles parallèles à l'axe de sollicitation. De plus, une diffusion centrale orientée horizontalement montre la présence de cavités perpendiculaires à l'axe de sollicitation. Enfin, lorsque la striction se propage le long de l'éprouvette, il ne reste qu'un signal intense de diffusion centrale typique d'une structure fibrillaire.

Les comportements des composites étudiés sont similaires que celui décrit dans le chapitre IV pour le PVDF étiré à 40°C et $\dot{\epsilon} = 0,01\text{s}^{-1}$. Les NTC ne perturbent donc pas le mécanisme de plasticité du PVDF étiré dans le domaine de température correspondant à la relaxation cristalline.

b) Pour $T_d = 90^\circ\text{C}$

Dans cette partie de l'étude, les composites (0%, 0,1% et 1%) sont étirés au-dessus de la relaxation cristalline. Les essais WAXS et SAXS *in-situ* ont été réalisés à $\dot{\epsilon} = 0,01\text{s}^{-1}$.

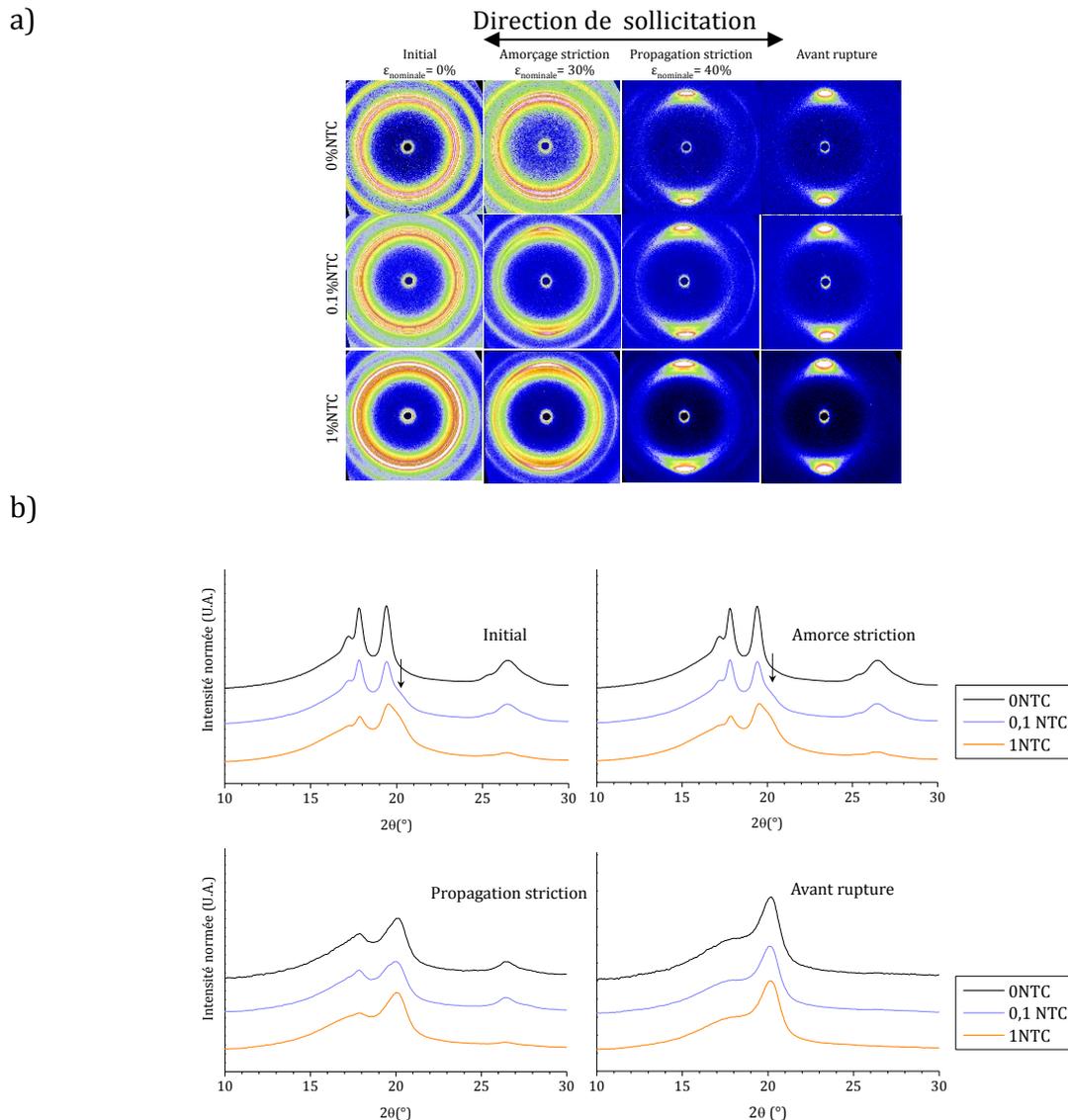


Figure V-22 : a) Clichés WAXS des composites 0%, 0,1% et 1% en masse de NTC lors d'un étirage uniaxial à $T_d = 90^\circ\text{C}$ et $\dot{\epsilon} = 0,01\text{s}^{-1}$. L'axe de sollicitation est horizontal.
b) Les diffractogrammes associés.

Les clichés WAXS et les diffractogrammes associés présentés figure V-22 indiquent que l'évolution structurale induite par étirage est strictement identique pour les 3 composites. Ils sont également similaires à ceux présentés précédemment pour les films étirés à 45°C . Lors de l'amorce de la striction, la déstructuration des phases α et γ implique une diminution des pics caractéristiques de ces deux phases. Lorsque la striction se propage, la phase β est formée majoritairement. Comme précédemment, le pic à 27° encore présent disparaît avec la déformation.

Ainsi, le mécanisme lié au changement de structure induite mécaniquement n'est pas impacté par la présence de NTC et donc par la présence des 2 phases α et γ du PVDF.

Une vérification par IRTF de la structure finale des éprouvettes étirées jusqu'à rupture a été réalisée *ex-situ*.

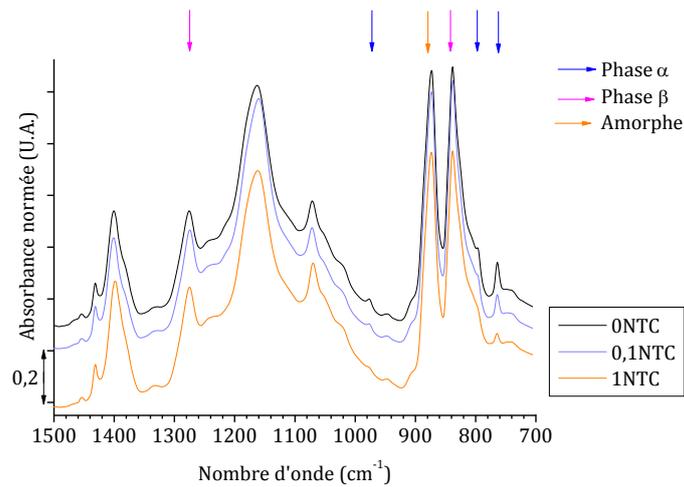


Figure V-23 : Analyse IRTF par ATR des films 0%, 0,1% et 1% en masse de NTC, après étirage à 90°C.

Les spectres figure V-23 font apparaître les bandes à 840 cm^{-1} et 1275 cm^{-1} de la phase β . Les bandes à 766 cm^{-1} et 975 cm^{-1} de la phase α sont également visibles pour chacun des films. Cependant l'intensité de ces bandes est plus faible pour le film à 1% en masse de NTC. Ce résultat s'explique par le fait qu'initialement ce composite contient moins de phase α que les 2 autres teneurs.

Comme pour $T_d = 45^\circ\text{C}$, la présence des bandes de phase α peut signifier que la transformation de phase n'est pas totale, ou que durant la relaxation l'éprouvette a pu reformer la phase α .

Les mécanismes de plasticité de ces composites à $T_d = 90^\circ\text{C}$ a également été étudié par SAXS. La figure V-24 décrit l'évolution des clichés associés à la déformation pour chacun des films.

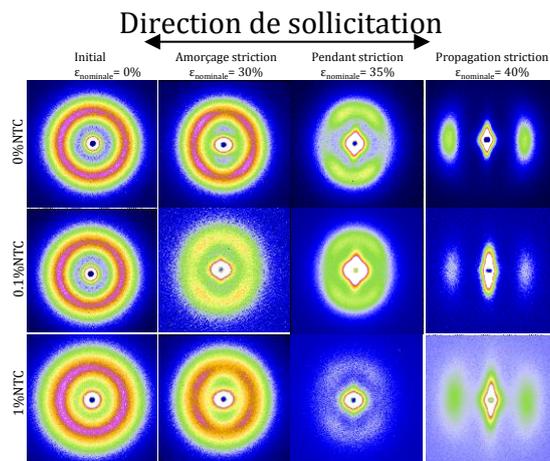


Figure V-24 : Clichés SAXS des composites 0%, 0,1% et 1% en masse de NTC, étirés à $T_d = 90^\circ\text{C}$, $\dot{\epsilon} = 0,01\text{s}^{-1}$. L'axe de sollicitation est horizontal.

À l'amorçage de la striction, les lamelles cristallines pivotent vers l'équateur. Une tache de diffusion centrale apparaît pendant la striction et est caractéristique de cavités formées entre les lamelles cristallines. Lorsque la striction se propage la structure est de type fibrillaire. Cependant les deux spots présents aux pôles traduisent une organisation des cristaux dans ces fibrilles suivant l'axe de sollicitation. Ce mécanisme est identique à celui décrit dans le chapitre IV pour le PVDF étiré à $T_d = 90^\circ\text{C}$. La présence de NTC n'affecte pas les mécanismes de plasticité des composites étirés au-dessus de la relaxation cristalline.

L'évolution des longues périodes durant l'essai peut être évaluée à partir des profils intégrés, auxquels la correction de Lorentz est appliquée. Étant donné que lors de l'étirage les clichés montrent une évolution différente de cette longue période aux pôles et à l'équateur, les intégrations des clichés ont été différenciées pour ces 2 zones. Les longues périodes résultantes sont présentées figure V-25 pour les composites à 0%, 0,1% et 1% en masse de NTC.

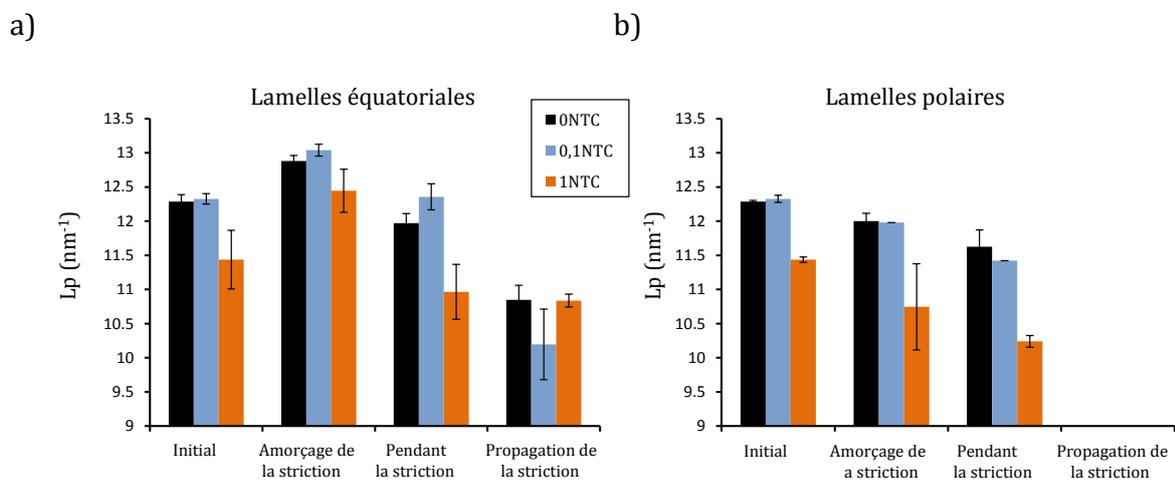


Figure V-25 : Évolution des longues périodes pour les films 0%, 0,1% et 1% en masse de NTC étirés à $T_d = 90^\circ\text{C}$, $\dot{\epsilon} = 0,01\text{s}^{-1}$. a) Lamelles équatoriales. b) Lamelles polaires.

Initialement, les longues périodes associées aux lamelles équatoriales et polaires sont confondues quasiment similaires pour chacun des composites. Cela confirme la répartition isotrope de l'organisation cristal/amorphe. La longue période associée au film contenant 1% en masse de NTC est inférieure, comme il avait déjà été constaté à température ambiante.

À l'amorce de la striction, la valeur de la longue période des lamelles équatoriales augmente, dû au fait que la phase amorphe s'étire, contrairement aux lamelles polaires, dont la longue période diminue légèrement, indiquant que ces lamelles subissent plutôt une compression.

Lors de la striction, les longues périodes associées aux lamelles équatoriales et polaires de chacun des composites diminue, indiquant alors une réorganisation de la structure.

A la propagation de la striction, un signal caractéristique de la longue période est visible uniquement que pour les lamelles équatoriales. Les lamelles polaires ont donc été détruites

et/ou réorganisées, tandis que les lamelles équatoriales présentent une organisation due à la morphologie fibrillaire créée lors de la striction. A ce stade, la longue période associée au film 1% en NTC est identique au film de référence. Une hypothèse serait donc que les NTC n'ont pas d'influence significative sur l'organisation cristal/amorphe des fibrilles (cristaux de phase β) ainsi formées.

Pour conclure cette partie, les composites NTC/PVDF sont initialement sous deux formes cristallines différentes α et γ . Quelle que soit la température d'étirage et le taux de NTC dans le film composite, la transformation de phase $\alpha \rightarrow \beta$ a lieu dès lors que la striction se propage dans le matériau. De même, l'absence de phase γ sur les films étirés montre que l'étirage induit également la transformation de phase $\gamma \rightarrow \beta$. Les mécanismes de plasticité ne sont pas influencés par la présence de NTC. Cependant, la longue période initiale est différente en fonction du taux de NTC inséré, mais cette différence disparaît lors de la formation de la structure fibrillaire.

V.5) Discussion sur l'effet des nanotubes de carbone

Les analyses structurales des composites ont montré que l'introduction de NTC permet de former la phase polaire γ du PVDF. Cependant la phase α est toujours présente. Dans la littérature, le changement de phase du PVDF induit par la présence des NTC a déjà été mis en évidence mais conclut généralement à l'apparition de la phase β [CARA1, RATH1, YU1]. Cependant, d'autres études ont également montré que les traces de solvant résiduel présentes dans le composite après sa mise en œuvre, sont à l'origine de ce changement de structure [L11]. Dans le cadre de cette étude, les composites NTC/PVDF ont été élaborés en deux étapes : par voie solvant puis par microextrusion. Le protocole d'élaboration limite alors la présence de solvant résiduel dans le matériau final. De plus, les analyses DSC, réalisées à partir de l'état fondu, montrent la présence d'un second pic de fusion à haute température caractéristique de la phase γ du PVDF. L'origine de sa formation est cependant à l'heure actuelle mal comprise.

Il a également été mis en évidence dans ce chapitre que les NTC jouent le rôle de sites de nucléation de la phase cristalline du PVDF. Ils permettent la formation d'un grand nombre de sphérolites de taille limitée par rapport à la taille des sphérolites dans la PVDF non chargé. Ce rôle a largement été reporté dans la littérature sur différents types de matrice polymère (PE [PUCC1], PET [CRUZ1], PLA [BARR1]...). Cependant, contrairement aux études menées sur le PE où la morphologie des composites NTC/PE a largement été étudiée notamment par microscopie électronique à transmission. Dans le cas des composites à matrice PVDF, la morphologie des sphérolites de phase γ (sphérolites à croissance en spirale, [LOTZ1]) à proximité de charges n'a, à notre connaissance, jamais été investiguée.

Au cours de l'étirage des composites, nous avons montré que la structure cristalline initiale $\alpha + \gamma$ du PVDF devient β . Alors que la transformation de phase $\alpha \rightarrow \beta$ sous étirage uniaxial du

PVDF a largement été étudiée dans la littérature. Les études de la transformation de phase $\gamma \rightarrow \beta$ sont plus rares. Les cinétiques de transformation de phases n'ont pas pu être évaluées.

De manière similaire, la présence des NTC n'affecte pas les mécanismes de plasticité du PVDF et la morphologie fibrillaire résultante de l'étirage. Plusieurs études de la littérature ont mis en évidence un effet bénéfique des NTC sur la déformation plastique des polymères [QIAN1, YE1]. En effet, lors de la formation de craquelures ou de cavités, les NTC peuvent jouer le rôle de « ponts » et ainsi empêcher ou limiter leur ouverture. Dans le cadre de cette étude, il a été observé que les NTC n'ont aucun effet sur la formation et la propagation des cavités ou la formation de la structure fibrillaire. Bien que les NTC induisent la formation d'une nouvelle phase (la phase γ), il semble que l'interaction entre les nanotubes et la matrice PVDF soit relativement faible. Cet aspect est confirmé par la caractérisation viscoélastique. En effet, les NTC n'ont aucun effet sur les relaxations du PVDF (relaxation cristalline et transition vitreuse). Au cours de l'étirage, les mécanismes de plasticité sont totalement indépendants de la présence des NTC. D'autre part, la formation de la structure fibrillaire induite mécaniquement n'est pas affectée par la présence des NTC. Bien que les NTC jouent le rôle de site de nucléation de la phase γ du PVDF, ils ne jouent pas le rôle de site de nucléation de la phase β obtenue au cours de l'étirage.

Le seuil de percolation des composites NTC/PVDF est déterminé pour une teneur de 0,7% en masse de NTC. Au-dessous de ce seuil, les NTC existent uniquement sous la forme d'amas de tailles finis alors qu'au-delà du seuil de percolation, un ensemble d'amas infini de NTC est présent dans le composite. Les analyses structurales, thermiques et l'étude des propriétés mécaniques mettent en évidence un comportement optimal à 0,7% en masse des NTC. En effet, le taux de phase γ induit est plus grand, la cinétique de cristallisation du PVDF à 151°C est la plus rapide, et l'allongement à la rupture des composites est maximal quelle que soit la température d'étirage. Il est donc nécessaire d'avoir suffisamment de NTC pour obtenir ces propriétés, cependant trop de NTC entraîne la formation d'agrégats susceptibles de jouer le rôle de défauts et donc qui perturbent les propriétés des composites [HUAN1, KANG1].

D'un point de vue de l'application piézoélectrique, il est indispensable que le composite ne présente pas de propriétés conductrices afin de pouvoir être polarisé. Dans le cadre de cette étude, ce n'est le cas que pour le composite à 0,1% en masse de NTC. Or la faible teneur en NTC induit un très faible taux de phase polaire γ , ce qui est défavorable pour les propriétés piézoélectriques.

Conclusions du chapitre V

- ⇒ L'insertion de NTC dans la matrice PVDF permet partiellement la formation de la phase γ .
- ⇒ Les NTC agissent comme des agents nucléants. Ils accélèrent la cinétique de cristallisation, formant ainsi des sphérolites plus petits.
- ⇒ Aucune influence sur les relaxations ni sur les mécanismes de plasticité n'a pu être constatée.
- ⇒ La transformation de phase induite par étirage et permettant la formation de la phase β n'est pas perturbée par la présence de NTC. La structure fibrillaire formée par étirage n'est également pas affectée par les NTC.
- ⇒ Au-delà de 0,7% en masse, le composite NTC/PVDF est considéré comme semi-conducteur. Ce composite présente d'ailleurs les taux de phases amorphe et γ les plus importants, conférant alors un module d'Young plus faible et une déformation à la rupture nominale plus importante que les autres teneurs.

Références du chapitre V

- [BARR1] : Barrau, S., Vanmansart, C., Moreau, M., Addad, A., Stoclet, G., Lefebvre, J., & Seguela, R. (2011).
Crystallization Behavior of Carbon Nanotube/PLA Nanocomposites.
Macromolecules, 44, 6496–6502.
- [CARA1] : Carabineiro, S. A. C., Pereira, M. F. R., Nunes-Pereira, J., Silva, J., Caparros, C., Sencadas, V., & Lanceros-Mendez, S. (2012).
The effect of nanotube surface oxidation on the electrical properties of multiwall carbon nanotube/poly(vinylidene fluoride) composites.
Journal of Matter Sciences, 47, 8103–8111.
- [CRUZ1] : Cruz-Delgado, V. J., Ávila-Orta, C. A., Espinoza-Martínez, A. B., Mata-Padilla, J. M., Solis-Rosales, S. G., Jalbout, A. F., Hsiao, B. S. (2014).
Carbon nanotube surface-induced crystallization of polyethylene terephthalate (PET).
Polymer (United Kingdom), 55, 642–650.
- [DYRE1] : Dyre, J. C., Schrøder T., B. (2000)
Universality of ac conduction in disordered solids.
Reviews of Modern Physics, 72, 873.
- [GREG1] : Gregorio, R., & Cestari, M. (1994).
Effect of Crystallization Temperature on the Crystalline Phase Content and Morphology of Poly (vinylidene Fluoride).
Journal of Applied Polymer Science, 32, 859–870.
- [GREG2] : Gregorio, R. (2006).
Determination of the α , β , and γ crystalline phases of poly(vinylidene fluoride) films prepared at different conditions.
Journal of Applied Polymer Science, 100, 3272–3279.
- [HUAN1] : Huang, W., Edenzon, K., Frenandez, L., Razmpour, S., Woodburn, J., & Cebe, P. (2010).
Nanocomposites of poly(vinylidene fluoride) with multiwalled carbon nanotubes.
Journal of Applied Polymer Science, 115, 3238–3248.
- [LOTZ1] : Lotz, B., Thierry, A., & Schneider, S. (1998).
Origine moléculaire de l'enroulement des lamelles cristallines dupoly(fluorure de vinylidène), phase γ .
Comptes Rendus de l'Académie Des Sciences - Series IIC - Chemistry.

- [KANG1] : Kang, D. J., Pal, K., Bang, D. S., & Kim, J. K. (2011). Synergistic Effect on Crystalline Structure of PVDF Nanocomposites with Multiwalled Carbon Nanotube Loading by a Twin Screw Extruder. *Journal of Applied Polymer Science*, 121, 226–233.
- [KIM1] : Kim, G. H., Hong, S. M., & Seo, Y. (2009). Piezoelectric properties of poly(vinylidene fluoride) and carbon nanotube blends: beta-phase development. *Physical Chemistry Chemical Physics : PCCP*, 11(44), 10506–10512.
- [LI1] : Li, Y., Xu, J. Z., Zhu, L., Zhong, G. J., & Li, Z. M. (2012). Role of ion-dipole interactions in nucleation of gamma poly(vinylidene fluoride) in the presence of graphene oxide during melt crystallization. *Journal of Physical Chemistry B*, 116, 14951–14960.
- [LEVI1] : Levi, N., Czerw, R., Xing, S., Iyer, P., & Carroll, D. L. (2004). Properties of polyvinylidene difluoride-carbon nanotube blends. *Nano Letters*, 4, 1267–1271.
- [PATE1] : Patel, J., Phillips.P.J., (1973), The Young's modulus of polyethylene, *Polymer letters Edition*, 11, 771-776.
- [PUCC1] : Pucciariello, R., Villani, V., & Giammarino, G. (2011). Thermal behaviour of nanocomposites based on linear-low-density poly(ethylene) and carbon nanotubes prepared by high energy ball milling. *Journal of Polymer Research*, 18, 949–956.
- [QIAN1] : Qian, D.; Dickey, E. C.; Andrews, R.; Rantell, T., (2000) Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites. *Applied Physics Letters*, 76, 2868-2870.
- [RATH1] : Rath, S. K., Dubey, S., Kumar, G. S., Kumar, S., Patra, a. K., Bahadur, J., ... Patro, T. U. (2014). Multi-walled CNT-induced phase behaviour of poly(vinylidene fluoride) and its electro-mechanical properties. *Journal of Materials Science*, 49, 103–113.
- [YE1] : Ye, H.; Lam, H.; Titchenal, N.; Gogotsi, Y.; Ko, F., (2004) Reinforcement and rupture behavior of carbon nanotubes/polymer nanofibers. *Applied Physics Letters*, 85, 1775-1777.

- [YU1] : Yu, S., Zheng, W., Yu, W., Zhang, Y., Jiang, Q., & Zhao, Z. (2009).
Formation Mechanism of β -Phase in PVDF/CNT Composite Prepared by
the Sonication Method.
Macromolecules, 42, 8870–8874

Chapitre VI : Étude de composites BaTiO₃/PVDF

VI.1) Composites à base de BaTiO₃	
1) Morphologie et structure des films BaTiO ₃ /PVDF.....	159
2) Influence sur les propriétés thermiques.....	162
3) Comportement mécanique et analyse structurale <i>ex-situ</i>	163
VI.2) Composites à base de BaTiO₃ fonctionnalisé	167
<i>Partie A : Élaboration de films chargés à 7% en masse avec différents types de fonctionnalisants</i>	
1) Mise en œuvre et caractérisation des films.	167
2) Comportement mécanique	173
<i>Partie B : Élaboration des films BaTiO₃f_{nitro-dopamine}/PVDF</i>	
1) Morphologie des films.....	178
2) Influence du taux de BaTiO ₃ f _{nitroDA} sur les propriétés thermiques structurales	178
3) Comportement mécanique et évolution structurale induite par étirage.....	181
4) Étude diélectrique et piézoélectrique des composites BaTiO ₃ f _{nitroDA} /PVDF	183
VI.3) Discussion	184
Conclusions du chapitre VI	187
Références du chapitre VI	188

VI.1) Composites à base de BaTiO₃

Le but principal de ces travaux de thèse est d'élaborer un matériau souple présentant de bonnes propriétés piézoélectriques. Ainsi, l'objectif de l'étude présentée dans ce chapitre est d'améliorer les propriétés piézoélectriques du PVDF en y incorporant des charges présentant elles-mêmes des propriétés piézoélectriques.

La charge retenue est le Titanate de Baryum (BaTiO₃), connue pour ses bonnes propriétés piézoélectriques. Les études portant sur cette céramique sont de plus nombreuses puisque le BaTiO₃ est un bon candidat remplacer le PZT (qui contient du plomb, et qui est donc à proscrire).

Les deux objectifs à atteindre pour obtenir un tel matériau composite piézoélectrique sont :

- d'élaborer un matériau composite homogène avec une bonne affinité à l'interface charge-matrice pour permettre une transmission de propriétés piézoélectriques.
- d'obtenir le PVDF sous une phase cristalline polaire.

Les films étudiés ont été élaborés en 2 étapes suivant le protocole présenté dans le chapitre II : mélange des charges dans le PVDF par voie solvant puis élaboration des films composites par micro-extrusion et thermocompression.

3 composites avec des teneurs différentes en nano-charges ont été étudiés : 10%, 30% et 50% en masse de BaTiO₃ (soit respectivement 3,3%, 11% et 23% en volume de BaTiO₃). À titre de comparaison un PVDF de référence ne contenant pas de nano-charges mais ayant subi les mêmes étapes d'élaboration que les composites a également été étudié.

1) Morphologie et structure des films BaTiO₃/PVDF.

La morphologie des films cryofracturés a été observée par MEB afin de caractériser d'une part l'état de dispersion des charges dans la matrice PVDF, et d'autre part d'étudier l'interface charge-matrice. Les images caractéristiques de chaque composite sont présentées sur la figure VI-1.

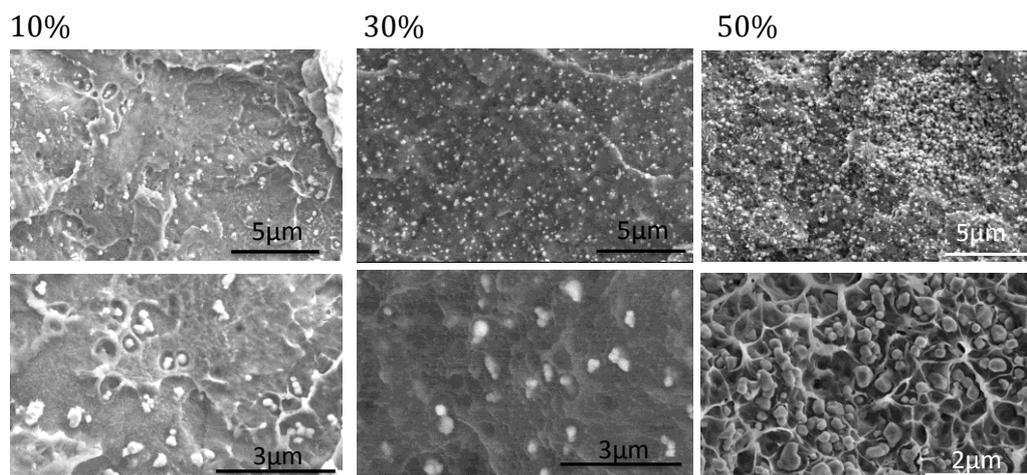


Figure VI-1 : Micrographies MEB de composites à 10%, 30% et 50% en masse de BaTiO₃.

Les observations montrent une répartition homogène des particules de BaTiO₃ dans la matrice polymère à 10% et 30% de charge. Pour le composite à 50% en masse de BaTiO₃, la densité de nanoparticules est très élevée et quelques agrégats sont observés. Les images obtenues à plus fort grossissement montrent également la présence de cavités importantes autour des céramiques et ce quelle que soit la teneur en nanoparticules. La présence de ces cavités indique que l'interaction charge-matrice est faible. Néanmoins, au vu des résultats qui seront présentés dans la suite de ce chapitre, il est probable que ces cavités aient été induites lors de la préparation des échantillons. En effet ces derniers étant cryofracturés dans l'azote liquide, la décohésion observée a probablement été induite par la différence de coefficient de dilatation entre le PVDF et la nanoparticule.

Afin de mettre en évidence une éventuelle influence de la charge sur la structure des matériaux, celle-ci a été caractérisée par IRTF-ATR, après l'étape de casting et après microextrusion-thermoc compression (film final). Les spectres obtenus sont présentés sur la figure VI-2.

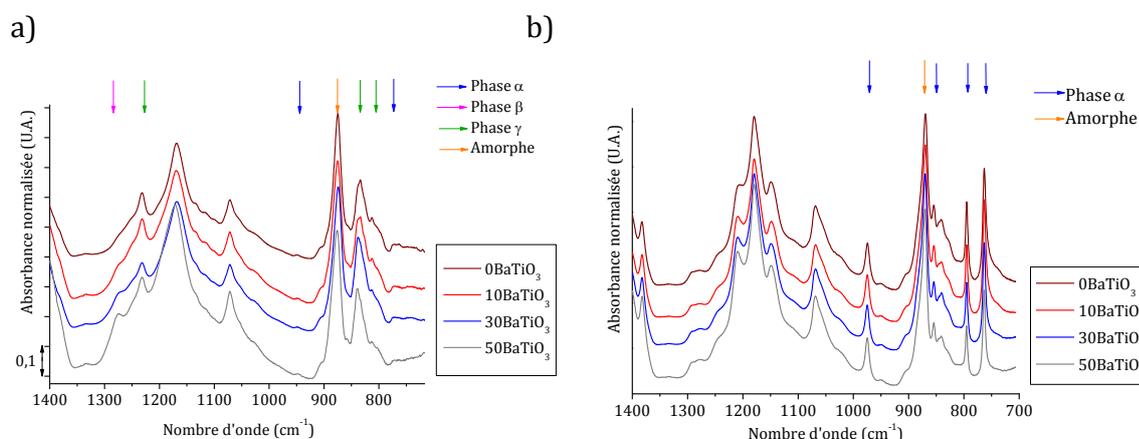


Figure VI-2 : Spectres des films composites à 0%, 10%, 30% et 50% en masse de BaTiO₃ : a) Après l'élaboration par casting. b) Après micro-extrusion/thermoc compression.

Après l'étape de casting, quel que soit le taux de BaTiO₃, les spectres figure VI-2.a montrent la présence de bandes importantes à 812 cm⁻¹, 838 cm⁻¹ et 1230 cm⁻¹ caractéristiques de la phase polaire γ du PVDF. Ce résultat, en accord avec la littérature [LATO1], est expliqué par l'utilisation d'un solvant polaire, le diméthylacétamide (DMAc). De plus, le film à 50% en masse de BaTiO₃ montre un épaulement à 1275 cm⁻¹, bande caractéristique de la phase β .

Cependant, après casting de nombreux agrégats sont visibles à l'œil nu dans les films. Une étape supplémentaire de microextrusion est donc nécessaire pour améliorer la dispersion des charges.

Après cette seconde étape d'élaboration, pour tous les composites, le PVDF est sous forme α comme en témoigne la présence des bandes d'absorption à 766 cm⁻¹, 795 cm⁻¹, 855 cm⁻¹ et 976 cm⁻¹ sur la figure VI-2.b. Ainsi, il apparaît que la présence des particules de BaTiO₃, contrairement aux NTC présentés dans le chapitre précédent, n'induit pas de changement de la structure cristalline du PVDF pour des teneurs en BaTiO₃ jusque 50% en masse.

Pour compléter l'étude, la structure des films après l'étape de microextrusion-thermocpression a également été analysée par diffraction des rayons X. Les résultats sont représentés figure VI-3. Le film chargé à 50% en masse de BaTiO₃ n'a pu être analysé : en effet, la teneur en céramique étant importante l'intensité du faisceau transmis est très faible et n'est donc pas exploitable.

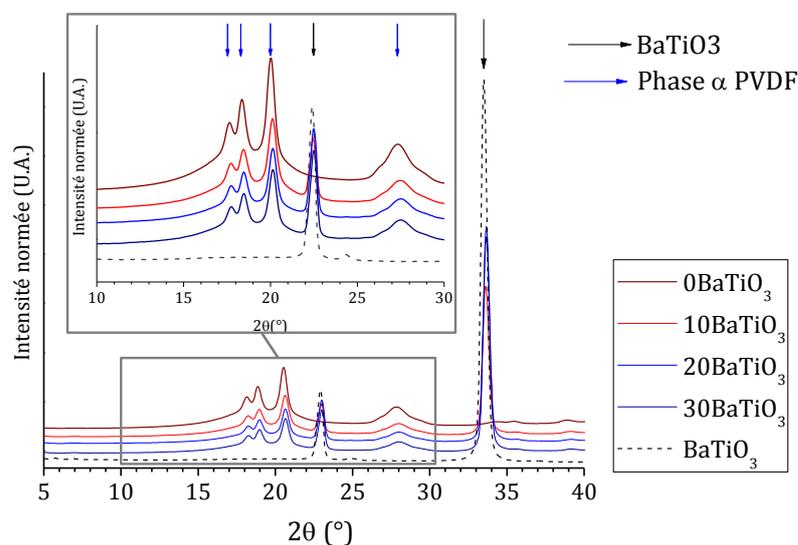


Figure VI-3 : Diffractogrammes de films composites à 0%, 10% et 30% en masse de BaTiO₃ et particules de BaTiO₃.

Les diffractogrammes obtenus confirment que les matériaux élaborés présentent tous la structure cristalline α du PVDF, comme en témoigne la présence des pics de

diffraction à 17,5°, 18,3°, 20° et 26,5°. Sur ces diffractogrammes deux pics, caractéristiques des particules de BaTiO₃ sont également observés à 22,2° et 31,4°.

2) Influence sur les propriétés thermiques

L'influence du taux de charge sur les propriétés thermiques a été étudiée par DSC au cours d'une chauffe à 20°C/min.

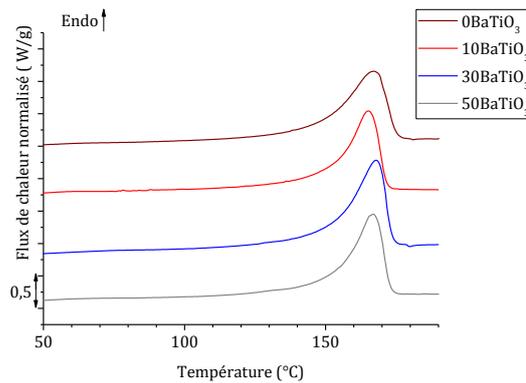


Figure VI-4 : Thermogrammes des composites 0%, 10%, 30% et 50% en masse de BaTiO₃.
 $v = 20^\circ\text{C}/\text{min}$.

La figure VI-4 montre que les charges n'ont aucune influence significative sur la température de fusion du PVDF. De même, le taux de cristallinité reste constant à environ 50% pour tous les composites indiquant ainsi que l'insertion de charges, même à taux élevé ne modifie pas la cristallinité du système.

L'influence de BaTiO₃ sur la cinétique de cristallisation isotherme depuis l'état fondu a également été étudiée. La figure VI-5 présente les cinétiques de cristallisation isotherme obtenues pour chacun des composites à $T_c = 151^\circ\text{C}$.

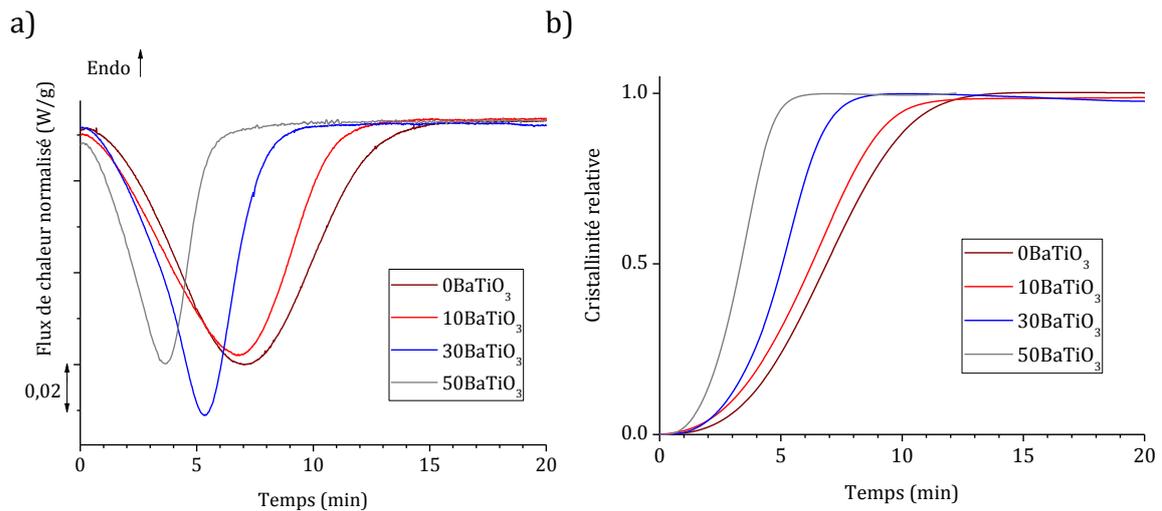


Figure VI-5 : Courbes de cristallisation isothermes des différents composites à 151°C.

Les courbes montrent que la présence de BaTiO₃ accélère la cinétique de cristallisation du PVDF, qui est de plus en plus rapide avec l'augmentation du taux de charge. En effet, le temps nécessaire à la cristallisation complète du matériau est divisé par 3 dans le cas d'un composite à 50% : il passe de 15 min (sans BaTiO₃) à 5 min pour ce composite. Ceci semble donc indiquer que les particules de BaTiO₃ ont un effet nucléant sur la cristallisation du PVDF.

Ces résultats, combinés avec les analyses structurales, permettent d'affirmer que même si le BaTiO₃ a un effet nucléant pour le PVDF, la présence de ces céramiques ne favorise cependant pas la formation d'une phase polaire.

3) Comportement mécanique et analyse structurale *ex-situ*

a) Comportement mécanique

Le comportement mécanique sous traction uniaxiale a également été analysé afin d'étudier l'effet des charges sur les propriétés mécaniques du matériau. La figure VI-6 montre l'influence du taux de charges sur la rigidité et l'étirabilité des films.

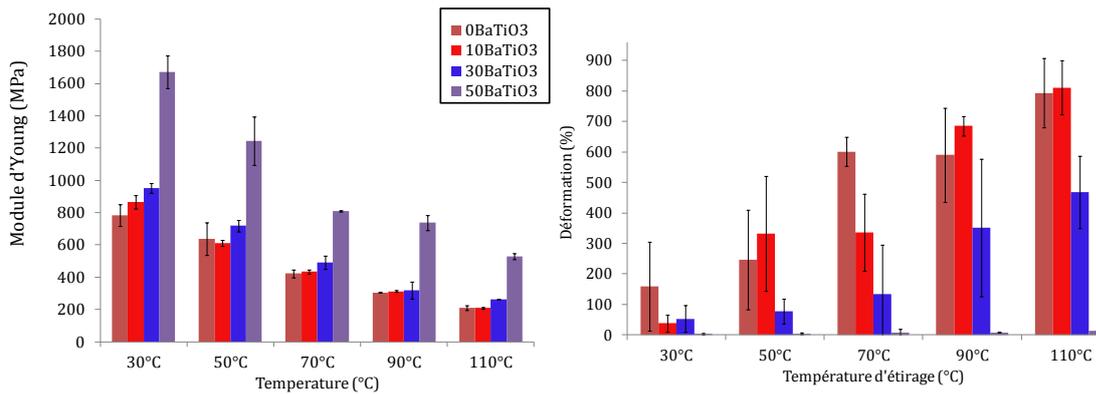


Figure VI-6 : Histogrammes de l'évolution du module d'Young et de déformation nominale à la rupture pour différentes T_d à $\dot{\epsilon} = 0,01s^{-1}$.

L'étude du module d'Young montre que l'ajout de BaTiO₃ induit une rigidification du matériau, cette dernière étant particulièrement marquée pour le composite à 50% en masse de BaTiO₃. En effet, quelle que soit la température d'étirage, la valeur du module a quasiment doublé par rapport à un film non chargé. Par exemple à $T_d = 90^\circ C$, le module d'Young varie de 300 MPa (0%, 10% et 30% de BaTiO₃) à 720 MPa (50% de BaTiO₃). Cet effet de renfort indique qu'une interaction entre la charge et la matrice existe, malgré la présence de cavités observées au MEB, figure VI-1.

Les résultats concernant l'allongement à la rupture indiquent, quant à eux, que la rigidification du matériau se fait au détriment de son étirabilité. En effet, l'augmentation du taux de charge induit une diminution notable de l'allongement à rupture, en particulier pour le composite contenant 50% en masse de BaTiO₃. Celui-ci présente un comportement fragile quelle que soit la température d'étirage. Ce comportement peut s'expliquer par le fait qu'à cette teneur en nano-particules des agglomérats de charges sont présents et peuvent favoriser la formation de cavités. Un corollaire est que, la transformation de phase $\alpha \rightarrow \beta$ se produisant lors de la déformation du matériau à des taux élevés, le matériau contenant 50% en masse de BaTiO₃ ne pourra pas former la phase cristalline β et ne pourra donc pas présenter de bonnes propriétés piézoélectriques. De plus, le fait que les films composites à 10% et 30% soient moins déformables que le PVDF non chargé peut également amener à penser que ces derniers auront également des propriétés électro-actives moins bonnes en raison d'une transformation de phase $\alpha \rightarrow \beta$ limitée.

b) Analyse structurale ex-situ des films étirés

Afin de répondre à l'interrogation précédente, la structure des matériaux déformés a été analysée par IRTF-ATR et WAXS. La figure VI-7 présente les résultats obtenus lors de l'analyse de la zone strictionnée de matériaux étirés à $T_d = 90^\circ C$.

À noter que le film chargé à 50% en masse de BaTiO₃ n'a pas pu être étudié, la rupture étant fragile, il n'y a pas de zone de striction.

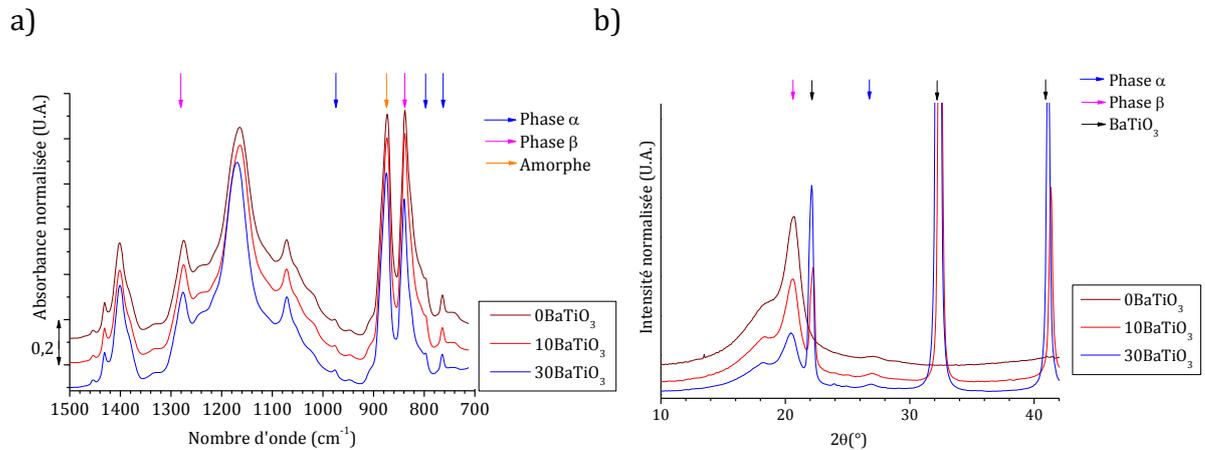


Figure VI-7 : Analyse structurale des films chargés à 0%, 10% et 30% en masse de BaTiO₃ étirés à $T_d = 90^\circ\text{C}$ et à $\dot{\epsilon} = 0,01\text{s}^{-1}$: a) Spectres IRTF. b) Diffractogrammes.

Les résultats IRTF présentés sur la figure VI-7.a montrent, pour tous les matériaux étudiés, la présence de bandes à 840 cm⁻¹ et 1275 cm⁻¹ caractéristiques de la phase β. Néanmoins on note également la présence des bandes à 766 cm⁻¹, 795 cm⁻¹ et 976 cm⁻¹ caractéristiques de la phase α. Cette coexistence des phases α et β pour tous les matériaux est confirmée par l'analyse WAXS (Figure VI-7.b) qui indique par ailleurs que la phase β est majoritairement présente dans les matériaux.

Les analyses menées sur les matériaux étirés à $T_d = 50^\circ\text{C}$, 70°C et 110°C ont révélé le même comportement.

Une observation par microscopie électronique à balayage a été réalisée afin de caractériser le comportement lors de l'étirage des films BaTiO₃/PVDF (figure VI-8).

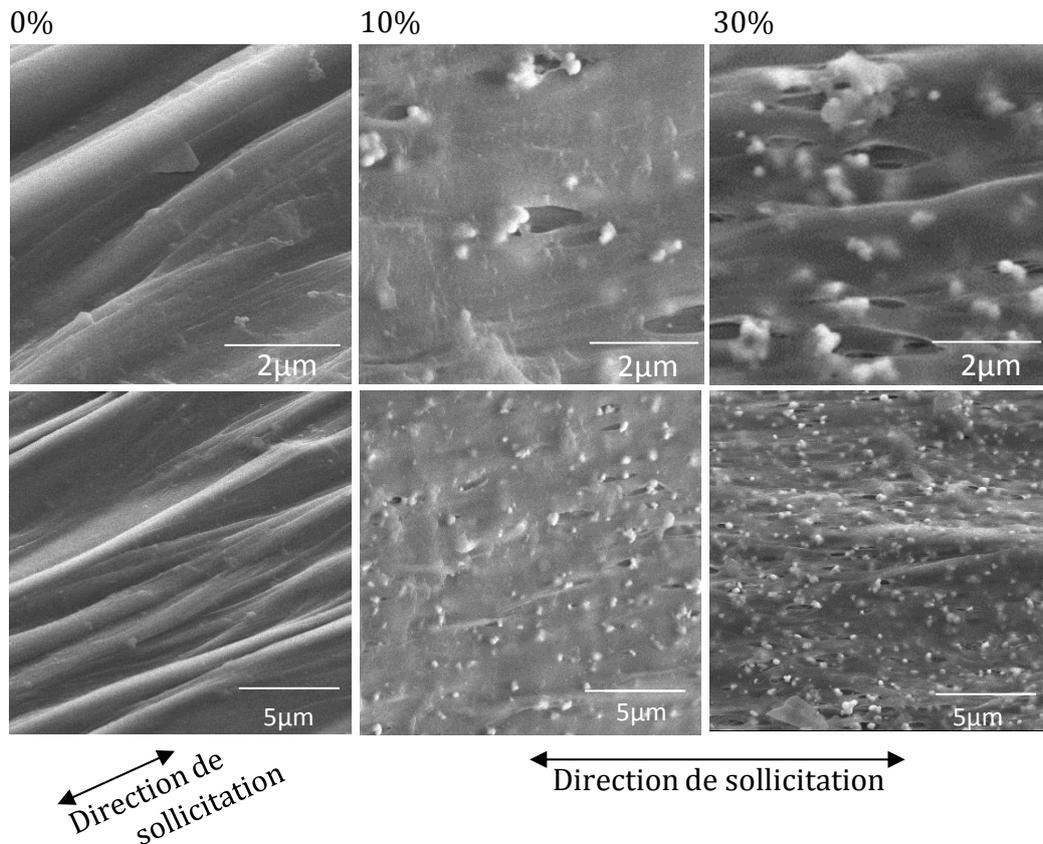


Figure VI-8 : Micrographies de films chargés à 0%, 10% et 30% en masse de BaTiO₃ étirés à $T_d = 90^\circ\text{C}$ et à $\dot{\epsilon} = 0,01\text{s}^{-1}$.

L'analyse MEB montre que les films étirés présentent des cavités importantes, situées à proximité des particules de BaTiO₃, probablement dues à des interactions charge-matrice faibles. En effet, les contraintes importantes apportées lors de l'étirage provoquent une décohésion de l'interface charge-matrice, entraînant ainsi la formation de cavités, responsables de la diminution de l'étirabilité des films composites.

Ce résultat montre que même si l'étirage permet de former la phase β du PVDF, les propriétés piézoélectriques sont susceptibles d'être affectées par cette mauvaise interface.

Une des solutions pour pallier à ce problème est de fonctionnaliser les céramiques BaTiO₃ afin de renforcer l'adhésion entre la matrice PVDF et la charge. Une étude destinée à trouver le meilleur agent fonctionnalisant capable d'améliorer cette interface BaTiO₃/PVDF est présentée dans la partie suivante.

VI.2) Composites à base de BaTiO₃ fonctionnalisé

Partie A : Élaboration de films chargés à 7% en masse avec différents types de BaTiO₃ fonctionnalisés.

Dans cette étude il est question de fonctionnaliser les charges de BaTiO₃ à l'aide de différents agents fonctionnalisants pour ensuite les incorporer dans la matrice PVDF afin de déterminer l'impact de la nature du fonctionnalisant sur la structure et les propriétés du matériau.

1) Mise en œuvre et caractérisation des films.

a) Présentation des différents fonctionnalisants

Une recherche de différents types de fonctionnalisants a été menée. La dopamine s'est révélée être un bon candidat puisqu'elle a déjà fait ses preuves en tant qu'adhésif sur différents types de surfaces de matériaux, par exemple pour lier un polymère le chitosan avec du titane [ZHEN1]. De plus la dopamine est largement utilisée et étudiée par le groupe « Systèmes Polymères Fonctionnels » de l'équipe ISP de l'UMET, avec qui ce travail a été mené en collaboration.

La dopamine est constituée d'un motif catéchol (figure VI-9) dont les groupements hydroxyles (OH), sont susceptibles d'avoir une bonne affinité avec l'oxyde présent sur les particules de BaTiO₃. Ainsi ce groupement catéchol va pouvoir se fixer à la surface des particules de céramiques par liaisons covalentes.

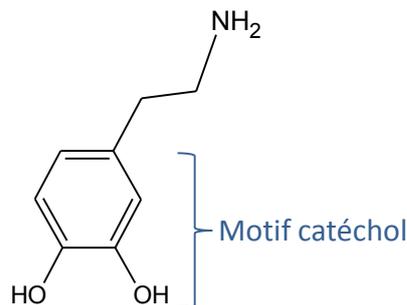


Figure VI-9 : Représentation d'une molécule de dopamine.

Pour qu'il y ait affinité entre le PVDF et l'agent fonctionnalisant de la céramique, un

groupement est greffé sur le motif catéchol. L'objectif de cette étude est de trouver le groupement ayant la meilleure interaction avec le PVDF.

La dopamine et 3 de ses dérivés régulièrement utilisés au sein du laboratoire ont donc été testés. Les quatre fonctionnalisants utilisés sont :

- La dopamine, notée DA pour cette étude. Le groupement en bout de chaîne est une amine NH₂.
- L'acide 3,4-dihydroxyhydroinnamique ou acide di-hydrocafféique, noté DAacide de par sa terminaison acide carboxylique, COOH.
- La 3,4-dihydroxyphénylalanine, couramment notée DOPA ou L-DOPA qui comprend deux groupements en bout de chaîne : une amine et un acide carboxylique. C'est le dérivé de la dopamine le plus étudié car c'est un biofilm comportant des propriétés d'adhésion importantes [HERB1, LEE1, LOUM1].
- La nitro-dopamine, notée nitroDA, possède un groupement NO₂ en bout de chaîne. Ce composé, non commercial, est synthétisé au laboratoire par ajout de nitrite de sodium et d'acide sulfurique dans une solution aqueuse de DA. Ce composé a pour avantage d'être stable lors de l'étape de fonctionnalisation, contrairement aux autres agents fonctionnalisants étudiés pouvant s'oxyder par réaction d'oxygène de l'air et de l'eau.

La figure VI-10 ci-dessous présente les différents agents fonctionnalisants utilisés et les interactions envisagées avec la surface des particules de BaTiO₃. À noter que les fonctions périphériques (COOH, NH₂ ou NO₂) sont toutes susceptibles de réagir avec le PVDF.

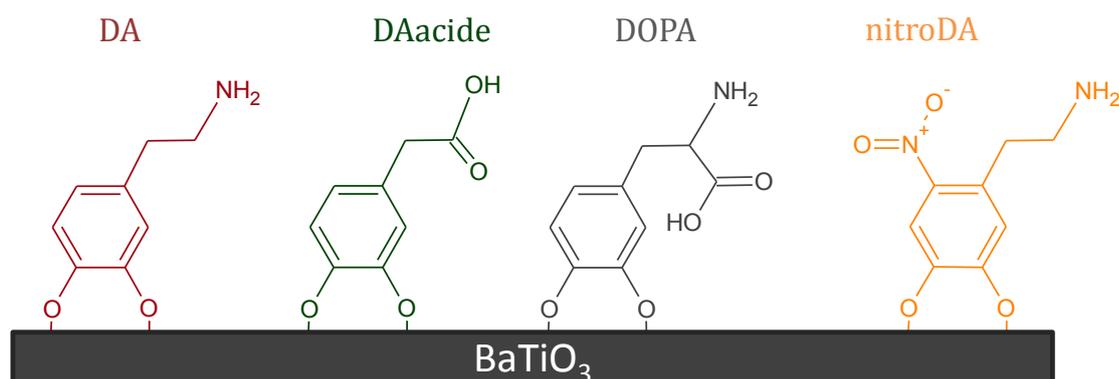


Figure VI-10 : Présentation des différents agents fonctionnalisants utilisés et de leurs interactions théoriques sur la céramique BaTiO₃.

Après fonctionnalisation selon le protocole décrit chapitre II, les particules de BaTiO₃ ont été observées par MET afin de caractériser l'efficacité de la fonctionnalisation

obtenue. Les micrographies représentatives des particules fonctionnalisées sont présentées sur la figure VI-11.

Les particules fonctionnalisées sont notées BaTiO₃f_X avec X le type de fonctionnalisant.

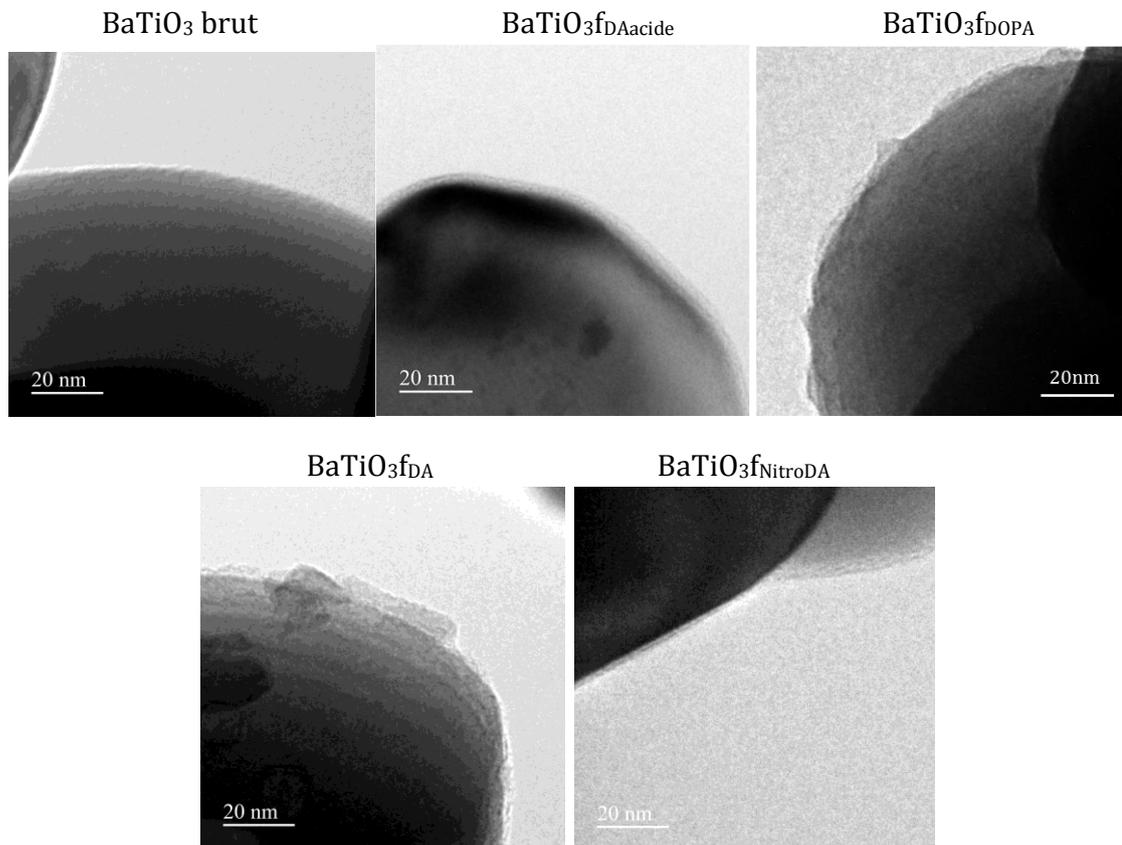


Figure VI-11 : Images MET des particules de BaTiO₃f avec les différents agents fonctionnalisants.

Les images montrent une fine pellicule de quelques nanomètres d'épaisseur à la surface des céramiques lorsque le BaTiO₃ est fonctionnalisé. Cette couche est plus ou moins homogène en épaisseur et est répartie de manière plus ou moins uniforme autour de la céramique selon le type de fonctionnalisant.

Par exemple, dans le cas de la DOPA et de la DA, l'épaisseur de la couche observée varie de 1 à 4 nm, et est répartie de manière très hétérogène sur la surface de la particule. Ces inhomogénéités sont attribuées à une réaction de polymérisation des fonctionnalisants. En effet, en contact avec l'eau et l'oxygène, les DOPA et DA sont instables et peuvent polymériser. La DAacide et la nitroDA sont quant à elles moins réactives et ne polymérisent pas dans ces conditions. Dans ce cas une couche régulière d'environ 1nm d'épaisseur est formée.

Cette analyse microscopique confirme que quel que soit le type de fonctionnalisant utilisé, la fonctionnalisation des particules de BaTiO₃ est bien effective. Néanmoins elle diffère en termes d'épaisseur et d'homogénéité suivant la nature du fonctionnalisant.

b) Structure des films composites

L'élaboration des films a ensuite été effectuée en suivant le protocole décrit chapitre II. La morphologie des matériaux, observée sur une zone cryofracturée des films composites élaborés à 7% en masse de BaTiO₃f a été ensuite analysée par microscopie électronique à balayage et est présentée figure VI-12.

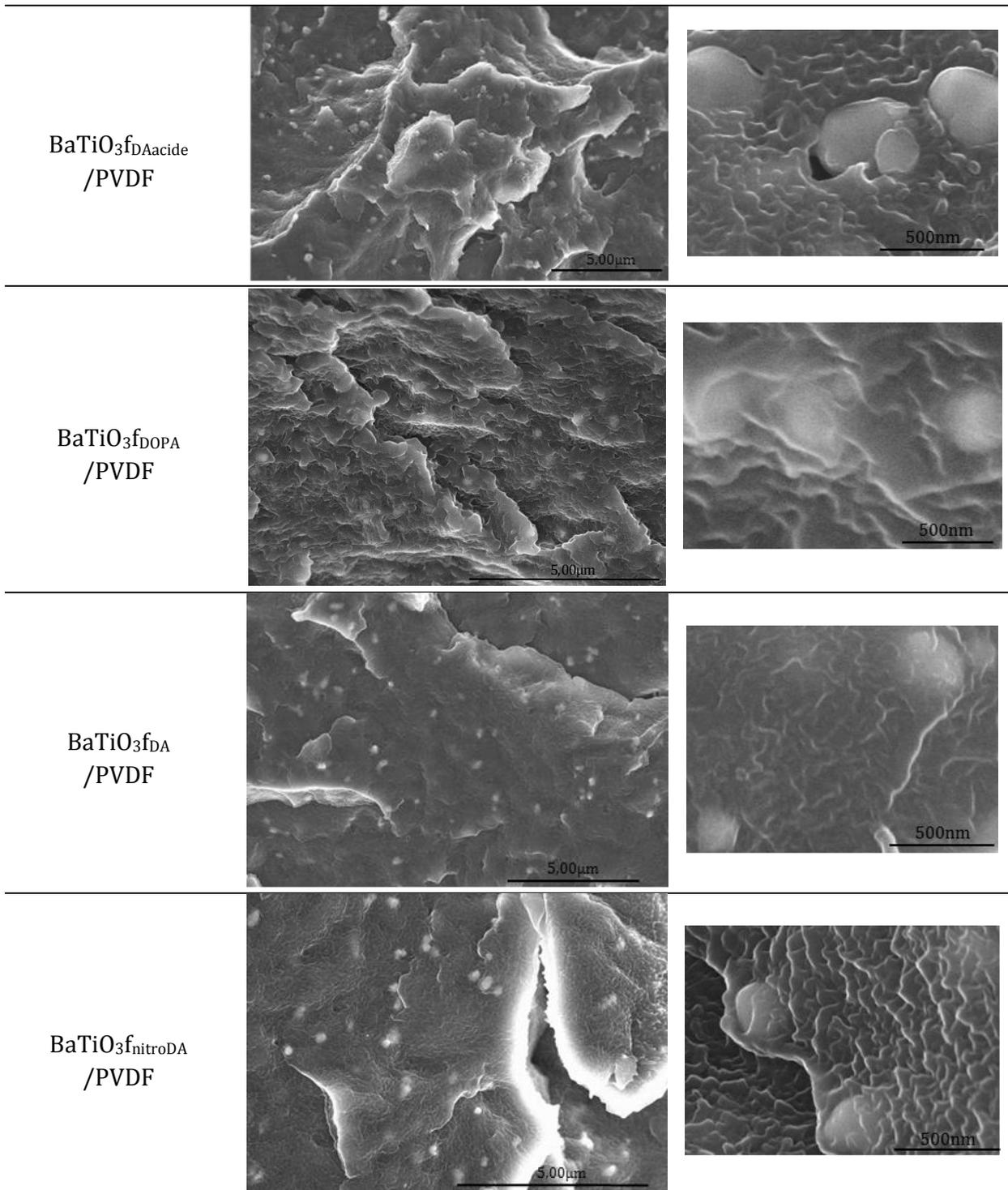


Figure VI-12 : Images MEB des composites à 7% en masse de BaTiO₃f.

D'après la figure VI-12 tous les films présentent une bonne dispersion des céramiques fonctionnalisées dans la matrice PVDF. En effet, à cette teneur en charges, seules des particules isolées et réparties de manière homogène sont observées.

Du point de vue de l'adhésion charge-matrice il apparaît qu'à l'exception des particules fonctionnalisées par le DAacide, toutes les particules fonctionnalisées sont enrobées dans la matrice polymère ce qui indique une bonne interface entre celle-ci et la charge. Dans le cas du DAacide, des cavités sont observées autour des particules, témoignant d'une interface moins cohésive. Bien que la présence de ces cavités soit moins conséquente que les cavités précédemment observées dans le cas de composites avec des particules de BaTiO₃ non fonctionnalisées, les interactions entre le groupement COOH du DAacide et le dipôle C-F du PVDF semblent plus faibles que les interactions avec les autres fonctionnalisants. Ce composite n'a donc pas été retenu pour la suite du travail.

L'influence de l'insertion des charges fonctionnalisées sur la structure du PVDF a été étudiée par IRTF. Les spectres infrarouges obtenus sur les films composites sont présentés figure VI-13.

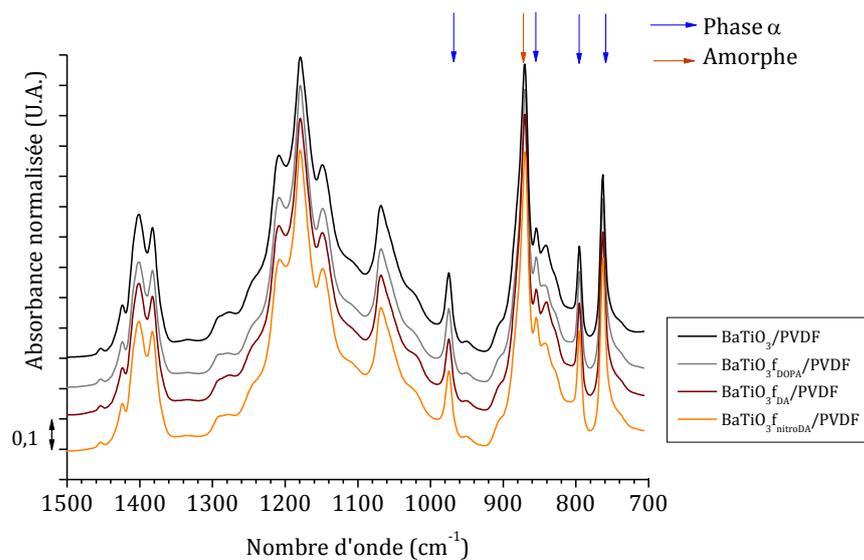


Figure VI-13 : Spectres IRTF-ATR des composites BaTiO₃f/PVDF et de BaTiO₃/PVDF.

Les spectres des films composites BaTiO₃f/PVDF ont été comparés au spectre d'un film BaTiO₃/PVDF. Pour tous les films seuls les pics à 766, 796, 854, 976 cm⁻¹ caractéristiques de la forme cristalline α du PVDF sont présents. L'insertion de 7% en masse de charges fonctionnalisées n'affecte donc pas la structure cristalline du PVDF quel que soit le groupement en interaction.

c) Comportements thermique et viscoélastique

L'influence de la fonctionnalisation des céramiques sur le comportement thermique et sur la cristallisation du PVDF a été étudiée par DSC. La figure VI-14 montre les thermogrammes obtenus lors du refroidissement depuis l'état fondu et lors de la chauffe consécutive des composites BaTiO₃f/PVDF et BaTiO₃/PVDF.

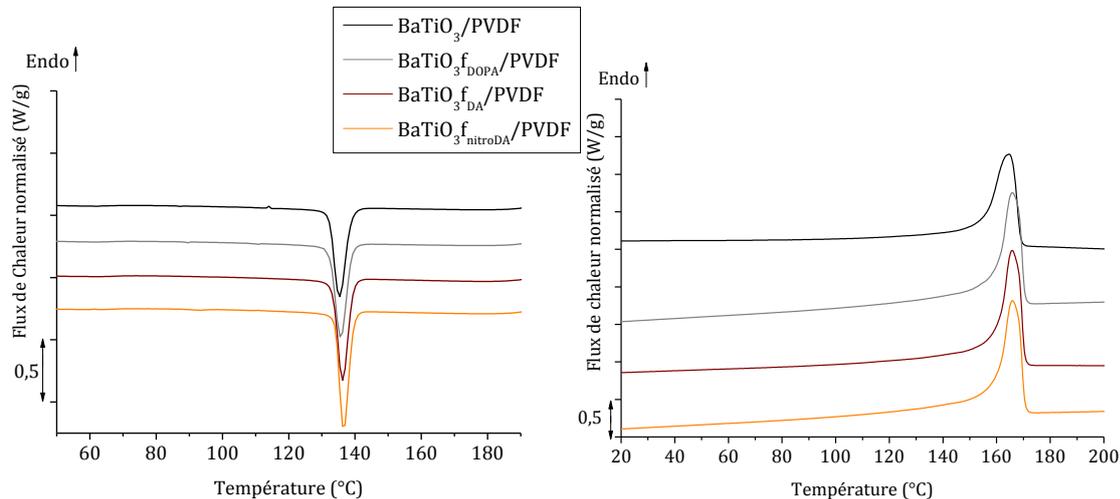


Figure VI-14 : Thermogrammes DSC des composites BaTiO₃f/PVDF et de BaTiO₃/PVDF. Vitesses de chauffe et de refroidissement $v = 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Les thermogrammes sont similaires pour chacun des films composites. En effet le maximum des pics de cristallisation est observé vers 136°C lors du refroidissement et les pics de fusion apparaissent autour de 165°C lors de la chauffe. Ils sont identiques quel que soit le type de fonctionnalisant et le taux de cristallinité calculé est de 55%.

L'influence de l'insertion de charges fonctionnalisées sur le comportement viscoélastique du PVDF a été étudiée par DMA. L'évolution des modules E' et E'' en fonction de la température à 1 Hz est reportée figure VI-15 pour les différents composites lors de la chauffe, après un stockage des films de 2 mois.

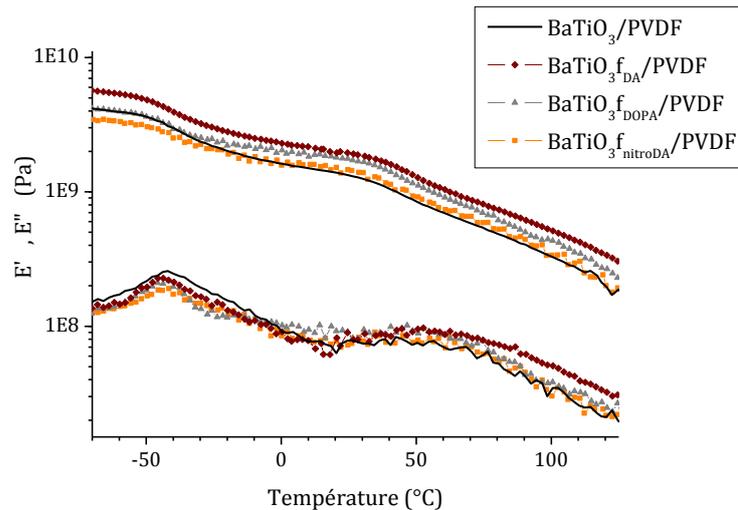


Figure VI-15 : Évolution en température de E' et E'' pour les différents composites $BaTiO_3f/PVDF$ à une fréquence $f = 1$ Hz.

La relaxation, caractérisée par un pic de E'' entre -50 et -40°C et par une chute de E' prononcée, est associée à la relaxation principale α du PVDF. L'allure du pic de E'' est identique pour les 3 composites $BaTiO_3f/PVDF$, indiquant alors que la fonctionnalisation n'a pas d'effet sur la relaxation principale.

De même, tous les composites présentent une 2ème chute de E' entre 40°C et 50°C . Cette baisse du module est associée à la libération de mobilités induites par la fusion de cristaux secondaires du PVDF. Ceux-ci se sont formés à température ambiante lors du stockage.

Les agents fonctionnalisants n'ayant aucune influence sur les transitions thermiques et viscoélastiques du PVDF, ils ne limitent donc pas sa gamme de température d'utilisation. En revanche, le composite $BaTiO_3f_{DA}/PVDF$ présente des valeurs du module E' supérieures aux autres composites. Ce résultat montre alors que l'insertion de $BaTiO_3f_{DA}$ a un effet rigidifiant sur la matrice PVDF.

2) Comportement mécanique

L'insertion de charges fonctionnalisées ne permet pas le changement de la phase cristalline α du PVDF en une phase polaire. Celle-ci doit donc, pour les composites $BaTiO_3f/PVDF$, être induite mécaniquement. Dans ce but, l'influence du type de fonctionnalisant sur le comportement mécanique du PVDF a été étudié.

a) Étude du comportement mécanique à $T_d = 90^\circ\text{C}$

Pour cette étude, des précautions sur la température d'étirage étudiée ont été prises. En effet, la température d'étirage a été fixée à 90°C pour :

- S'affranchir de l'effet défavorable sur l'étirabilité des cristaux secondaires qui peuvent être induits lors du stockage à température ambiante.
- Être en dessous de la température de Curie du BaTiO₃.

L'évolution du comportement mécanique des films étirés à 90°C est présentée figure VI-16.

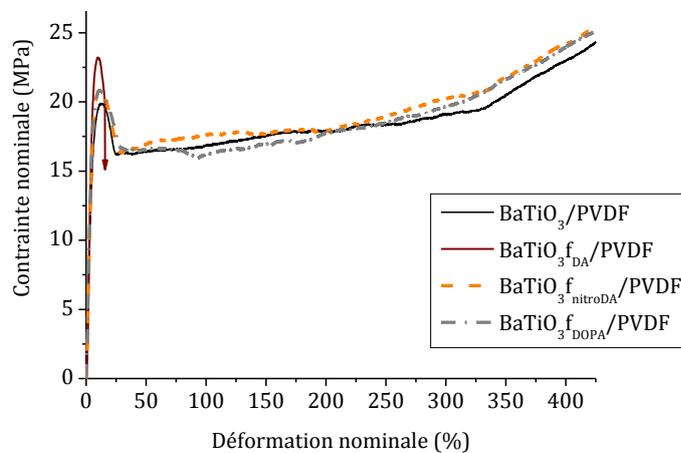


Figure VI-16 : Courbes contraintes-déformations nominales des composites BaTiO₃/PVDF et de BaTiO₃f/PVDF obtenues à $T_d = 90^\circ\text{C}$ et $\dot{\epsilon} = 0,01\text{s}^{-1}$.

La figure VI-16 montre que le film fonctionnalisé avec la dopamine (DA) présente un comportement fragile. Les autres films présentent un comportement ductile et identique caractérisé par un phénomène de durcissement après la propagation de la striction à toute l'éprouvette vers $\epsilon_{\text{nominale}} = 325\%$. De plus, tous les films présentent une déformation à rupture supérieure à 400%.

Ainsi la DOPA et la nitroDA paraissent être de bons candidats pour l'obtention de la phase polaire β du PVDF induite par étirage. Le composite BaTiO₃f_{DA}/PVDF ayant un comportement fragile, il ne peut pas permettre la formation de la phase β du PVDF. Ce composite ne sera donc pas retenu pour la suite de l'étude.

b) Analyse structurale ex-situ

Une vérification de la structure finale des films BaTiO₃f/PVDF a été réalisée par IRTF-ATR dans la zone de striction des films étirés à une déformation nominale de 400%.

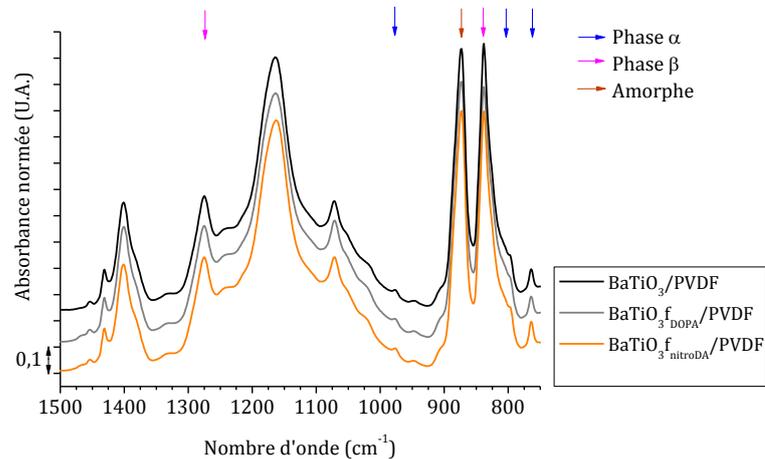


Figure VI-17 : Spectre infra-rouge des composites BaTiO₃f/PVDF et de BaTiO₃/PVDF étirés à $T_d = 90^\circ\text{C}$ et $\dot{\epsilon} = 0,01\text{s}^{-1}$.

La figure VI-17 montre que les spectres sont identiques quel que soit le fonctionnalisant utilisé. Les bandes à 840 et 1275 cm^{-1} très intenses, indiquent que la phase β est la phase majoritaire, avec néanmoins une faible intensité des bandes à 765 et 976 cm^{-1} caractéristiques de la phase α .

Cette présence de phase α peut être associée à deux phénomènes mentionnés précédemment dans les chapitres III et IV :

- une transformation de phase $\alpha \rightarrow \beta$ qui n'est pas totale lors de l'étirage à un taux de déformation nominal de 400%.
- l'étude structurale IRTF a été réalisée sur des éprouvettes *ex-situ*. Comme il a été démontré chapitre IV, au cours de la relaxation des éprouvettes, le PVDF est susceptible de former partiellement de la phase α .

c) Observation de la morphologie ex-situ des éprouvettes

La zone de striction de chacune des éprouvettes étirées a été observée par microscopie électronique, figure VI-18.

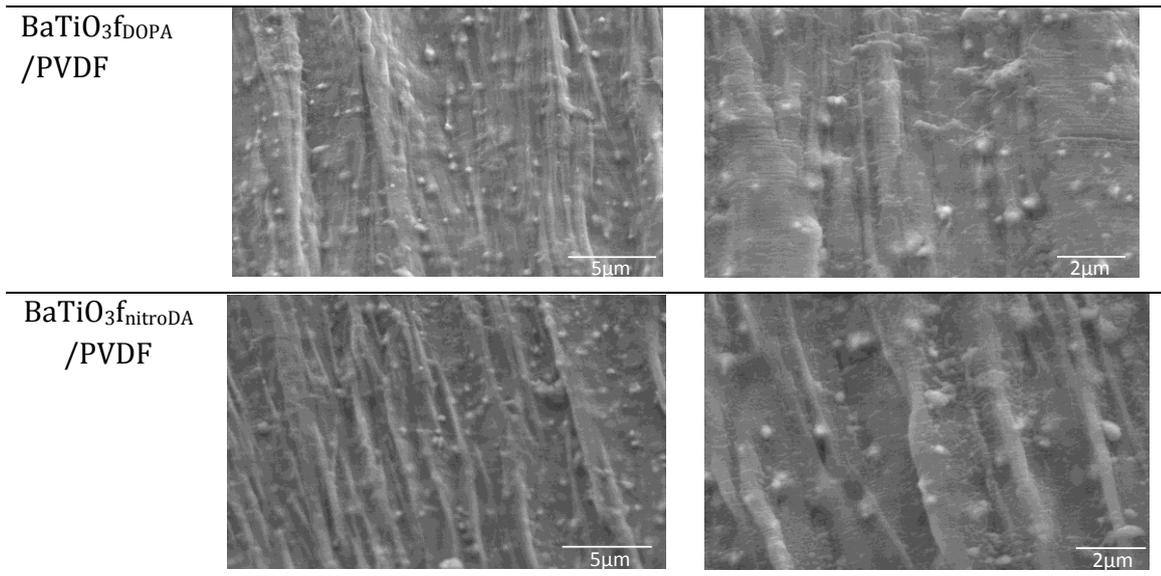


Figure VI-18 : Micrographies des éprouvettes BaTiO₃f_{DOPA}/PVDF et BaTiO₃f_{nitroDA}/PVDF étirées à $T_d = 90^\circ\text{C}$ pour $\epsilon_{\text{nominal}} = 400\%$. L'axe d'étirage est vertical.

Les micrographies montrent, pour les deux composites, une structure fibrillaire avec une bonne dispersion des céramiques. Contrairement à la figure VI-8, les éprouvettes sont dépourvues de cavités à proximité des particules. Après étirage, l'interaction charge-matrice est toujours cohésive.

La fonctionnalisation des céramiques par la DOPA et la nitroDA a donc permis d'améliorer considérablement l'interface entre la matrice et la charge. De plus la fonctionnalisation ne permettant pas un changement de structure cristalline du PVDF, l'obtention de la phase polaire est réalisée par étirage. La morphologie résultante des films ne présente pas de cavité. Les composites BaTiO₃f_{DOPA}/PVDF et BaTiO₃f_{nitroDA}/PVDF semblent donc être de bons candidats pour des applications piézoélectriques.

d) Étude des propriétés piézoélectriques des composites étirés.

La mesure du coefficient piézoélectrique des composites a été réalisée sur des échantillons préalablement polarisés par l'application d'un champ électrique de 25 à 30 MV/m, durant 10min. Les valeurs de d_{33} sont reportées figure VI-19. À titre comparatif un échantillon de 0BaTiO₃ (PVDF seul) étiré dans les mêmes conditions est présenté.

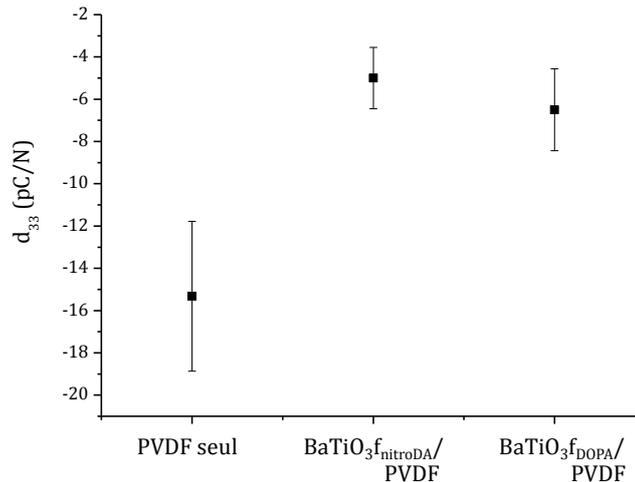


Figure VI-19 : Valeurs des coefficients piézoélectriques des composites 0BaTiO₃/PVDF, BaTiO₃f_{DOPA}/PVDF et BaTiO₃f_{nitroDA}/PVDF préalablement étirés et polarisés.

Le PVDF ne comportant pas de BaTiO₃ a un coefficient d_{33} négatif [LOVI1, SOKH1], qui est confirmé par les valeurs expérimentales de la figure VI-20, donnant une valeur d_{33} de -15 pC/N. Dans le cas des composites, les coefficients piézoélectriques présentent des valeurs moyennes de -6,5 pC/N avec BaTiO₃f_{DOPA} et de -5 pC/N avec BaTiO₃f_{nitroDA}. Ce comportement s'explique par le fait que le coefficient piézoélectrique d_{33} des particules de BaTiO₃ est quant à lui positif (environ + 110 pC/N [CAPS1]). Ainsi l'ajout des céramiques rend le coefficient d_{33} du composite moins négatif. L'effet est plus significatif dans le cas des particules BaTiO₃f_{nitro}.

En résumé de cette partie, l'objectif du fonctionnalisant d'améliorer l'interface céramique/polymère a été rempli. Le choix du meilleur fonctionnalisant prend alors en compte plusieurs critères :

- L'absence de cavités à l'interface céramique/polymère.
- Une bonne étirabilité, puisque l'insertion de BaTiO₃ dans la matrice PVDF ne permet pas un changement de structure, la phase β est obtenue par traction uniaxiale.

Ces critères montrent que le fonctionnalisant nitro-dopamine est le meilleur candidat puisque la fonctionnalisation de la céramique par la nitroDA est stable, permet une bonne interface céramique/polymère, et n'affecte pas les propriétés mécaniques. De plus ces céramiques ont un effet significatif sur le coefficient piézoélectrique des composites. Afin de comprendre cette tendance, une étude détaillée des composites BaTiO₃f_{nitroDA}/PVDF, avec des teneurs en céramiques plus élevées, a été réalisée dans la partie qui suit.

Partie B : Élaboration de films BaTiO₃_{nitro-dopamine}/PVDF

1) Morphologie des films

L'étude menée sur les composites BaTiO₃/PVDF ayant montré qu'un phénomène d'agglomération des particules pour des teneurs en charges supérieures à 30% en masse de BaTiO₃ avait lieu, 4 grades de composites contenant 0%, 10%, 20% et 30% en masse de BaTiO₃_{nitroDA} ont été élaborés.

L'influence de la teneur en charges sur la dispersion et l'interface céramique/polymère a été analysée par MEB figure VI-20.

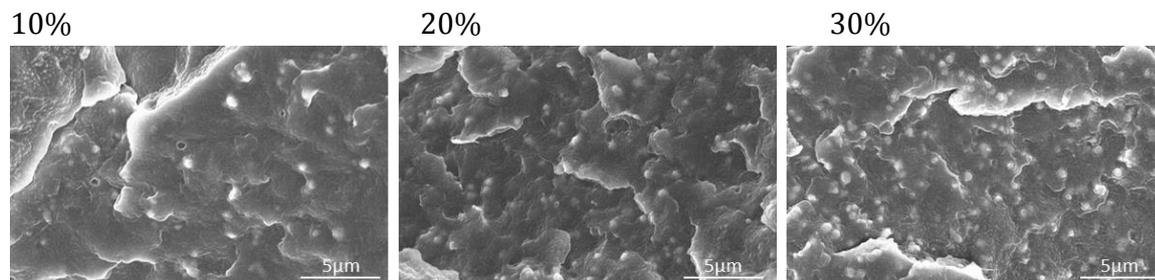


Figure VI-20 : Micrographies des films à 10%, 20%, et 30% en masse de BaTiO₃_{nitroDA}.

La figure VI-20 montre que les charges sont individualisées et réparties de manière homogène pour tous les composites et ce même pour des teneurs en BaTiO₃ de 30%.

2) Influence du taux de BaTiO₃_{nitroDA} sur les propriétés thermiques structurales

a) Comportement thermique

L'étude de l'influence du taux de charges sur le comportement thermique a été réalisée par DSC.

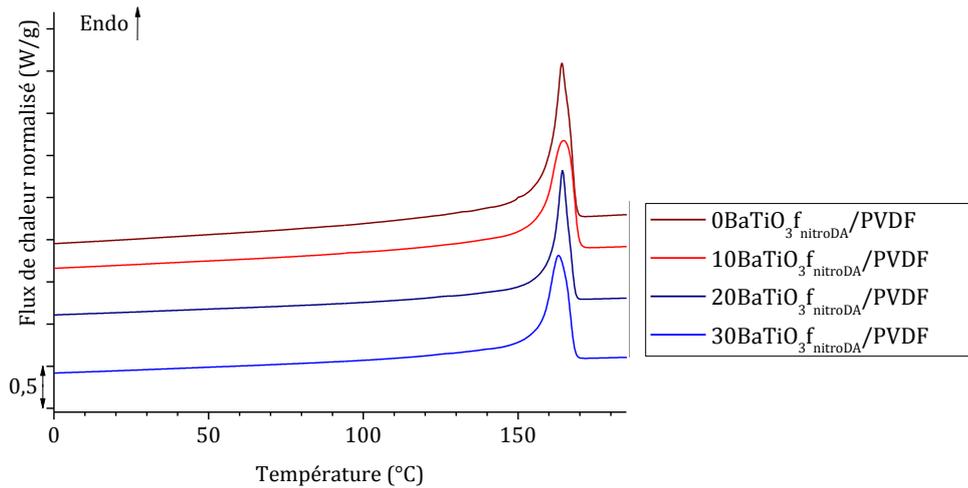


Figure VI-21 : Thermogrammes des composites 10%, 20% et 30% en masse de $BaTiO_3f_{nitroDA}$. $v = 20^\circ C/min$.

La figure VI-21 montre les thermogrammes des différents composites obtenus lors la 2ème chauffe consécutive à un refroidissement à $20^\circ C/min$ depuis l'état fondu. La température de fusion est de $165^\circ C$ pour tous les films. Le taux de $BaTiO_3f_{nitroDA}$ n'a pas d'influence sur la température de fusion du PVDF. De plus, le taux de cristallinité reste constant à environ 50%.

b) Cinétique de cristallisation

La cinétique de cristallisation isotherme des composites a été étudiée par DSC afin de mettre en évidence d'une part l'impact de la fonctionnalisation, et d'autre part, l'effet du taux de charges. Les cristallisations ont été réalisées à $T_c = 151^\circ C$ et sont présentées sur la figure VI-22.

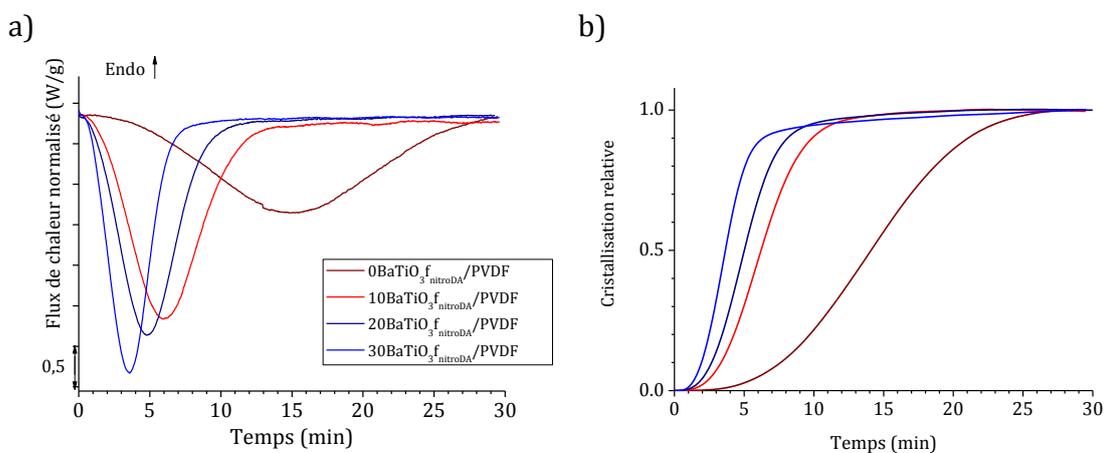


Figure VI-22 : a) Thermogrammes DSC de cristallisation isotherme des films $BaTiO_3f_{nitroDA}/PVDF$ à 0%, 10%, 20% et 30% pour $T_c = 151^\circ C$.
b) Cristallisation relative associée.

La fonctionnalisation du BaTiO₃ par la nitro-dopamine augmente considérablement la cinétique de cristallisation du PVDF, avec une dépendance du taux de charges. Plus le taux de BaTiO₃f_{nitroDA} est élevé plus la cristallisation est rapide.

Le graphe représentatif de l'évolution de la cristallinité, figure VI-22.b, met avant cette tendance avec un temps de demi-cristallisation pour la référence de 14 min, contre 3 min pour le composite chargé à 30% en masse de BaTiO₃f_{nitroDA}.

c) Influence sur la structure

Une analyse structurale des différents films BaTiO₃f_{nitroDA}/PVDF a été réalisée par IRTF-ATR et WAXS figure VI-23.

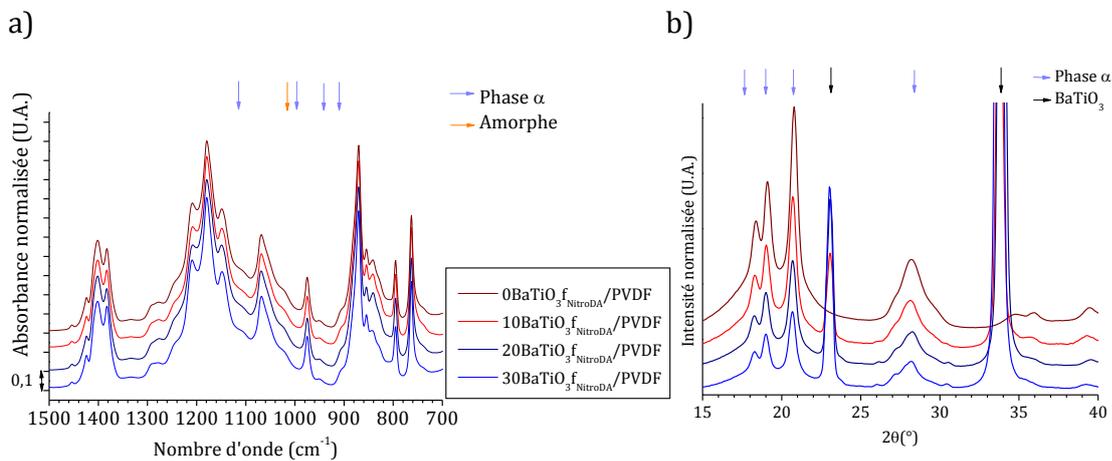


Figure VI- 23 Analyse structurale films composites à 0%, 10%, 20% et 30% en masse de BaTiO₃f_{nitroDA}. a) Spectres IRTF. b) Diffractogrammes.

Les spectres IRTF ne montrent pas d'effet significatif du BaTiO₃f_{nitroDA} sur la structure cristalline du PVDF qui est en phase α . Il en est de même avec les diffractogrammes présentés. Les deux techniques montrent que l'ajout de charges fonctionnalisées n'a pas d'impact sur la structure du PVDF, qui est toujours sous phase cristalline α , y compris pour les taux de charges les plus élevés (30% en masse de BaTiO₃f_{nitroDA}). Comme précédemment, pour que le PVDF présente une phase polaire, les films ont été étirés sous traction uni-axiale.

3) Comportement mécanique et évolution structurale induite par étirage

a) Étude mécanique

Pour cette étude, comme précédemment, des précautions sur la température d'étirage ont été prises pour éviter l'effet des cristaux secondaires et de la relaxation cristalline du PVDF. Ainsi l'étude mécanique a été menée à $T_d = 90^\circ\text{C}$ et $\dot{\epsilon} = 0,01 \text{ s}^{-1}$.

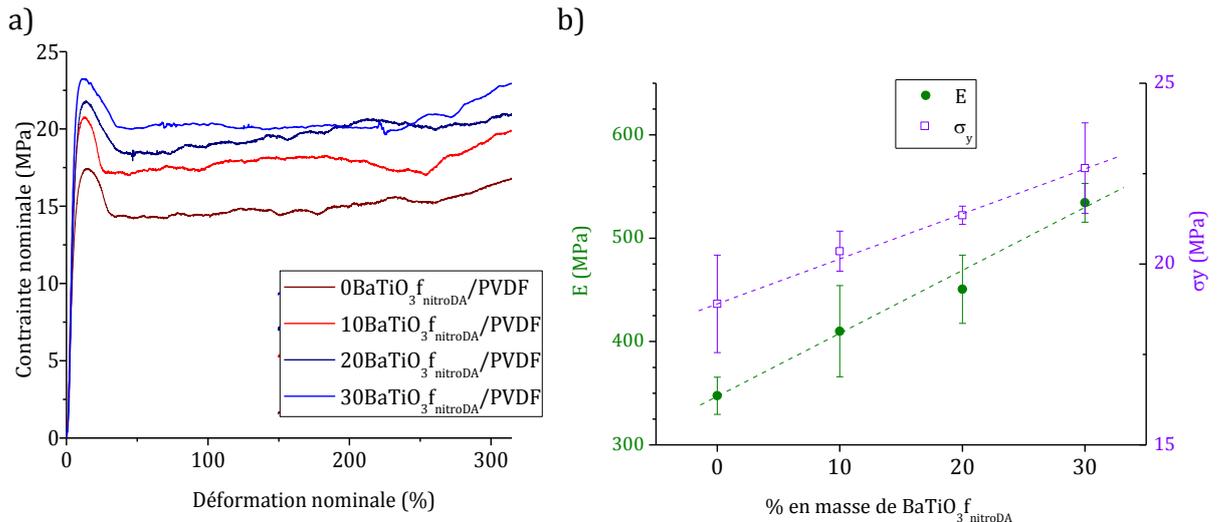


Figure VI-24 : a) Courbes contrainte-déformation nominales moyennes des composites à 0%, 10%, 20% et 30% en masse de BaTiO₃f et b) Évolution du module d'Young et de la contrainte seuil en fonction du taux de charges pour $T_d = 90^\circ\text{C}$ et $\dot{\epsilon} = 0,01 \text{ s}^{-1}$.

La figure VI-24.a montre, pour tous les grades, une première étape de déformation plastique par formation et propagation d'une striction suivie d'une étape de durcissement à partir d'une déformation nominale de 300%. Le taux de BaTiO₃f_{nitroDA} inséré a un impact sur le module d'Young, qui croît avec le taux de charge, de même que la contrainte seuil, comme le montre la figure VI-24.b. Ce comportement indique que les charges rigidifient le matériau sans préjudice sur la déformation.

Les valeurs des modules des composites BaTiO₃f_{nitroDA}/PVDF ont été comparées avec celles des composites BaTiO₃/PVDF, figure VI-25.

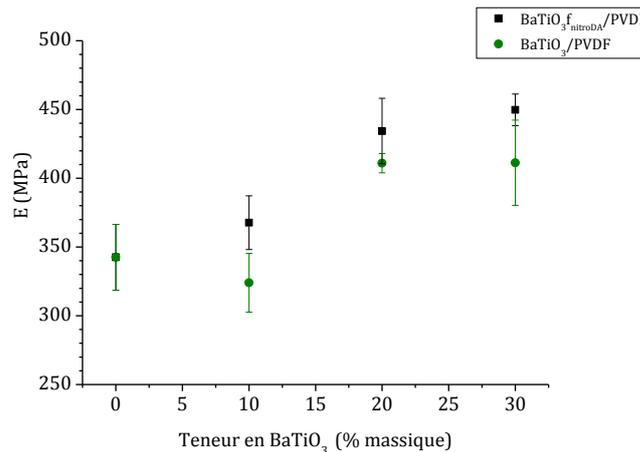


Figure VI-25 : Modules d'Young des composites avec et sans agent fonctionnalisant en fonction de la teneur en BaTiO₃.

La figure montre, pour toutes les teneurs présentées, que le module d'Young des composites, en présence de nitro-dopamine, est plus important que pour les composites n'ayant pas d'agents fonctionnalisants. La dispersion des charges étant la même que les particules de BaTiO₃ soient fonctionnalisées ou pas, ces résultats mettent donc en avant une amélioration de l'interface dans le cas de céramiques fonctionnalisées, celle-ci jouant un rôle de renfort

b) Analyse structurale

L'analyse structurale permettant de mettre en évidence la transformation de phase $\alpha \rightarrow \beta$ induite par étirage à 90°C a été réalisée par IRTF et WAXS.

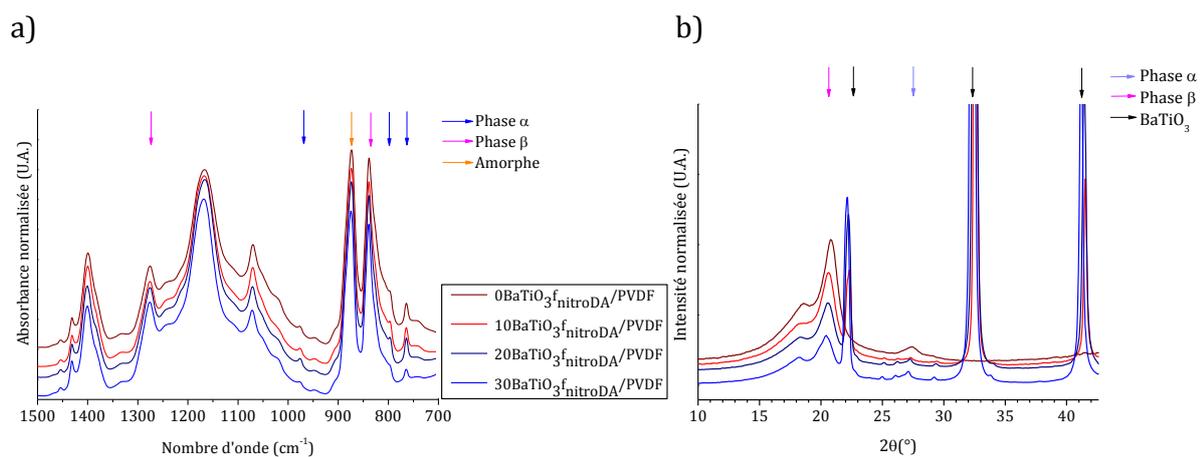


Figure VI-26 : Analyse structurale des films composites 0%, 10%, 20% et 30% en masse de BaTiO₃^f_{nitroDA} étirés à $T_d = 90^\circ\text{C}$ et à $\dot{\epsilon} = 0,01\text{s}^{-1}$: a) Spectres IRTF. b) Diffractogrammes.

Après étirage la figure VI-26.a présente pour tous les films les bandes caractéristiques de la phase β à 840 et 1275 cm^{-1} . Néanmoins il reste toujours un faible pourcentage de phase α (bandes à 766 et 976 cm^{-1}). Les diffractogrammes (figure VI-26.b) sont en accord avec les résultats infra-rouge sur la structure du PVDF.

4) Étude diélectrique et piézoélectrique des composites BaTiO₃f_{nitroDA}/PVDF

Une étude comparative des propriétés diélectriques des composites BaTiO₃f_{nitroDA}/PVDF a été réalisée par spectroscopie diélectrique dynamique. L'étude de la permittivité ϵ' , i.e. la constante diélectrique permet notamment de donner une tendance sur la capacité des dipôles à s'orienter.

Les valeurs de ϵ' ont été choisies pour la fréquence la plus basse ($f = 0,1$ Hz), c'est-à-dire pour un temps de relaxation maximal et une fréquence intermédiaire (110 Hz). Ces valeurs sont données pour des films préalablement étirés et polarisés et sont répertoriées figure VI-27.

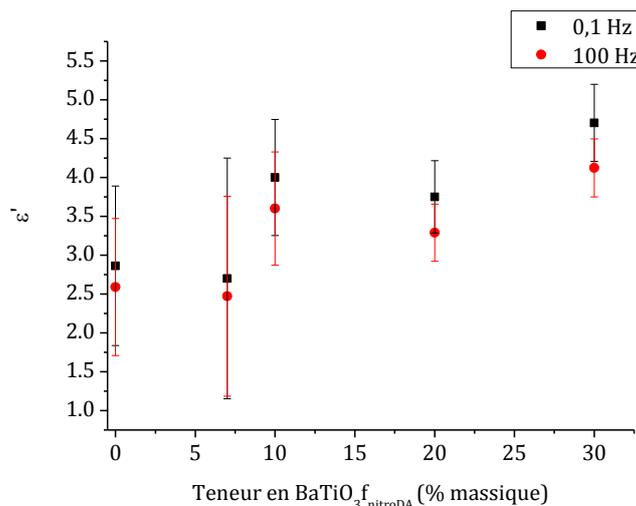


Figure VI-27 : Évolution de la permittivité de films BaTiO₃f_{nitroDA}/PVDF préalablement étirés et polarisés.

La constante diélectrique croît avec la teneur en BaTiO₃, indiquant ainsi que l'insertion des céramiques permet de combiner la mobilité des dipôles présents dans la phase amorphe du PVDF avec celle des particules de BaTiO₃.

Les coefficients piézoélectriques d_{33} ont également été mesurés sur ces mêmes composites étirés (le PVDF est en phase β). Les échantillons ont été préalablement polarisés. Les coefficients sont reportés figure VI-28.

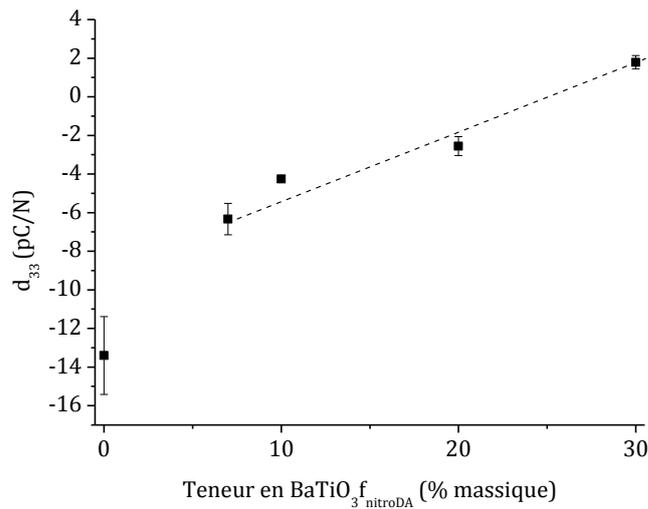


Figure VI-28 : Évolution du coefficient d_{33} en fonction de la teneur en BaTiO₃ fonctionnalisé par la nitroDA.

L'insertion de BaTiO₃ fonctionnalisé par la nitroDA joue un rôle considérable sur le coefficient d_{33} du PVDF. En effet, le PVDF sans BaTiO₃ présente un coefficient négatif de l'ordre de -14 pC/N alors que l'insertion de 30% en masse de BaTiO₃ fonctionnalisé par la nitroDA permet au composite d'avoir un coefficient d_{33} positif, de l'ordre de 1,5 pC/N.

L'incorporation de BaTiO₃ fonctionnalisé par la nitroDA entraîne donc une diminution (en valeur absolue) du coefficient piézoélectrique des composites qui tend vers zéro. Ainsi les céramiques contrebalancent le coefficient piézoélectrique du PVDF. d_{33} s'annule pour une teneur de l'ordre de 25% en masse de BaTiO₃ fonctionnalisé par la nitroDA. Dans ce cas l'effet piézoélectrique du PVDF est totalement compensé par celui des céramiques. L'introduction de teneurs plus élevées de BaTiO₃ fonctionnalisé par la nitroDA aurait pu permettre d'accéder à des valeurs de d_{33} plus élevées. Cependant une teneur trop élevée de céramiques ($\geq 50\%$ en masse) fragilise le composite, le rendant impossible à étirer. Dans ce cas, le PVDF ne peut pas être obtenu sous sa phase polaire β .

VI.3) Discussion

Les particules de BaTiO₃ et la matrice PVDF présentent des interactions faibles. L'effet est alors néfaste pour le composite qui présente des cavités importantes lors de l'étirage. Pour obtenir une affinité optimale avec la matrice PVDF, un agent fonctionnalisant comportant un groupement catéchol sur lequel différentes chaînes (acide carboxylique, nitro..) ont été greffées a été inséré. Les tests ont montré une faible interaction du groupement acide carboxylique avec le PVDF, puisque des cavités sont encore visibles sur les micrographies. Pour les autres groupements (NH₂ ou NO₂) l'adhésion interfaciale est considérablement améliorée. Des interactions existent donc entre les groupements NH₂/COOH ou NH₂/NO₂ des céramiques fonctionnalisées et les

fonctions CH₂/CF₂ du PVDF. Ces interactions sont de type hydrogène, dipolaire ou donneur/accepteur. Dans ce cas, nous aurions pu nous attendre à un changement de phase cristalline du PVDF. En effet, il a déjà été montré dans la littérature que l'utilisation de particules de BaTiO₃ fonctionnalisées ou non fonctionnalisées entraînait la formation de la phase polaire du PVDF. Par exemple, dans le cas de composites BaTiO₃/PVDF, Gregorio et al. montrent que les particules de BaTiO₃ (600 nm de diamètre) induisent la phase β du PVDF [GREG1]. De plus Jia et al. ont fonctionnalisés les particules de BaTiO₃ (<100 nm) avec de la polydopamine [JIA1, JIA2]. Avec ou sans fonctionnalisation, la transformation de phase $\alpha \rightarrow \beta$ du PVDF se produit. D'autre part, les charges présentant des fonctions NH₂ en surface, par exemple du graphène fonctionnalisé NH₂, favorisent la formation de la phase β du PVDF [CHO1]. Étonnamment, dans le cadre de notre étude le PVDF reste sous sa phase apolaire α . Il ne semble pas que la taille des particules soit à l'origine du changement de phase observé dans la littérature.

Pour présenter des propriétés piézoélectriques, les composites doivent être étirés. Cependant l'insertion de hauts taux de charges (supérieurs à 30% en masse ou 11% en volume de BaTiO₃) rend le matériau fragile. Il est donc impossible par étirage d'obtenir la phase β du PVDF, et donc de mettre à contribution ses propriétés piézoélectriques. Les propriétés diélectriques et piézoélectriques des composites BaTiO₃_{f_{nitroDA}}/PVDF étudiés restent relativement faibles. Afin de les améliorer différentes voies peuvent être envisagées. Une solution serait d'utiliser les céramiques de BaTiO₃ non plus sous la forme de particules mais plutôt sous la forme de whiskers, de nanofils ou de nanofibres. Par exemple, Tang et al. ont montré que la constante diélectrique de composites BaTiO₃/PVDF augmentait avec le facteur de forme des céramiques et pouvait atteindre une valeur de 44,3 avec un facteur de forme de 45,8 [TANG1]. D'autre part, le coefficient piézoélectrique d_{33} de ces mêmes composites BaTiO₃/PVDF peut être multiplié par 3 du fait de l'utilisation de whiskers de BaTiO₃ [CHEN1]. Cependant dans ce cas, l'orientation des céramiques dans le sens de l'épaisseur des films (perpendiculairement aux électrodes) est indispensable.

Une autre voie pour améliorer le coefficient piézoélectrique des composites serait de réaliser une polarisation « antiparallèle » des particules de céramiques par rapport à la matrice polymère [LAM1], comme illustré figure VI-29.

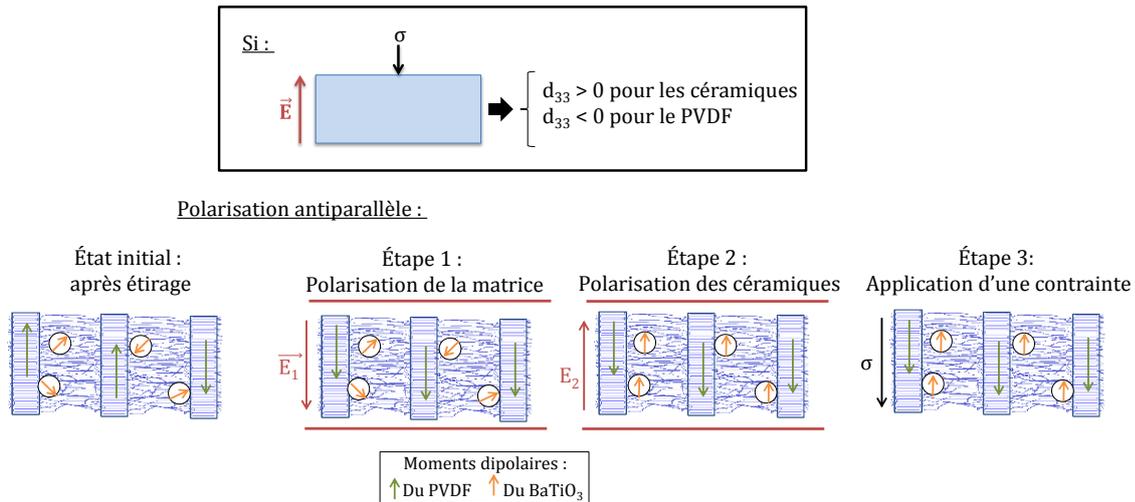


Figure VI-29 : Principe de la polarisation antiparallèle.

Dans ce cas, il n'y a plus opposition des coefficients piézoélectriques (polarisation parallèle d_{33} du PVDF < 0 alors que d_{33} des céramiques > 0) mais une association des d_{33} (d_{33} PVDF et céramiques > 0). Pour cela, il est nécessaire que les dipôles de la matrice polymère soient orientés en sens inverse des dipôles de la matrice. En optimisant les paramètres tels que la température, le champ électrique appliqué ou le temps de polarisation, il est possible de basculer les dipôles des particules de céramiques. Cependant en pratique, le champ électrique localement perçu par les particules de céramiques est plus faible que le champ électrique appliqué. L'application d'un champ plus élevé est susceptible de basculer également les dipôles de la matrice polymère. La polarisation anti-parallèle se révèle donc être difficilement applicable.

Une autre solution pour améliorer les propriétés piézoélectriques de ces composites serait d'utiliser une matrice polymère piézoélectrique possédant un coefficient $d_{33} > 0$.

Conclusions du chapitre VI

- ⇒ Le BaTiO₃ et le PVDF présentent une faible interaction. Pour obtenir un composite homogène et sans cavités, la fonctionnalisation du BaTiO₃ est nécessaire avant d'être inséré dans la matrice PVDF.
- ⇒ L'ajout de céramiques sous forme de particules, fonctionnalisées ou non, ne permet pas un changement de phase cristalline de la matrice PVDF.
- ⇒ Pour que le PVDF présente sa phase polaire β, le composite doit alors être étiré. Cependant la présence d'agrégats pour des composites à une teneur supérieure à 30% en masse de BaTiO₃ fragilisent le composite et rend impossible la formation de phase β.
- ⇒ L'insertion de BaTiO₃ permet d'accélérer la cinétique de cristallisation du PVDF, indiquant alors que les particules ont un effet nucléant sur le PVDF. Cet effet est accentué dans le cas de particules fonctionnalisées, montrant que les interactions à l'interface sont plus importantes.
- ⇒ La nitro-dopamine est le meilleur compromis en tant qu'agent fonctionnalisant pour la céramique et présente une bonne affinité avec la matrice polymère. Elle n'affecte pas les propriétés mécaniques, nécessaires à l'obtention de la phase polaire β.
- ⇒ L'étude des composites BaTiO₃_{f_{nitroDA}}/PVDF montre un effet significatif des céramiques qui viennent contre-balancer le coefficient piézoélectrique de la matrice polymère. Ce comportement ouvre des perspectives intéressantes dans l'étude des propriétés de piézocomposites céramiques/polymères.

Références du chapitre VI

- [BRAU1] : Brault, N. D., Gao, C., Xue, H., Piliarik, M., Homola, J., Jiang, S., & Yu, Q. (2010).
Ultra-low fouling and functionalizable zwitterionic coatings grafted onto SiO₂ via a biomimetic adhesive group for sensing and detection in complex media.
Biosensors and Bioelectronics, 25, 2276–2282.
- [CHEN1] : Chen, L. F., Hong, Y. P., Chen, X. J., Wu, Q. L., Huang, Q. J., & Luo, X.T. (2004).
Preparation and properties of polymer matrix piezoelectric composites containing aligned BaTiO₃ whiskers.
Journal of Materials Science, 39, 2997–3001.
- [CHO1] : Cho, S.; Lee, J. S.; Jang, J. (2015).
Poly(vinylidene fluoride)/NH₂-Treated Graphene Nanodot/Reduced Graphene Oxide Nanocomposites with Enhanced Dielectric Performance for Ultrahigh Energy Density Capacitor.
ACS Applied Materials & Interfaces, 7, 9668-9681.
- [COMA1] : Comas, H., Laporte, V., Borcard, F., Miéville, P., & Krauss-, F. (2012).
Surface Functionalisation of Alumina Ceramic Foams with Organic Ligands-SUPP.
ACS Applied Materials & Interfaces.
- [GREG1] : Gregorio, R., Jr., Cestari, M., Bernardino, F. E., (1996).
Dielectric behaviour of thin films of PVDF/PZT and PVDF/BaTiO₃ composites.
Journal of Materials Science, 31, 2925-2930.
- [HERB1] : Herbert W. (2002).
Symposium Biomechanics of Adhesion,
Integr. Comp. Biol., 42, 1172-1180.
- [JIA1] : Jia, N.; Xing, Q.; Liu, X.; Sun, J.; Xia, G.; Huang, W.; Song, R. (2015).
Enhanced electroactive and mechanical properties of poly(vinylidene fluoride) by controlling crystallization and interfacial interactions with low loading polydopamine coated BaTiO₃.
Journal of Colloid and Interface Science, 453, 169-176.

- [JIA2] : Jia, N.; Xing, Q.; Xia, G.; Sun, J.; Song, R.; Huang, W. (2015).
Enhanced beta-crystalline phase in poly(vinylidene fluoride) films by polydopamine-coated BaTiO₃ nanoparticles.
Materials Letters, 139, 212-215.
- [LAM1] : Lam, K. H.; Chan, H. L. W. (2005).
Piezoelectric and pyroelectric properties of 65PMN-35PT/P(VDF-TrFE) 0-3composites.
Composites Science and Technology, 65, 1107-1111.
- [LATO1] : Latour, M., Galtier, M., & Geneves, G. (1981).
Structural Study of Conformational Phases in Poly (vinylidene Fluoride) by Far-Infrared Spectroscopy.
Journal of Polymer Science, 19, 1121-1129.
- [LAUR1] : LAURE, W. (2014).
Dopamine : une molécule de choix pour l'immobilisation de polymères sur des substrats à base de titane Application à l'élaboration de surfaces « intelligentes » et à la fonctionnalisation de stents métalliques.
Thèse de doctorat, université de Lille : Sciences et Technologies.
- [LEE1] : Lee, B. P., Messersmith, P. B., Israelachvili, J. N., Waite, J. H., Mussel- (2011).
Inspired Adhesives and coatings,
Annu. Rev. Matter. Res., 41, 99-132.
- [LOUM1] : Loumé, L., (2015).
Et si nos dents pouvaient se réparer toutes seules,
Sciences et avenir. Publié le 28-04-2015, consulté sur <http://www.sciencesetavenir.fr/sante> le 22/06/2015.
- [LOVI1] : Lovinger, A. J. (1983).
Ferroelectric Polymers.
Science, 220, 1115-1121.
- [SOKH1] : Sokhanvar, S., Zabihollah, A., & Sedaghati, R. (2007).
Investigating the Effect of orthotropic property of piezoelectric PVDF.
Transactions of the CSME, 3, 111-125.
- [TANG1] : Tang, H.; Zhou, Z.; Sodano, H. A. (2014).
Relationship between BaTiO₃ Nanowire Aspect Ratio and the Dielectric Permittivity of Nanocomposites.
ACS Applied Materials & Interfaces, 6, 5450-5455.

- [XU1] : Xu, L. Q., Pranantyo, D., Liu, J. B., Neoh, K.-G., Kang, E.-T., Ng, Y. X., ... Fu, G. D. (2014).
Layer-by-layer deposition of antifouling coatings on stainless steel via catechol-amine reaction.
RSC Advances, 4, 32335.
- [ZHEN1] : Zheng, D.; Neoh, K. G.; Shi, Z.; Kang, E.-T., (2013)
Assessment of stability of surface anchors for antibacterial coatings and immobilized growth factors on titanium.
Journal of Colloid and Interface Science, 406, 238-246.
- [ZOBR1] : Zobrist, C., Sobocinski, J., Lyskawa, J., Fournier, D., Miri, V., Traisnel, M., Jimenez, M., Woisel, P. (2011).
Functionalization of titanium surfaces with polymer brushes prepared from a biomimetic RAFT agent.
Macromolecules, 44, 5883–5892.

Conclusions et perspectives

Cette étude avait pour objectif d'identifier et de maîtriser les paramètres clés gouvernant les propriétés piézoélectriques d'un polymère électroactif, le PVDF. Pour cela le comportement du PVDF et de deux types de composites NTC/PVDF et BaTiO₃/PVDF a été étudié.

Le PVDF (Kynar 720) a été choisi pour ses bonnes propriétés piézoélectriques. La forme cristalline la plus stable du PVDF est la phase α , mais celle-ci est apolaire, et ne permet pas au PVDF de présenter des propriétés piézoélectriques. Elle est formée par refroidissement depuis l'état fondu, à des vitesses conventionnelles. Cependant, une vitesse de refroidissement rapide induit un phénomène de fusion-recristallisation, marqué par un double pic endothermique lors d'une chauffe en DSC.

La présence de cristaux secondaires dans le PVDF a également été confirmée. Ces cristaux sont perçus comme des nœuds physiques de réticulation dans la phase amorphe, ayant pour effet de rigidifier le matériau. Ils apparaissent dès lors que le PVDF est recuit ou stocké à température ambiante. L'influence du temps et de la température de stockage sur la fusion de ces cristaux a été précisée.

Le couplage d'analyse dynamique viscoélastique et de spectroscopie diélectrique a permis de caractériser finement les mobilités moléculaires présentes dans le cristal. La relaxation cristalline α_c a ainsi pu être identifiée pour des températures intermédiaires entre la température de transition vitreuse ($T_g = -40^\circ\text{C}$) et de la température de fusion ($T_f = 170^\circ\text{C}$) du PVDF. Elle est la conséquence de la propagation de défauts dans le cristal, ceux-ci ayant été amorcés à l'interface cristal-amorphe.

Un intérêt particulier de ces travaux réside dans la compréhension de la transformation de phase $\alpha \rightarrow \beta$ du PVDF. En effet, la phase β , de par sa conformation de chaîne et de par la disposition des chaînes polymères dans la maille est la phase présentant le moment dipolaire le plus élevé. L'étirage uniaxial est la méthode la plus classique pour obtenir la phase β à partir de la phase α . L'analyse structurale WAXS *in-situ* a permis d'établir que la phase β était majoritairement formée lors de la striction après la déstructuration des cristaux de phase α , quelle que soit la température d'étirage dans gamme [35°C-110°C]. Cependant, cette transformation n'est pas totale juste après la striction. Une partie des cristaux de phase α restent présents et seront transformés à des taux de déformations plus élevés entraînant une phase cristalline résultante totalement en β . L'étude mécanique a par ailleurs permis de mettre en avant que la présence de cristaux secondaires limite la déformation du PVDF, provoquant une rupture prématurée des éprouvettes de traction, ce qui au vu des résultats de l'analyse par WAXS permet d'établir que la présence de cristaux secondaires, en limitant la déformation, est un frein à la transformation de phase $\alpha \rightarrow \beta$. L'analyse SAXS *in-situ*, quant à elle a permis de comprendre les mécanismes de plasticité induits. Deux

mécanismes différents ont été mis en évidence en lien avec la relaxation cristalline α_c . Lorsque celle-ci n'est pas achevée, les lamelles cristallines se fragmentent jusqu'à former des fibrilles, dont l'organisation cristal/amorphe est aléatoire. Lorsque le déblocage complet des mobilités moléculaires associées à la relaxation cristalline est réalisé, les lamelles subissent plutôt un cisaillement et les fibrilles formées présentent une longue période dans la direction de la fibrille, indiquant une organisation plus structurée de celles-ci.

L'insertion de NTC dans la matrice PVDF avait pour objectif d'améliorer le comportement piézoélectrique du PVDF en favorisant la transformation de phase $\alpha \rightarrow \beta$. L'étude de ces composites a montré que l'effet des NTC était limité, et que la phase partiellement formée est de type γ , dont le moment dipolaire est inférieur à celui de la phase β . Ce travail a mis en avant que les NTC agissent comme des agents nucléants en accélérant la cristallisation du PVDF. Les sphérolites formés sont plus de plus petite taille. Lors de l'étude des composites NTC/PVDF, un intérêt a été porté au composite chargé à 0,7% en masse de NTC, puisqu'à cette teneur la cinétique de cristallisation est la plus rapide, et ce composite présente un taux de phase γ et un taux d'amorphe plus importants. Il s'avère également qu'à cette teneur le composite est juste au-dessus du seuil de percolation. L'étude menée a également permis d'établir que les NTC n'avaient pas d'influence sur la relaxation cristalline du PVDF. Les mécanismes de plasticité du PVDF ne sont en outre pas perturbés par la présence des charges. L'étude mécanique met en évidence que les nanotubes permettent un meilleur allongement à la rupture. La formation de la phase β résultant de l'étirage des composites n'est pas limitée par la présence de NTC.

Dans le but d'augmenter les propriétés piézoélectriques du PVDF en combinant les propriétés électroactives des céramiques et de la matrice polymère, des composites BaTiO₃/PVDF ont été élaborés et caractérisés. Les céramiques ne permettant pas la formation de phase polaire du PVDF, les composites doivent être étirés. Cependant, les interactions BaTiO₃/PVDF étant faibles, l'étirage entraîne l'apparition importante de cavités néfastes pour les propriétés piézoélectriques. Une voie pour améliorer l'adhésion interfaciale a donc été de fonctionnaliser les particules de céramiques. Différents fonctionnalisants ont été testés. Ceux assurant une bonne cohésion entre les céramiques et la matrice PVDF sans en affecter les propriétés mécaniques sont la 3,4-dihydroxyphénylalanine (DOPA) et la nitro-dopamine (nitroDA). Une étude approfondie a été réalisée sur les composites BaTiO₃^{nitro}/PVDF. La mesure des coefficients piézoélectriques des composites fait apparaître que les d_{33} des céramiques et de la matrice polymère s'opposent. En effet, le coefficient piézoélectrique du BaTiO₃ est positif alors que celui du PVDF est négatif.

Il ressort de l'ensemble de cette étude, tout d'abord que l'analyse structurale et mécanique approfondie réalisée permet d'établir les bases de la maîtrise de la conception de systèmes électroactifs hybrides performants. De plus, l'utilisation de composites céramiques piézoélectriques/polymère piézoélectrique apparaît être la

voie la plus intéressante pour combiner flexibilité et propriétés piézoélectriques. De plus nous avons réussi à élaborer des composites qui présentent une cohésion interfaciale forte entre les céramiques et la matrice polymère. Cependant nous nous sommes heurtés à certaines limitations. Elles concernent principalement le coefficient piézoélectrique du PVDF ($d_{33} < 0$). Une perspective de ce projet serait de fabriquer des composites à partir d'une matrice polymère piézoélectrique dont le d_{33} serait positif, par exemple le PVDF-TrFE (70/30). Dans ce cas, nous pourrions envisager d'atteindre des coefficients piézoélectriques de l'ordre de 30 pC/N avec 25% en masse de BaTiO₃_{nitro} (association des d_{33}), voire même d'aller au-delà de cette valeur pour des teneurs plus élevées. En effet malgré un coût plus élevé, l'avantage de cette matrice polymère est qu'elle se présente directement sous la phase cristalline polaire. Il n'est donc pas nécessaire de l'étirer.